

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОКОЛЛОИДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ МЯСНЫХ КОНСЕРВОВ

Пасичный В.Н.,

канд. техн. наук, доцент

Национальный университет пищевых технологий

Свойства системы содержащей в себе гидроколлоиды, как было отмечено ранее [1], зависят от многих факторов, среди которых в первую очередь будет существенным тип и кинетика химических взаимодействий между составляющими технологической смеси.

Механизм загущения (гелеобразования, желирования) гидроколлоидом фаршевой системы зависит, как от концентрации гидроколлоида в смеси (растворе) и его собственных характеристик, так и характеристик основных сырьевых компонент.

Проблема в определении эффективности действия гидроколлоида на этапах реализации процессов образования текстуры продукта (сырьевой полуфабрикат ... готовый мясопродукт) состоит в неполном соответствии характеристик гидроколлоидов в системе водных растворов в сравнении с их действительными характеристиками в составе многокомпонентных фаршевых эмульсий, подвергающихся высокотемпературному прогреву.

Эти проявляемые отклонения действия гидроколлоидов в реальных производственных условиях связаны с происходящими изменениями основных сырьевых компонент в процессе реализации технологических операций. Кинетика наложения блокирующего действия химически инертных составляющих фаршевой эмульсии на химические реакции, степень диссоциации (растворения гидроколлоида) и наличия в активной фазе катионов и анионов, способны существенно влиять на загущающие, гелеобразующие и желирующие характеристики гидроколлоидов.

Для понимания действия гидроколлоидов в системе многокомпонентной фаршевой эмульсии необходимо знать их собственные характеристики, которые в реальных условиях тепловых и массообменных процессов могут отклоняться от их характеристик в ньютоновских и псевдопластичных бинарных растворах.

При низких концентрациях гидроколлоида (незначительное пространственное взаимодействие молекул гидроколлоида (состояние свободного домена)) вязкость его раствора повышается почти линейно с повышением концентрации гидроколлоида в растворе и характеризует свойства самого гидроколлоида.

При повышении концентрации гидроколлоида выше определенного порога или увеличение в системе доли электролитических наполнителей в растворе образуется межмолекулярный пространственный конгломерат (энтаглементный домен) с пониженной свободой движения молекул. Это приводит к экспонентному повышению вязкости раствора, то есть

усилению эффекта загущения раствора.

В случае образования мостиков-связей между цепями полисахаридов возникает трехмерная сетка, и вязкая жидкость превращается в более или менее эластичное желе (гель). В нейтральных полисахаридах образуются многочисленные водородные связи (мостики) которые усиливают прочность геля [2, 3, 4].

Большинство образующих гели полисахаридов являются полиэлектролитами, которые наряду с полимерными цепочками на основе нейтральных сахаров имеют производные урановых кислот и сульфатные эфиры. В растворах эти группы ионизируются и придают полимерной цепочке отрицательный заряд. Поэтому для стабилизации гелей (создания оптимальной буферного потенциала раствора) в системе необходимо наличие положительных ионов, что может быть достигнуто путем введения в растворы сильных кислот или солей с высокой ионной силой, соразмерной ионной силе заряда цепей гидроколлоида.

Последнее предпочтительней для гидроколлоидов содержащих сульфатные эфиры (например, капа-карагинана).

В данном случае происходит подавление ионизации остатков слабокислых карбоновых кислот и возникающие электростатические нейтральные участки, способные создавать дополнительные водородные мостики и вследствие чего изменять физико-химические характеристики гелей (показатели прочности, эластичности, ломкости, температура гелеобразования, желирования, плавления).

Так, например, в случае с капа-карагинаном процесс регулируется введением катионов калия, для низкометоксилированного пектина введением катионов кальция, для высокометоксилированного пектина увеличением концентрации нейтральных сахаров. Однако для данного типа стабилизации процесса гелеобразования может проявляться эффект синерезиса, в следствие слабой буферной емкости данных систем.

Таблица 1. Поведение основных гидроколлоидов в водных системах [2]

Код	Добавка	Растворимость в воде	Условия гелеобразования	Стабильность гелей
E 400	Альгиновая кислота	При нагревании (набухает при комнатной температуре)	При подкислении	
E 401... E 404	Альгинат	При комнатной температуре	При pH < 4 в присутствии ионов Ca ²⁺	
E 406	Агат	При кипячении (набухает при комнатной температуре)	При температуре ниже 32...39° С	При pH > 4,5 термообратимы, стойкие к кислотам
E 407	Карагинаны			
	лямбда-карагинан	При комнатной температуре	Стабильных гелей не образует	
	йота-карагинан	При нагревании (Na-соль при комнатной температуре)	При температуре ниже 49... 55° С, в присутствии ионов Ca ²⁺	При pH > 3,8 термообратимы, стабильны при замораживании (оттаивании)

	капа-караггинан	При нагревании (Na-при комнатной температуре)	При температуре ниже 49...55° С в присутствии ионов K ⁺	При pH > 3,8 термообратимы, нестабильны при замораживании (оттаивании)
E 410	Камедь рожкового дерева	При нагревании не выше 80° С	В смеси с капа-караггинаном, ксантаном	
E 412	Гуаровая камедь	При комнатной температуре	Не желирует	
E 415	Ксантановая камедь	При комнатной температуре	В смеси с камедью рожкового дерева	
E 418	Гелановая камедь	При нагревании (диспергируется в холодной воде)	При охлаждении	Склонны к синерезису
E 440	Пектины:			
	Высоко-метоксилированный	При комнатной температуре	При pH<4 и содержании сухих веществ в системе 5,5...8,0%, при температуре ниже 60...90° С	термообратимы
	Низко-метоксилированный	<<<	В присутствии ионов Ca ²⁺ (>200 мг/г), при температуре ниже 60...40° С	термообратимы
	Желатин	При нагревании >40 °С (набухает комнатной температуре)	При температуре ниже 30° С	термообратимы

В таблице 1 приведена характеристика поведения основных гидроколлоидов в водных растворах.

При взаимодействии гидроколлоидов с составляющими фаршевой эмульсии в зависимости от преобладания в его реакционных центрах цепочек полярных или неполярных групп проявляются его гидрофильные либо липофильные свойства, то есть способность гидроколлоида стабилизировать (защищать) структуру эмульсии от разрушения.

При этом могут проявляться два механизма стабилизации эмульсий:

Первый тип – образование защитной пленки на границе раздела жировой и водной фаз, которая предотвращает коалесценцию жировых капель. Это, например, наблюдается с метилцеллюлозой, в которой метиловый остаток придает молекуле липофильные свойства, сравнимые с обычным гидрофильным сахаром. При этом не происходит существенного влияния на поверхностное натяжение межфазовых переходов и создаются условия к образованию достаточно стабильных эмульсий

Второй тип – взаимодействие с белками присутствующими в фаршевой эмульсии.

Как известно белки возле изоэлектрической или изотермической точки проявляют минимальную растворимость, поэтому если комплекс белков фаршевой эмульсии находится в состоянии изотонии, происходит конденсация (выделение) несвязанной водной фазы из пространственной структуры фаршевой эмульсии, что может привести к ухудшению

органолептических показателей готовых мясопродуктов, расслоению фарша.

При наличии в системе фаршевой эмульсии полиэлектролитных гидроколлоидов, которые могут образовывать с молекулами белковых веществ коллоидные комплексы, происходит смещение изоэлектрической точки от собственной изоэлектрической точки белков, что предотвращает значительную конденсацию водной фазы в продукте.

Правильный выбор стабилизационной системы (смеси гидроколлоидов) дает возможность расширить ассортимент выпускаемой продукции мясоперерабатывающих предприятий, увеличить выход и снизить себестоимость единицы продукции.

Ни один из гидроколлоидов, взятый в отдельности, не может удовлетворить требования, которые ставят перед стабилизирующими системами производители мясопродуктов и консервов, так как у каждого из них имеются, как положительные, так и отрицательные стороны.

Поэтому при проектировании рецептур мясопродуктов и мясных консервов очевидна актуальность формирования банка данных функционально-технологических свойств сырья и вспомогательных ингредиентов. Создание банка данных ставит целью определения суммарного влияния на продукт данных наполнителей. При заданных технологических режимах теплового влияния на фаршевую эмульсию (варка, пастеризация, запекание, стерилизация и т.д.) наличие банка данных позволяет моделировать (оптимизировать) функционально-технологические характеристики мясопродуктов.

В производстве консервов используют довольно широкий спектр гидроколлоидов, которые позволяют повысить качество структурно-механических и функционально-технологических свойств продуктов с использованием в рецептурах низкосортного сырья и специфического сырья (субпродукты второй категории, мяса механической дообвалки, шкурка свиная, колбасная жилка и т.д.), сырья с технологическими отклонениями (мясо с пороком PSE и DFD и т.д.), а также наполнителей растительного происхождения.

Для стабилизации текстуры мясопродуктов, в том числе и мясных консервов, используют стабилизационные системы на основе белоксодержащих наполнителей, в состав которых вводятся смеси гидроколлоидов (чаще всего капа- и лямда-карагинан, камеди ксантана, рожкового дерева, гуара, а также производных целлюлозы).

Отличительной особенностью этих белковых систем является технология подготовки белкового наполнителя, предполагающая проведение термической, механической обработки или ферментации, а также использования комплекса химических активаторов (стабилизаторов), способных повысить функционально-технологические характеристики белковой композиции.

Животные белки имеют высокую способность к гидратации и эмульгированию. Однако экономически выгодно использование животных белков в комплексе с растительными белками, что позволяет

сбалансировать оптимальный уровень эффективной функциональности в пересчете на цену композиции. При этом надо учитывать, что эффективность не выражается только уровнем возможной гидратации наполнителя, а кроме этого зависит от способности гидратированной белковой композиции моделировать текстуру мясопродукта. Последнее, как раз и достигается путем нахождения оптимального состава белковой композиции в связке с композицией гидроколлоидов, стабилизированных буферным комплексом. Оптимальный состав стабилизирующих фаршевые эмульсии смесей подбирается с учетом наложения на мясной полуфабрикат тепловых и массообменных процессов.

Большинство гидроколлоидов применяемых в производстве мясных консервов имеют нейтральную или слабощелочную реакцию.

В этой связи представляется интересным проявление смесью гидроколлоидов способности удерживать значение рН при введении в систему активных ионов водорода (щелочноземельных металлов в виде солей сильных кислот), то есть определения способности композиций гидроколлоидов создавать буфер. Выявление динамики изменения рН гидроколлоидов при наложении пастеризационных и стерилизационных эффектов позволяет моделировать механизм взаимодействия гидроколлоида в области диапазона рН основного комплекса белков, используемых в производстве мясных консервов.

Проведенные в Национальном университете пищевых технологий исследования буферной емкости бинарных композиций гидроколлоидов в диапазоне концентраций, моделирующих уровень их введения в состав мясных продуктов, выявили, что смеси каррагинан-гуар, гуар-ксантан, ксантан-рожок, ксантан-каррагинан в определенных соотношениях обладают выраженной термостойкостью. То есть динамика способности к удерживанию рН растворов данных гидроколлоидов практически не зависит от наложения высокотемпературных режимов на протяжении времени необходимого для реализации технологических задач.

В таблицах 2, 3 приведена динамика изменения рН, бинарных композиций гидроколлоидов в водных растворах с введением в растворы соляной кислоты заданной нормальности.

В таблице 4 приведена динамика изменения рН фаршевых эмульсий в тоже диапазоне введения в водную вытяжку фаршей соляной кислоты заданной нормальности.

Водные растворы гидроколлоидов готовили по следующей схеме. Навеску смеси гидроколлоидов гидратировали в воде с температурой 45...50°C для получения вязкого раствора и после разводили водой с модулем гидратации 1:10 для определения начального значения рН и динамики ее изменения при введении в раствор соляной кислоты заданной нормальности. Соотношение раствор гидроколлоида – раствор кислоты заданной нормальности был равен 4:1.

Исследование мясных фаршей на буферность проводили на основании методики определения рН по ГОСТ. Фарш настаивали с дистиллированной водой с гидромодулем 1:10, после чего в

отфильтрованный экстракт вводили раствор соляной кислоты заданной нормальности по аналогии с методикой исследования растворов гидроколлоидов.

Таблица 2. Динамика изменения pH бинарных композиций гидроколлоидов в слабых растворах соляной кислоты

HCl, н	pH							
	Ксантан-рожек		Ксантан-гуар		Ксантан-каррагинан		Гуар-каррагинан	
	Раствор до прогрева	Раствор после прогрева						
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	8,05...8,20	8,38...8,72	8,12...8,27	8,61...8,80	8,15...8,57	8,44...8,96	8,16...8,57	8,48...8,96
0,005	7,55...8,15	7,75...8,54	7,12...7,33	7,26...7,37	7,04...7,42	7,12...7,58	7,04...7,42	7,20...7,58
0,01	6,77...7,07	6,84...7,38	6,71...6,80	6,82...6,89	6,67...6,99	6,74...6,93	6,67...6,99	6,76...6,95
0,02	6,25...6,33	6,15...6,60	6,22...6,29	6,23...6,37	6,20...6,38	6,26...6,38	6,20...6,38	6,24...6,38
0,04	4,25...4,92	4,04...5,7	3,80...4,68	4,09...4,93	4,69...5,29	4,58...5,36	4,00...5,29	4,53...5,36
0,06	3,0...3,96	3,28...3,48	2,73...2,80	2,72...3,06	2,70...2,91	2,90...3,21	2,70...2,91	2,88...3,21

Таблица 3. Динамика изменения pH бинарных композиций гидроколлоидов в слабых растворах соляной кислоты с введением поваренной соли

HCl, н	pH							
	Ксантан-рожек		Ксантан-гуар		Ксантан-каррагинан		Гуар-каррагинан	
	Раствор до прогрева	Раствор после прогрева						
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	8,12...8,22	8,52...8,66	7,92...8,14	8,60...8,78	8,02...8,49	8,38...8,87	8,02...8,49	8,38...8,87
0,005	7,16...8,02	7,52...8,36	6,90...7,09	7,26...7,54	6,96...7,34	7,04...7,67	6,96...7,34	7,04...7,67
0,01	6,84...7,12	6,86...7,42	6,54...6,67	6,76...6,84	6,64...6,80	6,75...6,94	6,64...6,80	6,75...6,94
0,02	6,32...6,47	6,32...6,60	6,09...6,20	6,14...6,27	6,14...6,29	6,12...6,36	6,14...6,29	6,12...6,36
0,04	3,58...4,06	5,32...5,95	3,60...4,30	3,83...4,90	4,56...5,53	4,62...5,32	4,56...5,53	4,62...5,32
0,06	3,03...3,10	3,20...3,94	2,54...2,69	2,58...2,94	2,64...2,83	2,80...3,24	2,64...2,83	2,80...3,24

Динамика изменения pH полученных систем изучалась до и после термостатической выдержки на протяжении 40 минут при температурах 95...100 °С, что позволяло судить о изменении буферности систем при наложении тепловых эффектов на химическое воздействие (введение соляной кислоты и поваренной соли).

Практически все смеси данных гидроколлоидов, без введения в систему соляной кислоты, после тепловой обработки смещали начальное значение pH в щелочную область в диапазоне 0,1...0,4 единиц pH. При этом введение в систему поваренной соли (таблица 3), в концентрации соответствующей массе вводимой соли на основное сырье вареных колбас

и фаршевых консервов, давало более выраженное смещение рН в щелочную область (0,2...0,6 единиц рН).

При введении в систему соляной кислоты смещение рН, с увеличением концентрации соляной кислоты в растворах до и после прогрева (при введении и без введения поваренной соли), нивелировалось и находилось в диапазоне 0,1...0,3 единиц рН.

Это подтверждает предположение о возможности эффективной поляризации цепей гидроколлоидов для достижения необходимого уровня комплексообразования в гидратированных белковых композициях (фаршевых эмульсиях), со смещением рН комплекса от изоэлектрической точки белков.

Из приведенных в таблицах 2 и 3 данных видно, что при смещении рН бинарные растворы ксантан-гуар, ксантан-рожок максимально удерживают рН, при наличии свободных положительно заряженных ионов в диапазоне рН 7,2...6,2, как до, так и после прогрева. Это говорит о возможности использования данных гидроколлоидов при работе только с нормальным по рН мясом или мясом с пороком DFD.

Бинарные растворы ксантан-каррагинан, каррагинан-гуар в условиях температурного прогрева при температурах близких к 100°C такой стабильной области практически не имеют, что не позволяет рекомендовать использование смесей указанных гидроколлоидов в производстве мясных консервов.

Таблица 4. Динамика изменения рН соленого тонко измельченного фарша говядины первого сорта и фарша с мяса птицы в слабых растворах соляной кислоты

НСI, н	рН стандартных водных растворов с введением в пропорции 1:4 соляной кислоты указанной нормальности	рН, мясных фаршей			
		Говядина первого сорта		Мясо куриное	
		до прогрева	после прогрева	до прогрева	после прогрева
контроль	-	6,09	6,34	6,62	6,71
0,005	3,32	5,91	6,19	6,48	6,52
0,01	3,16	5,66	5,89	6,27	6,28
0,02	2,89	4,96	5,09	5,75	5,7
0,04	2,62	4,40	4,17	4,34	4,08
0,06	2,54	3,93	3,73	3,78	3,44

Сравнительная оценка динамики изменения рН растворов гидроколлоидов и мясных фаршей в условиях прогрева (таблица 4) указывает на типичность буферных характеристик композиций гидроколлоидов, в составе которых присутствует ксантановая камедь в комплексе с камедью рожкового дерева и гуара, что и обосновывает применение данных гидроколлоидов в производстве мясных консервов.

В условиях работы с мясом, имеющим порок PSE, при применении указанных гидроколлоидов, необходимо проведение мероприятий по стабилизации значений рН фаршевых эмульсий в области приемлемых для

производства значений, путем дополнительного введения на фарш стабилизирующих рН буферных систем.

Литература.

1. **Продукты & Ингредиенты. №10, 2004, С. . (ч. 1).**
2. <http://www.giord.ru/0705211052709.php> **Загустители. Поведение основных гидроколлоидов в водных системах.**
3. **Применение пищевых добавок. Сарафанова Л. А. Технические рекомендации. 5-е изд., . Спб.: ГИОРД, 2003. 160 с.**
4. **Прянишников В. и др. "Функциональные добавки направленного действия для мясной промышленности" - журнал "Все в мясе", 1999, №1.**