

УДК 664.8.037.1

Экстракция фитонцидов чеснока для увеличения микробиологической стабильности мясопродуктов при холодильном хранении

Хлыбов Н.А., Канд. техн. наук Бараненко Д.А. denis.baranenko@niuitmo.ru

Университет ИТМО

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Одним из перспективных направлений в пищевой промышленности является применение натуральных антимикробных компонентов, которые могут заменять химические консерванты. В качестве антимикробного вещества природного происхождения может использоваться фитонцид чеснока – аллицин. В статье сравниваются содержания аллицина в четырёх сортах чеснока, предложен эффективный режим экстракции аллицина водно-этанольной смесью, изучено влияние покрытия на основе желатина и экстракта аллицина на показатели качества свиного карбоната при холодильном хранении. Отмечено, что содержание аллицина уменьшается при хранении экстрактов в охлажденном состоянии. На основании данных физико-химического и сенсорного анализа установлено, что покрытие обладает бактериостатическим эффектом. Для увеличения эффективности аллицина при хранении мясопродуктов целесообразна разработка его инкапсулированной формы для внесения в продукт.

Ключевые слова: чеснок, аллицин, фитонциды, деликатесные мясопродукты, экстракция, пищевое покрытие.

Extraction of garlic phytoncides for meat products microbiological stability increase during refrigerated storage

Khlibov N.A., Ph.D. Baranenko D.A.

ITMO University

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

One of the promising trends in the food industry is a use of natural antimicrobial components that can replace chemical preservatives. Garlic phytoncide allicin can be used as an antimicrobial substance of natural origin. The article compares the content of allicin in four varieties of garlic and propose an effective mode of allicin extraction with water-ethanol mixture. It is noted that allicin content is reduced in the extracts during storage. The effect of edible coating based on gelatin and extract of allicin on pork chop quality is studied during refrigeration storage. On the basis of the physico-chemical and sensory analysis it was revealed that the coating has a bacteriostatic effect. The development of allicin encapsulated form is needed to increase the effectiveness of its usage in meat products for prolonging their shelf life.

Keywords: garlic, allicin, phytoncides, deli meat, extraction, edible coating.

Для обеспечения населения необходимым количеством мяса и мясопродуктов, обладающих высокой пищевой и биологической ценностью, необходимо не только повышение производственных объемов, но и исследование и разработка научно-обоснованных эффективных технологий хранения. Под действием нежелательных микроорганизмов ухудшается качество и сокращаются сроки хранения

мясопродуктов, до 30% произведенных мясных продуктов портятся [1]. В связи с этим проблема предотвращения развития нежелательной микрофлоры мяса и мясопродуктов с помощью современных способов обработки и хранения является актуальной и имеет важное народнохозяйственное значение.

В настоящее время отечественные и зарубежные исследователи уделяют большое внимание совершенствованию методов холодильной обработки и хранения мяса и мясопродуктов, обеспечивающих высокое качество и безопасность при длительном хранении, в частности, используются дополнительные к холоду средства [2-4].

Наиболее исследуемыми новыми технологиями сохранения качества и безопасности мяса являются способы нетермической инактивации, такие как высокое гидростатическое давление, новые виды упаковки (модифицированная атмосфера и активная упаковка), натуральные антимикробные компоненты и биоконсервирование. Все эти альтернативные технологии разрабатываются, как мягко воздействующие на продукт, энергосберегающие, экологически безопасные и гарантирующие естественный вид продукта при устранении активности патогенов или микробиальной порчи [5]. Одним из научных направлений, позволяющих решить эту задачу, является разработка защитных пищевых покрытий. В нашей стране и за рубежом предложены пищевые покрытия многокомпонентного состава с использованием различных пищевых добавок [6]. Большое значение приобретает изучение натуральных пищевых антимикробиальных веществ, которые не наносят вред организму человека и могут обладать положительной биологической ценностью.

В качестве альтернативы химическим консервантам можно использовать безопасные для человека соединения естественного иммунитета растений и животных – биополимеры, фитонциды и экстракты пряностей [7]. Благодаря последним достижениям науки значительное количество таких веществ удалось идентифицировать и выделить. Ресурсом для производства бактериостатических компонентов природного происхождения может служить вторичное сырьё пищевой промышленности, малоценные и неиспользуемые в пищу части растительной продукции [8]. Такие противомикробные вещества природного происхождения могут использоваться для пищевых продуктов, испытывающих минимальную обработку (включая мясное сырьё и продукты из мяса птицы) [9].

Фитонциды и фитоалексины – антибактериальные вещества, которые могут быть выделены из ряда известных растений: чеснок (*Allium sativum*), лук (*Allium cepa*), горчица (*Sinapis alba*), хрен (*Armoracia rusticana*), редька (*Raphanus sativus*) и др. [10]. Сила и спектр антимикробного действия фитонцидов весьма разнообразны, они могут предотвращать развитие многих видов простейших, бактерий и низших грибов [11].

Антибактериальная активность чеснока в значительной степени приписывается аллицину. При хранении без охлаждения антибактериальная эффективность экстракта чеснока снижается. Это снижение происходит в значительно меньшей степени, если экстракты хранят при 0–4 °С, что свидетельствует о термической нестабильности активных компонентов [12].

Препараты чеснока обладают широким спектром антибактериальной активности против грамотрицательных и грамположительных бактерий, включая виды *Escherichia*, *Salmonella*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Klebsiella*, *Proteus*, *Bacillus* и *Clostridium*, даже кислотостойкие бактерии, такие как *Mycobacterium tuberculosis* чувствительны к чесноку [13].

Аллицин так же можно получить из малоиспользуемых в промышленности зеленых частей растений. Аллицин в водных экстрактах из зеленых листьев чеснока, стеблей и молодых луковиц могут быть определены с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Аллицин в больших концентрациях содержится в зеленых листьях чеснока $0,48 \pm 0,01$ мг/мл, затем в стеблях и молодых луковицах $0,44 \pm 0,01$ и $0,26 \pm 0,01$ мг/мл, соответственно [14].

Цель работы – изучение источников и условий экстракции аллицина и его влияния на показатели качества мясopодуков при холодильном хранении.

В качестве источников аллицина объектами исследования были выбраны следующие сорта чеснока: Гулливер (Китай, 2012 г урожая), Добрыня (г. Орел, 2013 г урожая), Гарпек (Китай, 2013 г урожая), Скиф (Ленинградская область, 2013 г урожая).

Изучалось влияние экстрактов на качество следующих мясopодуков: карбонад свиной варено-копченый (масса образцов около 200 г) и потребительская нарезка карбонада (толщина около 1 см). Карбонад вырабатывался в соответствии с ГОСТ Р 54043-2010 «Продукты из свинины копчено-вареные» в термокамере Reich (Германия) со встроенным фрикционным генератором дыма. Образцы обрабатывались пищевым покрытием на основе экстрактов аллицина и упаковывались в индивидуальные пластиковые контейнеры. Контрольные образцы упаковывались в контейнеры без предварительной обработки покрытием.

Для определения содержания аллицина и его изомеров в экстрактах чеснока использовалась высокоэффективная жидкостная хроматография – разделение аллицина на колонке с обращенной фазой C_{18} (4,6×150 мм) в режиме изократического элюирования (метанол : вода 50% : 50%) и спектрофотометрическое детектирование при длине волны 220 нм [14]. Система ВЭЖХ включала в себя хроматограф жидкостной LC-20AD Prominence производства фирмы Shimadzu, состоящий из насоса LC-20AD, дегазатора DGU-14A, инжектора для ручного ввода проб производства фирмы Rheodyne, спектрофотометрического детектора SPD-20A, системного контроллера CBM-20A, термостата колонок CTO-20AC.

В исследуемых образцах наибольшее содержание аллицина обнаружено в чесноке сорта Добрыня. Хроматограмма, полученная при анализе чеснока сорта Добрыня, представлена на рис. 1.

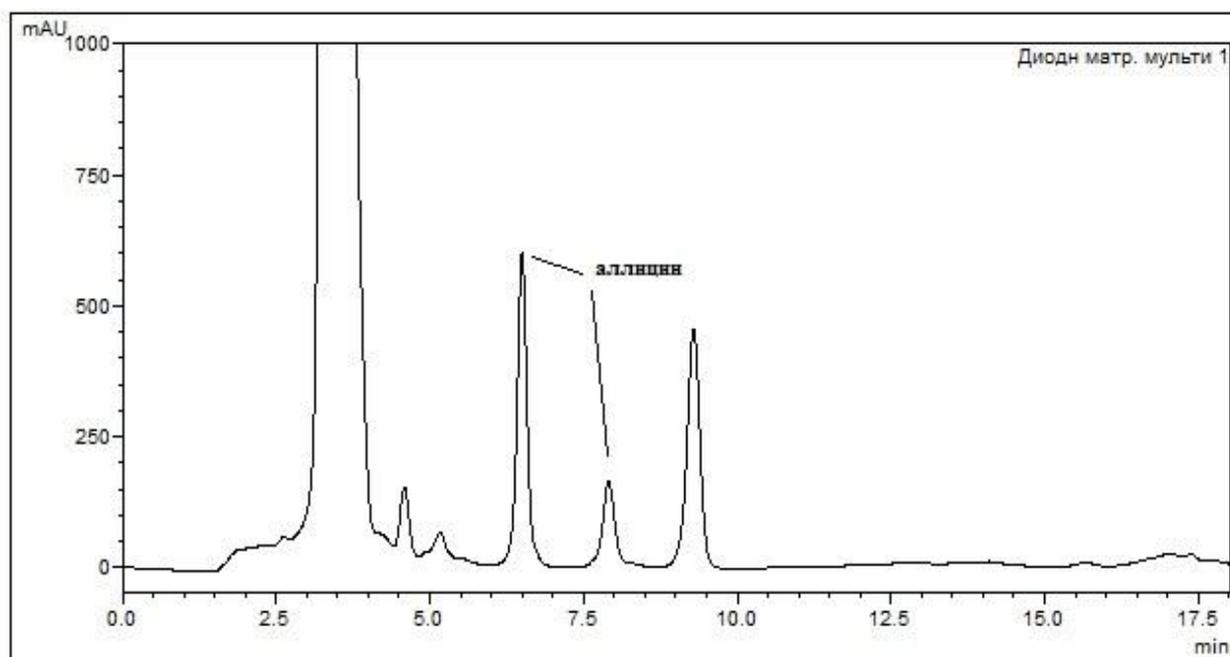


Рис. 1. Хроматограмма аллицина в чесноке Добрыня, Орел РФ, 2013 год

После проведения хроматографического анализа в чесноке сорта Гулливер оказалось на 44% меньше аллицина, чем в чесноке сорта Добрыня, в сортах Гарпек и Скиф – на 31 и 14 %, соответственно.

В качестве растворителя для получения экстрактов была выбрана водно-этанольная смесь спирт (70%): сырьё 3:1 (экстрагирующее вещество:измельченное сырьё). В качестве температурных и

временных режимов были выбраны экстракция при температуре 20 ± 2 °С в течение 24 или 48 ч и экстракция при температуре 50 ± 5 °С в течение 4-6 ч [15].

Хроматограмма, полученная при анализе экстракта, полученного в термостате при температуре 50 ± 5 °С в течение 6 ч представлена на рис. 2.

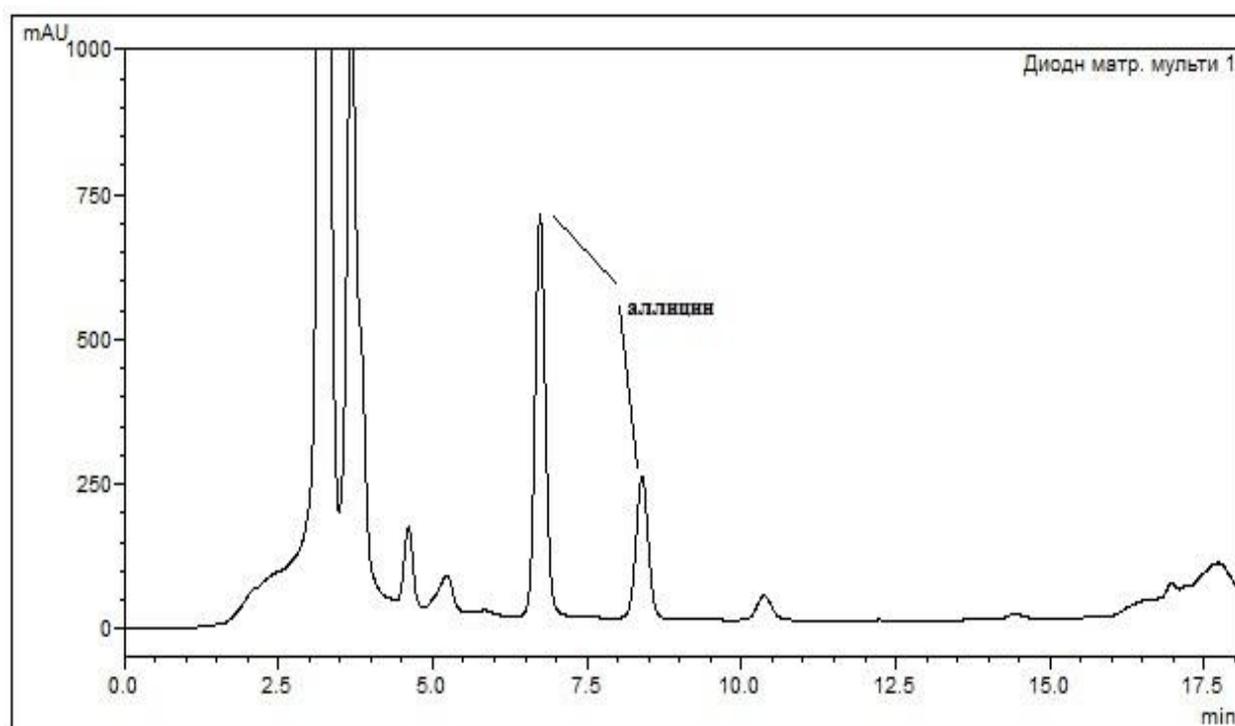


Рис. 2. Хроматограмма аллицина в экстракте, полученном при температуре 50 ± 5 °С при экстракции в течение 6 ч

Хроматограмма, полученная при анализе экстракта, полученного при температуре 20 ± 2 °С в течение 48 ч представлена на рис. 3.

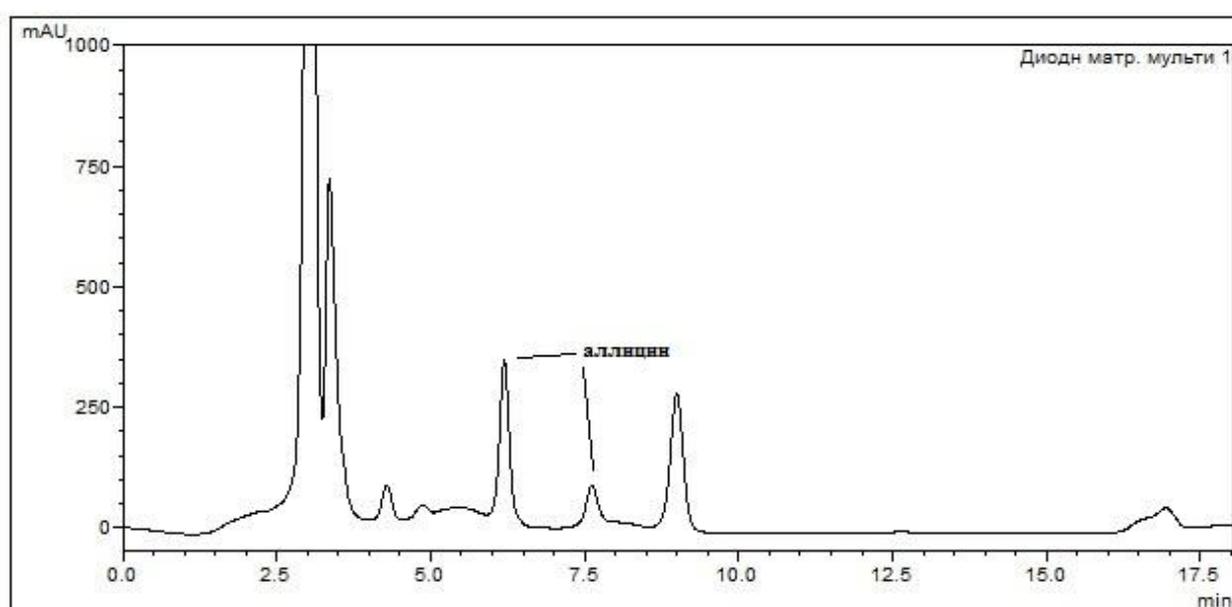


Рис. 3. Хроматограмма аллицина в экстракте, полученном при температуре 20 ± 2 °С при экстракции в течение 48 ч

В результате хроматографического анализа установлено, что экстракция при температуре 20 ± 2 °С в течение 24 и 48 ч менее эффективна, чем проводимая в термостате при температуре 50 ± 5 °С в течение 4-6 ч. Содержание аллицина в экстракте, полученном при температуре 20 ± 2 °С, на 33 % меньше чем в экстракте, полученном при втором режиме.

Так как аллицин является летучим термолабильным веществом, то определялось изменение его содержания при хранении экстрактов. Результаты представлены на хроматограммах изомеров аллицина в экстракте чеснока при хранении при температуре 4 ± 1 °С на рис. 4.

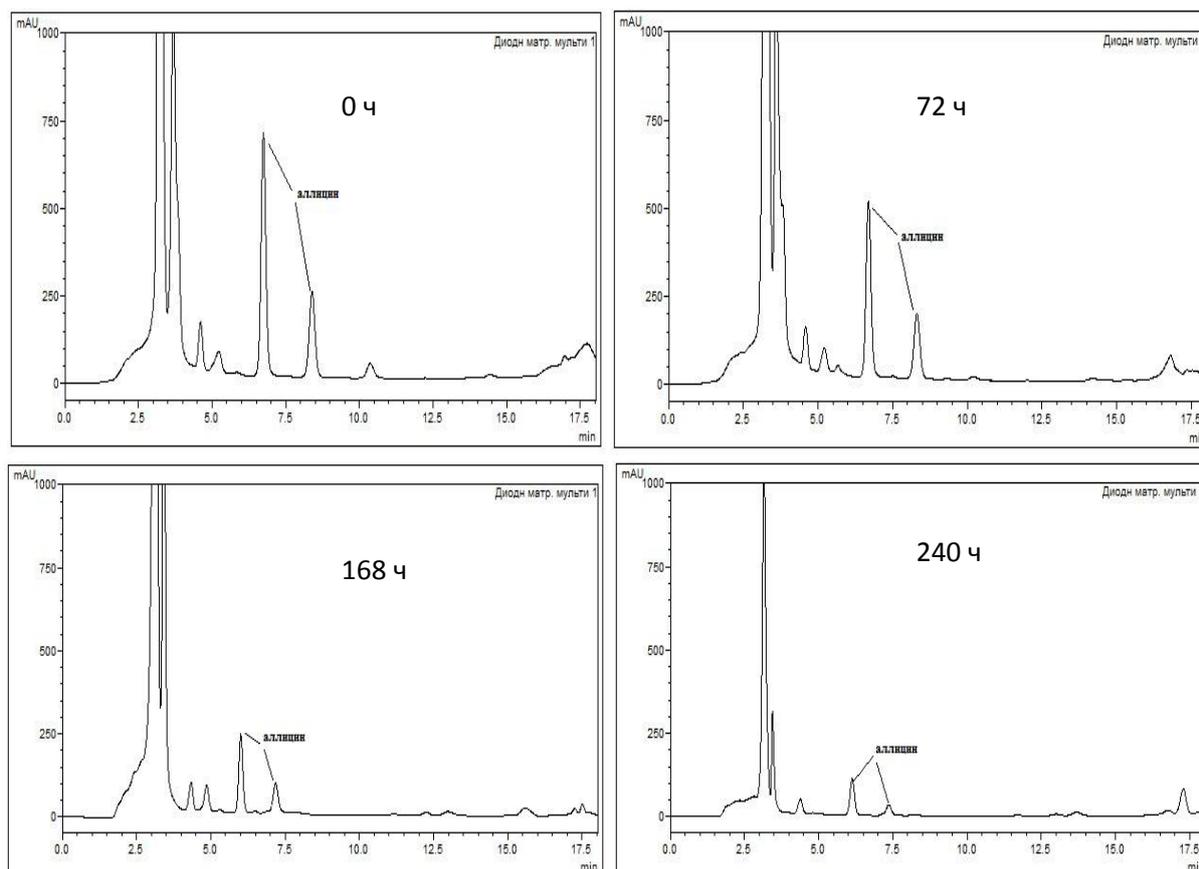


Рис. 4. Хроматограммы аллицина в экстракте чеснока при хранении при температуре 4 ± 1 °С: сразу же после экстракции (0 ч), через 72, 168 и 240 ч

Через 72 ч после начала хранения экстракта содержание аллицина в экстракте уменьшилось на 31%, через 168 ч – понизилось на 57%, через 240 ч – на 85%, по сравнению с начальным экстрактом.

Для оценки влияния на качество мясopодуkтов экстракты вносились в состав пищевого покрытия на основе желатина. Покрытие наносилось на продукт в несколько слоёв 1% желатина и экстракта аллицина, нанесены на карбонат и продовольственную нарезку последовательно аэрозольным способом. Такая форма нанесения является одной из наиболее эффективных по литературным данным и результатам предварительных экспериментов.

При хранении в течение 10 сут при температуре 4 ± 1 °С у всех образцов мясopодуkтов отмечена тенденция к увеличению рН, что свидетельствует о развитии микроорганизмов. В образцах карбоната с пищевым покрытием через 10 сут хранения отмечен рН 6,18, в то время как рН контрольных образцов без использования покрытий достигли значения 6,42.

Таблица № 1

Изменение рН образцов карбонада при хранении при температуре 4±1 °С

| | 72 ч | 168 ч | 240 ч |
|-------------------|------|-------|-------|
| Карбонад контроль | 5,94 | 6,25 | 6,42 |
| Карбонад+фит+жел | 5,89 | 6,04 | 6,18 |
| Нарезка контроль | 6,27 | 6,39 | 6,56 |
| Нарезка+фит+жел | 5,90 | 6,14 | 6,25 |

Для оценки влияния экстрактов чеснока на показатели качества мясопродуктов использовали панельный сенсорный анализ с применением статистических методов [16]. Аромат в первые дни в обработанных образцах получил оценки ниже, чем в контрольных образцах, так как в дегустационной группе присутствовал дегустатор с отрицанием запаха чеснока, но в течение хранения оценки обработанных мясопродуктов повышались, по сравнению с контролем. Это объясняется тем, что в обработанных образцах аромат чеснока был очень слабым и при этом в них отсутствовали посторонние ароматы, а в контрольных образцах начали отмечаться первые признаки кислого запаха порчи мясопродуктов. Оценка внешнего вида показала, что контрольные образцы теряют привлекательный вид быстрее, по сравнению с обработанными образцами, обработанные образцы не имели потемнений и изменения окраски поверхности.

Так же проводились испытания на определение одного органолептического показателя – дескриптора. Анализирующей группе было выдано 3 пробы массой 15 г продукта. Анализ проб проходил в различных последовательностях. При получении анализируемых проб всем дегустаторам был задан вопрос: «Расположите данные пробы по уровню аромата чеснока, все остальные показатели игнорируйте!». После проведения анализа и перерыва дегустаторам снова выдавались пробы, но по отдельности, и задавался вопрос «Оцените уровень аромата чеснока по 10-бальной шкале, руководствуясь своими предпочтениями, где 10 – очень чесночный, 1 – отсутствует запах чеснока». Данные средних баллов, полученных от дегустационной группы при оценке одного дескриптора представлены на рис. 5.

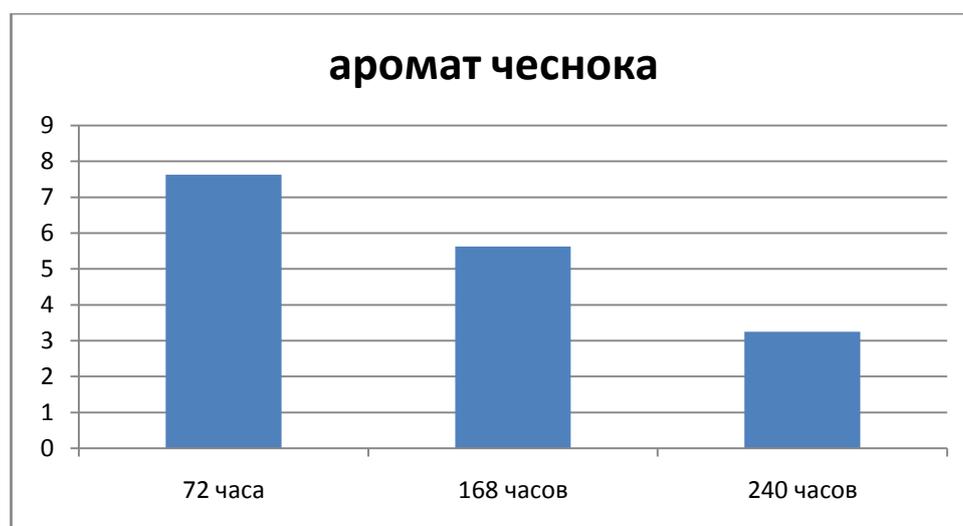


Рис. 5. Средние баллы сенсорного анализа одного дескриптора в образцах карбонада с покрытием на основе аллицина после хранения при температуре 4±1 °С

По полученным данным можно сделать вывод о том, что со временем аромат чеснока теряет

интенсивность, что согласуется с уменьшением количества аллицина в экстракте с течением времени.

Зафиксированный бактериостатический эффект на период до снижения концентрации аллицина ниже определенного значения позволяет увеличивать сроки годности скоропортящейся продукции. Однако бактериостатический потенциал действия аллицина и других летучих фитонцидов можно пролонгировать, в случае их использования в форме добавки, уменьшающей их естественные потери (летучесть). В то же время, повышение концентраций фитонцидов выше значений, не изменяющих традиционные органолептические свойства продукции, может существенно увеличить сроки годности пищевых продуктов. То есть, необходимы высокие концентрации фитонцидов, но их необходимо использовать в форме, предотвращающей нарушение вкусо-ароматических свойств продукции.

Это возможно в случае использования инновационных методов в микро- и наноинкапсулирования в технологии антимикробных добавок. В случае создания антимикробной добавки в инкапсулированной форме (например, в липосомальном виде), она не будет влиять на органолептические свойства продукта, а липосомальная оболочка замедлит разрушение лабильных и потерю летучих активных компонентов экстрактов фитонцидов.

Список литературы

1. Колодяжная В.С. и др. Продовольственная безопасность и холодильная технология // Вестник международной академии холода. 2013. № 1. С. 24-28.
2. Колодяжная В.С., Бараненко Д.А., Бройко Ю.В. Кинетика образования продуктов гидролиза и окисления жиров при хранении мясопродуктов с защитными покрытиями // Вестник КрасГАУ. 2011. № 12.
3. Baranenko D. A. et al. Effect of composition and properties of chitosan-based edible coatings on microflora of meat and meat products // Acta Sci. Pol., Technol. Aliment. 2013. Т. 12. № 2. С. 149-157.
4. Rhim J. W., Park H. M., Ha C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications // Progress in Polymer Science. 2013. Т. 38. № 10. С. 1629-1652.
5. Качество и безопасность продукции в рамках гармонизации государственной политики в области здорового питания населения: Коллективная монография / ФГБОУ ВПО «СПбГТЭУ»; под общ. ред. Н.В. Панковой. СПб.:Изд-во «ЛЕМА», 2012. – 370 с.
6. Poverenov E. et al. Gelatin-Chitosan Composite Films and Edible Coatings to Enhance the Quality of Food Products: Layer-by-Layer vs. Blended Formulations // Food and Bioprocess Technology. 2014. С. 1-9.
7. Купрушкина Е.И., Колодяжная В.С. Динамика содержания фенольных соединений при хранении клубней картофеля обработанных биопрепаратами // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия "Процессы и аппараты пищевых производств". 2013. № 2. С. 1-6.
8. Бараненко Д.А., Хлыбов Н.А., Исследование антимикробных веществ природного происхождения // Сборник трудов научно-практической конференции молодых ученых «Современные тенденции в развитии пищевой биотехнологии». 2013. С. 16
9. Devlieghere, F. New preservation technologies: possibilities and limitations // Int. Dairy J. 2004. 14. p. 273-285.
10. Duka R., Ardelean D. Phytoncides and phytoalexins—vegetal antibiotics // Jurnal Medical Aradean (Arad Medical Journal). 2010. Т. 13. № 3. С. 19-25.
11. Sakagami Y. et al. Antibacterial activity of α -mangostin against vancomycin resistant Enterococci (VRE) and synergism with antibiotics // Phytomedicine. 2005. Т. 12. № 3. С. 203-208.
12. Augusti K. T., Mathew P. T. Lipid lowering effect of allicin (diallyldisulphide-oxide) on long term feeding to normal rats // Cellular and Molecular Life Sciences. 1974. Т. 30. № 5. С. 468-470.

13. Olusanmi M. J., Amadi J. E. Studies on the antimicrobial properties and phytochemical screening of garlic (*Allium sativum*) extracts // *Ethnobotanical Leaflets*. 2010. Т. 2010. №. 4. С. 16.
14. Arzanlou M., Bohlooli S. Introducing of green garlic plant as a new source of allicin // *Food chemistry*. 2010. Т. 120. №. 1. С. 179-183.
15. Струпан Е.А., Колодязная В.С., Струпан О.А. Технология получения экстрактов из дикорастущего сырья // Вестник КрасГАУ. 2012. № 8. С. 199-205.
16. Hough G. Sensory shelf life estimation of food products. CRC Press, 2010. 264 с.

References

1. Kolodyaznaya V.S. i dr. Food security and refrigerating technology // *Vestnik mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2013. №. 1. P. 24-28.
2. Kolodyaznaya V.S., Baranenko D.A., Broiko Yu.V. Kinetika of formation of products of hydrolysis and oxidation of fats at storage of meat products with sheetings // *Vestnik KrasGAU*. 2011. № 12.
3. Baranenko D. A. et al. Effect of composition and properties of chitosan-based edible coatings on microflora of meat and meat products // *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.* 2013.Т. 12. №. 2.Р. 149-157.
4. Rhim J. W., Park H. M., Ha C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications // *Progress in Polymer Science*. 2013. Т. 38. №. 10. P. 1629-1652.
5. Quality and safety of production within harmonization of a state policy in the field of healthy food of the population: Collective monograph / FGBOU VPO «SPbGTEU»; pod obshch.red. N.V. Pankovoi. SPb.:Izd-vo «LEMA», 2012. – 370 p.
6. Poverenov E. et al. Gelatin-Chitosan Composite Films and Edible Coatings to Enhance the Quality of Food Products: Layer-by-Layer vs. Blended Formulations // *Food and Bioprocess Technology*. 2014. P. 1-9.
7. Kiprushkina E.I., Kolodyaznaya V.S. Dinamik's Kolodyaznaya of the content of phenolic connections at storage of the tubers of potatoes processed by biological products // *Nauchnyi zhurnal NIU ITMO. Seriya "Protsessy i apparaty pishchevykh proizvodstv"*. 2013. № 2. P. 1-6.
8. Baranenko D.A., Khlybov N.A., Research of antimicrobic substances of a natural origin // *Sbornik trudov nauchno-prakticheskoi konferentsii molodykh uchenykh «Sovremennye tendentsii v razvitii pishchevoi biotekhnologii»*. 2013. P. 16
9. Devlieghere, F. New preservation technologies: possibilities and limitations // *Int. Dairy J.* 2004. 14. p. 273-285.
10. Duka R., Ardelean D. Phytoncides and phytoalexins—vegetal antibiotics // *Jurnal Medical Aradean (Arad Medical Journal)*. 2010. Т. 13. №. 3. P. 19-25.
11. Sakagami Y. et al. Antibacterial activity of α -mangostin against vancomycin resistant Enterococci (VRE) and synergism with antibiotics // *Phytomedicine*. 2005. Т. 12. №. 3. P. 203-208.
12. Augusti K. T., Mathew P. T. Lipid lowering effect of allicin (diallyldisulphide-oxide) on long term feeding to normal rats // *Cellular and Molecular Life Sciences*. 1974. Т. 30. №. 5. P. 468-470.
13. Olusanmi M. J., Amadi J. E. Studies on the antimicrobial properties and phytochemical screening of garlic (*Allium sativum*) extracts // *Ethnobotanical Leaflets*. 2010. Т. 2010. №. 4. P. 16.
14. Arzanlou M., Bohlooli S. Introducing of green garlic plant as a new source of allicin // *Food chemistry*. 2010. Т. 120. №. 1. P. 179-183.
15. Strupan E.A., Kolodyaznaya V.S., Strupan O.A. Tekhnologiya of receiving extracts from wild-growing raw materials // *Vestnik KrasGAU*. 2012. № 8. P. 199-205.
16. Hough G. Sensory shelf life estimation of food products. CRC Press, 2010. 264 p.