

И. А. Наумов, А. В. Гарабаджиу, Е. Э. Куприна,
А. И. Кириллов, З. А. Канарская

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОНСЕРВИРОВАНИЯ *Laminaria saccharina*

Ключевые слова: ламинария сахаристая, анолит, католит, консервирование.

Показана возможность применения маломинерализованных электрохимически обработанных растворов солей для консервирования ламинарии со сроком хранения до 90 суток. Консервирование ламинарии возможно двухстадийным способом католизом на основе 1,5 % раствора хлорида натрия при гидромодуле 1:1. Консервированная водоросль католизом и анолизом пригодна для производства альгината натрия пищевого высшего и первого сортов. Консервирование в анолите позволяет увеличить белизну ламинарии и повысить качество альгината натрия.

Keywords: *Laminaria saccharina*, anolyte, catholyte, canning.

*The possibility of using electrochemically treated mineralized salt solutions for preserving the kelp with a shelf life of 90 days. Canning *Laminaria* possible two-step process based on the catholyte solution of 1.5% sodium chloride at liquor ratio of 1:1. Canned alga catholyte and anolyte is suitable for the production of sodium alginate food premium and first grades. Preserving in the anolyte can increase the whiteness and quality of *Laminaria sodium alginate*.*

Актуальность. В работе [1, 2] авторами показано, что существующие способы консервирования водорослей имеют существенные недостатки, снижающие качество данного сырья и рентабельность его переработки. При этом для сохранения качества водорослей наиболее приемлемым является химический метод консервирования. Однако применение этого метода сопряжено со значительными расходами химических реагентов.

Одним из способов снижения реагентов при химическом консервировании водорослей может являться применение анолитов и католитов с соответствующей биоцидной активностью [3, 4].

В отличие от химических реагентов биоцидность анолитов и католитов обеспечивается сочетанием нескольких факторов: присутствием в них одновременно нескольких окислителей сложного состава, невозможности воспроизведения химическим путем, наличием кислотности или щелочности и редокс потенциала.

Основными окисляющими веществами в анолитах являются: при наличии Cl^- ионов в растворе - NaClO , HClO , Cl_2 , радикалы Cl^\bullet , а при их отсутствии - O_2 , O_3 , H_2O_2 , радикалы HO^\bullet , O^\bullet , HO^\bullet и др.

В католитах антимикробный эффект достигается преимущественно за счет действия OH^- ионов и восстановителей H_2 , H_2O_2 , e^- и др.

В работах [5, 6] показано, что антимикробное действие анолитов и католитов усиливается при обработке сырья непосредственно в межэлектродном пространстве электролизера в катодной или в анодной камерах под воздействием поляризующего однородного электрического поля. При этом оказывается достаточным напряженности поля 10-15 В/см.

Преимуществом анолитов и католитов, отличающим их от химических бактерицидов является то, что при одной и той же концентрации окислителей, меняя условия электролиза, можно варьировать величину pH и, соответственно, их биоцидную активность. Например, создавая pH 6,5 - 7,5 при $C_{\text{ак}} = 350$ мг/л, можно достичь биоцидной активности анолита в 330 раз превышающей биоцидную активность

гипохлорита натрия с $C_{\text{ак}} =$ мг/л, имеющего pH 9 - 10 [7].

В этой связи применение анолитов и католитов для консервирования водорослей является весьма перспективным.

Цель работы – определение возможности использования анолита и католита, полученных электрохимической обработкой растворов солей, для консервирования водорослей *Laminaria saccharina*.

Для достижения цели решались следующие задачи:

- Определение влияния pH католита и анолита, гидромодуля и продолжительности консервирования ламинарии на соответствие ламинарии нормам СанПиН 2.3.2.1078-01

- Определение соответствия альгината натрия, полученного из ламинарии, консервированной анолитом и католизом, требованиям ТУ 9284-028-00472437-2011 на альгинат натрия пищевой.

Материалы и методы исследования

Беломорская водоросль Ламинария сахаристая (*L. saccharina*) была взята как массово распространённый природный объект, содержащий альгинат натрия до 30 % от сухой массы [1].

В качестве консервирующих растворов использовали анолит и католит.

Растворы католита и анолита получали соответственно из растворов хлорида и сульфата натрия в диафрагменном электролизере (рис. 1) при напряжении 12 В и силе тока 8 А. Были приготовлены растворы анолита и католита из растворов концентрации солей 1, 1,5, 2 и 3 % с различным pH от 2 до 13, который определялся через час после заливки ламинарии и в течение срока хранения.

Ламинарию с влажностью 90 % загружали в сосуд емкостью 0,5 л, заливали растворами анолита и католита с гидромодулем 1 : (1 - 2,5) и хранили при комнатной температуре.

Для определения влияния длительных сроков консервирования на свойства сырья было применено двухстадийное консервирование католизом.

На хранения закладывались образцы ламинарии с гидромодулем 1 : 1, приготовленные на католите с концентрацией хлорида натрия от 1 до 2 %.

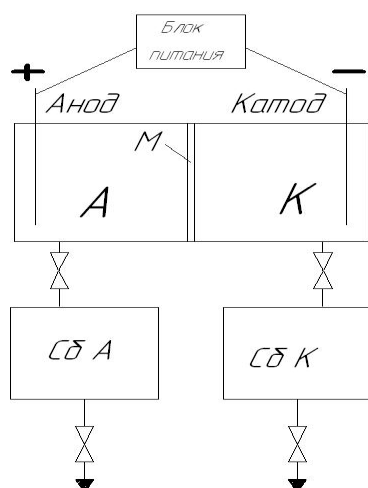


Рис. 1 – Принципиальная схема установки для наработки анолита и католита: А - анодная камера электролизера; К – катодная камера электролизера; Сб А - сборник анолита; Сб К – сборник католита; М – мембрана ионообменная МФ-4СК.

Через сутки полость хранения 50 % консервирующего раствора сливалось, определялось значение pH слитого раствора и заливалось такое же количество свежего католита.

Через 2, 14, 30, 60 и 90 суток определяли органолептические и микробиологические показатели (СанПиН 2.3.2.1078-01) ламинарии: запах, цвет, о наличии микрофлоры судили косвенно по запаху, газообразованию, а также визуальному наличию колоний микроорганизмов. pH среды определялся при положительной органолептической оценке образцов консервированной ламинарии.

В образцах консервированной ламинарии определяли содержание протеина методом Кьельдаля и сырой клетчатки стандартными методами (ГОСТ Р 51417-99, ГОСТ 13496.2-91.).

Из ламинарии, которая консервировалась в анолите и католите 60 суток и соответствовала требованиям СанПиН 2.3.2.1078-01, выделяли альгинат натрия по разработанной ранее электрохимической технологии [8, 9, 10, 11, 12] и определяли его органолептические и физико-химические свойства согласно ТУ 9284-028-00472437-2011 «Альгинат натрия пищевой».

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены наиболее характерные результаты исследований.

Анализ представленных результатов показывает, что соответствие качества водорослей при хранении СанПиН 2.3.2.1078-01 в католите взаимосвязано с pH раствора католита и гидромодулем.

Католит приготовленный из 1 % раствора NaCl оказался непригодным для хранения в нем ламинарии, уже через 14 суток при всех выбранных гидромодулях во всех образцах были обнаружены признаки порчи.

Католит приготовленный из 1,5 % раствора NaCl оказался пригодным для хранения в нем ламинарии при гидромодуле 1 : 1,5 и 1 : 2 в течение 14 суток.

Таблица 1 – Изменения pH растворов консервантов при различной концентрации соли, гидромодуля и соответствие ламинарии СанПиН 2.3.2.1078-01 от продолжительности консервирования

| Содержание соли % | Гидромодуль | Изменение pH растворов от продолжительности консервирования, в сутках | | | | |
|-------------------|-------------|---|----------|-----------|----------|----------|
| | | Начальное | 2 | 14 | 30 | 60 |
| 1,0 | 1:1 | 11,1(+) | 10,9(+) | (-) | (-) | (-) |
| | 1:1.5 | 11,5(+) | 11,2(+) | (-) | (-) | (-) |
| | 1:2 | 11,9(+) | 11,7(+) | (-) | (-) | (-) |
| 1.5 | 1:1 | 12,1(+) | 11,9(+) | (-) | (-) | (-) |
| | 1:1.5 | 12,3(+) | 12,0(+) | 11,6 (+) | (-) | (-) |
| | 1:2 | 12,5(+) | 12,3(+) | 11,8 (+) | (-) | (-) |
| 2,0 | 1:1 | 12,2(+) | 12,0(+) | 11,9(+) | (-) | (-) |
| | 1:1.5 | 12,4(+) | 12,2(+) | 12,10(+) | 11,9(+) | (-) |
| | 1:2 | 12,7(+) | 12,4(+) | 12,3(+) | 12,1 (+) | 11,9(+) |
| 3,0 | 1:1 | 12,38(+) | 12,15(+) | 12,07(+) | (-) | (-) |
| | 1:1.5 | 12,50(+) | 12,3(+) | 12,15(+) | 12,0 (+) | (-) |
| | 1:2 | 12,72(+) | 12,25(+) | 12,17 (+) | 12,17(+) | 12,17(+) |
| | 1:2* | 2,20(+) | 2,46 (+) | 2,53 (+) | 2,62 (+) | 2,76 (+) |

+/- - консервированная водоросль по органолептическим и микробиологическим показателям соответствует/не соответствует СанПиН 2.3.2.1078-01

- результаты, полученные при использовании анолита, приготовленного из раствора Na₂SO₄

Католит, приготовленный из 2 % раствора NaCl при гидромодуле 1 : 2, сохранил от порчи ламинарию в течение 60 суток, однако значения pH в течение времени изменялись, что говорит о постепенной нейтрализации католита компонентами сырья, растворимыми в католите. Признаки порчи – наблюдалось выделение газов, нехарактерный для исходного сырья запах, наличие колоний бактерии и грибов.

Только католит, приготовленный из 3 % раствора NaCl при гидромодуле 1 : 2, способен в течение 60 суток сохранить ламинарию и стабилизировать pH.

Исследования показали, что анолит при гидромодуле 1 : 2 из 3 % раствора Na₂SO₄ также пригоден для консервирования ламинарии в течение 60 суток. Обнаружена постепенная нейтрализация раствора без изменения органолептических свойств сырья.

Как было показано выше, для гарантированного хранения в католите в течение 60 суток необходимо использовать 3 % раствор хлорида натрия для приготовления католита, гидромодуль при хранении должен быть не менее 1: 2.

При таком гидромодуле заготовка сырья для промышленной переработке вызывает необ-

ходимость использования большого объема тары. Соответственно возникают и дополнительные затраты на перевозку ламинарии в консервированном виде до места последующей переработки.

В этой связи исследована возможность снижения гидромодуля, т.е. уменьшение количества консервирующего раствора на единицу массы ламинарии во взаимосвязи со снижением расхода хлорида натрия в католите и определением этих факторов на качество консервирования ламинарии. Обработкой ламинарии католитом проводили при гидромодуле 1 : 1, с концентрацией хлорида натрия от 1 до 2 %.

Через сутки после хранения было слито 50 % консервирующего раствора католита, замерено его значение pH и заменено на такое же количество свежего католита. Определялось изменение значения pH после заливки и в период хранения ламинарии. При использовании 1,5 % раствора замечена стабилизация pH. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Изменения pH растворов консервантов при повторной заливке католитом и соответствие ламинарии СанПиН 2.3.2.1078-01 от продолжительности консервирования

| Содержание NaCl, % | Гидромодуль | Изменение pH растворов от продолжительности консервирования, в сутках | | | | |
|--------------------|-------------|---|---------|-------------------|---------|---------|
| | | Начальное | 1 | Повторная заливка | 30 | 90 |
| 1,0 | 1:1 | 11,1(+) | 11,0(+) | 12,1(+) | 11,8(+) | (-) |
| 1,5 | 1:1 | 12,1(+) | 12,0(+) | 12,4(+) | 12,2(+) | 12,2(+) |

+/- - консервированная водоросль по микробиологическим показателям соответствует / не соответствует СанПиН 2.3.2.1078-01

Согласно представленным данным можно сделать вывод, что 1 % концентрация хлорида натрия для приготовления католита и двустадийное консервирование на таком католите нецелесообразно – возникает контаминация, ухудшаются органолептические свойства. Однако при повышении концентрации соли в католите до 1,5 % при двустадийном консервировании при гидромодуле возможно гарантированное хранение в течение 90 суток.

Исследования влияния электрохимического консервирования на содержание сырого протеина и сырой клетчатки в ламинарии приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Влияние электрохимического консервирования на содержание сырого протеина и сырой клетчатки в ламинарии (к абсолютно сухой массе)

| Способ консервирования | Сырой протеин, % | Сырая клетчатка, % |
|------------------------|------------------|--------------------|
| В католите | 6,4 | 8,1 |
| В анолите | 9,1 | 8,6 |
| В исходном сырье | 9,8 | 7,1 |

На основании полученных данных можно сделать вывод, что способ консервирования влияет на химический состав сырья. При консервировании в католите происходит частичное растворение белков, при хранении в анолите содержание белков существенно не меняется. Процентное содержание клетчатки в сырье увеличивается, вероятно, с экстрагированием водорастворимых веществ. Большое практическое значение имеет изучение влияния электрохимического консервирования на цвет сырья. Следует отметить, что при хранении в анолите происходит частичная отбелка слоевища за счет активных окислителей. При гидромодуле 2 : 1 происходит лучшее обесцвечивание (рис. 1), что особенно важно при дальнейшем получении из такой ламинарии альгината натрия с более высокой белизной.



Рис. 1 – Ламинария через 90 дней хранения в электрохимически полученных растворах: а - в растворе католита с гидромодулем 1:1, б - а - в растворе католита с гидромодулем 2:1 (раствор : сырье)

При хранении в католите происходит восстановление многих природных красителей, содержащихся в слоевище. Таким образом, открывается перспектива для хранения в католите ламинарии, предназначенной для производства джемов, салатов и других пищевых продуктов, содержащих её в составе.



Рис. 2 – Ламинария через 90 дней хранения: 1 - в 20 % растворе NaCl, 2 - в католите (1,5 % NaCl) 3 - в анолите (1,5 % Na₂SO₄)

На рис. 2 приведены фотографии консервированных образцов, хранившихся в 20 % растворе NaCl, католите (1,5 % NaCl) и анолите (1,5 % Na₂SO₄). Следует отметить, что в наших экспериментах при консервировании 20 % раствором NaCl (стандартная технология) наблюдалась контаминация плесневыми грибами. При хранении в анолите и католите плесени обнаружены не были.

Органолептические и физико-химические свойства полученного альгината натрия из консервированной католитом и анолитом ламинарии со-

ответствовали техническим условиям ТУ 9284-028-00472437 на альгинат натрия пищевой. Альгинат натрия полученный из ламинарии, хранящейся в католите и анолите, имел размеры частиц не более 0,2 мм, вкус и запах свойственный альгинату натрия, полученному традиционным способом. При этом альгинат натрия, полученный из ламинарии, хранящейся в анолите, имел светло желтый цвет, а альгинат натрия из ламинарии, хранящейся в католите, имел светло коричневым цвет.

Следует подчеркнуть, что в предлагаемой технологии хранения водорослей консервирующий эффект достигается за счет комплексного действия кислотных и щелочных значений среды. При переработке водорослей на предприятии возможен укороченный технологический цикл, так как стадия деминерализации и депротеинирования водорослей будет частично проходить при хранении. Снижение концентрации консервантов позволит снизить расход воды на промывку ламинарии.

Таблица 4 – Физико-химические свойства альгината натрия, полученного из ламинарии после консервирования *

| Наименование показателей по ТУ 9284-028-00472437-2011 | Свойства альгината натрия из ламинарии, хранившейся в | |
|---|---|----------------|
| | анолите | католите |
| Массовая доля влаги, %, не более | 18/18 | 18/18 |
| Массовая доля золы в пересчете на сухое вещество, %, не более | 5/23 | 20/23 |
| Динамическая вязкость при 20 °С 0,2 % раствора, Па·с*10 ³ , не менее | 9,5/8,6 | 12/8,6 |
| Содержание сернокислых солей в пересчете на Na ₂ SO ₄ , %, не более | 1,2/2,2 | 1,2/2,2 |
| Содержание альгиновой кислоты, %, не менее | 75/70 | 78/70 |
| Массовая доля солей тяжелых металлов в пересчете на свинец, %, не более | 0,00002/0,0001 | 0,00002/0,0001 |
| Массовая доля мышьяка, %, не более | 0,0001/0,0003 | 0,0001/0,0003 |
| pH 1% раствора | 7,2/7,0±0,4 | 7,2/7,0±0,4 |

*В знаменателе значения показателей по ТУ 9284-028-00472437-2011 для альгината высшего сорта.

На основании полученных данных разработаны проекты технических условий на капусту морскую, консервированную католитом и пригодную для применения в пищевой промышленности, а также тех-

нические условия на капусту морскую, консервированную анолитом, для дальнейшего производства из неё альгината натрия улучшенного качества.

Полученный альгинат натрия использован при изготовлении экспериментальных образцов биodeградируемых пленочных материалов, которые испытаны с положительным результатом [12, 13, 14, 15].

Выводы

Показана возможность применения маломинерализованных электрохимически обработанных растворов солей для консервирования ламинарии со сроком хранения до 90 суток. Консервирование ламинарии возможно двухстадийным способом католитом на основе 1,5 % раствора хлорида натрия при гидромодуле 1:1. Консервированная водоросль католитом и анолитом пригодна для производства альгината натрия пищевого высшего и первого сортов. Консервирование в анолите позволяет увеличить белизну ламинарии и повысить качество альгината натрия.

Литература

1. Суховеева М.В., Подкорытова А.В. Промысловые водоросли и травы морей Дальнего Востока: биология, распространение, запасы, технология переработки. Владивосток: ТИН-РО. 243 с. (2006).
2. Подкорытова А.В., Константинова Н.Ю. Пат. № 2041657. (1992).
3. Куприна Е.Э., Тимофеева К.Г. Рыбпром. № 2. С. 48-52. (2010).
4. Маслова Г.В., Куприна Е.Э., Тимофеева К.Г. Пат. № 2429727. (2011).
5. Куприна Е.Э. Авт. дис. докт. техн. наук. СПб. 40 с. (2007).
6. Куприна Е.Э., Водолажская С.В., Няникова Г.Г. Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. Т. 46. № 5. С. 152-154. (2003).
7. Паничева С.А. Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов. М.: ВНИИИМТ. 176 с. (2001).
8. Маслова Г.В. Рыбпром. № 3 С. 43 – 46. (2010).
9. Маслова Г.В., Василевский П.Б., Степанова Н.В. Пат. №2197840. (2003).
10. Наумов И.А., Куприна Е. Э. Тез.докл IV Научно-практ. конф. «Пищевая и морская биотехнология - для здорового питания и решения медико-социальных проблем». Светлогорск. стр. 91 - 92. (2011).
11. Наумов И.А., Нагорный Д.В., Кириллов А.И., Куприна Е.Э., Тимофеева К.Г. Тез. докл. между. научн.-практ. конф. «Теория и практика электрохимических производств». Санкт-Петербург. СПб.: Издательство СПбГТИ, С. 44 -45. (2010).
12. Наумов И.А., Гарабаджиу А.В., Куприна Е.Э., Кириллов А.И., Канарская З.А. Вестник Казан. технол. унив. Т. 17. № 1. 188 – 193. (2014).
13. Закирова А.Ш., Манахова Т.Н., Канарский А.В., Канарская З.А. Вестник Казан. технол. унив. Т. 16. № 6. с. 117-121. (2013).
14. Закирова А.Ш., Манахова Т.Н., Канарский А.В., Канарская З.А. Вестник Воронежского гос. унив. инженерных технологий № 2. Воронеж. С. 182 - 193. (2013).
15. Закирова А.Ш., Канарский А.В., Канарская З.А. Вестник Казан. технол. унив. Т. 16. № 7. с. 164-167. (2013).

© И. А. Наумов – науч. сотр. ОАО «ГИПРОРЫБФЛОТ», г. Санкт-Петербург, IgorNaumov@bk.ru; А. В. Гарабаджиу – д-р хим. наук, проф., проректор по науке СПбГТИ (ТУ), gar-54@mail.ru; Е. Э. Куприна – д-р тех. наук, проф., зав. лаб. ОАО «ГИПРОРЫБФЛОТ», elkuprina@yandex.ru; А. И. Кириллов – науч. сотр. ОАО «ГИПРОРЫБФЛОТ», charlieandhisleg@gmail.com; З. А. Канарская – канд. тех наук, доц. каф. пищевой биотехнологии КНИТУ, zosya_kanarskaya@mail.ru.