

2. Девицкий О. В., Сысоев И. А. Программа моделирования получения гетероструктур A^3B^5 на подложке Si методом импульсного лазерного напыления: свидетельство на программу для ЭВМ № 2016616327 от 09 июня 2016 г.
3. Многокомпонентные гетероструктуры $A^{III}B^V$ на Si-подложках / Л. С. Лунин, И. А. Сысоев [и др.] // Физические процессы в полупроводниковых гетероструктурах: тезисы докладов V конференции. Т. II. Калуга, 1990. С. 41–42.

УДК 637.528

**Нагдалян Андрей Ашотович, Селимов Магомед Асланович,
Оботурова Наталья Павловна, Гатина Юлиана Сергеевна**

О ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПИЩЕВОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ ДОБАВКИ ПРИ РАЗРЯДНО- ИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ МЯСНОГО СЫРЬЯ

Рассматривалась возможность применения пищевой антиоксидантной добавки в качестве фактора тормозящего процессы образования свободных радикалов при разрядно-импульсной обработке мясного сырья. В ходе работы было исследовано влияние электрогидравлического эффекта на процессы окисления и уровень свободных радикалов. Также был рассчитан уровень антиоксидантной активности (АОА) опытных образцов мясного сырья подвергнутого обработке по разрядно-импульсной технологии по сравнению с контрольным образцом. По результатам полученных данных было подтверждено действие пищевой антиоксидантной добавки, как ингибитора роста количества свободных радикалов в мясном сырье.

Ключевые слова: электрогидравлический эффект, разрядно-импульсные технологии, флавоноиды, антиоксидантная активность, свободные радикалы.

Andrey Nagdalian, Magomed Selimov, Natalya Oboturova, Yuliana Gatina ABOUT OF PRACTICABILITY OF USAGE OF ANTIOXIDANT ADDITIVES IN THE PROCESS OF MEAT STUFF PULSED DISCHARGES TREATMENT

There have been studying prospects of application of food antioxidant additives like an inhibiting factor of free radicals generation while pulsed discharges treatment. In this work there was investigated the influence of electrohydraulic effect on free radicals level and lipid oxidation. The authors calculated the level of antioxidant activity of treated meat in comparison with untreated meat. По результатам полученных данных было подтверждено действие пищевой антиоксидантной добавки, как ингибитора роста количества свободных радикалов в мясном сырье. Based on results of research, the authors point out inhibitor effect of used antioxidant additives.

Key words: electrohydraulic effect, pulsed discharges treatment, antioxidant activity, free radicals, flavonoids.

Для достижения целей, связанных с совершенствованием технологического процесса и улучшением качества готовой продукции, разрабатывается и изготавливается новое высокоэффективное оборудование, применяются различные физико-химические эффекты и явления на основе научно-технического прогресса и новых технологических подходов в производстве различных продуктов. Одним из таких эффективных способов для решения задач по интенсификации технологического процесса обработки мясного сырья и улучшения качества продукции может стать использование разрядно-импульсных технологий. Разрядно-импульсные технологии относятся к области импульсной

электротехники и основаны на импульсном разряде, который возникает при создании в цепи кратковременного электромагнитного импульса. Процесс преобразования электрической энергии в другие ее виды получил название электрогидравлического эффекта [2, 7].

Под воздействием электрогидравлического эффекта происходит улучшение структурно-механических и функционально-технологических характеристик мяса, а также интенсификация процесса посола [10–11].

Согласно трудам Л. А. Юткина, электрогидравлические удары способны вызывать в воде появление свободных радикалов, активных форм кислорода (АФК) и водорода, образование соединений азота и даже простейших аминокислот [7]. Активные формы кислорода обычно так же являются сильными окислителями или крайне реакционноспособными свободными радикалами. Большая часть АФК содержит неспаренные электроны, следствием чего является их чрезвычайно высокая реакционная способность и короткий период полужизни. Такие радикальные АФК за короткий период времени рекомбинируют друг с другом или реагируют с субстратом [1]. При обработке мяса возникновение в рассоле активных свободных радикалов способно в значительной степени повлиять на окислительно-антиоксидантную систему мышечной ткани, ускорив процесс окисления жиров и, следовательно, сократив срок годности обработанного продукта.

Антиоксидантная система мышечной ткани состоит из двух подсистем: ферментативной (супероксиддисмутаза, каталаза, пероксидазы, глутатион-S-трансфераза и др.) и неферментативной (токоферолы, убихинон, витамин С, серосодержащие соединения и др.). Антиоксидантная активность подобных соединений определяется их способностью выступать в роли восстановителей (доноров электронов) по отношению к какому-либо радикальному субстрату $R\bullet$, переходя при этом в устойчивую, малоактивную радикальную форму $A\bullet$ [3, 9].

Энергия связей (диссоциация) молекул меньше, чем энергии ионизации, поэтому в плазме электрического разряда в жидкости концентрация свободных радикалов будет на несколько порядков больше, чем концентрация ионов, в связи с чем естественная антиоксидантная система мышечной ткани может быть истощена. С целью поддержания антиоксидантной активности мяса на высоком уровне, целесообразно использование антиоксидантов при приготовлении рассола, которые в процессе разрядно-импульсной обработки будут служить ловушками для свободных радикалов.

Некоторые алифатические спирты, включая этанол, пропиленгликоль (Alexander et al., 1955), глицерин и т. п. являются хорошими перехватчиками свободных радикалов. Кроме алифатических спиртов, известно антиоксидантное действие ряда органических кислот, таких как аскорбиновая кислота, пировиноградная кислота, муравьиная кислота, каприловая кислота и салициловая кислота (Alexander et al., 1955). Чаще всего в мясной промышленности с целью снижения риска преждевременного окисления жиров при приготовлении рассолов вносят редуцирующие сахара и аскорбиновую кислоту (либо ее производные) [2]. В присутствии аскорбиновой кислоты, природа которой определяет скорость протекания реакций пероксидазного цикла, свободные радикалы инактивируются. В основе этого явления лежит тот факт, что такие восстановители, как аскорбиновая кислота, глутатион, убихинон являются субстратами истинных пероксидаз и способны ингибировать реакции пероксидазного катализа [8].

Однако следует иметь в виду, что аскорбиновая кислота очень бурно реагирует с нитритом натрия при её введении в рассол, в связи с чем аскорбиновую кислоту не следует добавлять в рассолы одновременно с нитритом натрия.

Таким образом, все эти факты представляют в основном академический интерес, так как спирты и органические кислоты в концентрациях, необходимых для антиоксидантной защиты могут образовывать в рассоле (во время разрядно-импульсной обработки) и в самом продукте (при термической обработке) весьма токсичные соединения. Следовательно, для решения обозначенной проблемы необходимо использовать другой, нетрадиционный антиоксидантный агент, который уже успешно зарекомендовал себя в мясоперерабатывающем производстве [5, 12].

Пищевая антиоксидантная добавка на основе виноградных выжимок красных сортов винограда является естественным природным источником самых мощных антиоксидантов – ресвератрола, кверцетина, рутина, катехина, эпикатехина, эпикатехин галлата и других [6]. Механизм действия наиболее распространенных антиоксидантов состоит в обрыве реакционных цепей, при этом молекулы антиоксиданта взаимодействуют с активными радикалами с образованием малоактивных радикалов. Окисление замедляется также в присутствии веществ, разрушающих гидроперекиси. В этом случае падает скорость образования свободных радикалов. Даже в небольшом количестве (0,01–0,001 %) антиоксиданты уменьшают скорость окисления, поэтому в течение некоторого периода времени (период торможения, индукции) продукты окисления не обнаруживаются. На основании вышесказанного была изучена возможность использования пищевой антиоксидантной добавки в роли ингибитора процесса образования свободных радикалов.

Материалы и методы. В работе использовали мясо охлажденной говядины, из тазобедренной части, с традиционным ходом автолиза ($pH = 5,6–6,2$). Масса кусков приблизительно составляла 400 ± 50 граммов. Обработка мяса проводилась при одном и том же уровне запасаемой энергии – 5 кДж. Объекты исследования, помещенные в рассол, подвергались воздействию 100, 200 и 300 импульсов, что являлось варьируемым фактором эксперимента, т. е. в эксперименте предполагалось исследование трех опытных образцов. Контрольные и опытные образцы выдерживались в рассоле аналогичного состава в течение 24 часов. Основной рассол готовился с компонентным составом 7 % поваренной соли, 1,5 % сахара, 0,0015 % нитрита натрия. Для исследования влияния флаваноидов на антиоксидантную систему мышечной ткани к аналогичному рассолу добавлялось 0,05 % пищевой антиоксидантной добавки.

Хранение контрольных и опытных образцов мяса осуществлялось в охлажденном состоянии при температуре 1,2–1,5 °С.

Подготовка объектов исследования для дальнейшего изучения антиоксидантной активности заключалась в получении водных экстрактов образцов мясного сырья.

Массовую концентрацию водорастворимых антиоксидантов в образцах мясного сырья определяли на приборе «Цвет Яуза-01-АА» в НИЛ Нанобиотехнология и биофизика СКФУ. Концентрацию антиоксидантов исследуемого образца определяли по градуировочному графику зависимости выходного сигнала от концентрации галловой кислоты.

Исследование влияния разрядно-импульсной обработки на кислотное число и реакцию на пероксидазу при хранении мяса проводили на модельных системах, приготовленных с использованием пищевой антиоксидантной добавки из виноградных выжимок. Кислотное число исследуемых образцов определяли по стандартной методике, основанной на титровании свободных жирных кислот раствором гидроокиси калия. Реакцию на пероксидазу проводили общепринятым методом. В пробирку вносили 2 мл вытяжки, приготовленной из измельченного мяса и дистиллированной воды в соотношении 1 : 4, добавляли 5 капель 0,2 %-ного спиртового раствора бензидина, содержащее пробирку взбалтывали, после чего добавляли две капли 1 %-ного раствора перекиси водорода.

На основании проведенного анализа литературы была проведена оценка антиоксидантной активности пищевой добавки. Исследование скорости окисления липидов по изменению перекисного числа, характеризующего накопление первичных продуктов распада липидов, при использовании антиоксидантной добавки из виноградной выжимки было проведено ранее и отражено в работе [5].

Результаты и обсуждение. Ранее в работе, опубликованной в журнале Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences [12], были представлены данные по исследованию влияния разрядно-импульсной обработки на массовую концентрацию водорастворимых антиоксидантов в мясном сырье. Согласно представленным данным (рис. 1), разрядно-импульсная обработка способствует значительному снижению антиоксидантной активности в мясном сырье, что подтверждает негативное влияние свободных радикалов, возникающих при электрогидравлическом

эффекте, на антиоксидантную систему мяса. Суммарную концентрацию антиоксидантов в мясном сырье также определяли с помощью прибора «Цвет Яуза-01-АА» с амперометрическим детектором в пересчете на галловую кислоту (мг/л).

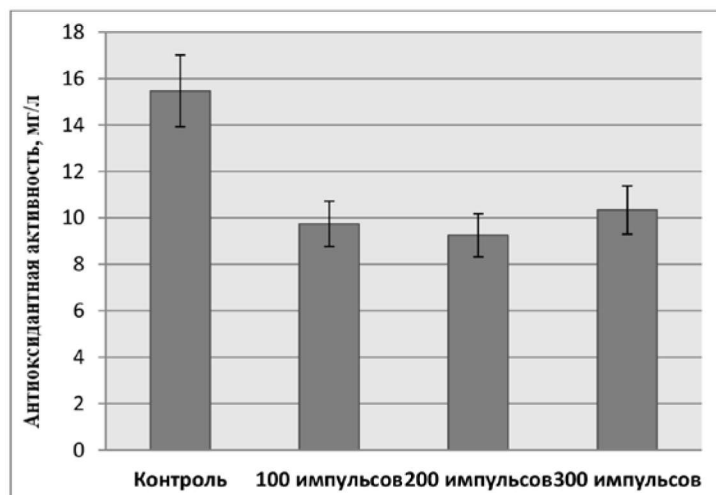


Рис. 1. Результаты исследования антиоксидантной активности мышечной ткани контрольного и опытных образцов мяса [12]

Стоит отметить, что снижение исследуемого показателя в зависимости от длительности обработки нелинейно. В образце, обработанном 300 импульсами, антиоксидантная активность на 21 % выше, чем в образце с 200 импульсами и на 15 % выше, чем при обработке 100 импульсами. Данный факт может быть обусловлен несколькими факторами. Во-первых, свободные радикалы гиперактивны и нестабильны, в свободной форме они существуют около 10-2 – 10-3 с., во-вторых, возникновение свободных радикалов напрямую связано со значением давления, температуры и акустических колебаний в канале разряда [7]. Согласно расчетным данным, давление в центре канала достигало 15,2 МПа, а температура – 3000 К [4]. При инициации 300 импульсов возможно как появление свободных радикалов, так и их рекомбинация, так как этот процесс обратимый. Тем не менее, обобщая полученные данные, антиоксидантная активность контрольных образцов оказалась выше, чем в опытных на 50–70 %, что в итоге должно сказаться на более быстром окислении жиров в обработанных образцах. Снижение антиоксидантной активности мышечной ткани опытных образцов мясного сырья вследствие образования свободных радикалов при РИО теоретически также может оказаться риском образования нитрозаминов, являющихся канцерогенными веществами. Сроки годности мясного сырья в этом случае будут лимитированы и значительно ниже, чем у мяса при классическом посоле.

Исследование проб контрольного и опытных образцов модельных систем без использования (рис. 2) и с использованием в составе рассола пищевой антиоксидантной добавки (рис. 3) показало, что флавоноиды в рассоле сыграли роль ловушки свободных радикалов. Антиоксидантная активность контрольных образцов оказалась по-прежнему выше, чем в опытных, однако разница в случае использования флавоноидов составила 12–24 %, причем в этот раз снижение исследуемого показателя было пропорционально интенсивности обработки.

Процесс хранения в охлажденном состоянии всех исследуемых образцов мяса сопровождался закономерным накоплением летучих компонентов, качественный состав которых обусловлен окислительными процессами жировой ткани, а также деструкцией белков и свободных аминокислот под действием свободных радикалов и ферментов развивающихся микроорганизмов. Как было выявлено, наименьший эффект от активности свободных радикалов должен наблюдаться в контрольных образ-

цах ввиду наиболее полноценной антиоксидантной системы. Однако, так как разрядно-импульсная обработка характеризуется 100 %-ным бактерицидным эффектом, влияние продуктов жизнедеятельности микроорганизмов в опытных образцах должно проявиться в меньшей степени, чем в контрольных. К 10-м суткам хранения интенсивность запаха контрольного образца по сравнению с опытными образцами резко увеличилась. Характер запаха также отличался. Скорее всего, это обусловлено тем, что порча мяса в контрольном образце проходила в большей степени за счет ферментативного гидролиза (преимущественно образовывались низкомолекулярные азотсодержащие соединения и летучие жирные кислоты), а в опытных – за счет окисления свободными радикалами (альдегиды, кетоны, гидропероксиды). При дальнейшем хранении динамика роста интенсивности запаха усиливалась во всех образцах.

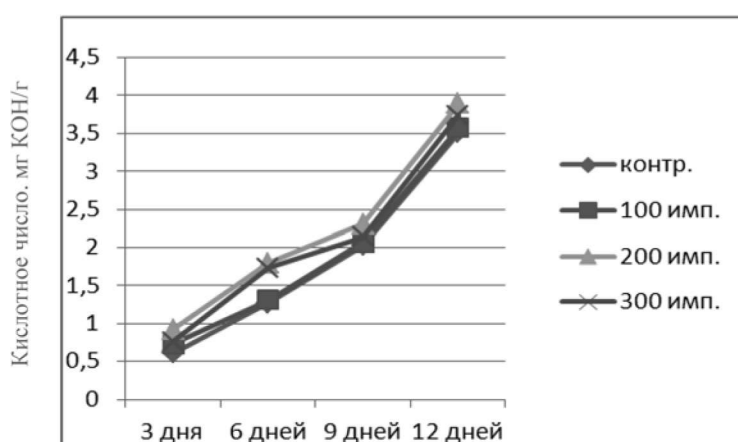


Рис. 2 Результаты исследования проб контрольного и опытных образцов мясного сырья без использования пищевой антиоксидантной добавки

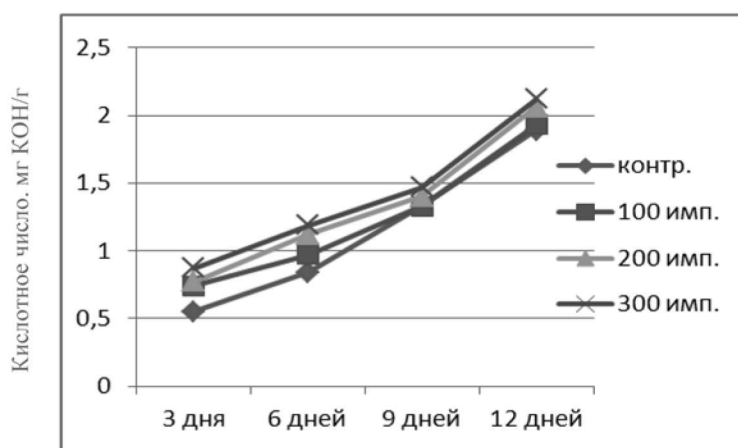


Рис. 3. Результаты исследования проб контрольного и опытных образцов мясного сырья с использованием пищевой антиоксидантной добавки

Таким образом, в исследуемых кусках мяса ферментативный гидролиз и окисление липидов были основными факторами, вызывающими порчу. В результате порчи жиров увеличивается кислотное число, тенденция изменения которого может дать объяснение происходящему в исследуемых образцах.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при внесении во время разрядно-импульсной обработки пищевой антиоксидантной добавки, содержащей флавоноиды, снижается скорость окисления жиров. Так, кислотное число в опытном образце, обработанном 300 импульсами, на 9-й день хранения составило 1,47, что на 16 % ниже, чем при обработке без использования добавки. При обработке 200 импульсами намечается наибольшая разница в определяемом показателе – на 9-й день разница составила 34 %, т. е. свидетельствует о том, что путем внесения в рассол добавки с флавоноидами можно решить проблему снижения антиоксидантной активности мяса, обработанного разрядно-импульсной технологией.

Так как порчу можно освидетельствовать отрицательной реакцией на пероксидазу, параллельно с определением кислотного числа проводили исследование истощения естественных запасов пероксидазы (таблица 1).

Таблица 1

Результаты исследования реакции на пероксидазу в исследуемых образцах мяса при хранении

Образец	Реакция на пероксидазу*			
	3 дня	6 дней	9 дней	12 дней
Без добавок				
Контрольный	+	+	+	-
Опытный 100 имп	+	+	+	-
Опытный 200 имп	+	+	-	-
Опытный 300 имп	+	+	+	-
С добавкой				
Контрольный	+	+	+	-
Опытный 100 имп	+	+	+	-
Опытный 200 имп	+	+	+	-
Опытный 300 имп	+	+	+	-

Реакция на пероксидазу достоверной разницы между методами не выявила – на 12-й день хранения все образцы были окончательно подвержены порче.

С целью выявления содержания нитрозаминов в образцах варено-копченого окорока были проведены соответствующие исследования, результаты которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание нитрозаминов в образцах варено-копченого окорока

№ п/п	Определяемые показатели	Контрольный образец	Опытный образец	Норматив	Регламентирующий документ
1	НДМА, мг/кг	< 0,001	< 0,001	≤ 0,004	ТР ТС 021/2011
2	НДЭА, мг/кг	< 0,001	< 0,001	≤ 0,004	ТР ТС 021/2011

Анализ содержания N-нитрозодиметиламинов и N-нитрозодиэтиламинов показал, что в опытных образцах готового продукта, как и в контрольном, содержание канцерогенной группы летучих нитрозо-соединений находится ниже регламентируемого количества. Образование нитрозаминов обусловлено химическими и микробиологическими факторами. Риск трансформации нитрита в нитрозамины вследствие влияния микроорганизмом минимален, согласно результатам исследования микробиологических показателей опытных образцов. Химические факторы образования нитрозаминов в основном обусловлены образованием аминов в процессе распада белка под влиянием технологических факторов (посол, термическая обработка) и свободных радикалов. Согласно представленным в таблице 2 данным, при использовании антиоксидантной добавки образования нитрозаминов в образцах практически не происходило.

Таким образом, исследование антиоксидантной активности контрольных и опытных образцов мяса показало, что разрядно-импульсная обработка за счет генерации в системе «рассол – мясо» свободных радикалов, существенно снижает потенциал антиоксидантной системы мышечной ткани. Однако при введении флавоноидов антиоксидантная активность обработанных кусков мяса подвергалась меньшим изменениям. Тем не менее срок годности контрольного и опытных образцов, судя по результатам исследования кислотного числа и реакции на пероксидазу, существенно не отличались. Это объясняется тем, что, несмотря на более низкую антиоксидантную активность, в опытных образцах в меньшей степени протекал ферментативный гидролиз, так как разрядно-импульсная обработка характеризуется бактерицидным эффектом¹.

Литература

1. Гудков С.В. Механизмы образования активных форм кислорода под влиянием физических факторов и их генотоксическое действие: дис. д-ра биол. наук: 03.01.02/ Гудков Сергей Владимирович. Пущино, 2012. 270 с.
2. Курец В. И. и др. Электроразрядные технологии обработки и разрушения материалов: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политех. ун-та, 2012. 272 с.
3. Медведев Я. В., Шаталов И. С. Определение миоглобинзависимой пероксидазной активности мышечной ткани // Биотехнология. Взгляд в будущее: сборник трудов Международной Интернет-конференции. Казань, 17–19 апреля 2012 г. Казань: Изд-во «Казанский университет», 2012. С. 147–149.
4. Оботурова Н. П. Разрядно-импульсное воздействие для интенсификации посола мяса / Н. П. Оботурова, О. Н. Кожевникова, Л. И. Барыбина, А. А. Нагдalian. // Мясная индустрия. 2012. № 12. С. 32–35.
5. Селимов М. А. Разработка технологии мясопродукта с пищевой антиоксидантной добавкой: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.04 / Селимов Магомед Асланович. Ставрополь, 2011.
6. Шлыков С. Н., Селимов М. А., Садовой В. В. Разработка технологии добавки к пище с антиоксидантными свойствами из виноградных выжимок // Новые подходы, принципы и механизмы повышения эффективности производства и переработки сельскохозяйственной продукции / под ред. академика РАН И. Ф. Горлова. Волгоград: Волгоградское научное издательство, 2014. С. 200–202.
7. Юткин Л. А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, 1986. 208 с.
8. Alexander P. Mode of action of some substances which protect against the lethal effects of X-rays / P. Alexander, Z. Bacq, S. Counsens, M. Fox, A. Herve, J. Lazar // Radiat. Res. 1955. Vol. 2. P. 392–400.
9. Hui Y. H. et al. Handbook of meat and meat processing. CRC Press, 2012. 982 p.
10. Nagdalian A. A., Oboturova N. P. Development of electrohydraulic technology of meat salting // European Science and Technology: 5th International scientific conference. Munich, 2013. P. 514.
11. Nagdalian A. A. Study of the Influence of the Electrohydraulic Effect on the Structure and Mechanical Properties of Muscular Tissue Using Atomic-Force Microscopy / A. A. Nagdalian, N. P. Oboturova, M. A. Selimov, R. O. Budkevich, E. L. Demchenkov // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2016. Volume 7. Issue 2. P. 517–523.
12. Nagdalian A. A. Ways to reduce the oxidative activity of raw meat after a treatment by pulsed discharge technology / A. A. Nagdalian, M. A. Selimov, M. V. Topchii, N. P. Oboturova, Y. S. Gatina, E. L. Demchenkov // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2016. Volume 7(3). P. 1927–1932.

¹ Исследования проведены при финансовой поддержке Министерства образования и науки России, в рамках выполнения базовой части государственного задания (2014/216).