

УДК 664.8.037.1

Влияние барьерных факторов на изменения триацилглицеринов при хранении сырокопчёных колбас

Канд. техн. наук Бараненко Д.А. denis.baranenko@gmail.com

Д-р техн. наук Колодязная В.С.

Университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

921002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Изменения жировой фракции сырокопчёных колбас с образованием перекисных и гидроперекисных соединений влияют на показатели качества продукции и могут лимитировать сроки годности. Основными барьерными факторами, предотвращающими данный вид порчи продукции, являются температура хранения и способ упаковки. Получены данные о константах скорости гидролиза и окисления триацилглицеринов для различных комбинаций указанных барьерных факторов.

Ключевые слова: жиры, холодильное хранение, вакуумная упаковка, защитные покрытия

Effect of hurdle factors on triacylglycerol changes in summer sausages during storage

PhD Baranenko D.A., D.Sc. Kolodyaznaya V.S.

University ITMO

Institute of Refrigeration and Biotechnologies

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

Changes in lipid fraction of raw sausages with the formation of peroxide and hydroperoxide compounds affect quality of products and can limit their shelf life. The main hurdle factors that prevent this type of spoilage are the storage temperature and packaging method. Rate constants of hydrolysis and oxidation of triacylglycerol in summer sausages obtained for various combinations of these factors.

Keywords: fat, cold storage, vacuum packaging, protective coatings

Непрерывная холодильная цепь позволяет обеспечивать население качественными и безопасными пищевыми продуктами [1]. Однако даже при правильном хранении в продукте происходят изменения, которые лимитируют срок его годности [2]. Стабилизация показателей качества и безопасности продукции при холодильном хранении и пролонгирование его допустимых сроков являются актуальной задачей пищевых технологий.

Некоторые виды пищевых в силу особенностей состава, свойств, начальной обсемененности микроорганизмами и других характеристик, относятся к нестойким при хранении, сроки их годности с учётом коэффициента резерва составляют менее одной недели [3]. Сырокопчёные колбасы относятся к продукции более продолжительного хранения, их сроки годности составляют 3-6 мес. Одним из основных факторов, ограничивающих срок годности сырокопчёных колбас, является изменение жировой фракции [4].

Существуют пищевые продукты, в которых количество и состав жировой фракции подвергаются варьированию на этапе моделирования [5, 6]. Однако сырокопчёные колбасы традиционно содержат большое количество (более 40 г на 100 г) животных жиров. Снижение качества жиросодержащих продуктов при хранении связано с процессами гидролиза и окисления триацилглицеринов, скорость которых зависит от различных факторов [7, 8]. Эти процессы ускоряются с повышением температуры и содержания кислорода и замедляются при наличии веществ, обладающих антиоксидантной активностью. Изменения триацилглицеринов могут протекать одновременно в виде параллельно и последовательно идущих реакций, связанных между собой [9].

Механизм химических и биохимических реакций превращения триацилглицеринов (ТАГ) сложный, включает образование как лабильных и высокореакционноспособных промежуточных соединений, так и стабильных конечных продуктов – карбонильных соединений. При изучении механизмов реакций на основе химико-кинетического подхода важное значение имеет последовательность трансформации ТАГ в промежуточные продукты, включающие продукты гидролиза (свободные жирные кислоты) и окисления (перекисные и гидроперекисные соединения), влияющие на качество и безопасность жира и жиросодержащих продуктов при длительном холодильном хранении.

Глубина и интенсивность этих процессов зависят от химического состава, активности ферментов, микрообсемененности, контакта с кислородом воздуха, способа упаковки и типа упаковочных материалов [10, 11].

Для улучшения качественных показателей мясопродуктов могут использоваться ингредиенты природного происхождения, в частности, растительного [12, 13]. Перспективным представляется использование хитозана различных марок, обладающих эмульгирующими, антиоксидантными и бактериостатическими свойствами [14-17].

Цель работы – исследовать влияние температуры, защитных покрытий и способов упаковки сырокопчёных колбас на кинетику образования продуктов гидролиза и окисления триацилглицеринов в процессе хранения.

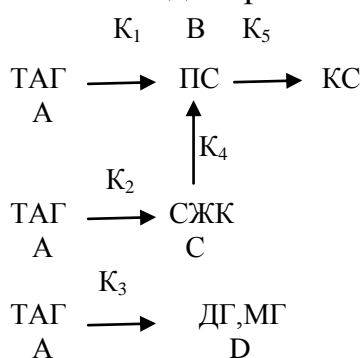
Объектами исследования выбраны образцы сырокопченой колбасы «Брауншвейгская» (ГОСТ 16131-86) в нарезке в различной розничной упаковке:

- трехслойная стрейч-пленка (п/э) на основе ПВХ из линейного полиэтилена низкой плотности;
- трехслойная стрейч-пленка и защитные покрытия (пэ+покр), разработанные авторами на основе растворов органических кислот и хитозана с желатином, наносившиеся на продукт аэрозольным способом [18];
- вакуумная упаковка (Vac);
- вакуумная упаковка и защитные покрытия (Vac+покр).

Вакуумирование проводили под давлением минус $0.85 \cdot 10^5$ Па на установке Comet X-Vac, Германия.

Кинетическое исследование заключалось в постановке экспериментов по изучению изменения содержания свободных жирных кислот (СЖК), определяемых по кислотному числу (КЧ), перекисных соединений (ПС), оцениваемых по перекисному числу (ПЧ), в зависимости от продолжительности хранения продукции при температурах (4 ± 1) и (20 ± 2) °С.

Превращение ТАГ можно представить как совокупность последовательных и параллельных одновременно протекающих реакций по схеме [19]:



При проведении данного эксперимента константу скорости реакции окисления перекисей и гидроперекисей K_5 до карбонильных соединений (КС) не учитывали, так как последние не обнаружены в продукте при исследуемых режимах и сроках хранения.

Обозначим содержание ТАГ, ПС, СЖК и МГ+ДГ [A], [B], [C] и [D] соответственно и составим кинетические уравнения:

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = (K_1 + K_2 + K_3)[A] = K[A] \quad (1)$$

$$\frac{d[B]}{d\tau} = K_1[A] \quad (2)$$

$$\frac{d[C]}{d\tau} = K_2[A] \quad (3)$$

$$\frac{d[D]}{d\tau} = K_3[A] \quad (4)$$

При интегрировании уравнения 1 получим:

$$[A] = K_1[A_0] e^{-K\tau} \quad (5)$$

При интегрировании остальных уравнений после подстановки уравнения 5 получим:

$$[B] = [B_0] + \frac{K_1[A_0]}{K} (1 - e^{-Kt}) \quad (6)$$

$$[C] = [C_0] + \frac{K_2[A_0]}{K} (1 - e^{-Kt}) \quad (7)$$

$$[D] = [D_0] + \frac{K_3[A_0]}{K} (1 - e^{-Kt}), \quad (8)$$

где $[B_0]$, $[C_0]$ и $[D_0]$ – начальное содержание в жире исследуемого продукта ПС, СЖК и глицерина соответственно;

$[B]$, $[C]$ и $[D]$ – содержание в жире исследуемого продукта ПС, СЖК и глицерина соответственно в любой данный момент времени t ;

K_1 – константа скорости реакции окисления жиров, сут⁻¹;

K_2 – константа скорости реакции образования СЖК, сут⁻¹;

K_3 – константа скорости реакции образования МГ, ДГ и глицерина, сут⁻¹.

При оценке качества жира важнейшее значение имеет образование продуктов окисления жира и гидролиза СЖК, которые при длительном хранении могут также окисляться. Учитывая, что основная доля ($\approx 95\%$) перекисных соединений образуется при окислении ТАГ, принимаем, что $K_1 \gg K_4$. Поскольку количество МГ и ДГ мало, а глицерин является конечным продуктом глубокого распада ТАГ, что недопустимо при хранении жира и жиросодержащих продуктов, то принимаем, что $K_2 \gg K_3$.

При указанных допущениях принимаем $K = K_1 + K_2$. По результатам изменения перекисного и кислотного числа в процессе хранения исследуемых образцов, приведенных на рис. 1-4.

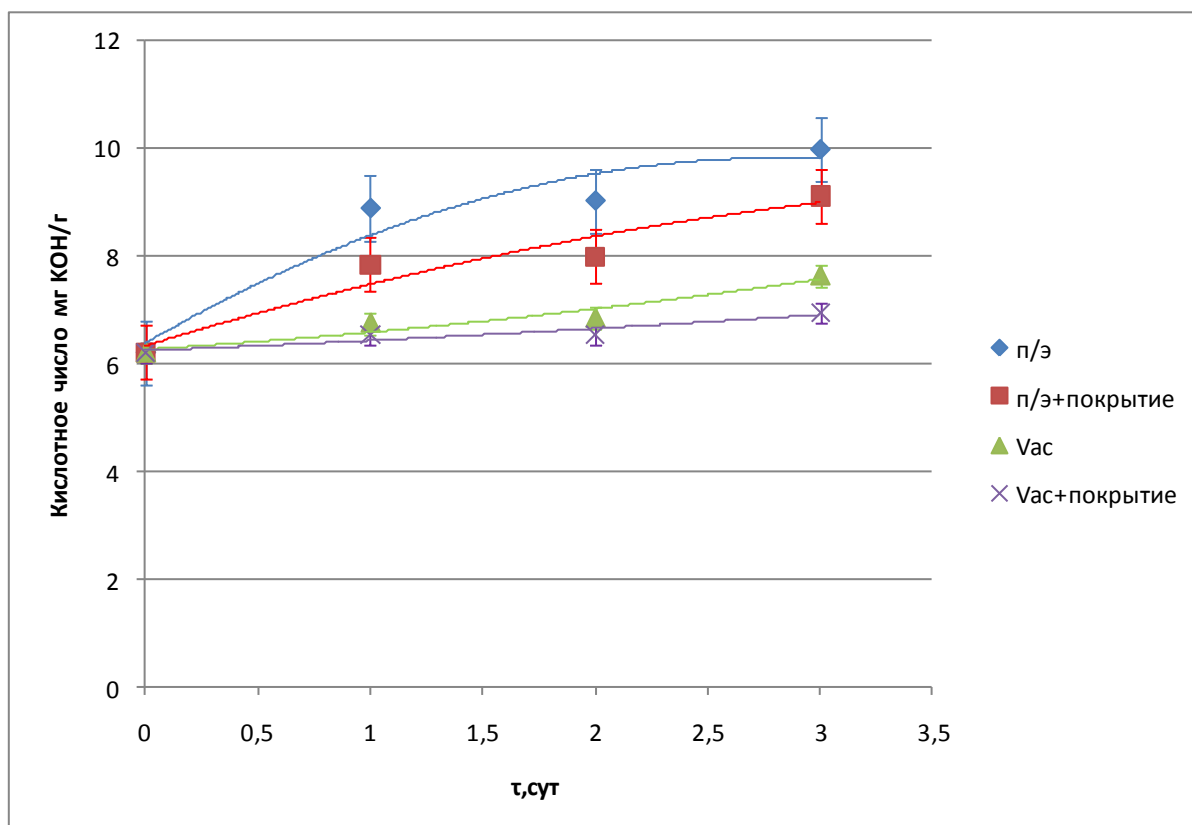


Рис. 1. Изменение кислотного числа в образцах сырокопчёной колбасы с различными вариантами упаковки при хранении при температуре (20 ± 2) °С.

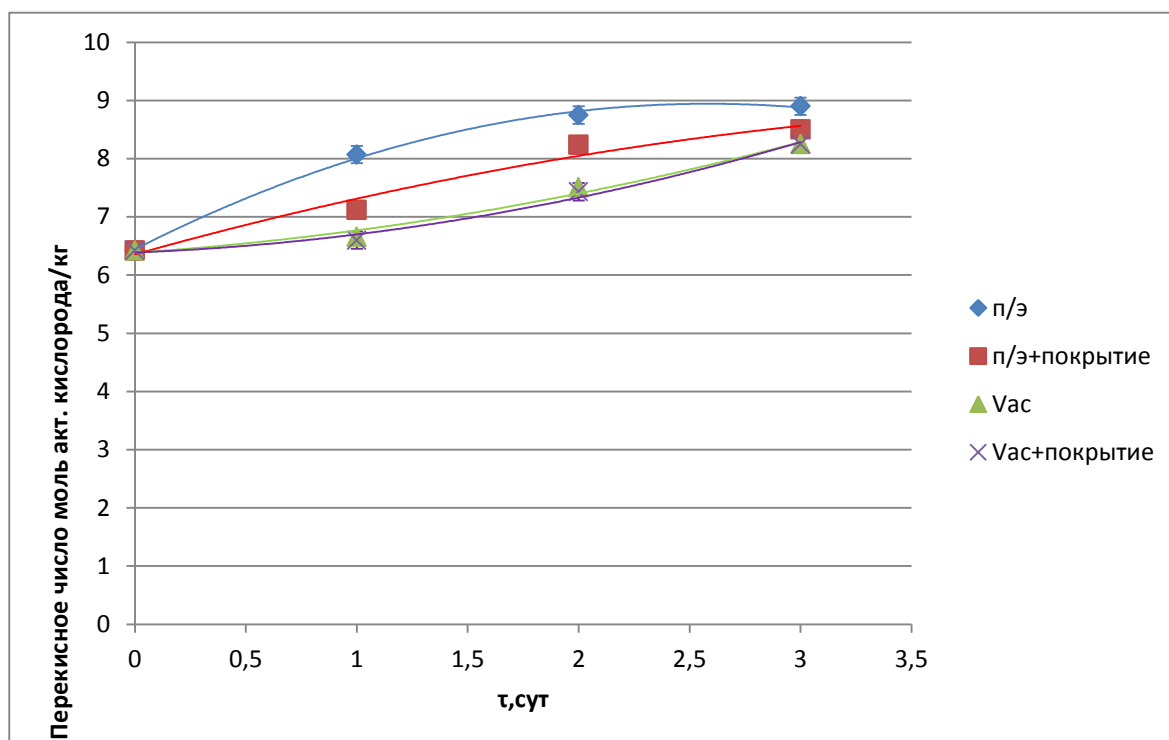


Рис. 2. Изменение перекисного числа в образцах сырокопчёной колбасы с различными вариантами упаковки при хранении при температуре (20 ± 2) °С.

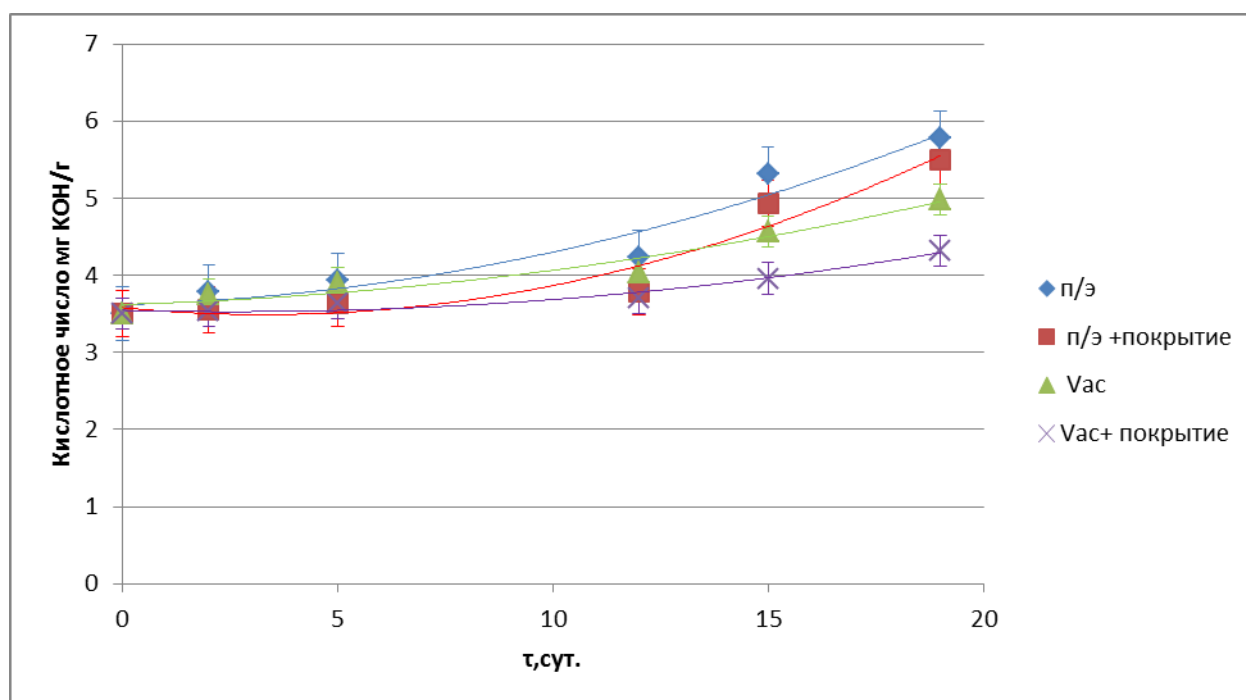


Рис. 3. Изменение кислотного числа в образцах сырокопчёной колбасы с различными вариантами упаковки при хранении при температуре $(4\pm 1)^\circ\text{C}$.

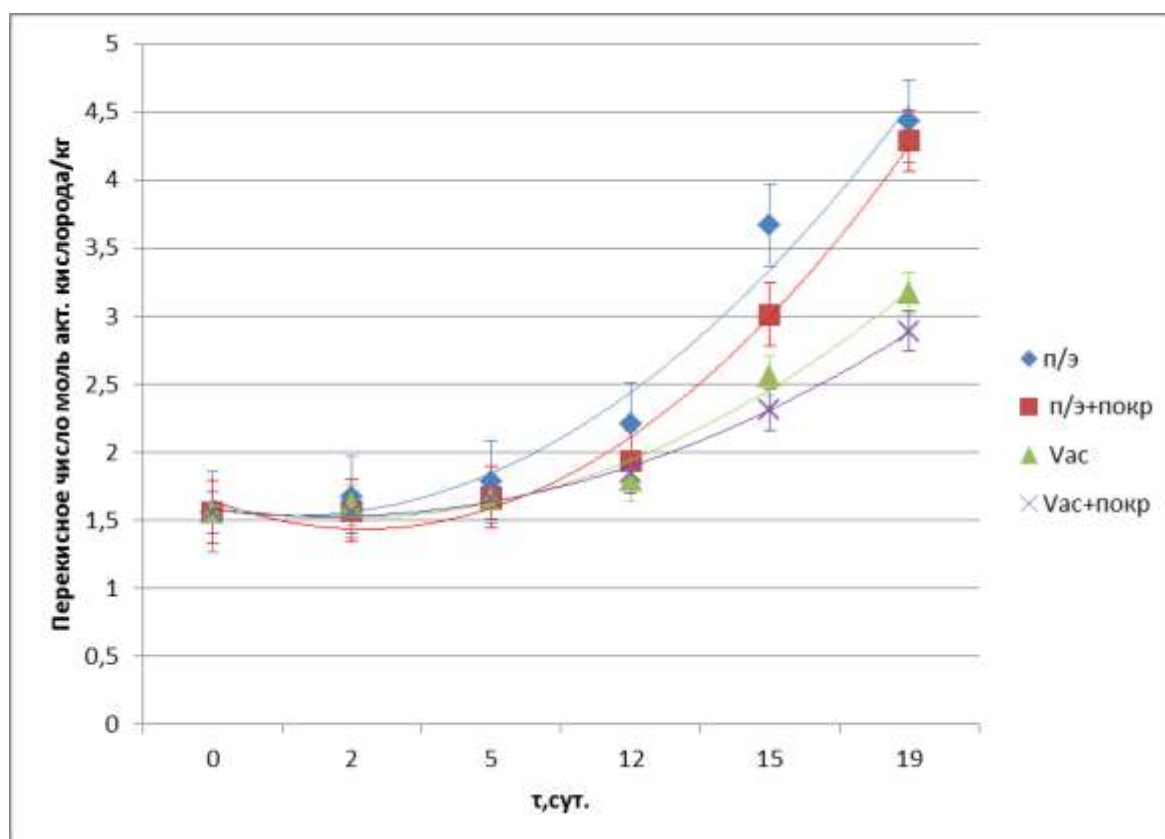


Рис. 4. Изменение перекисного числа в образцах сырокопчёной колбасы с различными вариантами упаковки при хранении при температуре $(4\pm 1)^\circ\text{C}$.

Как следует из рис.1-4 гидролиз и окисление триацилглицеринов замедляются с увеличением количества действующих барьерных факторов: стрейч-пленка < стрейч-пленка и защитное покрытие < вакуумная упаковка < вакуумная упаковка и защитное покрытие. Эта закономерность характерна для образцов, хранившихся как при повышенной, так и пониженной температуре.

Для реакций псевдопервого порядка рассчитаны константы скорости гидролиза и окисления (табл.1)

Таблица 1

Константы скорости гидролиза ($K_{кч}$) и окисления ($K_{пч}$) триацилглицеринов при хранении образцов сырокопченой колбасы

	$t, ^\circ\text{C}$	п/э	п/э+покр	$V_{ас}$	$V_{ас+покр}$
$K_{пч}$	$4\pm 1^\circ\text{C}$	0,055	0,053	0,037	0,032
	$20\pm 1^\circ\text{C}$	0,109	0,094	0,084	0,084
$K_{кч}$	$4\pm 1^\circ\text{C}$	0,026	0,024	0,019	0,011
	$20\pm 1^\circ\text{C}$	0,158	0,128	0,069	0,038

Как следует из таблицы, минимальная скорость окисления и гидролиза характерна для образцов колбасы с нанесенным защитным покрытием, упакованных под вакуумом при температуре $(4\pm 1) ^\circ\text{C}$.

Образование в жире при гидролизе небольшого количества высокомолекулярных жирных кислот не вызывает изменения вкуса и запаха продуктов. Однако, если накапливаются низкомолекулярные кислоты, содержащиеся в жире (капроновая, масляная), то появляется неприятный запах и специфический вкус, резко ухудшающие органолептические свойства и пищевую ценность продуктов. Результаты органолептической оценки качества образцов сырокопчёной колбасы представлены на рис.5-6.

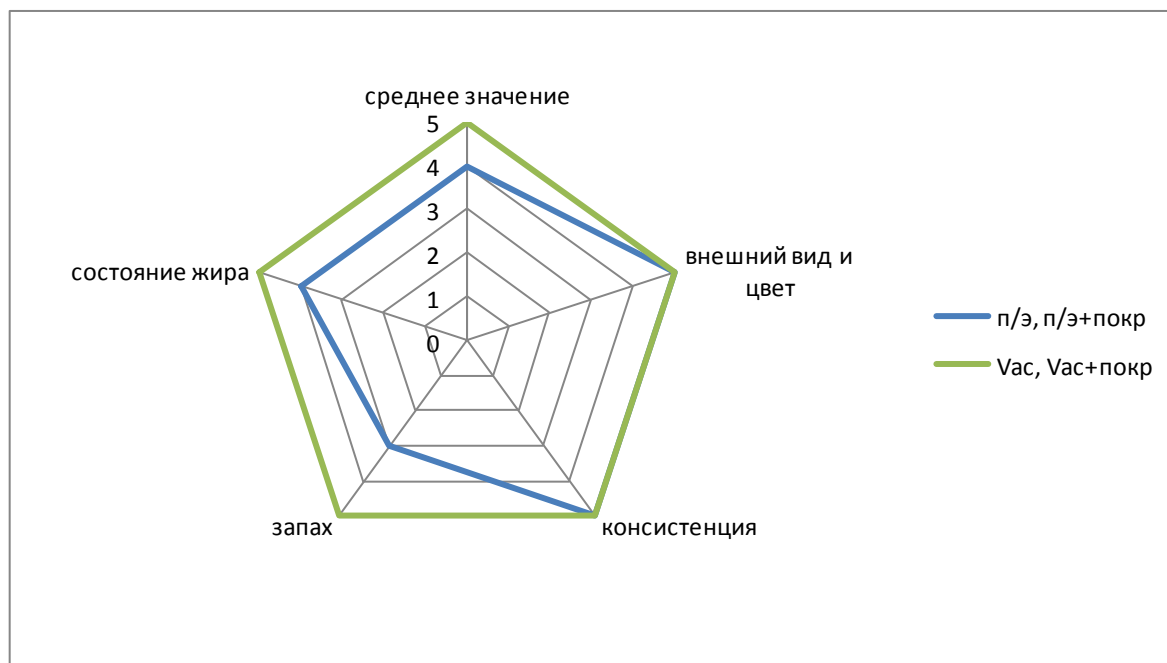


Рис. 5. Органолептическая характеристика образцов сырокопчёной колбасы с различными вариантами упаковки на 3 суток хранения при температуре (20 ± 2) °С.

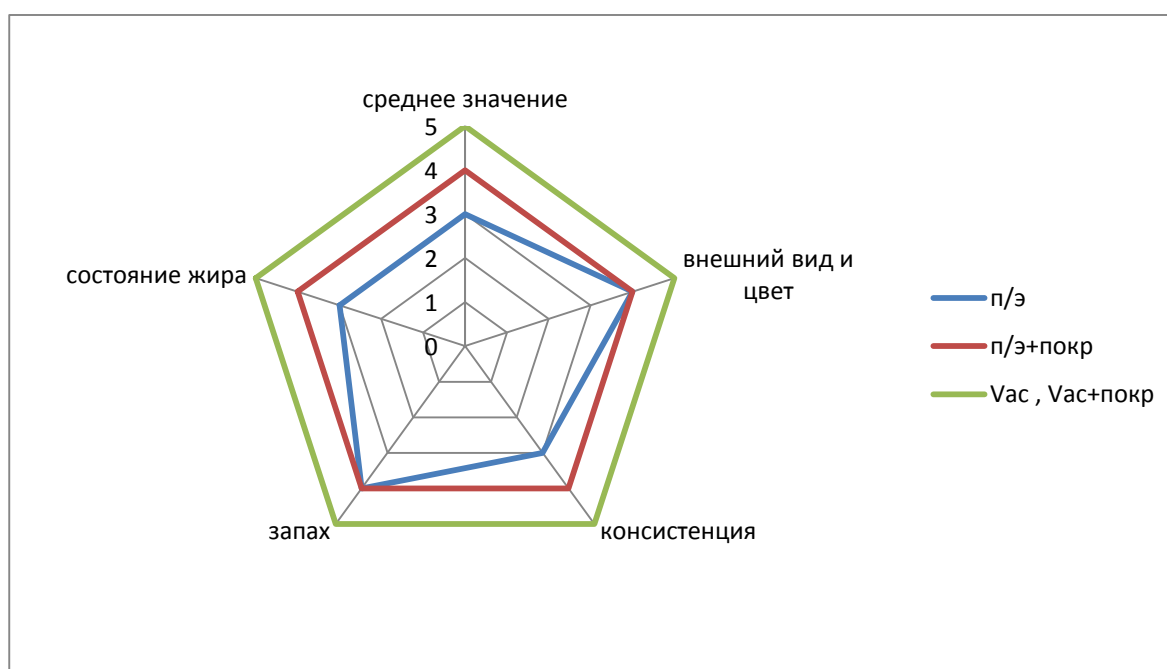


Рис. 6. Органолептическая характеристика образцов сырокопчёной колбасы с различными вариантами упаковки на 12 суток хранения при температуре (4 ± 1) °С.

Как следует из рис. 5, защитное покрытие не влияет на изменение органолептических показателей качества образцов в процессе хранения колбасы при (20 ± 2) °С. Получены одинаковые результаты для вариантов упаковки в стрейч-плёнку и вакуумные пакеты, как с использованием покрытия, так и без него. При холодильном

хранении образцов колбасы ($t = 4 \pm 1$ °C) защитное покрытие оказывает положительное влияние на изменение показателей качества (рис. 6).

Экспериментально-аналитическим методом получены математические модели, характеризующие зависимость изменения продуктов гидролиза и окисления триацилглицеринов от продолжительности хранения сырокопчёной колбасы «Брауншвейгская» при исследуемых условиях. На основании проведенных исследований установлено, что минимальные константы скорости реакций окисления $K_{пч}$ и гидролиза $K_{кч}$ триацилглицеринов характерны для мясопродуктов с нанесением защитного покрытия и в сочетании защитного покрытия с вакуумной упаковкой.

Список литературы

1. Бараненко А.В., Белозеров Г.А. Непрерывная холодильная цепь – основа стратегии ресурсосбережения и обеспечения качества продовольствия // Холодильная техника. № 3. – 2010. – С. 9-12.
2. Koutsoumanis K., Taoukis P. S., Nychas G. J. E. Development of a safety monitoring and assurance system for chilled food products // International Journal of Food Microbiology. – 2005. – Т. 100. – №. 1. – С. 253-260.
3. Шестопалова И.А., Уварова Н.А., Яворская С.В. Исследование качества мяса кур несушек при холодильном хранении // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия. «Процессы и аппараты пищевых производств», 2013. – №1.
4. Valencia I., Ansorena D., Astiasaran I. Stability of linseed oil and antioxidants containing dry fermented sausages: A study of the lipid fraction during different storage conditions // Meat science. – 2006. – Т. 73. – №. 2. – С. 269-277.
5. Арсеньева Т.П., Лотыш Н.С. Разработка состава и технологии плавленых сырных продуктов с регулируемым жирнокислотным // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия. «Процессы и аппараты пищевых производств», 2012. – №2.
6. Rubio B. et al. Study of the shelf life of a dry fermented sausage “salchichon” made from raw material enriched in monounsaturated and polyunsaturated fatty acids and stored under modified atmospheres // Meat science. – 2007. – Т. 76. – №. 1. – С. 128-137.
7. Zanardi E. et al. Lipolysis and lipid oxidation in fermented sausages depending on different processing conditions and different antioxidants // Meat science. – 2004. – Т. 66. – №. 2. – С. 415-423.
8. Olsen E. et al. Analysis of early lipid oxidation in smoked, comminuted pork or poultry sausages with spices // Journal of agricultural and food chemistry. – 2005. – Т. 53. – №. 19. – С. 7448-7457.
9. Frankel E. N. Lipid oxidation. – Cambridge: Woodhead Publishing Ltd. – 2005. – 470 pp.
10. Coma V. Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat-based products // Meat Science. – 2008. – Т. 78. – №. 1. – С. 90-103.

11. *Dharmaveer S., Rajkumar V., Mukesh K. P.* Quality and shelf life of smoked chevon sausages packed under vacuum and stored at 4 ± 1 C // *Am. J. Food Technol.* – 2007. – Т. 2. – С. 238-247.
12. *Шестопалова И.А., Уварова Н.А.* Влияние экстрактов дикорастущих плодов и ягод на цвет рубленых полуфабрикатов из мяса птицы // *Научный журнал НИУ ИТМО. Серия. «Процессы и аппараты пищевых производств»*, 2012. – №1.
13. *Орлова О.Ю.* Плоды грецкого ореха молочно-восковой зрелости в творожных изделиях // *Хранение и переработка сельхозсырья.* – 2007. – № 9. – С. 40-42.
14. *Шестопалова И.А., Колодязная В.С.* Влияние режимов гомогенизации и хитозана на качество мясорастительных консервов // *Мясная индустрия.* – 2008. – № 11. – С. 50-53.
15. *Zivanovic S. et al.* Physical, mechanical, and antibacterial properties of chitosan/PEO blend films // *Biomacromolecules.* – 2007. – Т. 8. – №. 5. – С. 1505-1510.
16. *Kong M. et al.* Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: a state of the art review // *International journal of food microbiology.* – 2010. – Т. 144. – №. 1. – С. 51-63.
17. *Yen M. T., Yang J. H., Mau J. L.* Antioxidant properties of chitosan from crab shells // *Carbohydrate Polymers.* – 2008. – Т. 74. – №. 4. – С. 840-844.
18. *Бараненко Д.А., Колодязная В.С.* Защитное пленкообразующее покрытие для мяса и мясопродуктов на основе хитозана // *Известия Санкт-Петербургского государственного университета низкотемпературных и пищевых технологий (Межвузовский сборник научных трудов).* – СПб.: СПбГУНиПТ, 2006. – С.56-60.
19. *Колодязная В. С., Бараненко Д. А., Бройко Ю. В.* Кинетика образования продуктов гидролиза и окисления жиров при хранении мясопродуктов с различными покрытиями // *Вестник КрасГАУ.* №12 (63). – 2011. – С. 226-230.