

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ГИДРОБИОНТОВ

УДК 664.959.069.1
ББК 36.944

Т. Н. Маевская, А. С. Виннов, Н. В. Долганова

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ГЕЛЕЙ ИЗ СУРИМИ КАРПА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

T. N. Maevskaya, A. S. Vinnov, N. V. Dolganova

FEATURES OF MICROSTRUCTURE FORMATION PROCESS OF CARP SURIMI GEL DEPENDING ON THE MODES OF THE TECHNOLOGICAL TREATMENT

Представлены результаты сравнительной оценки микроструктуры гелей из фаршей карпа обыкновенного (*Cyprinus carpio*), промытых электроактивированными водными системами и водой, по данным растровой электронной микроскопии, с учетом массовой доли влаги. Охарактеризованы белковые матрицы гелей сувари, полученных при температуре 35 °С, и модори, полученных при температуре 65 °С из сурими, промытых водой, анолитом и католитом. Белковые матрицы сувари из фаршей, промытых анолитом и католитом, превосходят по уровню организации промытые водой, и содержание влаги в них на 4 % больше. Гели модори, полученные с помощью ЭХА-систем, характеризуются более высокой упорядоченностью микроструктуры и массовой долей влаги, меньшим количеством пустот по сравнению с их аналогами при использовании воды. Предварительное внесение в сурими хлорида натрия улучшает гелеобразование сувари при низких значениях температуры, но усиливает явление модоризации, сопровождающееся интенсивным отделением влаги. Проведена сравнительная оценка количества полигональных структур на единицу площади исследуемых вариантов сувари и модори. Выявлена функциональная зависимость между количеством полигональных структур и массовой долей влаги в сувари. Эта зависимость для гелей модори отсутствует. Подтверждены преимущества использования ЭХА-систем для промывки измельченного рыбного сырья, т. к. они позволяют эффективно корректировать микроструктурные характеристики получаемых на их основе рыбных гелей.

Ключевые слова: сурими, анолит, католит, вода, сувари, модори, микроструктура, белковая сетка.

The results of comparative evaluation of the microstructure of common carp (*Cyprinus carpio*) gel, washed by electro activated water systems and water according to the data of scanning microscopy, taking into account moisture content, are presented. The protein matrix of suvari gels obtained at 35 °С and modori obtained at 65 °С from surimi, washed with water, anolyte and catholyte are described. The protein matrix suvari from minced fish tissues, washed with anolyte and catholyte are superior in terms of organization to that washed with water and have a higher moisture content by 4 %. Modori gels obtained with ECA systems are characterized by a high microstructure orderliness and a mass fraction of moisture, fewer cavities in comparison with their analogues obtained by water application. Preliminary introduction of sodium chloride into the surimi improves suvari gel formation at low temperatures but increases modorization phenomenon, accompanied by intense moisture releasing. The comparative evaluation of the amount of polygonal structures per unit of the area of the studied suvari and modori options is made. The functional relationship between the quantity of polygonal structures and suvari moisture mass fraction is revealed. This dependence for modori gels is missing. The benefits of ECA systems for washing minced raw fish are proved, as they allow effectively correcting the microstructural characteristics of the obtained fish gels.

Key words: surimi, anolyte, catholyte, water, suvari, modori, microstructure, protein network.

Введение

Основным этапом технологии структурированных продуктов из промытых рыбных фаршей сурими, определяющим их качество, является процесс формирования структуры геля.

Особенности гелеобразования в пищевых системах на основе белков мышечной ткани зависят от их состава, жирности, рН, ионной силы, температуры, давления, скорости нагревания и других факторов [1].

Структурные особенности образующейся матрицы геля и тип межмолекулярных взаимодействий, протекающих при различных условиях обработки, определяют функциональные свойства и структуру получаемых продуктов. Термотропное формирование белковых структурированных продуктов из промытых рыбных и мясных фаршей (сурими) [2–4] сопровождается получением гелей сувари и модори продукта камабоко. Эластичный гель сувари образуется при значениях температуры не выше 40 °С в результате конформационных изменений макромолекул белков и образования межмолекулярных связей. В этом случае на первом этапе процесса в результате обратимой денатурации белков создаются условия для сложного взаимодействия цепочек миозина, способствующие формированию сетчатой структуры геля. Белки, вовлеченные в создание сетки геля сувари, необратимо изменяют свою структуру.

В интервале значений температуры 50–75 °С, в результате дальнейшей глубокой тепловой денатурации белков, гель сувари превращается в гель модори. На этом этапе происходит частичное разрушение эластичной структуры сувари (явление «модоризации»), отделение некоторого количества связанной гелем влаги, что отрицательно сказывается на консистенции готового продукта – камабоко [2, 5]. В целом структура камабоко зависит от скорости повышения температуры на этапе модори и особенностей структуры сувари, которая определяется видом сырья и технологией промывки.

Характеристикой, наиболее полно описывающей изменения продукта на различных этапах формирования геля, является их микроструктура [6]. Ее изучение имеет теоретический смысл и практическую ценность, поскольку позволяет прогнозировать качество конечного продукта.

Согласно результатам многочисленных исследований, микроструктура гелей из сурими карпа уступает по уровню организации гелям из традиционного рыбного сырья [2, 7]. Однако эффективное использование ЭХА-систем для промывки карпа [8, 9] позволяет предположить более тщательное удаление саркоплазматических белков и, как следствие, улучшение микроструктуры рыбных гелей. Данное предположение носит теоретический характер и требует экспериментального подтверждения, которое может быть получено в результате сопоставления изображений структуры гелей, полученных с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), и содержания в них влаги.

Таким образом, цель исследований заключалась в сравнительной оценке микроструктуры гелей из фаршей карпа, промытых электроактивированными водными системами и водой.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) охарактеризовать белковые матрицы гелей сувари и модори из фаршей, промытых водой, анолитом и католитом, используя данные РЭМ и с учетом массовой доли влаги;
- 2) провести анализ изменения трехмерных сеток рыбных гелей в результате введения в системы хлорида натрия;
- 3) определить количество полигональных структур на единицу площади исследуемых сувари и модори;
- 4) оценить эффективность использования ЭХА-систем для коррекции микроструктурных свойств рыбных гелей.

Материалы и методы исследования

В качестве основного сырья в исследованиях был принят массовый объект аквакультуры – карп обыкновенный (*Cyprinus carpio*) со средней массой экземпляра до 250 г. Рыбу разделяли на обесшкуренное филе с удалением костей и измельчали на волчке с диаметром отверстий зерной решетки 3 мм. Полученный фарш направляли на промывку.

Для промывки были использованы водопроводная вода и электрохимически активированные водные системы – анолит с рН 3,5 и католит с рН 12. Электроактивацию проводили электролизом водопроводной воды в мембранном электролизере с керамической мембраной. Вели-

чину водородного показателя промывных систем и другие параметры промывки фаршей принимали по ранее экспериментально установленным значениям [8, 9]. Измельченное филе однократно с гидромодулем 6 промывали водой или полученными электроактивированными водными системами в следующих режимах:

- температура анолита 15 °С, продолжительность промывки – 12 мин;
- температура католита и воды 5 °С, продолжительность промывки – 2 мин.

Полученные в процессе промывки рыбные пульпы центрифугировали при 5 000 об/мин в течение 15 минут для отделения жидкой фазы. Каждый образец промытого фарша разделяли на четыре равные части, к двум из которых добавляли 1,5 % кристаллического хлорида натрия. Все образцы сурими дополнительно измельчали на лабораторном куттере и направляли на формирование геля сувари при температуре 35 °С. Половину образцов сувари разогревали до температуры 65 °С для формирования геля модори в течение 15 минут.

Массовую долю влаги во всех полученных гелях определяли согласно ГОСТ 7636 [10].

Для подготовки образцов к электронной микроскопии образцы фарша помещали на предметные столики, замораживали в морозильной камере (–18 °С) с последующим 12-часовым лиофильным высушиванием при температуре 40 °С и вакууме 0,13 Па. С целью устранения накопления поверхностного заряда образцов при сканировании электронным пучком и получения контрастного изображения на образцы методом катодного напыления наносили тонкий слой золота. В исследованиях использовали растровый электронный микроскоп JSM 35 С (JEOL, Токио, Япония) в режиме вторичных электронов при напряжении ускорения электронов 35 кВ.

Для определения количества полигональных структур на электронных микрофотографиях использовали широко распространенный для этих целей программный пакет ImageJ, разработанный Wayne Rasband, National Institutes of Health, Bethesda, MD, US [2, 3].

Результаты исследований и их обсуждение

Изображения, полученные в растровом электронном микроскопе для различных гелей из карпа без использования хлорида натрия, представлены на рис. 1. Их сравнительный анализ и сопоставление с содержанием влаги (рис. 2) показывает, что микроструктура этих рыбных гелей в значительной мере зависит от вида жидкости, используемой для промывки фарша.

Так, сувари из сурими, промытых водопроводной водой и анолитом, имеют аналогичную плотно сшитую белковую матрицу. Совокупности сферических белковых агрегатов сконцентрированы в сетках геля сувари с использованием анолита более плотно. Такая структура геля лучше удерживает влагу, что приводит к повышению его влажности на 4 % и, очевидно, объясняет большую сочность продукта, полученного с помощью кислой ЭХА-воды.

Сетка низкотемпературного геля из фарша, промытого католитом, имеет иной характер. Матрица хорошо структурирована по всему полю зрения, с плотной, гладкой поверхностью. Структура не имеет четких шаровидных элементов, кластеры объединены без определенной ориентации или интерглобулярных перекрестных связей. Это свидетельствует, что из рассматриваемых продуктов данный вид геля самый плотный и одновременно пластичный. Его влажность практически не отличается от величины этого показателя для геля, промытого анолитом, и превосходит влажность образцов, полученных в результате промывки водой.

Общеизвестно, что степень и скорость увеличения эластичности при гелеобразовании сурими максимальны в нейтральной среде, а в кислой и щелочной средах уменьшаются. Однако при использовании ЭХА из представленных экспериментальных результатов следует противоположный эффект.

В результате термодинамического перехода при формировании модори структура всех исследуемых образцов становится более тонкосетчатой, наблюдается утончение белковых цепей. Из анализа микрофотографий модори следует, что промывка измельченного фарша водой способствует получению геля грубой неравномерной структуры. Это говорит о более глубоких денатурационных изменениях белка по сравнению с гелями из фарша, промытого ЭХА-системами. В результате такой продукт имеет наименьшее содержание влаги и, как следствие, наименьшую эластичность и высокую хрупкость.

Использование католита позволяет получить гель модори с четко структурированной компактной сетью и одновременно большим количеством пор. Их наличие может объясняться более высоким содержанием воды в исходном сурими и, следовательно, более сильным влагоотделением при термической обработке. В то же время рассматриваемый гель обладает достаточной пластичностью и прочностью.

Гель модори, полученный с помощью анолита, в отличие от полученного с помощью католита, характеризуется меньшей прочностью и упорядоченностью структуры. Белковая сеть не имеет отдельных конгломератов, что объясняет его эластичность.

Сравнение влажности образцов модори, полученных из фаршей, промытых водой и ЭХА-системами, показывает, что этот показатель практически не меняется при использовании для промывки водопроводной воды. В случае применения католита и анолита влажность модори снижается, но превосходит по величине значения для традиционного способа промывки, что предопределяет более высокие сенсорные характеристики получаемого камабоко.

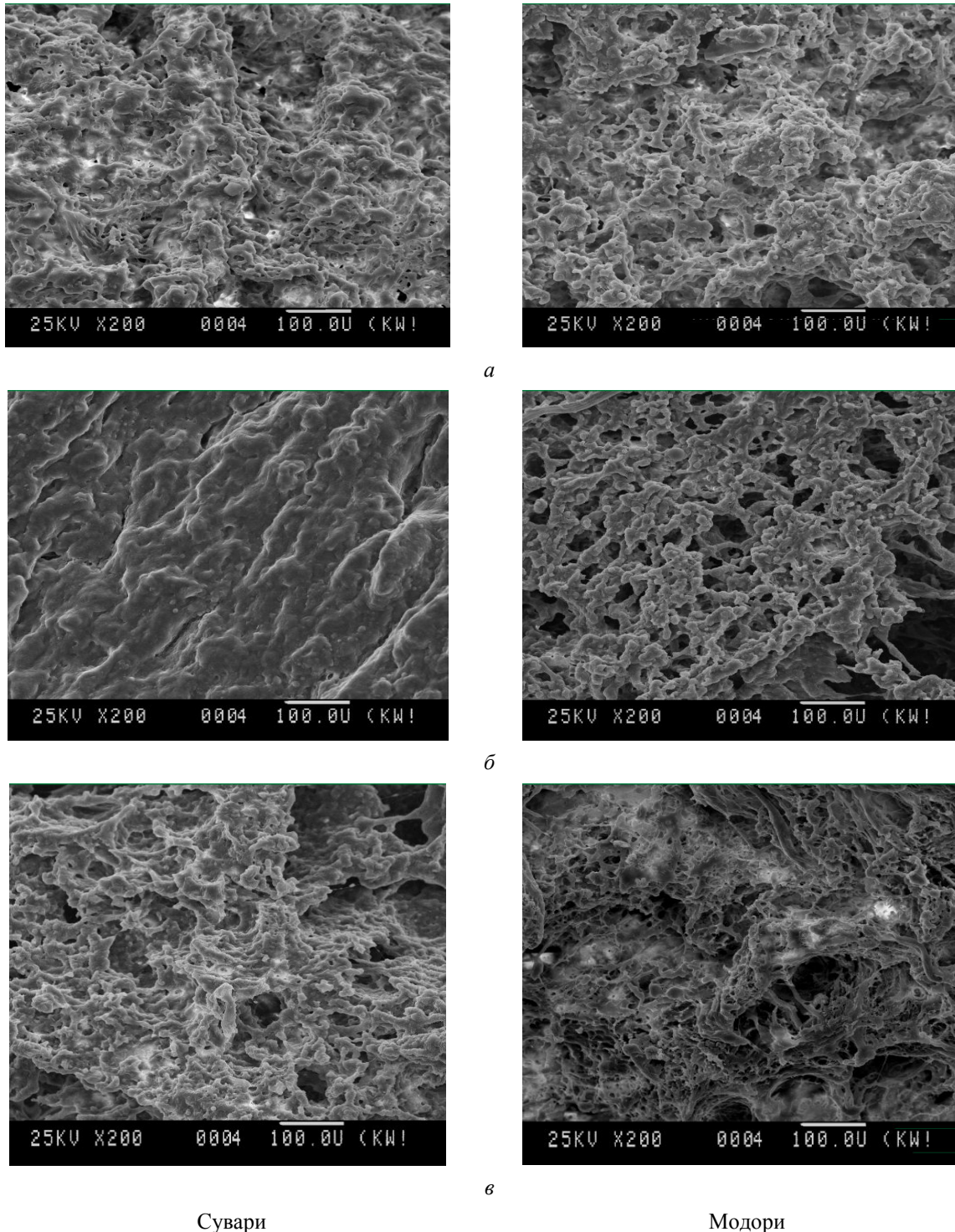


Рис. 1. Микроструктура рыбных гелей (увеличение x200) из фарша, промытого:
а – водой; б – католитом; в – анолитом

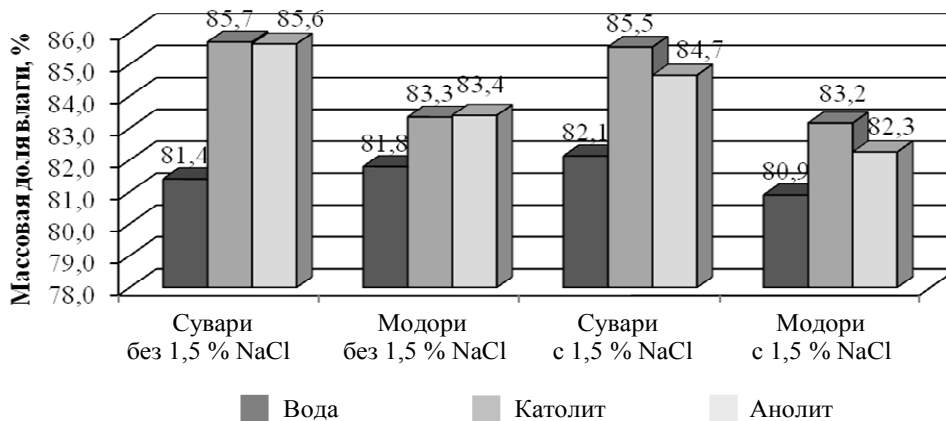


Рис. 2. Динамика содержания влаги в рыбных гелях сувари и модори

Анализ зависимости между характером гелеобразования в системах, наличием сильного электролита и видом промывной жидкости в микроструктурах рыбных гелей сувари и модори с хлоридом натрия (рис. 3) позволяет установить, что добавление соли уменьшает стойкость рыбных белков при нагревании, но способствует гелеобразованию при низких значениях температуры.

Результаты исследования гелей с внесением 1,5 % хлорида натрия позволяют утверждать, что их белковые сетки при использовании ЭХА-систем являются более организованными как для сувари, так и для модори. Структура гелей становится более однородной, белковая матрица сплоченной, количество пустот уменьшается. Многочисленные поры, наблюдаемые для геля, полученного из промытого водой фарша, говорят о его самой низкой прочности и пластичности.

Миофибриллярные белки сувари, полученного с применением католита, наиболее полно подверглись скопленению и набуханию, что говорит о высокой эластичности данного геля, который имеет самую большую массовую долю влаги по сравнению с водой и анолитом. Необходимо отметить, что введение в этот вариант сувари поваренной соли практически не влияет на его влажность, несмотря на очевидное различие их микроструктур.

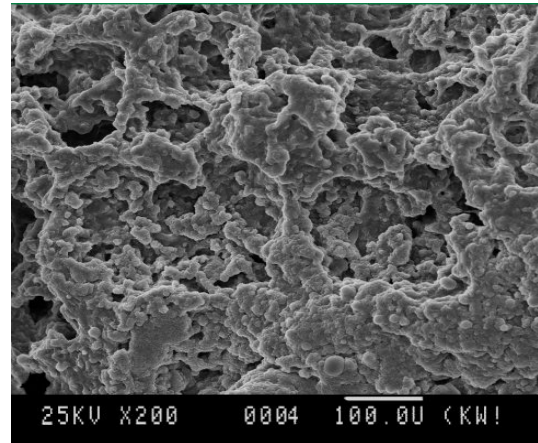
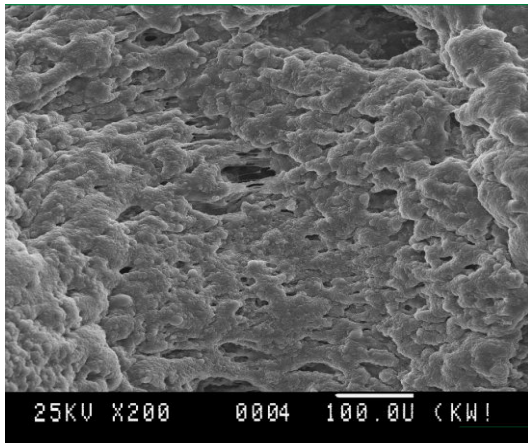
Использование анолита также дает положительный эффект, подтверждаемый формированием однородной микроструктуры сувари. Выявленное снижение содержания влаги (около 1 %) при использовании анолита и внесении хлорида натрия можно объяснить синергирующим действием хлора и комплекса ионизированных частиц кислой ЭХА-системы.

Отличие микроструктур гелей, полученных в результате промывки измельченных мышечных тканей карпа водой и водными ЭХА-системами, ярко выражено для гелей модори. Так, при использовании водопроводной воды сетка геля прерывистая, с большими пустотами и размерами пор. Структура неоднородная, наблюдается скопканность. Скопления белков единичны, отсутствует компактность. Такая нерегулярная структура является показателем недостаточного качества исходного сурими и его низкой потенциальной влагоудерживающей способности. Выявленные изменения структуры данного вида модори объясняются частичным необратимым снижением растворимости белков исходного фарша при его промывке водой. Это, в свою очередь, приводит к их неспособности формировать непрерывную сетку геля при образовании модори в присутствии хлористого натрия.

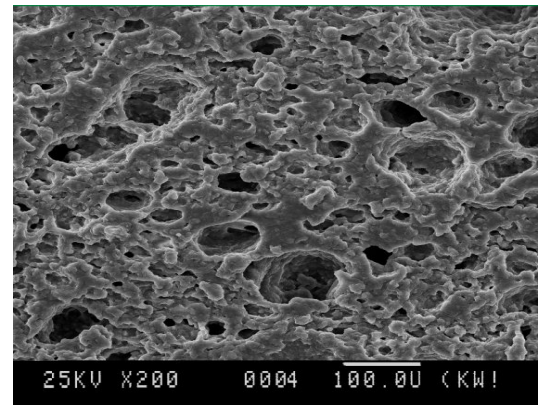
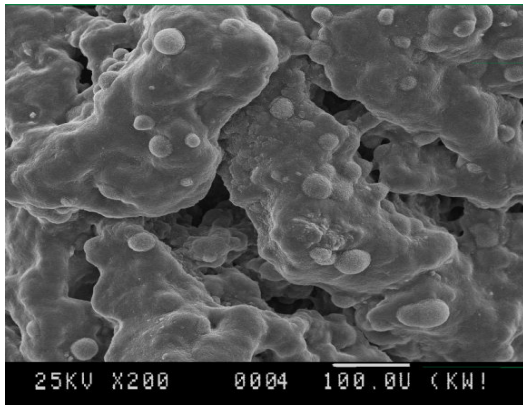
Для рыбных гелей модори, полученных после промывки фарша анолитом и католитом, характерно наличие пор и более мелкой белковой сетки. Крупные пустоты практически отсутствуют, что свидетельствует об эффективности применения ЭХА водных систем для получения продукта с высокими гелеобразующими свойствами.

По характеру микроструктур трех исследуемых образцов модори, массовой доли влаги было установлено, что этот вид геля, полученный с применением католита, имеет самую высокоорганизованную сетку при максимальном влагосодержании.

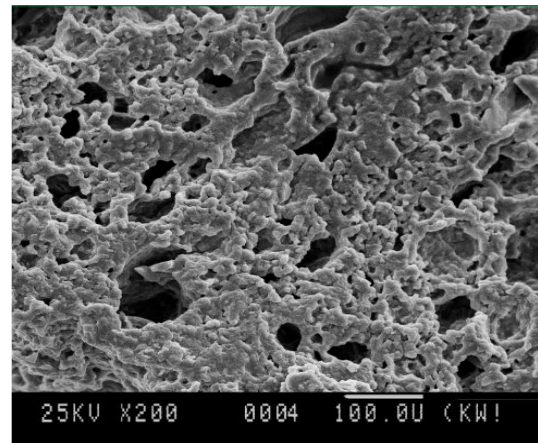
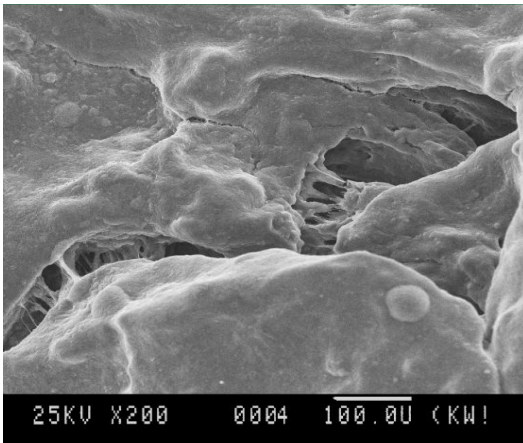
На основе оценки количества полигональных структур, представленного в таблице, установлена очевидная функциональная зависимость между этим показателем и массовой долей влаги в сувари. Для геля модори подобная зависимость отсутствует, что характерно для традиционных видов рыбного сырья, используемого в производстве классического сурими [11].



a



б



в

Сувари

Модори

Рис. 3. Микроструктура рыбных гелей с 1,5 % NaCl (увеличение x200) из фарша, промытого: *a* – водой; *б* – католитом; *в* – анолитом

Количество полигональных структур различных рыбных гелей

Вид промывной системы	Количество полигональных структур, мм ²			
	Сувари		Модори	
	без NaCl	с NaCl	без NaCl	с NaCl
Вода	350	486	410	320
Католит	515	550	320	334
Анолит	478	547	325	319

Из сравнительного анализа экспериментальных результатов, представленных в таблице и на рис. 2, следует, что при наличии большего количества полигональных структур на единицу площади геля сувари продукт имеет более высокую влагоудерживающую способность и, соответственно, более высокое содержание влаги. Это однозначно прослеживается для гелей сувари, полученных с помощью ЭХА-систем. Выявленная разница в 64–165 мм² полигональных структур отвечает разнице массовой доли влаги в 4 %.

Таким образом, результаты анализа микроструктуры рыбных гелей позволяют утверждать, что использование ЭХА-систем для промывки фарша более эффективно, чем использование воды. Эти промывные системы позволяют получить гели сувари и модори с более организованной белковой матрицей, меньшим количеством пустот, большим количеством пор при одновременно высоком содержании влаги.

Внесение хлорида натрия в сурими при формировании гелей модори и сувари оказывает значительное влияние на их свойства. Образцы таких гелей с использованием анолита и католита имеют более высокие качественные показатели.

Заключение

1. Установлено, что белковые матрицы гелей сувари из фаршей, промытых анолитом и католитом, превосходят по своей организованности промытые водой и содержание влаги в них на 4 % выше. Выявлено, что гели модори, полученные с помощью ЭХА-систем, характеризуются более высокой упорядоченностью микроструктуры и массовой долей влаги, меньшим количеством пустот в сравнении с использованием для промывки сурими воды.

2. Доказано, что предварительное внесение хлористого натрия в сурими улучшает гелеобразование сувари, но усиливает явление модоризации, сопровождающееся отделением большого количества влаги. Однородность трехмерных сеток рыбных гелей зависит от вида промывной жидкости. Она значительно выше для гелей, полученных с помощью ЭХА-систем.

3. Выявлена функциональная зависимость между количеством полигональных структур и массовой долей влаги в сувари и отсутствие этой зависимости для геля модори.

4. Экспериментально подтверждено, что использование ЭХА-систем для промывки измельченного рыбного сырья позволяет эффективно корректировать микроструктурные свойства получаемых на его основе рыбных гелей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xiang Dong Sun. Holley Factors Influencing Gel Formation by Myofibrillar Proteins in Muscle Foods Xiang Dong Sun, Richard A. // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2011. Vol. 10, iss. 1. P. 33–51.
2. Jafarpour Ali. Rheological Characteristics and Microstructure of Common Carp (*Cyprinus carpio*) Surimi and Kamaboko Gel / Jafarpour Ali, Elisabeth M. Gorczyca // *Food Biophysics*. 2009. Vol. 4, iss. 3. P. 172–179.
3. Jafarpour Khozoghi S. Quality characteristics of common carp (*Cyprinus carpio*) surimi and kamaboko and the role of sarcoplasmic proteins / Jafarpour Khozoghi S. // *RMIT University School of Applied Sciences*, 2008. 216 p.
4. Lee Sung Ki. Effect of setting temperatures and time on the gelation properties (suwari and modori phenomena) of surimi from mechanically deboned chicken meat / Lee Sung Ki, Min Byung Jin // *Asian-Aust. J. Anim. Sci.* 2004. N 17. P. 1758–1763.
5. Alvarez Cristina. Microstructure of suwari and kamaboko sardine / Cristina Alvarez, Isabel Couso, Margarita Tejada // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1999. Vol. 79. P. 839–844.
6. Fazaeli M. Characterization of food texture: application of Microscopic technology / M. Fazaeli, M. Tahmasebi, Z. Emam Djomeh // *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology*. Formatex Research Center, 2012. P. 855–871.
7. Jirawat Yongsawatdigul. Gelation Characteristics of Mince and Washed Mince From Small-Scale Mud Carp and Common Carp / Jirawat Yongsawatdigul, Saowanee Pivisan, Wasana Wongngam, Soottawat Benjakul // *Journal of Aquatic Food Product Technology*. 2013. N 22. P. 460–473.
8. Маевская Т. Повышение эффективности промывки рыбных фаршей / Т. Маевская, А. Виннов, А. Слободяник // *Продовольча індустрія АПК*. 2012. № 5. С. 23–26.
9. Маевская Т. Н. Обоснование режимов промывки рыбных белковых масс электроактивированными растворами / Т. Н. Маевская // *Наукові праці ОНАХТ*. 2012. Вып. 42, т. 2. С. 106–109.
10. ГОСТ 7636-85. Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа. М.: Изд-во стандартов, 1985.
11. Yasir Ali Arfat. Gelling characteristics of surimi from yellow stripe trevally (*Selaroides leptolepis*) / Yasir Ali Arfat, Soottawat Benjakul // *International Aquatic Research*. 2012. N 4, 5. P. 1–13 / <http://www.intaquares.com/content/4/1/5> (дата обращения: 24.10.2013).

REFERENCES

1. Xiang Dong Sun, Richard A. Holley Factors Influencing Gel Formation by Myofibrillar Proteins in Muscle Foods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2011, vol. 10, iss. 1, pp. 33–51.
2. Jafarpour Ali, Elisabeth M. Gorczyca. Rheological Characteristics and Microstructure of Common Carp (*Cyprinus carpio*) Surimi and Kamaboko Gel. *Food Biophysics*, 2009, vol. 4, iss. 3, pp. 172–179.
3. Jafarpour Khozaghi S. *Quality characteristics of common carp (Cyprinus carpio) surimi and kamaboko and the role of sarcooplasmic proteins*. RMIT University School of Applied Sciences, 2008. 216 p.
4. Lee Sung Ki, Min Byung Jin. Effect of setting temperatures and time on the gelation properties (suwari and modori phenomena) of surimi from mechanically deboned chicken meat. *Asian-Aust. J. Anim. Sci.*, 2004, no. 17, pp. 1758–1763.
5. Alvarez Cristina, Couso Isabel, Tejada Margarita. Microstructure of suwari and kamaboko sardine. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1999, vol. 79, pp. 839–844.
6. Fazaeli M., Tahmasebi M., Emam Djomeh Z. *Characterization of food texture: application of Microscopic technology*. *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology*. Formatex Research Center, 2012, pp. 855–871.
7. Jirawat Yongsawatdigul, Saowanee Pivisan, Wasana Wongngam, Soottawat Benjakul. Gelation Characteristics of Mince and Washed Mince From Small-Scale Mud Carp and Common Carp. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 2013, no. 22, pp. 460–473.
8. Maevskaia T., Vinnov A., Slobodianik A. Povyshenie effektivnosti promyvki rybnokh farshei [Increase in efficiency of washing minced fish]. *Prodovol'cha industriia APK*, 2012, no. 5, pp. 23–26.
9. Maevskaia T. N., Vinnov A. S. Obosnovanie rezhimov promyvki rybnokh belkovykh mass elektroaktivirovannymi rastvorami [Justification of modes of washing fish protein mass of electro activated solutions]. *Naukovi pratsi ONAKhT*, 2012, iss. 42, vol. 2, pp. 106–109.
10. GOST 7636-85. *Ryba, morskije mlekopitaiushchie, morskije bespozvonochnye i produkty ikh pererabotki. Metody analiza* [State Standard 7636-85. Fish, sea mammals, sea invertebrates and products of their processing. Methods of analysis]. Moscow, Izd-vo standartov, 1985.
11. Yasir Ali Arfat, Soottawat Benjakul. Gelling characteristics of surimi from yellow stripe trevally (*Selaroides leptolepis*). *International Aquatic Research*, 2012, no. 4, 5, pp. 1–13. <http://www.intaquares.com/content/4/1/5> (accessed: 24.10.2013).

Статья поступила в редакцию 15.11.2013

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Маевская Татьяна Николаевна – Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, Киев; ассистент кафедры «Технология мясных, рыбных и морепродуктов»; t.m.maevska@gmail.com.

Maevskaya Tatyana Nikolayevna – National University of Bioresources and Nature Management of Ukraine, Kiev; Assistant of the Department "Meat, Fish and Marine Products Technology"; t.m.maevska@gmail.com.

Виннов Алексей Сергеевич – Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, Киев; канд. техн. наук, доцент; доцент кафедры «Технология мясных, рыбных и морепродуктов»; Aleks2174@yandex.ru.

Vinnov Alexey Sergeevich – National University of Bioresources and Nature Management of Ukraine, Kiev; Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor; Assistant Professor of the Department "Meat, Fish and Marine Products Technology"; Aleks2174@yandex.ru.

Долганова Наталья Вадимовна – Астраханский государственный технический университет; д-р техн. наук; профессор; зав. кафедрой «Технология товаров и товароведение»; n.dolganova@astu.org.

Dolganova Natalia Vadimovna – Astrakhan State Technical University; Doctor of Technical Sciences, Professor; Head of the Department "Technology of Goods and Merchandising"; n.dolganova@astu.org.