

На правах рукописи



БАЛАБАЕВ ВЛАДИМИР СТАНИСЛАВОВИЧ

**ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПИЩЕВЫХ
ХИТОЗАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СО₂-ЭКСТРАКТОВ ФИТОСЫРЬЯ**

Специальность 05.18.04 – Технология мясных, молочных и рыбных продуктов
и холодильных производств

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре технологии переработки животноводческой продукции в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования "Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I"

- Научный руководитель:** доктор технических наук, доцент
Глотова Ирина Анатольевна
- Официальные оппоненты:** **Варламов Валерий Петрович**
доктор химических наук, профессор
Учреждение Российской академии наук Центр «Биоинженерия» РАН, заведующий лабораторией ферментов
- Артамонова Марина Петровна**
кандидат технических наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского (ПКУ)», заведующая кафедрой «Бизнес технологии мясных и молочных продуктов»
- Ведущая организация:** ФГБНУ «Полярный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии им. Н. М. Книповича»
(ФГБНУ «ПИНРО»)

Защита диссертации состоится «11» ноября 2016 г. в 11-00 ч на заседании диссертационного совета Д 307.004.03 при ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии» (ФГБНУ «ВНИРО») по адресу: 107140, г. Москва, ул. В. Красносельская, 17.
Факс: (499) 264-91-87, e-mail: fishing@vniro.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБНУ «ВНИРО» и на сайте <http://vniro.ru>

Автореферат разослан «10» октября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Татарников Вячеслав Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Актуальной проблемой на современном этапе развития техники и технологий является обеспечение качества жизни населения через питание при негативных факторах внешней среды. В «Доктрине продовольственной безопасности Российской Федерации» (Указ Президента РФ от 30.01.2010 г. № 120) и «Основах государственной политики Российской Федерации в области здорового питания населения на период до 2020 г.» (Распоряжение Правительства РФ от 25.10.2010 г. № 1873)» изложены положения, указывающие на необходимость сохранения и поддержание здоровья человека путем обеспечения населения функциональным питанием. Другими не менее важными задачами являются: расширение ассортимента высококачественных продуктов здорового питания, изыскание способов компенсации негативных изменений сырья в производственном цикле, повышение их стойкости в хранении и биологической ценности.

Перспективным сырьём для решения поставленных задач является природный полимер хитин и его простейшее производное - хитозан. Результаты исследований хитозана в медицине, экологии, агробологии служат предпосылкой для его использования в технологии пищевых продуктов (Скрябин К.Г., Вихорева Г.А., Варламов В.П. и др., 2002).

Степень разработанности темы. Значительный вклад в подходы к рациональному использованию хитозансодержащего сырья, а также получению на его основе пищевых добавок, покрытий, биологически активных ингредиентов внесли ученые – сотрудники ВХО, ВНИРО, ВНИИМП, ДВФУ, КубГТУ, ВГУ. Наиболее значимыми в этой области являются работы авторов Быковой В.М., Варламова В.П., Хисматуллина Р.Г., Скрябина К.Г., Сафроновой Т.М., Масловой Г.В., Ежовой Е.А., Касьянова Г.И., Вихоревой Г.А., Немцева С.В., Gil G, Muzzarelli R.A.A., Azad A.K. и других отечественных и зарубежных ученых. Однако, несмотря на перспективность получения и применения хитозана в пищевой промышленности, как компонента самоорганизующихся биополимерных систем с полифункциональными свойствами, внедрённых решений крайне недостаточно, что объясняется как дефицитом хитозана, так и отсутствием современных технологий его получения. При этом реализация технологии хитозановых композиций как носителей биологически активных ве-

ществ сверхкритических CO₂-экстрактов лекарственных растений и специй представляет большой интерес, что обусловлено уникальным строением этого природного биополимера и наличием большого количества реакционноспособных групп.

Современные тенденции в питании и рост потребительского спроса предопределяют интенсификацию научных и практических разработок по улучшению качества пищевых продуктов. Привлекают внимание рыбные и мясные полуфабрикаты, как объекты для эффективного использования потенциала биологически активных веществ (БАВ) фитосырья, многие виды которого проявляют выраженные бактериостатические свойства в сочетании высоким уровнем антиоксидантной активности.

Цель работы – научное обоснование технологии пищевых хитозановых композиций с заданными барьерными свойствами и разработка рекомендаций по их использованию в производстве продуктов питания из сырья животного происхождения.

Основные задачи исследования:

1. Обосновать выбор сырьевых объектов для пищевых хитозановых композиций.
2. Разработать техническое решение, которое позволит интенсифицировать процессы измельчения и депротенинирования панцирьсодержащего сырья гидробионтов при получении хитина за счет электрофизической обработки.
3. В экспериментальных условиях апробировать технологию получения хитозановых композиций с использованием CO₂-экстрактов фитосырья, исследовать их антиоксидантные и бактериостатические свойства.
4. Изучить параметры спектров флуоресценции хитозановых субстанций и установить их соответствие с физико-химическими характеристиками образцов хитозана в составе субстанций.
5. Обосновать рецептурный состав хитозановых композиций с заданными барьерными свойствами для использования в технологиях производства пищевых продуктов из сырья животного происхождения.
6. Исследовать органолептические и барьерные свойства пищевых хитозановых композиций с использованием CO₂-экстрактов фитосырья
7. Обосновать способы использования хитозановых композиций в рецептурах формованных рыбных и мясных рубленых полуфабрикатов, исследовать их химический состав, показатели качества и безопасности.

8. Разработать техническую документацию на хитозан пищевой из панциря креветки, полуфабрикаты формованные рыбные и мясные рубленые с хитозановыми композициями. Провести оценку экономической эффективности предлагаемых технических решений.

Положения, выносимые на защиту:

условия и режимы интенсификации химико-технологических процессов получения хитина из ПСС креветок с использованием электрогидравлических ударов;

сорбционная емкость хитозана в отношении БАВ фитосырья с гидрофобными свойствами в составе CO₂-экстрактов;

барьерный эффект хитозановых композиций в отношении различных групп микроорганизмов, в т.ч. условно-патогенных и микроорганизмов порчи;

рецептурный состав хитозановых композиций и направления их использования в качестве компонента рецептур формованных рыбных и мясных рубленых полуфабрикатов.

Научная новизна. Обоснованы условия и режимы получения хитина из панцирьсодержащего сырья креветок с использованием электрогидравлических ударов.

Установлено, что для проведения флуориметрической идентификации хитозана целесообразно использовать 1-анилин-8-нафталинсульфат (АНС). Выявлены параметры спектров флуоресценции молекул АНС в хитозановых субстанциях – пленках и гелях и соотнесены с физико-химическими характеристиками образцов хитозана в составе субстанций.

Выявлены закономерности изменения динамической вязкости хитозановых дисперсий при использовании в качестве диспергирующего агента пищевых органических кислот в процессе структурирования от времени и температуры.

Установлена сорбционная емкость хитозановых композиций, полученных с использованием в качестве диспергирующего компонента янтарной кислоты по отношению к БАВ в составе CO₂-экстрактов фитосырья (кориандр, тмин, кардамон, розмарин, шалфей, розовый перец).

Подтверждена гипотеза о барьерных свойствах композиций хитозана с использованием CO₂-экстрактов фитосырья в качестве их рецептурных компонентов.

Практическая значимость работы. Разработан способ получения хитина и

хитозана с использованием электрогидравлических ударов, осуществляемых при помощи сверхдлинных разрядов, который позволяет совместить технологические процессы измельчения и депротенирования ПСС ракообразных, сократить общую продолжительность и трудоёмкость процесса, улучшить экологическое состояние производства.

Разработаны рецептуры хитозановых композиций с БАВ фитосырья и обосновано их применение в двух направлениях: в качестве функционально-корректирующего компонента рецептур рыбных и мясных полуфабрикатов, а также для формования на поверхности изделий пищевых покрытий, обладающих заданными барьерными свойствами.

Предложены рецептуры и модифицированные технологические схемы производства формованных рыбных и мясных рубленых полуфабрикатов с использованием хитозановых композиций, обеспечивающие расширение ассортимента изделий, коррекцию функционально-технологических свойств и пищевой ценности, а в пищевых защитных покрытиях улучшающих хранимоспособность полуфабрикатов.

Разработанные и модифицированные технологии прошли промышленную апробацию на ЗАО «ТехИнМаш», г. Воронеж; ВООИ «Синтез» г. Воронеж; на производственном комплексе предприятия общественного питания ФБГОУ ВПО Воронежский ГАУ, г. Воронеж.

На новые продукты и полуфабрикаты разработана техническая документация: ТУ 9289-021-00492894-2015 «Хитозан пищевой из панциря креветки», ТУ 9214-022-00492894-2015 «Полуфабрикаты мясные рубленые с хитозаном», ТУ 9266-029-00492894-2016 «Полуфабрикаты формованные рыбные замороженные с хитозаном».

Новизна технических решений подтверждена патентом на полезную модель RU 159385 «Устройство для получения хитозана из панцирьсодержащего сырья ракообразных», положительным решением о выдаче патента РФ от 10.05.2016 г. по заявке № 2015122399 «Способ получения хитозана» от 06.04.2015.

Соответствие темы диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует пунктам 7, 8, 9 паспорта специальности 05.18.04 - Технологии мясных, молочных и рыбных продуктов и холодильных производств.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной ра-

боты доложены и обсуждены в период 2013÷2015 гг. на ежегодных отчетных научных конференциях Воронежского государственного аграрного университета имени императора Петра I; международных и всероссийских научных и научно-практических конференциях: «Современные материалы и технологии их создания» (Воронеж, 2013; 2015); «Инновационные технологии на базе фундаментальных научных разработок – прорыв в будущее» (Воронеж, 2013); «Инновационные разработки молодых ученых Воронежской области - на службу региона» (Воронеж, 2013) «Молодежный вектор развития аграрной науки (Воронеж, 2014); «Ветеринарно-санитарные аспекты качества и безопасности сельскохозяйственной продукции» (Воронеж, 2015); VI Международном научном аграрном симпозиуме - International Scientific Agricultural Symposium «Agrosym 2015» (Bosnia, Jahorina, 2015).

Разработки отмечены дипломами научно-технических выставок экспоцентра ВГАУ: Воронежагро-2014 (Воронеж, 2014), «Территория вкуса» (Воронеж, 2015), золотой медалью выставки «Агросезон-2015» (Воронеж, 2015).

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 18 работ, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 7 статей в научно-технических журналах и материалах конференций, 6 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает список сокращений, введение, обзор литературы, характеристику объектов и методов исследований, три главы экспериментальной части, выводы, список использованных источников и приложения. Работа содержит 237 страниц машинописного текста, в том числе 62 страницы приложений, 42 таблицы, 40 рисунков. Библиография включает 190 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Личный вклад автора состоит в постановке и выполнении эксперимента, активном участии в интерпретации результатов, написании статей, заявок на изобретения, подготовке докладов и выступлениях на конференциях и конкурсах, лабораторно-производственной апробации результатов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность работы, научная новизна, практическая значимость, сформулированы цели и задачи исследований.

В первой главе осуществлен обзор литературных данных, касающихся строения и свойств хитина и хитозана. Проанализированы различные природные источники хитина и хитозана и современные методы их получения.

Охарактеризованы классы соединений из различных источников растительного сырья с точки зрения использования их для антиоксидантной защиты пищевых систем. Рассмотрены барьерные технологии как совокупность факторов, обеспечивающих безопасность и качество пищевых продуктов. Показана эффективность использования пищевых покрытий, как одного из важных элементов технологии барьеров, применительно к производству пищевых продуктов различных ассортиментных групп.

Во второй главе «Экспериментальная часть, объекты и методы исследований» представлена характеристика объектов и методов исследования.

В соответствии с целью и задачами работы объектами исследования служили: панцирьсодержащее сырьё (ПСС), получаемое при промышленной переработке раков пресноводных (*Astacus astacus*), креветок арктических (*Pandalus borealis*), а также хитинсодержащие промышленные отходы грибов рода вёшенка (*Pleurotus ostreatus*); хитин; хитозан; CO₂-экстракты лекарственных растений и специй производства компании FLAVEX Naturextrakte GmbH (Германия): кардамона (*Elettaria cardamomum*), кориандра (*Coriandrum sativum*), розмарина (*Rosmarinus officinalis*), розового перца (*Schinus terebinthifolius*), черного тмина (*Nigella sativa*), шалфея (*Salvia*); хитозановые композиции с их использованием; мясные рубленые и рыбные формованные полуфабрикаты в панировке и пищевых хитозановых покрытиях. Санитарно-гигиенические и микробиологические показатели сырья соответствовали требованиям СанПиН 2.3.2.1078-01, ТР ТС 021/2011 и ТР ТС 034/2013.

Порядок проведения эксперимента, объекты и методы исследований представлены на рис. 1.

Анализ химического состава сырья, полуфабрикатов и продуктов проводили в лабораторных и производственных условиях в соответствии с рекомендациями (Л.В.

Антипова, 2001; О.А. Николаенко, 2011); степень деацетилирования хитозана определяли потенциометрическим титрованием (Broussignac, 1968); молекулярную массу вискозиметрическим методом с использованием уравнения Марка-Куна-Хаувинка (Скляр, 1981); физико-химические показатели хитина и хитозана в соответствии с ГОСТ 7636-85; оценку структуры полученного хитозана - методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре Vertex 70; спектральные свойства молекул хитозана на флуоресцентном двухлучевом сканирующем спектрофотометре PERKIN ELMER Lambda 800 по ОФС 42-0045-07.

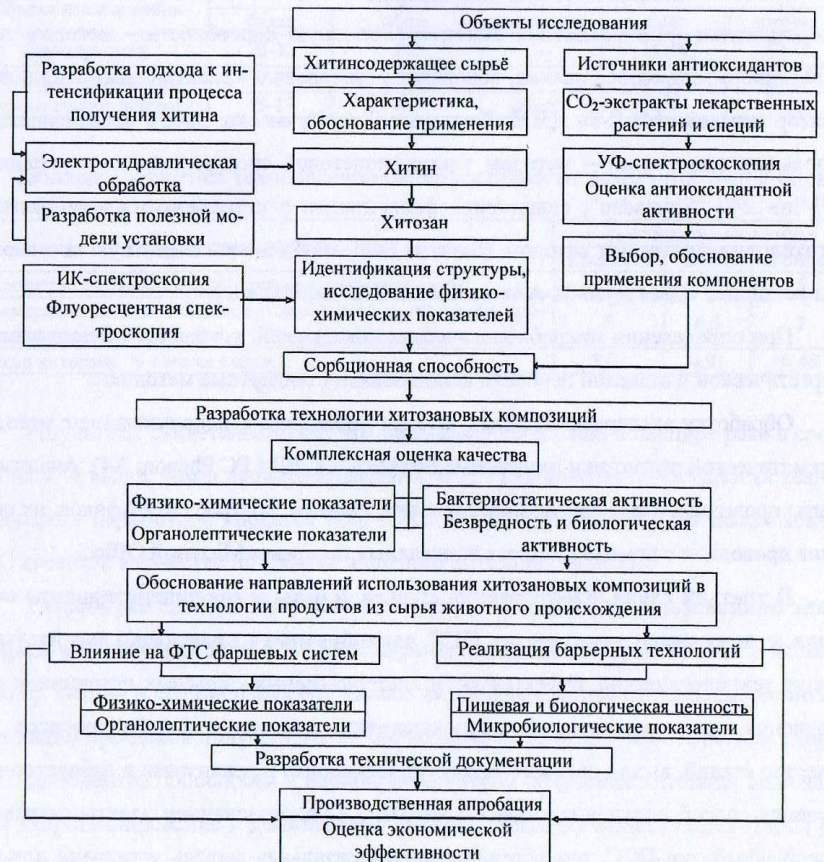


Рис. 1. Схема экспериментальных исследований

Массовую долю влаги - по ГОСТ 9793; жира – методом Сокслета и рефрактометрически (Л.В. Антипова, 2001); зола – по ГОСТ 15113.8-77; общего белка – фотометрическим методом по ГОСТ 25011-81; pH – потенциометрически, (Л.В. Антипова, 2001); реологические свойства - на приборе RHEOTEST (Германия), вибровискозиметре SV-10, (Л.В. Антипова, 2001); перекисное число – по ГОСТ 8285-91; безвредность и биологическую активность новых продуктов – на тест-культуре *Paramecium caudatum* (Бузлама В.С. и др., 1997); органолептические показатели качества готовых изделий - в соответствии с ГОСТ 7631-08, ГОСТ 31986-2012; функционально-технологические свойства (ВУС, ВСС, ЖУС, ЭС, СЭ) определяли согласно рекомендациям (Л.В. Антипова, 2001); сорбционную способность - методом пьезокварцевого микровзвешивания, используя методологию «Электронный нос» и анализатор запахов «МАГ-8» (Я.И. Коренман, Т.А. Кучменко, 2002); идентификацию фенольных соединений – методом ультрафиолетовой спектроскопии на установке UVMini-1240 “Shimadzu”; содержание флавоноидов в хитозановых композициях - фотоколориметрическим методом (Будаева В.В., 2004); антиоксидантную активность – на установке «Цвет Яуза-01-АА» по ТУ МЕКВ. 414538.001.

При определении микробиологических показателей, показателей безопасности, энергетической и пищевой ценности использовали стандартные методики.

Обработку экспериментальных данных проводили с использованием методов математической статистики (программа Statistica 6.1, IBM PC Phenom X4). Анализы и опыты проводили в трехкратной повторности. Расчеты, построение графиков, их описание проводили с помощью пакета прикладных программ Microsoft Office.

В третьей главе «Обоснование сырьевой базы и совершенствование подходов к получению хитозана из ПСС ракообразных» приведена сравнительная оценка технологической эффективности альтернативных сырьевых источников для получения хитозана по следующим показателям: продолжительность процесса, количество стадий, выход целевого продукта. Обоснован и реализован в лабораторных условиях способ получения хитина и хитозана с использованием электрогидравлической обработки ПСС, разработана экспериментальная модель установки для получения хитина и хитозана. Дана комплексная оценка показателей качества и безопасности полученного хитозана, исследованы его физико-химические и спектраль-

ные характеристики в сравнении с промышленным образцом (ЗАО «Биопрогресс», «Хитозан пищевой» ТУ 9289-067-00472124). Изучены параметры спектров флуоресценции хитозановых пленкообразующих субстанций.

Сравнительная оценка технологичности альтернативных сырьевых источников для получения хитозана. Хитин и хитозан получали из сырьевых источников, состав которых представлен в таблице 1, с использованием кислотных и щелочных реагентов (В.М. Быкова, С.В. Немцев, 2002).

Таблица 1 - Общий химический состав панциря рака, креветки и грибов рода вешенка

Объект исследования	Массовая доля, % на сухое вещество				
	белка	жира	углеводов	зола	хитина
Панцирь рака	28-32	1-2	-	38-44	24-28
Панцирь креветки	34-38	5-8	-	30-35	20-24
Отходы грибов вешенка	15-17	4-6	60-65	6-9	8-10

Таблица 2 - Оценка технологической эффективности различных видов сырья для получения хитозана

Технологические параметры	Вид используемого сырья		
	Креветки	Раки	Грибы
Количество основных стадий при получении хитозана	3	4	5
Суммарная продолжительность стадий технологического процесса получения хитозана, ч	5	6,5	7
Выход хитозана, % к массе сырья	5,03	4,91	0,45

Результаты свидетельствуют, что массовая доля хитина в панцире рака в среднем на 4 % выше, чем в панцире креветки (табл. 1), однако по совокупности технологических параметров процесса получения хитозана целесообразно использовать ПСС креветок в качестве источника пищевого хитозана (табл. 2).

Разработка способа получения хитина и хитозана с использованием электрофизической обработки ПСС. Расширение направлений практического использования хитина и его производных делают актуальной разработку способов интенсификации процессов получения этих биополимеров из вторичных сырьевых ресурсов гидробионтов. Обоснован и апробирован способ получения хитозана, включающий депротеинирование и деминерализацию панцирьсодержащего сырья (ПСС) ракообразных с выделением хитина и деацетилирование хитина. ПСС предварительно смешивают с водой в соотношении 1:15 и измельчают одновременно с депротеини-

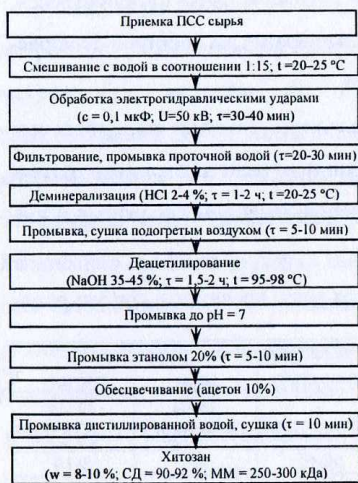


Рис. 2. Принципиальная схема получения хитина и хитозана при помощи электрогидравлических ударов

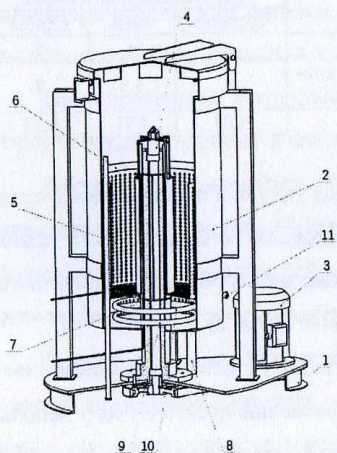


Рис. 3. Установка для воспроизведения электрогидравлических ударов: 1 - основание; 2 - ёмкость реактора; 3 - электродвигатель; 4 - вертикальный вал; 5 - перфорированный съемный контейнер; 6 - внешний отрицательный электрод; 7 - центральные положительные электроды; 8 - сливной патрубков; 9, 10, 11-патрубки подачи технологических сред

рованием под действием электрогидравлических ударов, осуществляемых сверхдлинными разрядами.

Асимметрия поля при возникновении сверхдлинных разрядов создает в области между электродами благоприятные условия для быстрой нейтрализации катионов H^+ и обогащения жидкости гидроксильными анионами OH^- (Л.А. Юткин, 1986). В результате в растворе образуется щелочная среда, при которой обеспечивается разрыв N- гликозидной связи, за счет которой хитин в панцире связан с белком.

Данный технический подход (рис.2) позволяет сократить продолжительность процесса получения хитина и хитозана за счет совмещения стадий измельчения и депротенирования исходного сырья, исключить использование щелочи на стадии депротенирования, а также обеспечить равномерное деацетилирование хитина во всем объеме реакционной смеси.

Для воспроизведения электрогидравлических ударов внутри объема смеси, состоящей из ПСС ракообразных и воды, разработана оригинальная конструкция установки (рис. 3), использование которой позволяет снизить трудоемкость процессов получения хитина и хитозана, улучшить экологическое состояние производства, в связи с чем возможна организация процесса получения хитозана на производственной базе предприятий по переработке креветок (патент на полезную модель RU 159385 «Устройство

для получения хитозана из панцирьсодержащего сырья ракообразных»).

Хитозан, полученный при помощи электрогидравлической обработки не уступает по физико-химическим показателям пищевому хитозану, полученному с использованием кислотно-щелочных реактивов (табл. 3), при этом образцы хитозанов обладают идентичными спектральными характеристиками в ИК-области спектра в диапазоне волновых чисел $4000-400 \text{ см}^{-1}$. По результатам исследований показателей качества и безопасности полученного хитозана можно сделать вывод о целесообразности его использования в технологиях пищевых продуктов.

Таблица 3 - Физико-химические показатели хитозана

Физико-химические показатели хитозана	Хитозан из панциря камчатского краба, производитель ЗАО «Биопродвесс» (контроль)	Хитозан, полученный по предлагаемому способу	
		хитозан из ПСС креветок	хитозан из ПСС раков пресноводных
Характеристическая вязкость (в растворе уксусной кислоты с массовой долей 2%), дл/г	25,0	24,1	22,9
Молекулярная масса, кДа	260	300	270
Степень деацетилирования, %	82	92	90
Зольность, %	0,7	0,4	0,5
Остаточный белок, %	0,05	0,05	0,03
Влажность, %	9	9-10	8-10
Размер частиц (гранулометрический состав), мм	0,1-0,2	0,05-0,1	0,05-0,1

Исследование спектральных характеристик хитозановых субстанций. С учётом специфики требований к физико-химическим и функциональным свойствам хитозановых субстанций актуальна разработка средств и методов контроля целевых параметров, ключевыми из которых являются качественная идентификация и количественное определение хитозана в составе хитозановых композиций и продуктов с их использованием.

В качестве хромофора, идентифицирующего изменение поверхностного потенциала хитозановых субстанций, использован 1-анилин-8-нафталинсульфат (АНС). Этот свободный краситель обладает весьма низкой интенсивностью флуоресценции, но его связывание с хитозаном приводит к кратному увеличению квантового выхода флуоресценции (рис. 4). Полученные с помощью флуориметрических

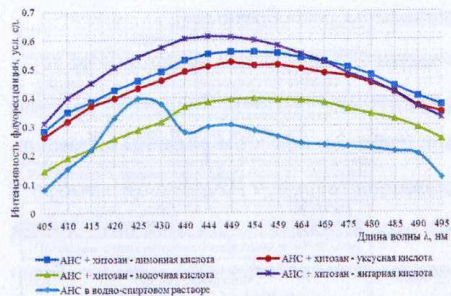


Рис. 4. Спектры флуоресценции водно-спиртового раствора 1-анилин-8-нафталин-сульфаната в хитозановых дисперсиях

композиций с барьерными свойствами; получены данные о сорбционной емкости хитозановых дисперсий по отношению к CO₂-экстрактам растительного сырья (кориандр, тмин, кардамон, розмарин, шалфей, красный перец); разработаны рецептуры и технологическая схема получения хитозановых композиций; проведены исследования их антиоксидантной и бактериостатической активностей.

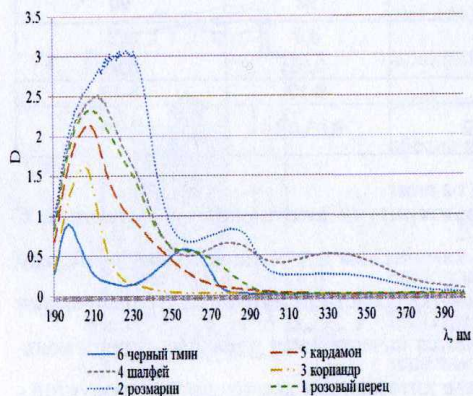


Рис. 5. УФ-спектры CO₂-экстрактов

антиоксидантная активность растворов CO₂-экстрактов лекарственных растений и специй убывает в ряду (мг/см³): шалфей (19,50) > розмарин (10,01) > розовый перец (9,27) > черный тмин (8,65) > кориандр (7,79) > кардамон (6,26).

Для количественной оценки сорбционной емкости хитозана по отношению к CO₂-экстрактам растительного сырья был проведен сенсорометрический анализ на

исследований данные в дальнейшем могут быть использованы при разработке методики детекции хитозана с использованием АНС в качестве зонда.

В четвертой главе «Получение и комплексная оценка свойств хитозановых композиций, модифицированных БАВ фитосырья» обоснован

выбор объектов растительного происхождения для получения хитозановых

По дифференциальным спектрам поглощения (рис. 5) идентифицированы следующие биологически вещества: оксibenзойные (235–270 нм и 290–305 нм) и оксикоричные кислоты (230-240 нм и 290-320 нм); флавоны и флавонолы (250 -270 нм); флавононы (270-290 нм); изофлавоны (250-270 нм); стильбены (281-313 нм); токоферолы (280-300 нм) В результате исследований установлено, что

установке «Электронный нос» с применением газовых пьезосенсоров.

Сравнительный анализ органолептических и основных физико-химических показателей (эффективная вязкость, pH водной вытяжки) хитозановых дисперсий показал, что предпочтительней использовать в качестве диспергирующего органического реагента янтарную кислоту. Установлено, что 20 г хитозановой дисперсии способны связывать от 150 до 200 мкл экстрактов кардамона, кориандра, розмарина и от 100 до 150 мкл экстрактов шалфея, розового перца, черного тмина соответственно.

По результатам исследований предложены варианты рецептур хитозаносодержащих пленкообразующих композиций (табл. 4) и разработана принципиальная технологическая схема получения хитозановых композиций (рис. 6).

Таблица 4 - Рецептуры хитозановых композиций с CO₂-экстрактами фитосырья

Наименование сырья	Расход сырья, кг/100 кг	
Хитозан пищевой из ПСС креветки	2,00	
Кислота янтарная	4,00	
Вода	94,00	
CO ₂ -экстракты, г/100 кг:	Рецептура № 1	Рецептура № 2
черный тмин	3,0	3,0
кориандр	3,5	-
кардамон	-	3,0
розмарин	-	3,0
шалфей	2,5	-
розовый перец	2,0	2,0
Итого:	100,00	100,00

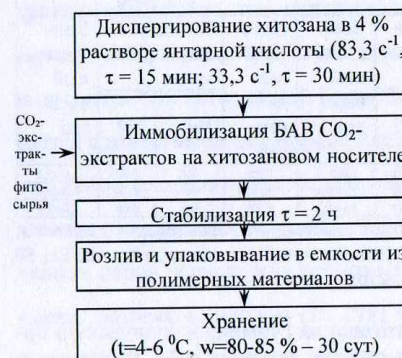
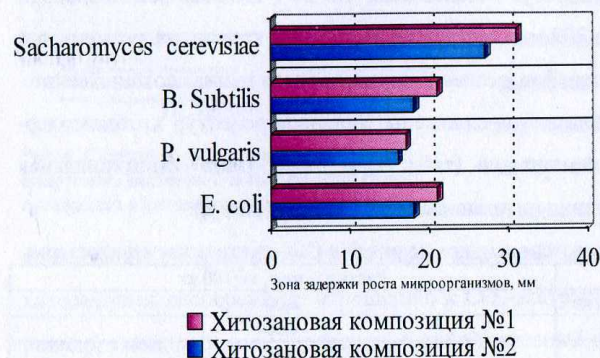


Рис. 6. Технологическая схема получения хитозановых композиций

По органолептическим показателям разработанные композиции имеют гелеобразную консистенцию, пряный запах, свойственный сочетанию экстрактов фитосырья в рецептуре, цвет матово-белый с желтоватым оттенком, а также обладают активными свойствами по отношению к свободным радикалам кислорода. Антиоксидантная активность хитозановых композиций составляет, мг/см³: № 1 - 28,4;

№ 2 - 22,1 по кверцетину. Оценка бактериостатической активности хитозановых

композиций №1 и №2 по диаметрам зоны подавления роста тест-микробов диск-диффузионным методом показала, что обе композиции имеют высокую активность по отношению к представителям условно-патогенных микроорганизмов и микроорганизмов порчи (рис. 7).



Результаты экспрессного тестирования уровня биологической активности и безвредности хитозановых композиций с использованием одноклеточного организма *Paramecium caudatum* показывают, что хитозановая дисперсия проявляет антими-

Рис. 7. Зоны задержки роста микроорганизмов хитозановыми композициями

кробную активность при разведении 1:10000. (табл. 5).

Таблица 5 - Оценка биологической активности и безопасности объектов исследования

Разведение	Биологическая безопасность			Плотность инокулята			Индекс биологической активности				
	Хитозановая дисперсия	Хитозановая композиция		Хитозановая дисперсия	Хитозановая композиция		Хитозановая дисперсия	Хитозановая композиция		Контрольный образец	
		№1	№2		№1	№2		№1	№2		
1:1000	БЦ-50	БЦ-50	ИН	0,91	0,63	0,62	1,0±0,1	0,85	0,7	0,69	1,0±0,1
1:10000	БЦ-50	БЦ-50	ИН	0,97	0,75	0,73	1,0±0,1	1,00	0,8	0,78	1,0±0,1
1:100000	ИН	БЦ-50	ИН	1,01	0,86	0,84	1,0±0,1	1,20	0,9	0,89	1,0±0,1

Примечание: ИН – индифферентность – клетки совершают равномерные броуновские движения; БА – биоактивность – движения клеток изменены; БЦ – биоцидность, токическое действие: БЦ-50 – погибло 50±10 % клеток, БЦ-100 – погибло 100±10 % клеток

Это коррелирует с данными о влиянии хитозана на субмикроскопическую организацию микроорганизмов свидетельствуют в пользу его бактериостатического действия. Бактериостатический эффект хитозана может быть обусловлен способностью неспецифически - за счет электростатических и ионных связей, взаимодей-

ствовать с клеточной стенкой микроорганизмов (Л.А. Иванушко, Т.Ф. Соловьева, Т.С. Запорожец и др., 2009).

Хитозановые композиции проявляют выраженное биоцидное действие в отношении инфузорий начиная с разведения 1:100000. Результаты позволяют прогнозировать эффективность применения хитозановых композиций с использованием СО₂-экстрактов в качестве элемента барьерной технологии формованных рыбных и мясных рубленых полуфабрикатов.

В пятой главе «Использование хитозановых композиций при производстве формованных рыбных и мясных рубленых полуфабрикатов» представлены модифицированные рецептуры формованных рыбных и мясных рубленых полуфабрикатов с включением в их состав хитозановых композиций. Исследован выход готовых изделий при различных способах термической обработки, проведен анализ показателей качества и безопасности. Исследовано влияние пленкообразующих хитозановых композиций на динамику изменения показателей, характеризующих изменение липидной фракции и бактериальную обсемененность полуфабрикатов в процессе хранения, а также органолептические показатели.

Разработка рецептур и оценка показателей качества формованных рыбных полуфабрикатов с использованием хитозановых композиций. При исследовании влияния хитозановых композиций в дозировке от 1 до 6 % на ФТС фарша из трески установлено, что максимальные значения показателей достигаются при дозировке 6 %, однако по результатам органолептической оценки целесообразно использовать 4 % хитозановой композиции №1 или №2 к массе фарша, что согласовывается с известными рекомендациями в данной области (С.Н. Максимова, 2014).

Модифицированная рецептура котлет «Ароматные» предусматривает использование хитозановых композиций в количестве 4 % взамен фарша трески, с исключением перца черного или белого молотого в количестве 800 г на 100 кг несоленого сырья. Базовая рецептура (№ 298) включает фарш трески, хлеб пшеничный, хлеб пшеничный, яйца куриные, молоко сухое, сухари панировочные (Сборник рецептур и кулинарных изделий. Нормативные документы для предприятий общественного питания, 2013). Хитозановые композиции с СО₂-экстрактами вводили на стадии составления фарша, при перемешивании в фаршемешалке.

Установлено, что формованные рыбные полуфабрикаты, приготовленные по модифицированной рецептуре, лучше сохраняют форму, по сравнению с контрольными образцами, имеют устойчивый аромат, свойственный компонентам в составе CO₂-экстрактов. По показателям безопасности формованные рыбные полуфабрикаты с добавлением хитозановых композиций отвечают требованиям СанПиН 2.3.2.1078.

Применение хитозановых композиций в барьерных технологиях формованных рыбных полуфабрикатов. Для формованных рыбных полуфабрикатов одним из эффективных способов пролонгирования сроков хранения путем стабилизации физико-химических показателей является использование пищевых покрытий, обладающих барьерными свойствами (антимикробными и антиоксидантными).

Модифицированная рецептура отличалась от базовой (№ 298) заменой панировочных сухарей на хитозановую композицию №1 или №2. Результаты проведенных исследований позволили разработать технологию замороженных формованных рыбных полуфабрикатов. Технология отличается от традиционной дополнительными операциями по приготовлению и нанесению хитозановых композиций на изделие методом погружения.

Исследование сроков годности замороженных формованных рыбных полуфабрикатов, упакованных в потребительскую тару (пакет, коробка) проводили в течение 90 суток при температуре воздуха минус 18 °С. Критериями оценки служили микробиологические (в соответствии с СанПиН 2.3.2.1078) (рис. 8) и органолептические показатели после кулинарной обработки (рис. 9).

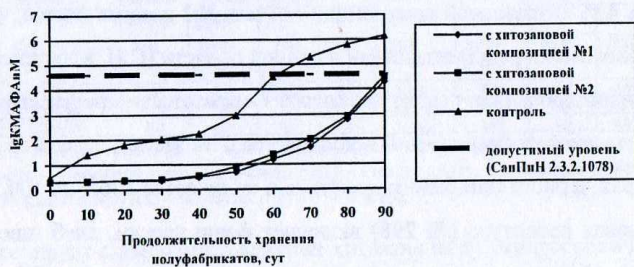


Рис.8. Динамика изменения КМАФАнМ формованных рыбных полуфабрикатов при нанесении на поверхность защитных покрытий

Установлено замедление роста микрофлоры в образцах полуфабрикатов с использованием хитозановых защитных покрытий по сравнению с контрольными образцами, что позволяет сделать вывод о возможности увеличения сроков годности данных изделий на 25-30 %.



Рис.9. Изменение органолептических показателей качества рыбных полуфабрикатов в процессе хранения

Исходя из того, что коэффициент резерва для скоропортящихся продуктов при сроках годности более 30 суток составляет 1,2, можно сделать вывод, что срок годности замороженных формованных рыбных полуфабрикатов при температуре не выше минус 18 °С составляет не более 75 суток.

Разработка рецептур и оценка показателей качества мясных рубленых полуфабрикатов с использованием хитозановых композиций. Для расширения ассортимента мясных рубленых полуфабрикатов разработаны модифицированные рецептуры рубленых полуфабрикатов с использованием хитозановых композиций с CO₂-экстрактами фитосырья в качестве функционально-корректирующего компонента (котлеты «Здоровье» табл. 9) и для нанесения защитных покрытий на поверхность изделий (шницель «Сочный» табл. 10) согласно ТУ 9214–022–00492894 - 2015.

Оценка показателей качества и технологических характеристик показала, что мясные рубленые полуфабрикаты, приготовленные по модифицированной рецептуре, отличаются улучшенными органолептическими показателями: опытные изделия хорошо сохраняют форму, имеют привлекательный внешний вид и пряный аромат CO₂-экстрактов.

По результатам исследования показателей безопасности мясных рубленых полуфабрикатов с добавлением хитозановых композиций установлено, что образцы отвечают требованиям ТР ТС 021/2011 и ТР ТС 034/2013.

Таблица 9 - Рецептуры мясных рубленых полуфабрикатов

Наименование сырья, пряностей и материалов	Котлеты «Татарские» базовая рецептура	Котлеты «Здоровье» модифицированная рецептура
Сырье несоленое, кг/100 кг		
Говядина односортная	54	54
Свинина односортная	28	26
Лук свежий репчатый	5	5
Хлеб пшеничный	3	3
Молоко коровье обезжиренное	2	2
Вода питьевая	8	8
Хитозановая композиция №1 или №2	-	2
Материалы и специи, г/100 кг		
Соль поваренная пищевая	1200,0	1200,0
Перец черный молотый	800,0	400,0

Апробированы различные способы термической обработки мясных рубленых полуфабрикатов с добавлением хитозановых композиций: варка на пару, жаренье, запекание под действием ИК-излучения. Выход готовых изделий повышается в среднем на 13,2 % для изделий, запеченных под действием инфракрасного излучения, на 5,5 % для жареных и на 6,4 % для приготовленных на пару.

Совершенствование барьерных технологий мясных рубленых полуфабрикатов с использованием хитозановых композиций. Пример модифицированной рецептуры приведен в таблице 10. Технология отличается от традиционной дополнительными операциями по приготовлению и нанесению хитозановой композиции №1 или №2 на поверхность изделия методом погружения.

Таблица 10 - Рецептуры мясных рубленых полуфабрикатов с использованием хитозановых композиций для получения защитных покрытий

Наименование сырья, пряностей и материалов	Шницель «Аппетитный» базовая рецептура	Шницель «Сочный» модифицированная рецептура
Сырье несоленое, кг/100 кг		
Говядина односортная	48,0	48,0
Свинина односортная	38,0	38,0
Чеснок очищенный	0,4	0,4
Лук репчатый	5,6	5,6
Вода питьевая	8,0	8,0
Материалы и специи, г/100 кг		
Соль поваренная пищевая	1200,0	1200,0
Перец черный молотый	800,0	600,0
Сухари панировочные	7500,0	-
Хитозановая композиция №1 или №2	-	7500,0

На протяжении всего периода хранения мясных рубленых полуфабрикатов при температуре не выше минус 18 °С происходит накопление микробной микрофлоры. Отмечено, что показатель КМАФАнМ для изделий с использованием хитозановых защитных покрытий не превышал, в отличие от контрольных, допустимых значений. Исходя из коэффициента резерва для скоропортящейся продукции 1,2, можно установить, что срок годности данного вида продукции составляет не более 100 суток.

Установлено, что разработанные покрытия эффективны в качестве средства антиоксидантной защиты продуктов при стабилизации показателей качества липидной фракции. При хранении опытной партии замороженных полуфабрикатов в течение 120 суток при температуре не выше минус 18 °С пероксидное число оставалось ниже на 5 ммоль активного кислорода на кг жира, чем в образце в традиционной панировке. Кислотное число ниже на 2,3 мг КОН на кг жира в образцах с использованием хитозановых защитных покрытий.

Предлагаемые технологические решения являются экономически обоснованными. При годовой производительности по хитозану 2 т ожидаемая чистая прибыль составит 1794,2 тыс. руб. Уровень рентабельности по чистой прибыли – 12,3 %. Инвестиционный эффект планируется в размере 1924,8 тыс. руб. Целесообразность внедрения в производство технологических решений по использованию хитозановых композиций при производстве полуфабрикатов подтверждена расчетным экономическим эффектом в виде прибыли и высоким уровнем рентабельности продукции (42-46 % для полуфабрикатов формованных рыбных и 15,5-17 % для полуфабрикатов мясных рубленых).

ВЫВОДЫ

1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена целесообразность использования ПСС креветок для получения пищевых хитозановых композиций с использованием CO₂-экстрактов растительного сырья.
2. Разработаны технологические процессы измельчения и депротенирования ПСС креветки с использованием электрогидравлических ударов, что позволяет сократить общую продолжительность процесса получения хитина до 3,5-5 часов, улучшить экологическое состояние производства.
3. Обоснованы и разработаны условия и режимы получения пищевых хитозановых композиций с улучшенными антиоксидантными и бактериостатическими

свойствами, за счет использования CO₂-экстрактов лекарственных трав и специй (кардамона, кориандра, розмарина, шалфея, розового перца, черного тмина).

4. Соотнесены параметры спектров флуоресценции хитозановых субстанций с их физико-химическими характеристиками (молекулярная масса, вязкость). Доказано, что максимум флуоресценции красителя в хитозановых пленках сдвигается в длинноволновую область спектра по сравнению с хитозановыми гелями, в связи с большей полярностью среды пленок по отношению к гелеобразным хитозановым субстанциям, что может быть использовано при разработке методики детекции хитозана с использованием АНС в качестве зонда.

5. Обосновано использование раствора янтарной кислоты с массовой долей 4 % для диспергирования хитозана и последующей иммобилизации компонентов CO₂-экстрактов на хитозановом носителе.

6. Разработанные дозировки CO₂-экстрактов растительного сырья для иммобилизации на хитозановом носителе составляют от 150 до 200 мкл для экстрактов кардамона, кориандра, розмарина и от 100 до 150 мкл для экстрактов шалфея, розового перца, черного тмина соответственно.

7. Показано, что пищевые хитозановые композиции имеют гелеобразную консистенцию, пряный запах, свойственный сочетанию экстрактов в рецептуре, матово-белый с желтоватым оттенком цвет, а также обладают активными свойствами по отношению к свободным радикалам кислорода и бактериостатической активностью по отношению к группам микроорганизмов (*E. coli*, *Pr. vulgaris*, *B. subtilis*, *Sach. cerevisiae*).

8. Доказано, что хитозановые композиции при дозировке в диапазоне 1-6 % к массе рыбных и 1-4 % к массе мясных модельных фаршей обеспечивают повышение их функционально-технологических свойств. На основе органолептической оценки изделий определена их рациональная дозировка, составляющая 2 % к массе мясного сырья и 4 % к массе рыбного сырья.

9. Разработаны и апробированы в производственных условиях модифицированные технологические схемы производства формованных рыбных и мясных рубленых полуфабрикатов с использованием хитозановых композиций в качестве защитных покрытий. Модифицированные технологии полуфабрикатов позволяют замедлить окислительные процессы в продукте, улучшить его органолептические показатели, снизить бактериальную обсемененность продукции.

10. На новые продукты и полуфабрикаты разработана техническая документация ТУ 9266-021-00492894-2015 «Хитозан пищевой из панциря креветки», ТУ 9214-022-00492894-2015 «Полуфабрикаты мясные рубленые с хитозаном», ТУ 9266-029-00492894-2016 «Полуфабрикаты формованные рыбные замороженные с хитозаном». Эффективность технологических решений доказана экономическими расчетами и подтверждена апробацией в условиях ЗАО «ТехИнМаш», ВООИ «Синтез» и производственного комплекса предприятия общественного питания – столовой ВГАУ.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Балабаев В.С. Использование хитозана в рецептурах мясных рубленых полуфабрикатов [Текст] / В.С. Балабаев, С.А. Шеламова, В.Н. Измайлов // Вестник воронежского государственного аграрного университета. – 2014. - №1-2. - С. 194-200.

2. Балабаев В.С. Технологичность альтернативных сырьевых источников для получения пищевого хитозана [Электронный ресурс] / В.С. Балабаев, И.А. Глотова, В.Н. Измайлов // Современные проблемы науки и образования. – 2015. - №1 URL: www.science-education.ru/121-18600 (дата обращения: 16.04.2015).

3. Подходы к интенсификации химико-технологических процессов при получении хитозана [Электронный ресурс] / И.А. Глотова, В.С. Балабаев, В.Н. Измайлов, Л.П. Чудинова // Современные проблемы науки и образования. – 2015. - №2 URL: www.science-education.ru/122-20602 (дата обращения: 28.06.2015).

4. Флуориметрическое исследование пленкообразующих субстанций хитозана [Текст] / Н.Л. Векшин, И.А. Глотова, В.С. Балабаев, В.Н. Измайлов // Фундаментальные исследования. – 2015. - №6. - С. 447-451.

Патент на полезную модель

5. Патент 159385 Российская Федерация. Устройство для получения хитозана из панцирьсодержащего сырья ракообразных И.А. Глотова, М.Н. Яровой, С.В. Шахов, В.С. Балабаев, В.Н. Измайлов; заявл. 06.08.2015; опубл. 10.02.2016.

Публикации в зарубежных изданиях

6. The use of crab by-products of raw crustaceans in the technology of recycling of resources in agricultural production [Текст] / Irina A. Glotova, Elena E. Kurchaeva, Vladimir S. Balabaev, Vladislav N. Izmailov // Sixth International Scientific Agricultural Symposium «Agrosym 2015». – Jahorina, October 15-18. – 2015. - P. 1388-1393.

Статьи и материалы конференций

7. Балабаев В.С. Применение N-ацетил-D-глюкозамина в технологии колбасных изделий [Текст] / В.С. Балабаев // Технологии и товароведение сельскохозяйственной продукции. – 2013. - №1 (2) – С. 49-53

8. Балабаев В.С. Хитозан как функционально-корректирующий компонент в рецептурах мясных фаршевых изделий [Текст] / Балабаев В.С., Линник И.В., Копылова Е.Ю. // Современные наукоемкие технологии. – 2013. - №8-2. - С. 315.

9. Балабаев В.С. Получение новых бионаноматериалов на основе структурных биополимеров ракообразных [Текст] / В.С. Балабев, В.Н. Измайлов // Сборник докладов конференции «Инновационные технологии на базе фундаментальных научных разработок – прорыв в будущее». – Воронеж, 27-28 ноября 2013 г. – С. 89-92.

10. Измайлов В.Н. Перспективы использования хитозана в безнитритной технологии колбасных изделий [Текст] / В.Н. Измайлов, В.С. Балабаев, И.А. Глотова // Молодежный вектор развития аграрной науки: Материалы 65-й науч. студ. конф. – Воронеж, 2014. – Ч.1. – С. 183-187

11. Балабаев В.С. Структурные биополимеры ракообразных в решении проблем экологии человека и окружающей среды [Электронный ресурс] / В.С. Балабев, В.Н. Измайлов, Д.И. Пономарева, Материалы V Международной студенческой электронной научной конференции «Студенческий научный форум» URL <http://www.scienceforum.ru/2014/601/2977> (дата обращения: 17.04.2014).

12. Балабаев В.С. Получение хитозана из источников растительного и животного происхождения [Текст] / В.С. Балабев, В.Н. Измайлов // Экономика. Инновации. Управление качеством. – 2014. – № 4 (9). – С. 46.

13. Исследование, анализ и моделирование основных структурно-механических свойств гелей фармацевтического назначения [Текст] / А.А. Смирных, В.С. Балабаев, В.Н. Измайлов, И.А. Глотова, С.В. Шахов // Международный студенческий научный вестник. – 2015. – №3-3. – С. 356.

14. Балабаев В.С. Разработка технологии получения новых бионаноматериалов на основе структурных полимеров ракообразных [Текст] / В.С. Балабаев, И.А. Глотова, В.Н. Измайлов // Международный студенческий научный вестник. – 2015. – №3-3. – С. 346-347.

15. Балабаев В.С. Разработка технологии рециклинга вторичных ресурсов гидробионтов [Текст] // Сборник докладов конференции «Инновационные технологии на базе фундаментальных научных разработок – прорыв в будущее». – Воронеж, 25-26 ноября 2015 г. – С. 192-193.

16. Разработка установки для получения хитина и хитозана из панцирьсодержащего сырья ракообразных [Текст] / В.С. Балабаев, В.Н. Измайлов, И.А. Глотова, М.Н. Яровой, С.В. Шахов // Материалы междунауч.-практ. конф. молодых ученых и специалистов «Инновационные технологии и технические средства для АПК». – Воронеж, 2015. – С. 319-323.

17. Совершенствование барьерных технологий формованных рыбных полуфабрикатов с использованием пищевых хитозановых покрытий [Электронный ресурс] / В.С. Балабаев, А.И. Попова, Л.П. Чудинова, Е.С. Артемов, И.А. Глотова // Международный студенческий научный вестник. – 2016. – № 3-2. – С. 181.

18. Современные подходы к реализации барьерных технологий рыбных продуктов [Электронный ресурс] / В.С. Балабаев, Е.А. Пономарева, Р.Н. Максименков, В.Н. Измайлов, С.В. Шахов // Международный студенческий научный вестник. 2016. – № 3-2. – С. – 181-181а.

Подписано к печати:
06.10.2016

Формат: 60×84 1/16
Объем: 1,5 п. л.

ФГБНУ «ВНИРО»
Копировально-множительное бюро
107140, г. Москва,
ул. В.Красносельская, 17

Заказ № 890
Тираж: 100
