

Формирование вкуса комбинированных рыбных фаршей в процессе кулинарной обработки

DOI

Доктор технических наук, профессор **А.Т. Васюкова**; аспирант **К.В. Кривошонок** – Московский государственный университет пищевых производств
 Доктор химических наук, профессор **М.Д. Веденяпина**; Доктор химических наук, профессор **В. В. Кузнецов** – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук; магистр **Б.С. Твердохлеб** – Московский государственный университет пищевых производств

@ vasyukova-at@yandex.ru; krivoshonok@gmail.com; mvedenyapina@yandex.ru; kuz@ioc.ac.ru

Ключевые слова:

$^1\text{H-NMR}$, продукты питания, качество, обработка, анализ, оптимизация

Keywords:

$^1\text{H-NMR}$, food, quality, processing, analysis, optimization

FORMATION OF THE TASTE OF COMBINED MINCED FISH IN THE PROCESS OF CULINARY PROCESSING

Doctor of Technical Sciences, Professor **A.T. Vasyukova**; PhD student **K.V. Krivoshonok** – Moscow State University of Food Production
 Doctor chem. Sciences, Professor **M.D. Vedenyapina**; Doctor chem. Sciences, Professor **V.V. Kuznetsov** – Institute of Organic Chemistry, N. D. Zelinsky Russian Academy of Sciences, Master's Degree **B.S. Tverdokhle** – Moscow State University of Food Production

The purpose of the study is to form the taste of combined minced fish and ready-made culinary products. Low-field nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) have been accepted widely as a non-destructive analytical technique in food processing technology to their sensitivity, non-invasiveness, rapidness, and cost-effectiveness. Moreover, the ability to provide real-time information on products during and after processing has been linked to the use of thice analytical technique. Timely information on quality parameters in food processing provided by online monitoring using $^1\text{H-NMR}$ may increase the quality of the product, improve operation process, and enhance production economy in food field. In this review, the use of online $^1\text{H-NMR}$ in food processing techniques, such as freezing, frying, fermentation, and internal quality analysis, is explored. Limitations and need for further development are outlined.

Технология обработки наиболее распространенных промысловых видов рыб развивается в двух направлениях: разработка способов изготовления из них традиционных видов продукции и получение обезличенной белково-содержащей продукции, такой как изоляты белка, гидролизаты, пищевая рыбная мука, белковая масса, фарши и др. Наиболее перспективным

признано производство пищевого рыбного фарша и создание на его основе различных видов фаршированной и структурированной продукции. Особо важное значение придается использованию маломасштабных не жирных рыб, что позволяет направлять дополнительные массы сырья на выработку пищевых продуктов вместо применения его в кормовых целях [5].

Для комплексной переработки рыбного сырья, обеспечивающей высокую степень использования съедобной части, перспективным является производство фарша и различных изделий на его основе. Причем наиболее высокими функциональными свойствами обладает фарш, полученный из свежеевыловленного или охлажденного сырья, в том числе из рыб прибрежного лова.

При производстве рыбных фаршей и кулинарных изделий из него возникает задача улучшения их функционально-технологических свойств и органолептических показателей качества, которые могут быть решены путём применения различных вкусоароматических добавок и дополнительного растительного сырья.

Таким образом, переработка рыбного сырья, путем получения полуфабрикатов и кулинарных изделий определенной вкусовой гаммы, является актуальной.

Цель исследований – формирование вкуса комбинированных рыбных фаршей и готовых кулинарных изделий.

Рыбное филе, фарши и котлеты, до момента приготовления образцов, хранились в холодильнике. Для приготовления образцов для ЯМР-спектроскопии от каждого исходного образца филе, фарша и котлет было отобрано ~300-400 мг в эппендорф. Точная масса исходного образца была измерена и зафиксирована. Затем проводилась гомогенизация образцов. К гомогенизированным образцам в эппендорфе добавляли 1,5мл воды (mQ) и проводили водную экстракцию в течение часа при температуре +4°C. Затем центрифугировали образцы при комнатной температуре 15 минут на величине ускорения 2000 g. Далее отбиралось 540 мкл (микролитров) водной фракции сверху пробирки и переносилось в 5-мм ампулу. В ампулу добавлялось 60 мкл 1,5 М (молярный) фосфатного буфера (приготовленного на D2O) для получения в итоговом образце 150 mM (мили моль) фосфатного буфера с pH 7,0. Кроме того, в буфере содержался 10 mM DSS (референса для 1H-ЯМР), содержание которого в итоговом образце составило 1mM. DSS использовался в качестве референса для определения концентраций интересующих веществ. До момента снятия спектров ампулы с образцами хранились в холодильнике при температуре +4°C.

Спектры ¹H-ЯМР были получены на приборе AVANCE-III-700 (Bruker) с рабочей частотой 700 МГц. Спектры снимались при температуре 25°C.

Обработка ЯМР-спектров проводилась с использованием программы Chenomx. Была проведена корректировка фазы спектра и корректировка базовой линии. Затем, с помощью программы, были определены пики, относящиеся к следующим веществам: аланин, ацетат, креатин, диметиламин (ДМА), триметиламин (ТМА), триметиламино-N-оксид (ТМАО), глюкоза, лактат. После этого были рассчитаны концентрации веществ, исходя из величины сигнала для пика DSS, концентрация которого в каждом образце составляла 1mM (мили моль).

Далее была проведена нормировка полученных концентраций на массу исходного вещества в каждом образце. После этого концентрации были приведены к значению микрограмм исследуемого веще-

Цель исследования – формирование вкуса комбинированных рыбных фаршей и готовых кулинарных изделий. Протонный ядерный магнитный резонанс (далее аббревиатура - ¹H-ЯМР) получил широкое признание в качестве неразрушающего аналитического метода в технологии пищевой промышленности, благодаря своей чувствительности, неинвазивности, скорости и экономической эффективности. Кроме того, возможность предоставления информации о продуктах, в режиме реального времени – во время и после обработки, была связана с использованием этого аналитического метода. Своевременная информация о параметрах качества в пищевой промышленности, предоставляемая онлайн-мониторингом с использованием ¹H-ЯМР, может повысить качество продукта, улучшить производственный процесс и повысить экономичность производства в пищевой промышленности. В этом обзоре рассматривается использование онлайн-¹H-ЯМР в технологиях обработки пищевых продуктов, таких как замораживание, жарка, ферментация и внутренний анализ качества. Обозначены ограничения и необходимость дальнейшего развития.

ства на грамм исходного вещества филе, фарша или котлет. Данные по концентрациям найденных веществ идентифицировали и по каждому из веществ были построены гистограммы для сравнения их содержания в различных образцах [1-3; 19].

Количественная спектроскопия ядерного магнитного резонанса ¹H-ЯМР (далее - ЯМР) для физико-химического анализа, помимо известных идентификационных возможностей, сочетает уникальный комплекс достоинств: простая пробоподготовка и экспрессность, универсальность и прецизионность, возможность относительного и абсолютного количественного определения компонентов без СО. Однако ее применение в РФ ограничено. Работа содержит попытку расширения использования метода путем разработки новых – быстрых, эффективных и экономичных подходов к идентификации и определению содержания компонентов рыбного сырья, их адаптации к наиболее доступным для производственного использования спектрометрам ЯМР, создание гибридных алгоритмов скрининга образцов методом ЯМР.

В результате проведенных исследований, методом ЯМР, рыбных фаршей из пикши, трески, серебристого хека и минтая нам удалось получить спектры экстрактивных веществ данного сырья: аланина, ацетата, креатина, ДМА, ТМА, ТМАО, глюкозы, лактата. Спектры с отнесением сигналов приведены на рисунках 1-3. После этого были рассчитаны концентрации веществ, исходя из величины сигнала для пика DSS, концентрация которого в каждом образце составляла 1mM (мили моль), и проведения последующей обработки.

Данные по концентрациям найденных веществ приведены в таблице 1.

Количественное содержание летучих оснований определяется при оценке свежести охлажденной, мороженой рыбы, наряду с определением наличия H₂S

и NH₃. При определении этого показателя из общего количества летучих азотистых оснований выделяют содержание триметиламина (ТМА), как наиболее токсичного компонента. В свежей, только что уснувшей, рыбе содержание летучих оснований – 15-17 мг%, в том числе ТМА – до 2,5 мг% у морской рыбы и до 0,5 мг% – у пресноводной. Следует, однако, заметить, что количество летучих оснований для рыб разных видов строго индивидуально. Накопление этих веществ в мясе вызывает появление неприятного запаха [1-3; 6].

В проведенных исследованиях установлено (табл. 1), что максимальное количество ТМА у пикши (0,06 мкг/г), а минимальное – у хека серебристого (0,01 мкг/г). Незначительно отличается от него минтай (0,02 мкг/г), хотя в сыром филе концентрация ТМА в них в 3-6 раз меньше, чем у пикши.

Введение в фарш добавок из пассированного лука, пюре образной моркови, муки кукурузной и нутовой при изготовлении полуфабрикатов оказали незначительное влияние на изменение ТМА. Концентрация его изменилась на 0,01-0,03 мкг/г, в зависимости от вида и концентрации добавки. Однако тепловая обработка оказала глубокие воздействия на экстрактивные вещества и, в частности, на триметиламин, концентрация которого увеличилась в 10 раз, по сравнению с контролем в образцах с мукой из зерновых и бобовых культур. Даже при невысокой концентрации добавки (1-3%) наблюдаются существенные изменения.

Триметиламиноксид (ТМАО) – NO (CH₃)₃ – относится к группе аммониевых оснований. Считают, что это соединение нетоксичное, но при его распаде, в процессе хранения рыбных продуктов или во время тепловой обработки, появляется специфический рыбный запах. В данных исследованиях наблюдается снижение ТМАО во всех образцах при термической обработке в пароконекоте при температуре +180°C 10-12 минут в режиме запекания без пара.

При распаде белков образуются свободные аминокислоты, которые также влияют на органолептические показатели рыбных продуктов. К ним можно отнести: гистидин, аргинин, аланин, креатин. Креатин для рыб является физиологически важным компонентом мышц [1-6].

Углеводы в мускулатуре рыбы превышают 1%, представлены в основном гликогеном (животным крахмалом). При распаде гликогена (гидролизе или фосфоролизе) образуются глюкоза, пировиноградная и молочная кислоты. Гликоген участвует в процессах созревания рыбы при посмертных изменениях, посоле, вялении. Чем больше гликогена, тем полнее процесс созревания, тем ароматнее и вкуснее готовая продукция [6].

Глюкоза – продукт распада гликогена, как редуцирующий моносахар она может вступать в реакции с аминокислотами – продуктами гидролиза белков, с образованием сложных химических комплексов – меланоидинов. Это обычно наблюдается в процессе термической обработки рыбы: при варке, сушке, вялении рыбы. Меланоидины придают темноватый цвет поверхности продукта (при контакте с кислородом), приятный аромат и сладковатый вкус – бульонам из рыбы. Поэтому простые углеводы относят к экстрактивным соединениям рыбы [6]. Получен-

ные нами образцы имели сладковатый вкус, что положительно отмечено дегустаторами.

Исследованиями установлено, что максимальное количество ДМА содержит треска (0,82 мкг/г), а минимальное – хек серебристый (0,31 мкг/г). Минтай и пикша по концентрации ДМА практически подобны (0,43-0,46 мкг/г, соответственно). Кроме того, пикша и треска содержат большее количество ТМАО (21,46 и 23,11 мкг/г, соответственно). Концентрация ТМАО в двух других исследуемых рыбах в 4,8-7,0 раз меньше, чем у трески и хека серебристого и составляет 3,28-4,84 мкг/г, соответственно.

Размораживание рыбного сырья и приготовление фарша, непродолжительное хранение и изготовление полуфабрикатов с различными добавками растительного сырья привели к росту ДМА, ацетата, креатина, этанола, глюкозы, лактата, ТМА, ТМАО, аланина. Кроме того, аромат усиливается при тепловой обработке.

Применение БАД функционального назначения (спирулина, сублимированный укроп) и термически обработанных овощных масс (пассированный лук

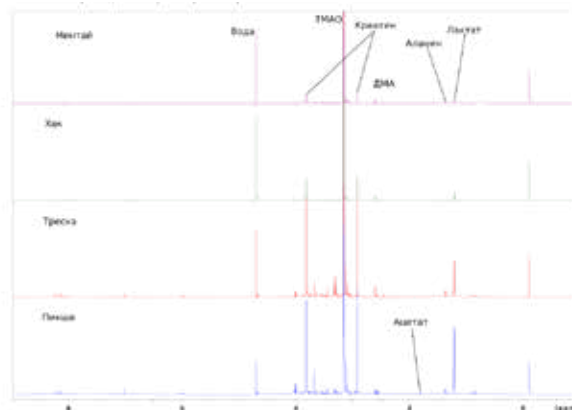


Рисунок 1. ¹H-ЯМР-спектры водных экстрактов рыбных филе (D₂O)
Figure 1. ¹H-NMR spectra of aqueous extracts of fish fillets (D₂O)

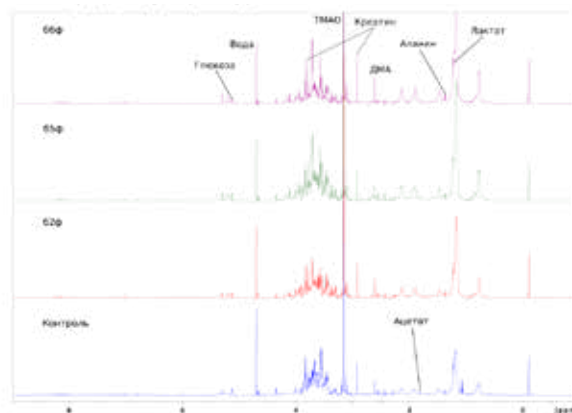


Рисунок 2. ¹H-ЯМР-спектры водных экстрактов рыбных фаршей
Figure 2. ¹H-NMR spectra of aqueous extracts of minced fish

Таблица 1. Содержание экстрактивных веществ в рыбном сырье и фаршевых изделиях, мкг/г / **Table 1.** Content of extractive substances in fish raw materials and minced products, mcg/g

Наименование образцов	Ацетат	Креатин	Диметиламин	Этанол	Глюкоза	Лактат	Триметиламин	Триметиламин N-оксид	Аланин
рыбное филе (сырое)									
Пикша	0,47	17,92	0,46		0,60	15,95	0,06	21,46	1,06
Треска		12,66	0,82		0,08	6,45	0,03	23,11	0,93
Хек		2,83	0,31			1,15	0,01	4,84	0,13
Минтай		1,60	0,43			0,71	0,02	3,28	0,21
рыбный фарш (сырой)									
Контроль (минтай)	0,53	4,49	1,06	4,64	4,06	5,28	0,03	8,01	0,54
образец 2		4,39	1,37		8,71	5,85	0,05	7,88	0,81
образец 5		3,69	1,18		7,36	5,74	0,03	7,33	0,80
образец 6		4,57	1,45		3,57	3,97	0,04	8,76	0,84
рыбные котлеты (готовые)									
Контроль (минтай)	0,53	3,33	0,94	2,93	9,59	3,10	0,04	6,05	0,38
образец 2	0,45	3,93	1,54		21,54	3,34	0,14	8,56	0,65
образец 5	0,51	2,68	1,13		20,56	2,18	0,17	5,89	0,48
образец 6	0,60	2,33	0,88		12,49	15,92	0,04	5,47	0,63

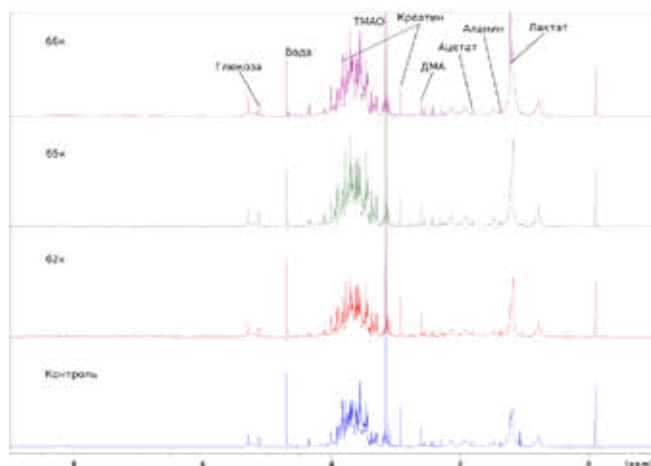


Рисунок 3. ^1H -ЯМР-спектры водных экстрактов рыбных котлет

Figure 3. ^1H -NMR spectra of aqueous extracts of fish cutlets

и морковное пюре) и крупяных добавок (кукурузная и нутовая мука), а также запекание в пароконвектомате со сметанным и сметанном соусе с томатом приводит к инактивации рыбного запаха. Концентрация ТМАО в готовом образце снизилась в 1,6 раза, по сравнению с полуфабрикатом. Полученные запеченные рыбные котлеты имели приятный аромат запеченного продукта с румяной корочкой и сочной консистенции [2; 6].

Высокий спрос на качественные и безопасные пищевые продукты стимулирует поиск инновационных технологий в пищевой науке.

К недостаткам существующей или обычной технологии можно отнести и отношение их чувствительности, селективности, экономичности и своевремен-

ность. В идеале аналитический метод должен основываться на работоспособности, инвазивности, простоте использования и может быть настроен для работы в режиме реального времени без необходимости дополнительной калибровки [8]. В связи с этим количественная природа магнитного резонанса (^1H -ЯМР) с детальным анализом и ненавязчивой основой делают методы не только исключительно мощными, но также подходящими для онлайн-идентификации и характеристики пищевой ценности для промышленности, дающей представление о механизме и кинетике процесса в режиме реального времени.

Органолептические показатели пищевых продуктов, в т.ч. свойства, вкус, аромат, цвет, свежесть и питательные свойства являются ключевыми элементами, влияющими на выбор и приемлемость потребителей продуктов питания. Следовательно, общее улучшение качества пищевых продуктов, таких как безопасность, питательная ценность, ограничение по времени и минимизация производственных затрат всегда была приоритетом в большинстве технологий пищевой промышленности [9; 13].

В настоящее время в этой области ведутся многочисленные исследования, изучаются более сложные методы для возможного применения в пищевой промышленности. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) является фундаментальным аналитическим методом в науке о продуктах питания [11], который, в основном, сгруппирован в НЧ-ЯМР и НР-ЯМР (ядерный магнитный резонанс), при этом LF-NMR опирается, в основном, на спектры ЯМР и метод МРТ [11].

Следовательно, НЧ-ЯМР и МРТ служат полезной альтернативой существующим точным и селективным методам оценки свойств воды, ее распределения и состояния в пище, что косвенно отражает качество пищи. LF-ЯМР был успешно применен при оценке и отслеживании изменения качества мышечной

ткани пищевых продуктов и фруктов, а также – овощей при их переработке. Фактически, метод был применен для онлайн количественного и качественного анализа (Hills, 2006; van Duynhoven et al., 2007; Norton и др. 2008 г.; Zientek et al. 2016; Capitani et al. 2017, Song et al (2018b) [7; 12; 14; 15; 18; 20] установили, что НЧ-ЯМР и МРТ также применяются для сокращения времени высухания и неравномерного распределения влаги, участия в сушке «Abalone» и смогли проследить изменение подвижности воды в материале. Gudjónsdóttir и др. (2011) [10] использовали НЧ-ЯМР для определения влияния различных факторов, которые произошли во время предварительного посола и заморозки креветок. Известны LF-применения ЯМР для мониторинга изменений качества хека при хранении в заморозке (Sánchez-Alonso et al. 2012; Sánchez-Alonso et al. 2014) [16; 17].

ВЫВОДЫ

Основываясь на вышеупомянутой литературе, появление онлайн ¹H-ЯМР доказали свою эффективность в пищевой промышленности. ¹H-ЯМР может предоставить количественную информацию о химическом составе физических свойствах пищи, может визуализировать внутренние ткани пищи. Использование ¹H-ЯМР показало, что чрезмерная или недостаточная обработка пищевых продуктов может повлиять на конечный результат. Кроме того, задержки выборки и традиционный метод анализа продукта, в процессе его приготовления, удлиняют время процесса и могут привести к ошибкам в полученных результатах. Выявленные процессы: изменение состава продукта, введенные добавки, неоднократное замораживание и оттаивание сырья, воздействие тепловой обработки определенным образом влияют на вкус и аромат готового продукта. Снижение запаха, отрицательно влияющего на качество кулинарного изделия, зависит от компонентов рецептуры, изменяющих не только состав пищи, но и оказывающих взаимное влияние на инактивацию вкусо-ароматических веществ.

ЛИТЕРАТУРА И ИСТОЧНИКИ

1. Васюкова А.Т. Производства рыбных фаршевых блюд и кулинарных изделий / А.Т. Васюкова, В.Р. Давыдова, Г.В. Еременко // Сб. науч. тр. ДКИ. – Донецк, 1993. – с. 105
1. Vasyukova A.T. Production of minced fish dishes and culinary products / A.T. Vasyukova, V.R. Davydova, G.V. Eremenko // Sb. науч. tr. DKI. – Donetsk, 1993. – p. 105
2. Васюкова А. Разработка рецептуры специализированных рыбных блюд с улучшенными органолептическими показателями для питания детей / А. Васюкова, К. Кривошонок // Цифровое общество: образование, наука, карьера, 2021. – с. 188-198.
2. Vasyukova A. Development of a recipe for specialized fish dishes with improved organoleptic indicators for feeding children / A. Vasyukova, K. Krivoshonok // Digital society: education, science, career. – 2021. – Pp. 188-198.
3. Васюкова А.Т. Биогенные амины в рыбных полуфабрикатах и кулинарных изделиях / А.Т. Васюкова, К.В. Кривошонок, Ю.И. Сидоренко // Рыбное хозяйство. – 2022. – №1. – С. 95-102. DOI 10.37663/0131-6184-2022-1-95-102
3. Vasyukova A.T. Biogenic amines in fish semi-finished products and culinary products / A.T. Vasyukova, K.V. Krivoshonok, Yu.I. Sidorenko

// Fisheries. – 2022. – No. 1. – Pp. 95-102. DOI 10.37663/0131-6184-2022-1-95-102

4. Васюкова А.Т., Кривошонок К.В., Веденяпина М.Д., Кузнецов В.В. Моделирование системы оценки «индекса несъедемости» в школьной столовой на примере рыбных блюд // Рыбное хозяйство. – 2022. – №2. – с. 88-100. DOI 10.37663/0131-6184-2022-2-88-100
4. Vasyukova A.T., Krivoshonok K.V., Vedenyapina M.D., Kuznetsov V.V. Modeling of the evaluation system of the "inedibility index" in the school cafeteria on the example of fish dishes // Fisheries. – 2022. – No. 2. – Pp. 88-100. DOI 10.37663/0131-6184-2022-2-88-100
5. Стаценко Е.С. Разработка рецептур и технологии кулинарных изделий на основе комбинированного рыбного фарша. Дисс. к.т.н., Владивосток, 2004. – 164 с.
5. Statsenko E.S. Development of recipes and technologies of culinary products based on combined minced fish. Diss. Candidate of Technical Sciences, Vladivostok, 2004. – 164 p.
6. Химический состав рыбы (2022). <https://znaytovar.ru/new2869.html>
6. Chemical composition of fish (2022). <https://znaytovar.ru/new2869.html>
7. Capitani D., Sobolev A.P., Di Tullio V., Mannina L., & Proietti N. Portable NMR in food analysis. // Chemical and Biological Technologies in Agriculture. – 2017. – 4(1). – p.17
8. Dalitz F., Cudaj M., Maiwald M., & Guthausen G. Process and reaction monitoring by low-field NMR spectroscopy. Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy. – 2012. 60. – Pp.52-70.
9. Erikson U., Standal I. B., Aursand I. G., Veliyulin E., & Aursand M. Use of NMR in fish processing optimization: a review of recent progress. Magnetic Resonance in Chemistry. – 2012. – 50(7). – Pp.471-480.
10. Gudjónsdóttir M., Jónsson Á., Bergsson A. B., Arason S., & Rustad T. Shrimp processing assessed by low field nuclear magnetic resonance, near infrared spectroscopy, and physicochemical measurements—the effect of polyphosphate content and length of prebrining on shrimp muscle. Journal of food science. – 2011. – 76(4). – Pp. 357-367.
11. Fan K., Zhang M. Recent developments in the food quality detected by non-invasive nuclear magnetic resonance technology. // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 2018. – Pp.1-12.
12. Hills B. Applications of low-field NMR to food science. Annual reports on NMR spectroscopy, Elsevier. – 2006. – 58. – Pp.177-230.
13. Lund D. Predicting the impact of food processing on food constituents. // Journal of food engineering. – 2003. – 56(2-3). – Pp. 113-117.
14. Norton T., & Sun D.-W. Recent advances in the use of high pressure as an effective processing technique in the food industry. // Food and Bioprocess Technology. – 2008. – 1(1). – Pp. 2-34.
15. Song Y., Zang X., Kamal T., Bi J., Cong S., Zhu B., & Tan M. Real-time detection of water dynamics in abalone (*Haliotis discus hannai Ino*) during drying and rehydration processes assessed by LF-NMR and MRI. // Drying Technology. – 2018b. – 36(1). – Pp.72-83.
16. Sánchez-Alonso I., Martínez I., Sánchez-Valencia J., & Careche M. Estimation of freezing storage time and quality changes in hake (*Merluccius merluccius*, L.) by low field NMR. // Food chemistry. – 2012. – 135(3). – Pp. 1626-1634.
17. Sánchez-Alonso I., Moreno P., & Careche M. Low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) relaxometry in hake (*Merluccius merluccius*, L.) muscle after different freezing and storage conditions. Food chemistry. – 2014. – 153. – Pp. 250-257.
18. Van Duynhoven J.P., Maillet B., Schell J., Tronquet M., Goudappel G.J.W., Trezza E., Bulbarelo A., & van Dusschoten D. A rapid benchtop NMR method for determination of droplet size distributions in food emulsions. // European journal of lipid science and technology. – 2007. – 109(11) – Pp. 1095-1103.
19. Vasyukova A.T., Krivoshonok K.V., Tokareva T.Yu., Talbi Mounir, Popov V Study of the kinematic viscosity of the suspension // Scientific research of the SCO countries: synergy and integration. – 2021. – Pp. 234-235.
20. Zientek N., Meyer K., Kern S., & Maiwald M. Quantitative online NMR spectroscopy in a nutshell. // Chemie Ingenieur Technik. – 2016. – 88(6) – Pp. 698-709.