

О. А. Покусаева, Н. В. Долганова, О. С. Якубова

ИХТИОЖЕЛАТИН КАК ОСНОВА СЪЕДОБНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Применение ихтиожелатина, полученного из чешуи рыбы, в качестве основы для образования пленочных покрытий может позволить решать одновременно две актуальные задачи: разработка технологии экологически чистых природных съедобных защитных покрытий пищевых продуктов и использование при этом продуктов переработки отходов рыбной промышленности. Установлено, что ихтиожелатин по всем показателям соответствует регламентированным требованиям на пищевой желатин марки П-11, кроме показателя «Температура плавления». Эта особенность ихтиожелатина обуславливается химическим составом и строением коллагена рыбного происхождения, в частности пониженным содержанием пролина и оксипролина. При исследовании качественных показателей полученного ихтиожелатина были установлены высокие значения динамической вязкости – в 1,7 раза выше максимального показателя для пищевого желатина марки П-11. В качестве пластифицирующего вещества при изготовлении пленочных покрытий использовался глицерин. Для подбора оптимальной рецептуры пленкообразующих растворов были приготовлены водные растворы с концентрацией ихтиожелатина 5 и 10 %, в каждый из них было добавлено 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 и 40 % глицерина. Время высыхания полученных пленок составляло в среднем 14 часов. Анализ экспериментальных данных по определению влияния соотношения ихтиожелатина и глицерина в смеси на процесс плёнообразования показал, что пленки, полученные из водных растворов ихтиожелатина с концентрацией глицерина от 5 до 40 %, после высушивания имели в характеристиках легко детектируемые различия. Так, у пленок, содержащих в составе от 5 до 15 % пластификатора, при высыхании была отмечена высокая степень усадки, что проявлялось в деформации (заворачивании краев) подложек. Оптимальные органолептические свойства наблюдались у пленок с содержанием пластификатора от 30 до 40 %. Согласно результатам исследований, желатин, полученный из рыбьей чешуи, может быть использован в качестве полимера для изготовления съедобных пленок. Различное содержание глицерина и структурообразователя в составе пленкообразующей смеси даёт возможность регулировать свойства пленок в зависимости от их предполагаемого применения.

Ключевые слова: съедобные пленки, пищевой желатин, ихтиожелатин, глицерин.

Введение

В настоящее время в пищевой промышленности перспективно производство органической продукции, которая изготавливается без химически синтезированных добавок, с применением компонентов только природного происхождения. В упаковочной индустрии решение этого вопроса возможно при использовании для сохранения продуктов свойств природных полимеров. Для производства натуральных упаковочных материалов рациональным будет использование коллагенсодержащих отходов сельского хозяйства, животноводства или рыбпереработки [1, 2]. Коллаген – это фибриллярный белок, составляющий основу соединительной ткани живых организмов. У рыб он преобладает в чешуе, шкуре, костях, которые являются в основном неиспользуемыми отходами. Применение коллагена в пищевых продуктах ограничено в связи со сложностями при его извлечении и неполноценностью аминокислотного состава. Ранее в Астраханском государственном техническом университете была разработана технология получения ихтиожелатина из чешуи рыб [3]. Предварительные исследования показали, что ихтиожелатин может быть использован для разработки «барьерных технологий», базирующихся на использовании пленкообразующих растворов [4]. Это позволяет одновременно решать две актуальные задачи: разработка технологии экологически чистых природных съедобных защитных покрытий пищевых продуктов и использование при этом продуктов переработки отходов рыбной промышленности.

Цель наших исследований – определить возможности использования ихтиожелатина в качестве структурообразователя для получения пленочных покрытий.

Материалы и методы исследования

Исследование органолептических, физико-химических показателей ихтиожелатина проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 11293-89 «Желатин. Технические условия»

и ГОСТ 25183.1-82 – ГОСТ 25183.10-82 «Желатин фотографический. Методы испытаний». В качестве пластифицирующего вещества при изготовлении пленочных покрытий использовали глицерин. Такой выбор обусловлен широким применением глицерина в качестве пластификатора для пленок, предназначенных для упаковки пищевых продуктов, доступностью, а также невысокой стоимостью. Для подбора оптимальной концентрации были приготовлены растворы 5 и 10 % ихтиожелатина, в каждый из них было добавлено 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 и 40 % глицерина. Для приготовления пленкообразующего раствора к расчетному количеству измельченного желатина добавляли глицерин, смешивали и заливали расчетным количеством воды, аккуратно перемешивали, накрывали и оставляли для набухания при комнатной температуре в течение 1-го часа. Во время набухания желатин периодически перемешивали. Емкость с набухшим желатином помещали на водяную баню, нагретую до температуры 35 °С, и при осторожном перемешивании желатин растворяли в течение 30–40 минут. Смесь перемешивалась до полного растворения, до достижения однородности, без видимого разделения фаз. Из приготовленных водных растворов ихтиожелатина формовали пленки на пластиковых подложках. Поверхность, предназначенную для формирования и последующей сушки пленок, обезжиривали и устанавливали строго горизонтально. На подготовленные подложки наносили пленкообразующие растворы методом налива, с последующим равномерным распределением раствора по площади подложки с использованием силиконовой плоской кулинарной лопатки (шпателя). Пленки изготавливали путем нанесения подготовленного пленкообразующего раствора в количестве 30 мл на поверхность размерами 208 × 295 мм. Сушка пленок осуществлялась до их отверждения в помещении при комнатной температуре без дополнительной конвекции.

Степень высыхания определяли сенсорным методом оценки внешних признаков пленок [5]. Испытание заключалось в определении времени высыхания пленочного покрытия, необходимого для достижения им степени высыхания 4, являющейся оптимальной для рассматриваемых пленочных покрытий. Для установления степени и времени высыхания испытание проводят последовательно, как показано в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика свойств плёнок в процессе высыхания

Степень высыхания	Условия испытания (нагрузка)	Результаты испытания
1	–	При легком прикосновении пальцем к слою пленкообразующего раствора отсутствует липкость
2	20 г	После снятия нагрузки бумага не прилипает к покрытию и не оставляет следа
3	200 г	После снятия нагрузки бумага не прилипает к покрытию и не оставляет следа
4	200 г	После снятия нагрузки бумага не прилипает к покрытию и не оставляет следа

При испытании на пленочное покрытие помещают листок бумаги. На листок бумаги накладывают резиновую пластинку, на середину которой устанавливают гирию массой, соответствующей требованиям к условиям испытаний в табл. 1; через 60 (± 2) секунд снимают гирию и резиновую пластинку. Если при этом листок бумаги не прилипает к пленке, то требуемая степень высыхания достигнута. Допускается удаление бумаги любым способом, не приводящим к видимым повреждениям пленки. Испытание проводят, как описано выше, применяя нагрузки и фиксируя состояние поверхности по табл. 1. Если бумага не прилипает к пленке, а поверхность под ней соответствует характеристикам, указанным в табл. 1, то фиксируют время, необходимое для достижения требуемой степени высыхания [5].

Результаты исследований и их обсуждение

Для получения пленок нами были исследованы качественные показатели ихтиожелатина, полученного из чешуи рыбной (полуфабрикат карпа и белого амура), по традиционной технологии [3, 6]. При исследовании качественных показателей полученного ихтиожелатина были установлены высокие значения динамической вязкости продукта, которая в 1,7 раза превышает максимальный показатель для пищевого желатина марки П-11 (табл. 2). Установлено, что ихтиожелатин соответствует регламентированным требованиям на пищевой желатин марки П-11, кроме показателя «Температура плавления», который является отличительной особенностью желатина рыбного происхождения. Эта индивидуальная особенность ихтиожелатина обуславливается химическим составом и строением коллагена рыбного происхождения, в частности пониженным содержанием специфичных аминокислот: пролина и оксипролина.

Органолептические и физико-химические свойства полученного ихтиожелатина и нормированные показатели качества желатина марки П-11

Показатель	Характеристика и норма для желатина	
	Ихтиожелатин	Норма для желатина млекопитающих по ГОСТ 11293-89 «Желатин. Технические условия», марка П-11
Внешний вид	Пластинки	Гранулы, крупинки, пластинки, порошок
Цвет	Светло-желтый	От светло-желтого до желтого
Запах	Без постороннего запаха	Без постороннего
Вкус	Пресный	Пресный
Продолжительность растворения, мин	20	Не более 25
pH водного раствора с массовой долей желатина 1 %	6,1	От 5–7
Массовая доля влаги, %	7	Не более 16
Массовая доля золы, %	1,2	Не более 2
Динамическая вязкость раствора с массовой долей ихтиожелатина 10 %, мПа·с	38	Не менее 20
Температура плавления студня с массовой долей ихтиожелатина 10 %, °C	28	Не менее 32
Прозрачность раствора с массовой долей ихтиожелатина 5 %	80	Не менее 45
Посторонние примеси, %	Отсутствуют	Не допускаются

Анализ экспериментальных данных по определению влияния соотношения ихтиожелатина и глицерина в смеси на процесс плёнообразования (табл. 3) показал, что пленки, полученные из водных растворов ихтиожелатина с концентрацией глицерина от 5 до 40 %, после высушивания имели в характеристиках легко детектируемые различия.

Таблица 3

Характеристика пленок, полученных из водных растворов ихтиожелатина с глицерином

Концентрация глицерина, %	Характеристика пленки
5	Снимается не полностью. При снятии рвется. При высушивании вызывает сильную обратимую деформацию подложки. Тонкая, хрупкая
10	Снимается не полностью. При снятии рвется. При высушивании вызывает обратимую деформацию подложки. Тонкая, хрупкая
15	Снимается не полностью. При снятии рвется. При высушивании вызывает обратимую деформацию подложки. Тонкая
20	Снимается хорошо. При высушивании вызывает слабую обратимую деформацию подложки. Тонкая
25	Снимается хорошо. Тонкая. Слабоэластичная
30	Снимается отлично. Тонкая. Эластичная
35	Снимается отлично. Тонкая. Эластичная
40	Снимается отлично. Тонкая. Эластичная
5	Снимается отлично. Плотная. При высушивании вызывает обратимую деформацию подложки. Хрупкая
10	Снимается отлично. При высушивании вызывает слабую обратимую деформацию подложки. Плотная. Хрупкая
15	Снимается отлично. Плотная. Менее хрупкая, слабоэластичная
20	Снимается отлично. Плотная. Менее эластичная
25	Снимается отлично. Плотная. Эластичная
30	Снимается отлично. Плотная. Эластичная
35	Снимается отлично. Плотная. Эластичная
40	Снимается отлично. Плотная. Эластичная

Время высушивания полученных пленок до требуемой степени (4) составляло в среднем 14 часов.

У пленок, содержащих от 5 до 15 % пластификатора, при высушивании была отмечена высокая степень усадки, что проявлялось в деформации (заворачивании краев) подложек. После снятия пленок с подложек, видимые проявления деформации исчезали.

При достижении первоначальной степени высушивания (1), при легком контакте с поверхностью пленки верхний слой оставался без видимых изменений, однако при более сильном воздействии формирующаяся структура пленки нарушалась. Данные стадии высушивания можно рассматривать как испарение растворителя из верхних слоев и со свободной поверхности. При

дальнейшем отвердевании и достижении больших степеней высыхания (2–3) испарение воды всё больше зависит от внутренней диффузии, которая, вследствие всё возрастающей вязкости раствора и снижения внутреннего конвективного перемешивания, протекает всё медленнее. На последних стадиях формирования покрытия (4) коэффициент диффузии крайне мал, однако в пленке всегда имеет место определенный градиент концентрации растворителя по толщине: его содержание возрастает от периферии к подложке. На этой стадии высыхания окончательно завершается переход пленкообразующего раствора в состояние твердого тела.

Теоретически изменение свойств растворов с различной концентрацией ихтиожелатина и пластификатора при переходе в состояние твердого тела объясняется скачкообразным и резким замедлением релаксационных процессов в полимерах. При любых сочленениях двух твердых разнородных материалов обычно возникают напряжения, обусловленные различием их физических свойств и наличием адгезионного контакта. Основным внутренним фактором, вызывающим возникновение напряжений, является процесс испарения растворителя (воды). При уменьшении содержания растворителя в момент достижения определенного его значения пленка начинает приобретать упругие свойства; одновременно в ней возникают внутренние напряжения, являющиеся результатом усадки. Введением пластификаторов в полимеры, особенно аморфного строения, можно снизить, а при определенных концентрациях и полностью устранить возникающие напряжения [7].

Молекулы пластификатора предназначены для уменьшения сил притяжения между молекулами белка при низких значениях влажности и для увеличения гибкости пленок. Важно отметить, что остаточное содержание влаги в пленке также выступает в качестве пластификатора для гидрофильных пленок, и, вероятно, поэтому белковые пленки становятся более хрупкими в условиях низкой влажности. В то же время, если при изготовлении пленки используется большое количество пластификатора, то влагобарьерные и механические свойства пленки ухудшаются [8].

Таким образом, именно концентрация 10 % ихтиожелатина с 25–35 % глицерина в растворе позволяет получить плёнки, свойства которых можно положить в основу разработки барьерных технологий в пищевой промышленности и общественном питании.

Заключение

Результаты исследований показывают, что желатин, полученный из рыбьей чешуи, может быть использован в качестве полимера для изготовления съедобных пленок. Различное содержание глицерина и структурообразователя в составе пленкообразующей смеси даёт возможность регулировать свойства пленок в зависимости от их применения. Добавление пластификатора способствует улучшению качественных характеристик плёнки, её пластических свойств, а также снижению внутренних напряжений, в результате чего снижается степень её усадки и улучшается отделение высохших пленок от подложки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елисеева Л. Г. Международная интеграция в области обеспечения безопасности и повышения конкурентоспособности продукции агропромышленного производства / Л. Г. Елисеева // Техника и технология пищевых производств. 2011. № 3. С. 235–241.
2. *О производстве органической сельскохозяйственной продукции и внесении изменений в законодательные акты Российской Федерации. Проект Федерального закона* // URL: <http://base.consultant.ru>.
3. Якубова О. С. Разработка технологии получения ихтиожелатина из чешуи рыб: автореф. дис. ... канд. техн. наук / О. С. Якубова. Воронеж, 2006. 24 с.
4. Покусаева О. А. Разработка пищевых плёнок на основе ихтиожелатина / О. А. Покусаева, К. С. Захарова, Н. В. Долганова, О. С. Якубова // Научные достижения в решении актуальных проблем производства и переработки сырья, стандартизации и безопасности продовольствия: тез. IV Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых, аспирантов, студентов. Киев: Нац. ун-т биоресурсов и природопользования Украины, 2014. С. 37–38.
5. Могильный М. П. Теоретические и практические аспекты создания инновационных технологий мясных продуктов функционального назначения для общественного питания: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / М. П. Могильный. М., 2012. 51 с.
6. Якубова О. С. Свойства ихтиожелатина из чешуи рыб Каспийского бассейна / О. С. Якубова, Н. В. Долганова // Хранение и переработка сельхозсырья. 2005. № 11. С. 53–55.
7. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А. Д. Яковлев. СПб.: Химиздат, 2008. 448 с.

8. Coupland John T. Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films / John T. Coupland, Niamh B. Shaw, Frank J. Monahan, E. Dolores O'Riordan, Michael O'Sullivan // Journal of food engineering. 2000. N 43. P. 25–30.

Статья поступила в редакцию 28.01.2015

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Покусаева Ольга Александровна – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; ассистент кафедры «Технология товаров и товароведение»; Pokusaeva89@mail.ru.

Долганова Наталья Вадимовна – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; д-р техн. наук; профессор; зав. кафедрой «Технология товаров и товароведение»; n.dolganova@astu.org.

Якубова Олеся Сергеевна – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; канд. техн. наук, доцент; доцент кафедры «Технология товаров и товароведение»; o.s.yakubova@mail.ru.



O. A. Pokusayeva, N. V. Dolganova, O. S. Yakubova

FISH GELATIN AS A BASE OF EDIBLE FILM COATINGS FOR FOOD PRODUCTS

Abstract. The use of gelatin from fish scales, as a basis for the formation of film coatings can simultaneously solve two actual tasks: the development of the technologies of ecologically pure natural edible coatings for food and the use of waste products of the fishing industry. It was found, that gelatin obtained from fish scales corresponds to the stipulated requirements for gelatin of the type P-11, except the melting temperature indicator. This distinctive feature of gelatin is conditioned with the chemical composition and fish collagen structure, in particular the reduced content of proline and oxyproline. While studying the quality indicators of fish gelatin, high values of the dynamic viscosity, which is 1.7 times higher than the maximum rate for food gelatin of the type P-11, were fixed. As the plasticizing agent, glycerol was used. For the selection of the optimum formulation of film-forming solutions aqueous solutions of 5 and 10 % fish gelatin were made, in each of them 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 and 40 % glycerol was added. Time of drying of the films was about 14 hours. The analysis of the experimental data on the effect of the ratio of fish gelatin and glycerol in the mixture on the process of film-formation showed that the films obtained from the aqueous fish gelatin solution at a concentration of glycerin of from 5 to 40 % after drying had easily detectable differences in their characteristics. Thus, the films containing from 5 to 15 % glycerol after drying had a high degree of shrinkage, that was shown in the deformation (screwing edges) of the plate. Optimum organoleptic properties were discovered in the films with plasticizer content from 30 to 40 %. The results show that gelatin prepared from fish scales may be used as a polymer for the production of edible films. Various contents of gelatin and glycerin in the film-forming composition makes it possible to adjust the film properties depending upon their intended application.

Key words: edible film, edible gelatin, fish gelatin, glycerin.

REFERENCES

1. Eliseeva L. G. Mezhdunarodnaia integratsiia v oblasti obespecheniia bezopasnosti i povysheniia konkurentosposobnosti produktii agropromyshlennogo proizvodstva [International integration in the sphere of safety maintenance and increase in competitiveness of the agricultural products]. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv*, 2011, no. 3, pp. 235–241.

2. *O proizvodstve organicheskoi sel'skokhoziaistvennoi produktsii i vnesenii izmenenii v zakonodatel'nye akty Rossiiskoi Federatsii. Proekt Federal'nogo zakona* [On production of the organic agricultural products and introduction of the changes into the legislative acts of the Russian Federation]. Available at: <http://www.base.consultant.ru>.
3. Iakubova O. S. *Razrabotka tekhnologii polucheniia ikhtiozhelatina iz cheshui ryb. Avtoreferat dis. kand. tekhn. nauk* [The development of the technology of production of gelatin from fish scales. Abstract of dis. cand. tech. sci.]. Voronezh, 2006. 24 p.
4. Pokusaeva O. A., Zakharova K. S., Dolganova N. V., Iakubova O. S. *Razrabotka pishchevykh plenok na osnove ikhtiozhelatina* [The development of the food films based on the fish gelatin]. *Nauchnye dostizheniia v reshenii aktual'nykh problem proizvodstva i pererabotki syr'ia, standartizatsii i bezopasnosti prodovol'stviia. Tezisy IV Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii molodykh uchenykh, aspirantov, studentov*. Kiev, Natsional'nyi universitet bioresursov i prirodopol'zovaniia Ukrainy, 2014. P. 37–38.
5. Mogil'nyi M. P. *Teoreticheskie i prakticheskie aspekty sozdaniia innovatsionnykh tekhnologii miasnykh produktov funktsional'nogo naznacheniiia dlia obshchestvennogo pitaniia. Avtoreferat dis. dok. tekhn. nauk* [Theoretical and practical aspects of development of the innovative technologies of meat products for public catering]. Moscow, 2012. 51 p.
6. Iakubova O. S., Dolganova N. V. *Svoistva ikhtiozhelatina iz cheshui ryb Kaspiiskogo basseina* [Properties of gelatin from Caspian fish scales]. *Khranenie i pererabotka sel'khozsyria*, 2005, no. 11, pp. 53–55.
7. Iakovlev A. D. *Khimiia i tekhnologiia lakokrasochnykh pokrytii* [Chemistry and technology of paint coatings]. Saint-Petersburg, Khimizdat, 2008. 448 p.
8. John T. Coupland, Niamh B. Shaw, Frank J. Monahan, E. Dolores O'Riordan, Michael O'Sullivan. *Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. Journal of food engineering*, 2000, no. 43, pp. 25–30.

The article submitted to the editors 28.01.2015

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Pokusayeva Olga Aleksandrovna – Russia, 414056; Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Assistant of the Department "Technology of Goods and Merchandising"; Pokusaeva89@mail.ru.

Dolganova Natalia Vadimovna – Russia, 414056; Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Doctor of Technical Sciences, Professor; Head of the Department "Technology of Goods and Merchandising"; n.dolganova@astu.org.

Yakubova Olesya Sergeevna – Russia, 414056, Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor; Assistant Professor of the Department "Technology of Goods and Merchandising"; o.c.yakubova@mail.ru.

