

664.95

На правах рукописи

Маркова

Маркова Ольга Николаевна

**ВЛИЯНИЕ ЖИДКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО АЗОТА НА
УДЛИНЕНИЕ СРОКОВ ХОЛОДИЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ
МОРОЖЕНОЙ РЫБЫ БАЛТИЙСКОГО РЕГИОНА**

Специальность 05. 18. 04 – Технология мясных, молочных, рыбных
продуктов и холодильных производств

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Калининград – 2004

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Работа выполнена на кафедре «Технология продуктов питания» Калининградского Государственного Технического Университета.
Федеральное агентство по рыболовству.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Семёнов Борис Николаевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Колодязная Валентина Степановна
кандидат технических наук, доцент
Харькин Александр Акимович

Ведущее предприятие: Федеральное государственное унитарное
предприятие Атлантический научно-исследовательский институт рыбного
хозяйства и океанографии

Защита диссертации состоится 16 декабря 2004 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д307.007.01 при Калининградском государственном техническом университете по адресу: 236000, Калининград, Советский пр.,1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Калининградского государственного технического университета.

Автореферат разослан «15» ноября 2004 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

д-р техн. наук, профессор



Л.Т. Серпунина

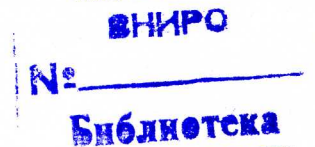
Актуальность работы. Наиболее перспективный и надежный путь решения проблемы обеспечения населения качественной рыбной продукцией – сокращение суммарных потерь продуктов при хранении. Однако для этого необходим новый подход к получению объективных показателей качества продукции на всех этапах ее распределения – от вылова до потребления.

На современных предприятиях широко используют холодильную обработку и хранение сырья, как один из способов консервирования продуктов питания. Это позволяет в максимальной степени сохранять его технологические свойства и пищевую ценность в течение продолжительного времени, осуществлять перевозку и хранение, создавать продовольственные запасы.

Около 25+30% всего мирового улова, используемого на пищевые цели, реализуется в свежем и мороженом виде. Мороженое сырьё в максимальной степени сохраняет свои нативные свойства. Его пищевая ценность наиболее высока, однако срок хранения ограничен. В связи с этим большое внимание уделяется вопросу совершенствования обработки рыбы холодом. Одним из путей сохранения высокого качества свежей рыбы в течение продолжительного времени является замораживание с использованием различных хладоагентов, наиболее перспективным из которых является жидкий азот. Основополагающими для утверждения этого положения являются работы Н.А. Головкина, В.П. Быкова, Б.Н. Семенова. Однако выбор наиболее оптимальных режимов холодильной обработки и хранения возможен только при учете постмортальных биохимических и ферментативных процессов для конкретного вида рыбы.

Кроме того, доминирующими объектами производства становятся гидробионты прибрежного лова, и это изменение сырьевой базы рыбной промышленности ставит перед специалистами новые проблемы в сфере технологии продуктов из гидробионтов, поскольку до настоящего времени основные технологические разработки ориентировались на производство продуктов из океанического сырья.

Таким образом, изученные и описанные в данной работе вопросы по замораживанию рыбы с использованием жидкого и газообразного азота при современном состоянии производства приобретают особую значимость и актуальность и могут быть использованы рыбной промышленностью для обновления производства.



Цель и задачи работы. Целью настоящей работы является совершенствование технологии замораживания рыбы, повышение качества и увеличение сроков хранения мороженой рыбы Балтийского региона путем разработки более интенсивных способов замораживания и холодильного хранения, с использованием жидкого и газообразного азота.

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

- проведение термографического анализа процесса замораживания рыбы жидким азотом и сравнение полученных данных с традиционным воздушным замораживанием;
- изучение характера изменения белковых веществ и липидов мышечной ткани мороженой рыбы во время холодильного хранения;
- определение влияния использования жидкого и газообразного азота как хладагента на изменение микробиологических характеристик продукта в процессе холодильного хранения;
- сравнение влияния жидкого и газообразного азота на стабилизацию качественных характеристик мороженой рыбы;
- исследование качества мороженой рыбы в зависимости от глубины постмортальных изменений в ее мышечной ткани и использования жидкого и газообразного азота;
- на основании проведенных исследований обоснованы и рекомендованы сроки хранения мороженой рыбы в зависимости от способа замораживания и холодильного хранения;
- разработка нормативной документации по производству мороженой рыбы с использованием жидкого и газообразного азота;
- разработка технологических параметров процесса замораживания рыбы;
- разработка технологии производства мороженой рыбы и технологическую схему применения жидкого и газообразного азота;
- оценка эффективности применения жидкого и газообразного азота в технологии производства мороженой рыбы.

Научная новизна работы заключается в:

- научном обосновании эффективности применения жидкого и газообразного азота для замораживания рыбы Балтийского региона России для увеличения сроков ее холодильного хранения;
- определении степени изменения белковых и липидных компонентов мышечной ткани мороженой рыбы при использовании жидкого и газообразного азота;

- определении уровня воздействия жидкого и газообразного азота на изменение основных качественных характеристик мороженой рыбы в процессе ее производства и холодильного хранения;
- разработке новых подходов к оценке ресинтеза АТФ в зависимости от степени окисления липидов рыб и в установлении путей значительного удлинения продолжительности холодильного хранения рыбы с применением жидкого и газообразного азота.

На основе проведенных исследований обоснована и установлена рациональная продолжительность хранения рыбы, замороженной с использованием жидкого и газообразного азота.

Выявлено преимущество использования модифицированной газовой (азотной) среды для более длительного сохранения нативных свойств замороженного продукта.

Практическая значимость работы определяется разработанными по результатам исследований технологическими параметрами процесса замораживания рыбы, технологией производства мороженой рыбы и технологической схемой применения жидкого и газообразного азота, которые отличаются высокой скоростью процесса замораживания и максимальным упрощением схемы морозильной установки за счет устранения промежуточных звеньев процесса.

Разработана нормативная документация: ТУ 9261-032-00038155-2003 «Рыба мороженая с использованием азотных технологий. Технические условия» и ТИ «Технологическая инструкция по изготовлению рыбы мороженой неразделанной с использованием азотных технологий».

Реализация результатов исследований. Полученные в результате исследований данные, а также разработанная нормативная документация могут быть использованы на современных предприятиях рыбной промышленности для производства мороженой рыбы высокого качества.

Достоверность результатов исследований подтверждается использованием стандартных и общепринятых методов анализа. Полученные результаты подвергнуты обсуждению и теоретическому анализу в сравнении с литературными данными. Для обработки экспериментальных данных применяли современные математические и графоаналитические методы, используя персональный компьютер с типовым программным обеспечением. Статистическую обработку результатов анализа проводили общепринятыми методами с использованием критерия Стьюдента при доверительной вероятности $P=90-95\%$ (Ю.Н. Тюрин, 1998).

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на Международной научной конференции, посвящённой 10-летию КГТУ «Инновации в науке и образовании-2004» (Россия, Калининград, 2004).

Публикации. По теме диссертации в открытой печати опубликовано 11 печатных работ в международных, федеральных и региональных изданиях.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Обоснование технологии замораживания рыбы Балтийского региона с использованием жидкого и газообразного азота.
2. Влияние способов и условий замораживания и холодильного хранения на изменение основных показателей качества мороженой рыбы.
3. Обоснование сроков хранения и экономической эффективности производства мороженой рыбы с использованием жидкого и газообразного азота.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, направления эксперимента и методов исследований, результатов исследований и их обсуждения, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 117 стр. основного текста, содержит 19 таблиц, 26 рисунков и 34 стр. приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обосновывается актуальность проблемы по теме исследований, приводятся основные положения и результаты работы, составляющие её научную новизну и практическую значимость.

Глава 1. Обзор литературы. Дается анализ специальной технической литературы и патентной документации по теме работы, обосновываются и конкретизируются основные задачи исследования.

Глава 2. Направление эксперимента и методы исследований. Исследования проводились на карпе, леще, плотве (взятых в живом виде) и салаке (находящейся в состоянии предкооченения), по качеству, отвечающим требованиям действующей нормативной документации. Мероприятия по замораживанию рыбы проводили на кафедре технологии продуктов питания КГТУ. Изменение температуры при замораживании определяли с помощью внутритканевых измерителей температуры с точностью 0,1°C.

Рыбу замораживали до среднеобъемной температуры минус 19°C, заготавливая образцы следующих вариантов: 1 – контрольная партия –

замораживание и хранение рыбы без использования жидкого азота; 2 – замораживание рыбы с помощью жидкого азота в соотношении рыба : азот равном 1:1; 3 – замораживание рыбы с помощью жидкого азота в соотношении рыба : азот равном 1:1 и хранение в модифицированной газовой среде (МГС), содержащей 90 ÷ 95% азота.

После замораживания рыбу укладывали в полиэтиленовые пакеты. В таком виде рыба поступала в холодильную камеру, где хранилась при температуре минус 19 ÷ минус 20°C до появления признаков порчи.

Определение качественных показателей мороженой рыбы в процессе хранения проводили следующими методами: органолептическая оценка сырой и отварной рыбы определялась с учетом коэффициентов значимости отдельных показателей качества по 5-балльной шкале по четырем органолептическим показателям (Т.М. Сафронова, 1985). Кислотное число определяли по методу Лазаревского в модификации Б.Н. Семенова применительно к получению липидной навески в пересчёте на 100г продукта (А.А. Лазаревский, 1955; Б.Н. Семенов, 1992). Перекисное число определяли по методу Якубова в пересчёте на 100г продукта (Б.Н. Семенов, 1992). Влагодотдача определялась методом центрифугирования в специальных центрифужных пробирках (Н.А. Головкин, 1961; Л.И. Перова, 1983). Активную кислотность определяли путем измерения рН водной вытяжки из измельченного мяса рыбы (А.А. Лазаревский, 1955; Л.И. Перова, 1983). Фракционный состав белковых веществ, количество которых определяется, используя оптическую плотность растворов, прореагировавших с биуретовым реактивом в модификации Т.А. Расуловой (Т.А. Расулова, 1984). Содержание АТФ определяли по количественному изменению легко гидролизуемого фосфора (ЛГФ) методом осаждения уксуснокислой ртутью (Н.А. Головкин, 1961). Содержание азота летучих оснований (АЛО) определяли методом отгонки с магниезиальным молоком (Л.И. Перова, 1983). Содержание β-липопротеидов в мышечной ткани рыбы определяли турбодиметрическим методом по методике А.Н. Климова с соавторами (А.Н. Климов, 1966).

Микробиологическая оценка качества мороженой рыбы в процессе производства и хранения проводилась по стандартным показателям и методикам, включающим контроль за четырьмя группами микроорганизмов: санитарно-показательными микроорганизмами, к которым относятся количество мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ) и бактерий группы кишечных палочек (БГКП) (колиформы); условно-патогенными микроорганизмами, к которым относятся E.coli, S.aureus, бактерии рода Proteus, B.cereus и сульфит-редуцирующие

кlostридии; патогенными микроорганизмами, в том числе сальмонеллы; микроорганизмами порчи – в основном дрожжами и плесневыми грибами (А.Т. Перетрухина, Е.Е. Белокопытова, 1987).

Результаты экспериментов обработаны методами математической статистики с достоверностью 95%. Для объективной оценки полученных результатов использовали расчет относительной численной характеристики качества продукции (Б.Н. Семенов, 1992) и графическую обработку данных на ПЭВМ с помощью программного пакета “Microsoft Excel” (М.И. Василюнец, 2001).

Глава 3. Результаты исследований и их обсуждение. Содержит результаты комплексного исследования органолептических, физико-химических и микробиологических характеристик мышечной ткани рыбы, замороженной с использованием жидкого и газообразного азота.

Термографический анализ процесса замораживания рыбы

При разработке технологии мороженой рыбы исследовали температурное поле при различных условиях отвода тепла. На рис. 1 видна прямая зависимость интенсивности понижения температуры от теплоотводящих свойств среды. Как известно, жидкий азот обладает более высокими теплоотводящими свойствами, что сказывается на ускорении процесса замораживания. При использовании в качестве хладагента жидкого азота в поверхностном слое рыбы протекают более значительные колебания температур: под воздействием кипящего хладагента температура на поверхности снижается за 10 минут до минус 36°C. В центре тела рыбы происходит кристаллообразование, температура в этой части снижается постепенно и к концу замораживания (через 10 минут) составляет минус 18°C, а в толще мышечной ткани минус 23°C.

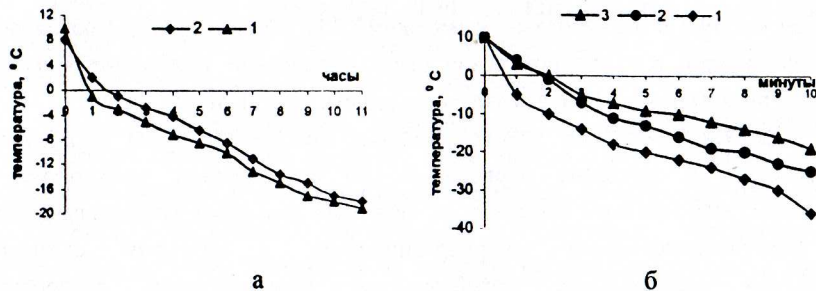


Рис.1. Изменение температуры тела рыбы при замораживании воздухом температурой минус 25° (а) и с помощью жидкого азота при температуре минус 196°C (б): 1 – 0,5 от поверхности, 2 – в толще мышечной ткани рыбы, 3 – в центре у позвоночника.

Преимущества быстрого замораживания заключаются в получении мелкокристаллической структуры льда при сверхбыстром прохождении зоны критического интервала температур (минус 2°C - минус 5°C) и надлежащего градиента температур между поверхностными и внутренними слоями тела рыбы.

Влияние жидкого и газообразного азота на постмортальные механические изменения мышечной ткани рыбы

В начальной стадии постмортальных изменений мышечной ткани рыбы наиболее интенсивно протекает гидролиз гликогена – животного крахмала, что приводит к накоплению в мышцах молочной кислоты и понижению pH (рис.2). Понижение pH активизирует деятельность ферментов, гидролизующих фосфаты, происходит распад АТФ на аденозиндифосфат и фосфорную кислоту (рис.3), что свидетельствует о прохождении мышечной тканью посмертного окоченения. Это служит одним из факторов, характеризующих качественное состояние рыбы (Н.А. Головкин, 1961). Экспериментально подтверждено, что наиболее интенсивно протекают постмортальные изменения у рыбы контрольной партии (рис. 2).

В течение первых месяцев хранения мороженой рыбы в результате ферментативного воздействия происходит распад 80-90% АТФ. Скорость этого распада зависит от вида рыбы, ее состояния перед асфиксией, активности тканевых ферментных систем, химического состава и температуры хранения. Распад АТФ, способствовавшего удержанию основных мышечных белков – миозина и актина – в диссоциированном состоянии, приводит к соединению их в плохо растворимый комплекс актомиозина (рис.3). Образование последнего, сопровождающееся изменением коллоидного состояния белков, способствует сокращению (укорачиванию) миофибрилл и, следовательно, напряжению мышц, вследствие чего наступает посмертное окоченение.

На протекание биофизических и биохимических процессов в тканях сырья большое влияние оказывает скорость замораживания. Распад АТФ в тканях медленно замороженной рыбы происходит также интенсивно, как и в охлажденной. При хранении быстро замороженной рыбы расщепление АТФ существенно замедляется. Минимум ЛГФ свидетельствует о прохождении рыбой стадий посмертного окоченения. При расслаблении мышечной ткани у рыбы всех партий наблюдается ресинтез АТФ. Особенно ярко это выражено у рыбы контрольной партии.

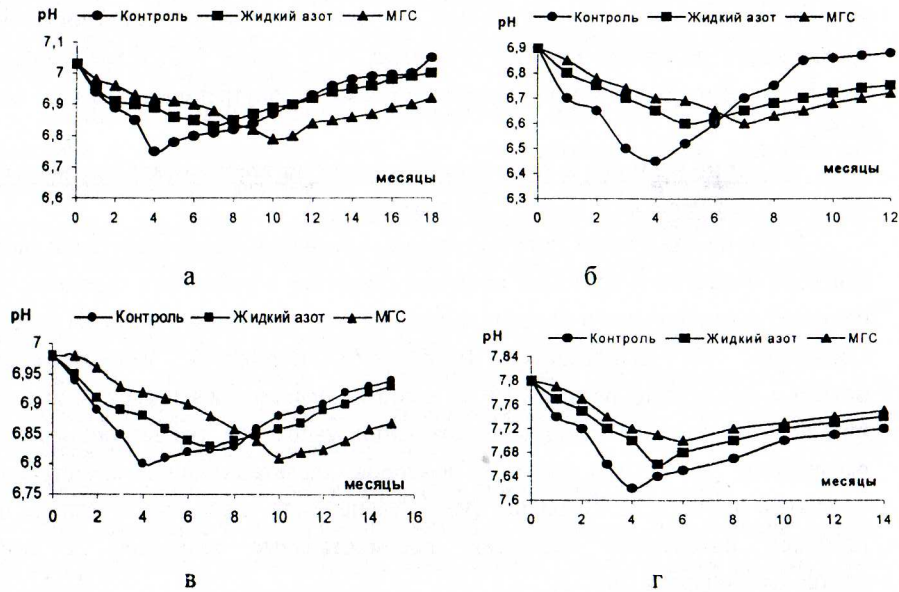


Рис.2. Изменение активной кислотности мышечной ткани мороженых карпа (а), салаки (б) и леща (в) и плотвы (г) в процессе холодильного хранения.

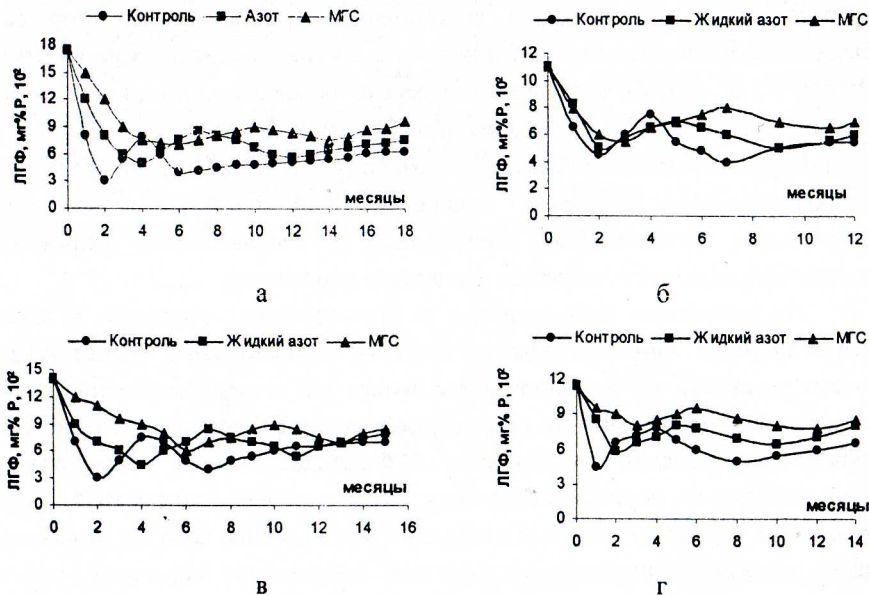


Рис.3. Изменение содержания легкогидролизуемого фосфора в мышцах мороженых карпа (а), салаки (б), леща (в) и плотвы (г) в процессе холодильного хранения.

Белки – важнейший компонент мяса рыбы, определяющий ее пищевую ценность. Факторами, определяющими сохранность рыбы, являются ее биохимические показатели. Растворимость белков рыбы в нативном состоянии (сразу после вылова) максимальна (рис. 4), т.к. в этот период на поверхности молекул белков находится наибольшее количество гидрофильных групп и присутствующая в мышцах АТФ оказывает диссоциирующее действие на актомиозиновый комплекс (Б.Н. Семёнов, 1981). По мере распада АТФ и перехода мышц в стадию окоченения, растворимость белков снижается и достигает минимума при полном окоченении. Происходит это в результате денатурационных изменений белков и понижения pH, значения которого приближаются к изоэлектрической точке мышечных белков. С наступлением разрешения окоченения (по времени для различных способов замораживания и хранения неодинаково) экстрагируемость белков вновь увеличивается, но редко достигает значений растворимости белков свежей рыбы, что объясняется необратимостью процесса денатурации.

Из приведенных на рис.4 данных видно, что применение жидкого азота позволяет значительно замедлить процесс снижения растворимости белков и скорость постмортальных изменений.

Для характеристики коллоидного состояния белков, являющихся доминирующими в числе процессов, вызывающих изменение начального состояния рыбы, чаще всего используется определение влагоотдачи. Изменение этой характеристики мышечной ткани рыбы может служить одним из важнейших факторов, устанавливающих продолжительность хранения при холодильной обработке исследуемых объектов.

Изменение влагоотдачи является макроскопическим проявлением денатурации белка. Чем выше нативные свойства белка, тем больше влаги они удерживают. С увеличением влагоотдачи возрастает жесткость мяса. Мышечная ткань рыбы непосредственно после вылова имеет низкую влагоотдачу. Значительное увеличение влагоотдачи мышечной ткани рыбы наблюдается при прохождении мышечной тканью стадии посмертного окоченения вследствие уплотнения мышечной ткани из-за образования актомиозинового комплекса. При наступлении расслабления лиофильные свойства мышечной ткани рыбы вновь повышаются вследствие диссоциации актомиозина на актин и миозин, молекулы которых набухают и удерживают больше влаги. Разрешение окоченения до некоторой степени восстанавливает свойства мышечной ткани, присущие свеживывловленной рыбе.

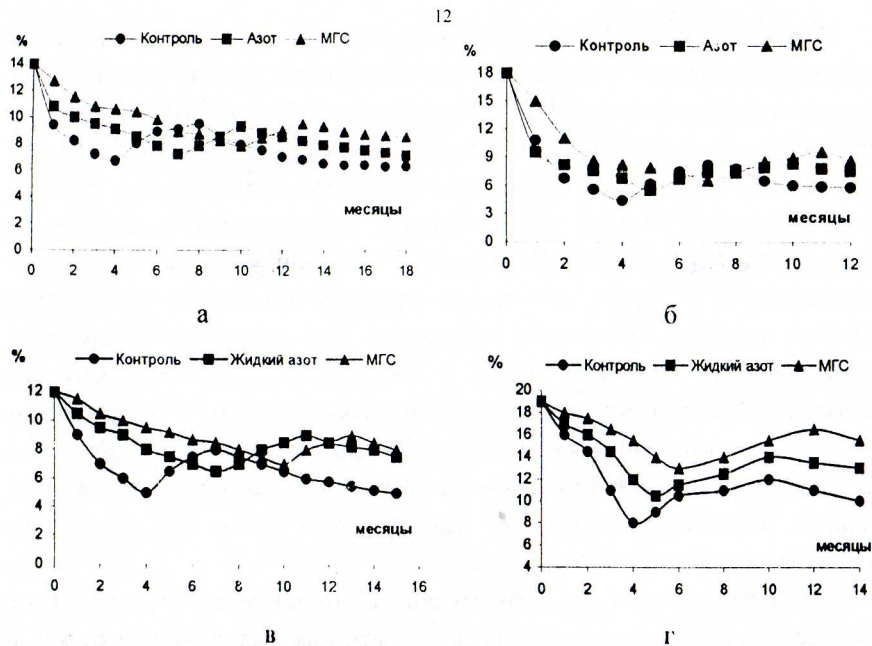


Рис.4. Изменение содержания солерастворимых белков в мышцах мороженых карпа (а), салаки (б), леща (в) и плотвы (г) в процессе холодильного хранения

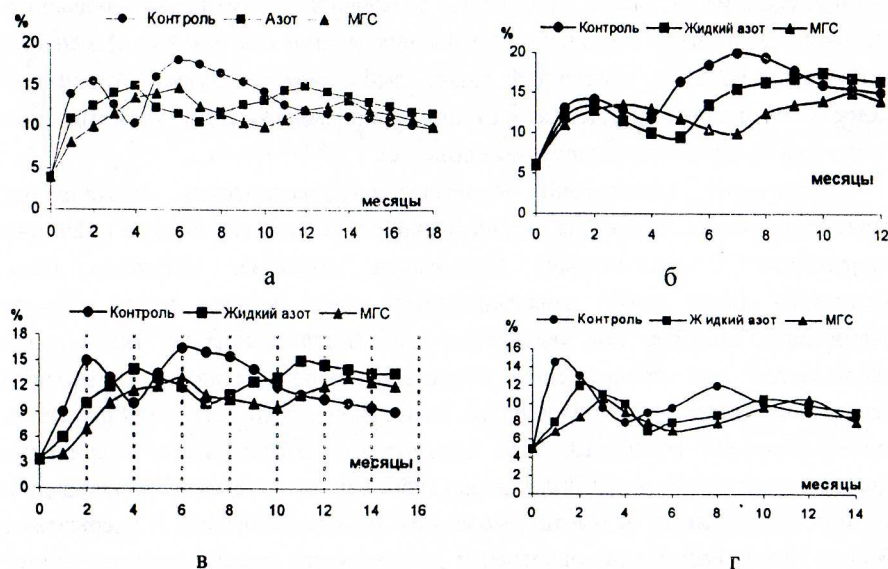


Рис.5. Изменение влагоотдачи мышечной ткани мороженых карпа (а), салаки (б), леща (в) и плотвы (г) в процессе холодильного хранения

Следовательно, быстрое замораживание тормозит образование актомиозинового комплекса и отодвигает сроки наступления окоченения, после которого следуют автолитические и микробиологические процессы, приводящие к порче.

Влияние жидкого и газообразного азота на постмортальные изменения липидов мышечной ткани рыбы

Одним из основных видов биохимических изменений, вызывающих ухудшение качества при хранении, являются изменения липидов, обусловленные интенсивным протеканием гидролитических и окислительных процессов. Об интенсивности процесса гидролиза липидов и его направленности можно судить по накоплению в мышечной ткани свободных жирных кислот (повышение кислотного числа жира) (рис.6).

Кислотное число свежей рыбы минимально и составляет (согласно исследованиям) для карпа примерно 2,5 мг КОН на 100 г продукта, для леща и салаки – примерно 4,0 мг КОН на 100 г продукта и для плотвы – 5,0 мг КОН на 100 г продукта (рис.6). При хранении мороженой рыбы значение кислотного числа возрастает. После прохождения максимума величина кислотного числа снижается и совпадает с началом расслабления мышечной ткани. Этот пик свидетельствует о том, что жирные кислоты, освобожденные в процессе гидролиза триглицеридов (фаза роста кислотного числа), начинают окисляться с образованием перекисных соединений (рис.7). Использование жидкого азота при замораживании и газообразного азота при холодильном хранении рыбы замедляет процесс порчи жиров.

О содержании перекисных соединений в жире обычно судят по величине перекисного числа (рис.7), являющегося довольно чувствительным показателем, характеризующим начало и глубину окислительной порчи жира. У свежельвленной рыбы перекисное число практически равно нулю, так как жир в живом организме не подвержен окислительной порче. После смерти рыбы начинаются постмортальные изменения ее тканей, а следовательно, гидролиз и окисление жира. Увеличение значений перекисного числа свидетельствует об образовании перекисей в уже частично гидролизованном жире. Снижение значений перекисного числа после прохождения пика говорит об образовании вторичных продуктов окисления, которые влияют на вкус и аромат жиросодержащего продукта, и может совпадать с изменением органолептических показателей (рис.12). У медленно замороженной рыбы контрольной партии максимум перекисного числа (рис.7) наблюдается на 8-й

месяц хранения для карпа и плотвы, на 7-й месяц хранения для леща и через 5 месяцев хранения салаки.

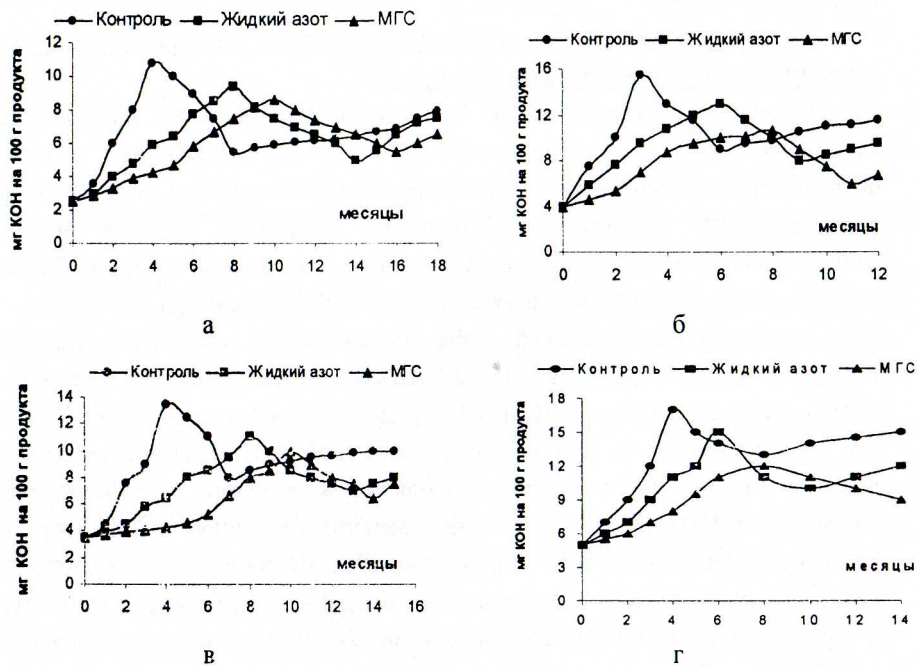


Рис.6. Изменение кислотного числа липидов мышечной ткани мороженых карпа (а), салаки (б), леща (в) и плотвы (г) в процессе холодильного хранения.

При быстром замораживании рыбы жидким азотом скорость накопления перекисных соединений уменьшается, а также уменьшается их максимальное содержание. Пик значений перекисного числа при таком замораживании зафиксирован на 14-й месяц холодильного хранения мороженого карпа, на 13-й месяц хранения леща, на 10-й месяц хранения мороженой плотвы и на 9-й месяц холодильного хранения мороженой салаки. Наиболее хорошее качество, судя по показаниям перекисного числа, наблюдается у рыбы, замороженной жидким азотом с последующим хранением в модифицированной газовой среде. У рыбы этой партии максимум перекисного числа отмечен на 16-й месяц хранения карпа, 14-й месяц хранения леща, на 12-й месяц хранения плотвы и на 11-й месяц хранения салаки.

Затем после прохождения пика значения перекисного числа уменьшаются, что свидетельствует о накоплении в липидах мышечной ткани

вторичных продуктов окисления (рис.8). Это изменение проявляется в росте тиобарбитурового числа (ТБЧ).

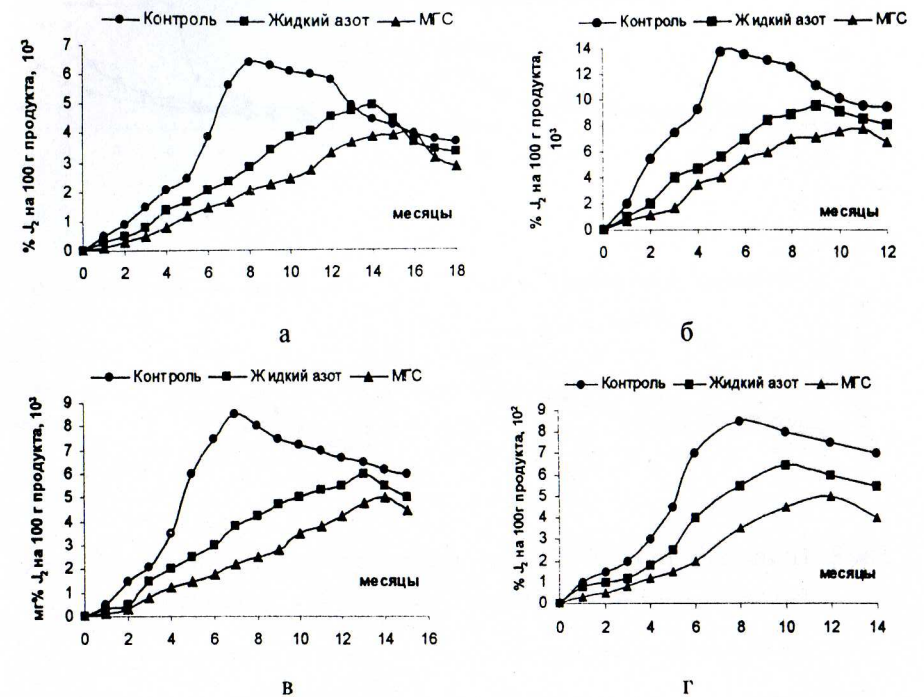


Рис.7. Изменение перекисного числа липидов мышечной ткани мороженых карпа (а), салаки (б) и леща (в) и плотвы (г) в процессе холодильного хранения

При медленном замораживании (у рыбы контрольной партии) показатель ТБЧ резко повышается на 8-й месяц хранения карпа и плотвы, на 7-й месяц хранения леща и на 6-й месяц хранения салаки (рис.8). У рыбы, замороженной с использованием жидкого азота тиобарбитуровое число достигает максимального значения на 15-й месяц хранения карпа, на 13-й месяц хранения леща и 10-й месяцы салаки и плотвы (рис.8), а у рыбы, замороженной жидким азотом с последующим хранением в модифицированной газовой среде лишь на 17-й месяц хранения карпа, на 14-й месяц хранения леща и плотвы, 12-й месяц хранения салаки (рис.8).

В мороженой рыбе при хранении идут процессы накопления и взаимодействия продуктов окисления липидов с важными химическими соединениями, в частности с белками, что является одной из причин ухудшения качества сырья.

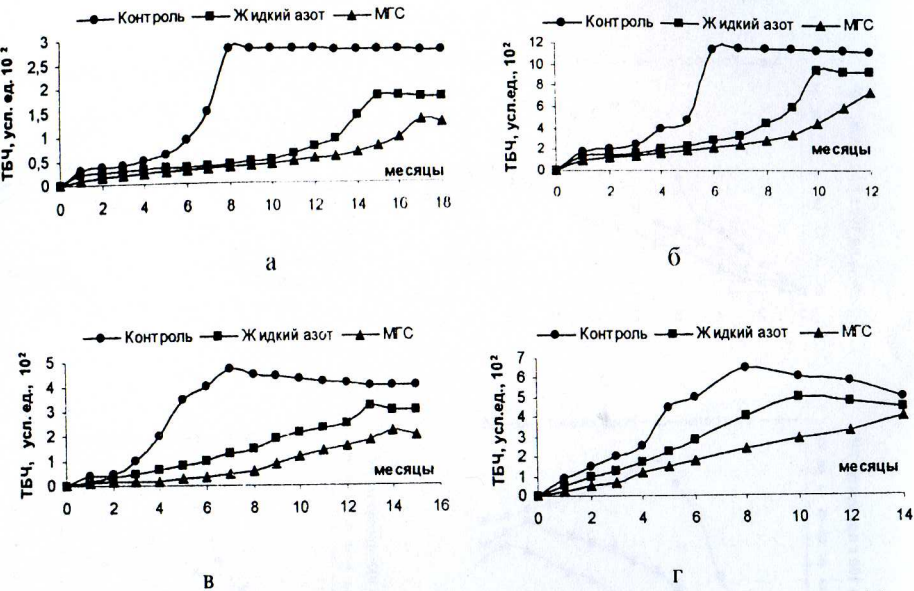


Рис.8. Изменение тиобарбитурового числа мороженых карпа (а), салаки (б), леща (в) и плотвы (г) в процессе холодильного хранения.

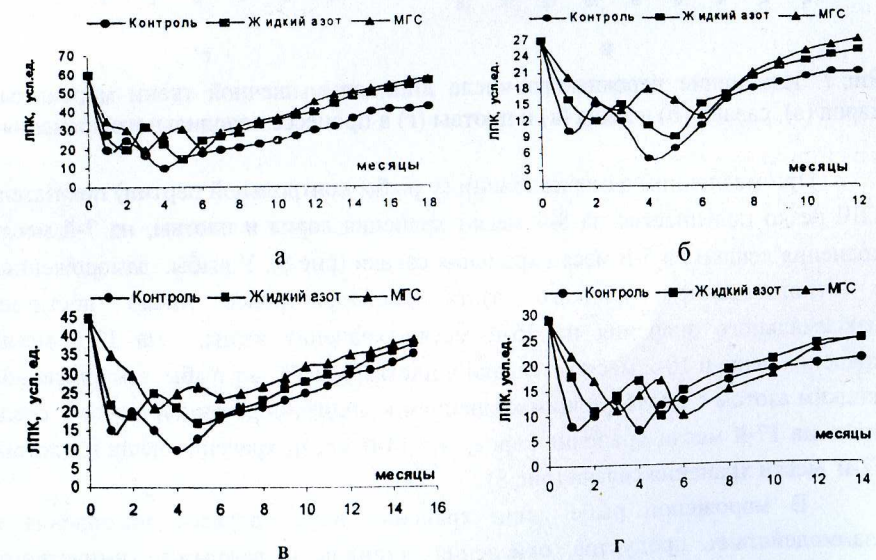


Рис.9. Динамика содержания β -липопротеидов в мышечной ткани мороженых карпа (а), салаки (б), леща (в) и плотвы (г) в процессе холодильного хранения.

В начале хранения мороженой рыбы происходит распад липопротеиновых комплексов, а затем происходит процесс их накопления в мышечной ткани рыбы всех экспериментальных партий. Этот прирост осуществляется за счёт начинающих преобладать двух процессов: высвобождения β -липопротеидов из клеточных структурных образований (тем самым легкости их экстрагируемости) и образования вторичных липопротеидных комплексов (рис. 9).

Рассмотренные выше изменения липидов чрезвычайно важны для понимания механизма изменения жиров и прогнозирования сроков хранения мороженой продукции.

Исследование влияния жидкого и газообразного азота на микрофлору свежей и мороженой рыбы

Рыба не обладает высокой стойкостью при хранении по разным причинам. Одна из главных причин заключается в том, что она изначально имеет довольно высокую микробную обсемененность. Начальный состав микрофлоры свежей рыбы близок к микрофлоре морской воды и представлен в основном психрофильными микроорганизмами с оптимумом развития около минус 15°C, но способными размножаться и при 0°C.

Микробиологическая стойкость, качество и пищевая безопасность большинства продуктов питания основываются на комбинации нескольких сохраняющих факторов, называемых «барьерами», которые не могут преодолеть микроорганизмы.

При хранении мороженой рыбы «барьерными» факторами являются температура (минус 18 ÷ минус 19°C) и максимальное вымораживание влаги. Однако этих «барьеров» недостаточно при увеличении сроков холодильного хранения рыбы.

В связи с этим изучалась возможность замедления развития микрофлоры мороженой рыбы под воздействием жидкого и газообразного азота. Рост численности микроорганизмов, обсеменяющих мороженую рыбу (карпа и леща), показан на рис.10.

Данные рис.10 свидетельствуют о значительном влиянии описанных выше «барьеров» и в частности азота на микрофлору мороженой рыбы. В начале хранения (примерно до 6 месяцев) количество микроорганизмов в мышечной ткани рыбы практически не изменяется. Развиваются бактерии рода *Bacillus*, *Micrococcus*, *Flavobacterium*, *Pseudomonas* и *Achromobacter*.

Микробиологический анализ показал, что микрофлора свежей рыбы, взятой для проведения исследований, представлена на 75% беспоровыми

грамотрицательными палочками рода *Flavobacterium*, *Pseudomonas* и *Achromobacter*, на 20% грамположительными кокками рода *Micrococcus* и на 5% споровыми грамположительными палочками рода *Bacillus*, грамположительные кокки *Leuconostoc* (*Bacillus sphaericus*, *Leuconostoc dextranicum*, *Fl.droelachiuse*, *Fl. oval*, *Achr.pictorum*, *Micr.epimefius*, *Micr.halofilus*, *Micr.saccatus*, *Micr.freudenreichii*) К 6 месяцам хранения мороженой рыбы состав микрофлоры меняется: начинают преобладать бактерии рода *Micrococcus*, их количество возрастает до 70%, в то время как численность бесспорных палочек снижается до 29%, а споровые почти отмирают. Бактерии группы кишечной палочки отсутствовали на протяжении всего хранения рыбы всех экспериментальных партий.

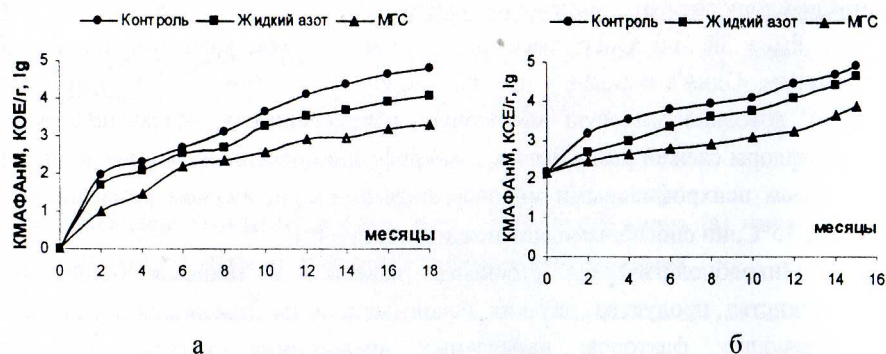


Рис. 10. Динамика численности микроорганизмов (КМАΦAnM), содержащихся в мышечной ткани мороженых карпа (а) и леща (б)

Таким образом, на стадии посмертного окоченения и до полного расслабления мышечной ткани наблюдается сравнительно небольшой рост количества микроорганизмов, а при последующем хранении происходит интенсивное развитие микрофлоры, свидетельствующее о глубоких биохимических и микробиологических изменениях рыбы.

Проведенные исследования показали, что азот оказывает бактериостатическое воздействие на исследованные виды микроорганизмов, что имеет особое значение при обработке рыбы. Эффективное антимикробное воздействие азота на микрофлору мороженой рыбы способствует сохранению качества продукции. При этом микрофлора рыбы, произведенной с использованием азота, а также хранившейся в МГС развивается значительно медленнее, чем у контрольной партии. Кроме того, модифицированная газовая

(азотная) среда оказывает более эффективное обеззараживающее действие на психрофильную и споровую мезофильную микрофлору, чем просто замораживание азотом.

В связи с этим можно сказать, что использование для замораживания рыбы жидкого или газообразного азота с последующим хранением в МГС является наиболее предпочтительным и прогрессивным.

Таким образом, анализ результатов исследований показывает, что разработанная технология производства мороженой рыбы с использованием жидкого и газообразного азота позволяет получать благополучную с микробиологических позиций продукцию, а также прогнозировать ее микробиологическую стабильность в процессе последующего хранения. По качественным характеристикам и санитарно-гигиенической оценке новый вид обработки можно рекомендовать для производства мороженой рыбы массового потребления.

Исследование влияния жидкого и газообразного азота на изменение качества мороженой рыбы. Обоснование сроков хранения продукции

Установлена корреляция между изменением липидных показателей, влагоотдачей и ЛГФ мороженой рыбы. Показано, что максимуму посмертного окоченения соответствует начало гидролитических процессов липидов в мороженой рыбе и появление свободных жирных кислот, а уменьшение кислотного числа соответствует началу расслабления мышечной ткани и свидетельствует о появлении первых признаков окисления липидов. Изменение перекисного числа коррелирует с ЛГФ и сроком холодильного хранения. Уменьшение перекисного числа соответствует концу расслабления мышечной ткани и характеризует предельный срок хранения рыбы, согласно нормативной документации, так как оно тесно связано с ухудшением качества мороженой рыбы.

Азот летучих оснований (АЛО) является одним из показателей качественного состояния белка в мышечной ткани. Накопление в мясе рыбы азотистых оснований ухудшает органолептические (рис.11) и питательные свойства мяса рыбы.

Интенсивность накопления АЛО в мышечной ткани зависит от вида рыбы. Кроме того, на скорость накопления АЛО в мышцах рыбы влияет продолжительность и условия хранения. У рыбы контрольной партии скорость накопления АЛО (рис.11) самая высокая. По литературным данным предельным показателем АЛО для карпа, леща и плотвы принято значение 20мг%, а для салаки - 28мг%. До достижения этих предельных значений рыба

имела хороший внешний вид, приятный запах и вкус. Данные рис. 11 показывают, что у рыбы, замороженной в обычных условиях, скорость накопления АЛО выше на протяжении всего периода хранения, чем у рыб, замороженных с использованием жидкого азота. Хранение в МГС сопровождалось накоплением в мясе АЛО в более низких количествах, чем при хранении мороженой рыбы без МГС, что свидетельствует о том, что нежелательные изменения в белковой системе происходят интенсивнее в рыбе, замороженной традиционным (воздушным) способом.

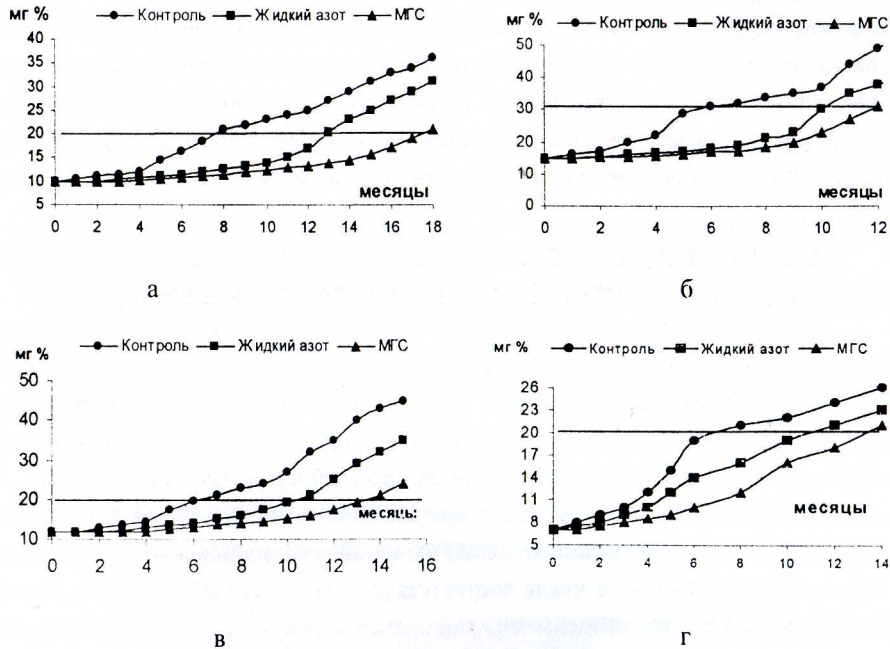


Рис. 11. Изменение содержания азота летучих оснований в мышечной ткани мороженого карпа (а), салаки (б), леща (в) и плотвы (г) в процессе хранения

Результаты биохимических исследований хорошо согласуются с органолептическими показателями (рис. 12).

По мере увеличения продолжительности холодильного хранения мороженой рыбы в её мышечной ткани протекают посмертные изменения и качество рыбы ухудшается.

Согласно органолептической оценке установлено, что при замораживании с использованием жидкого и газообразного азота качество рыбы сохраняется лучше.

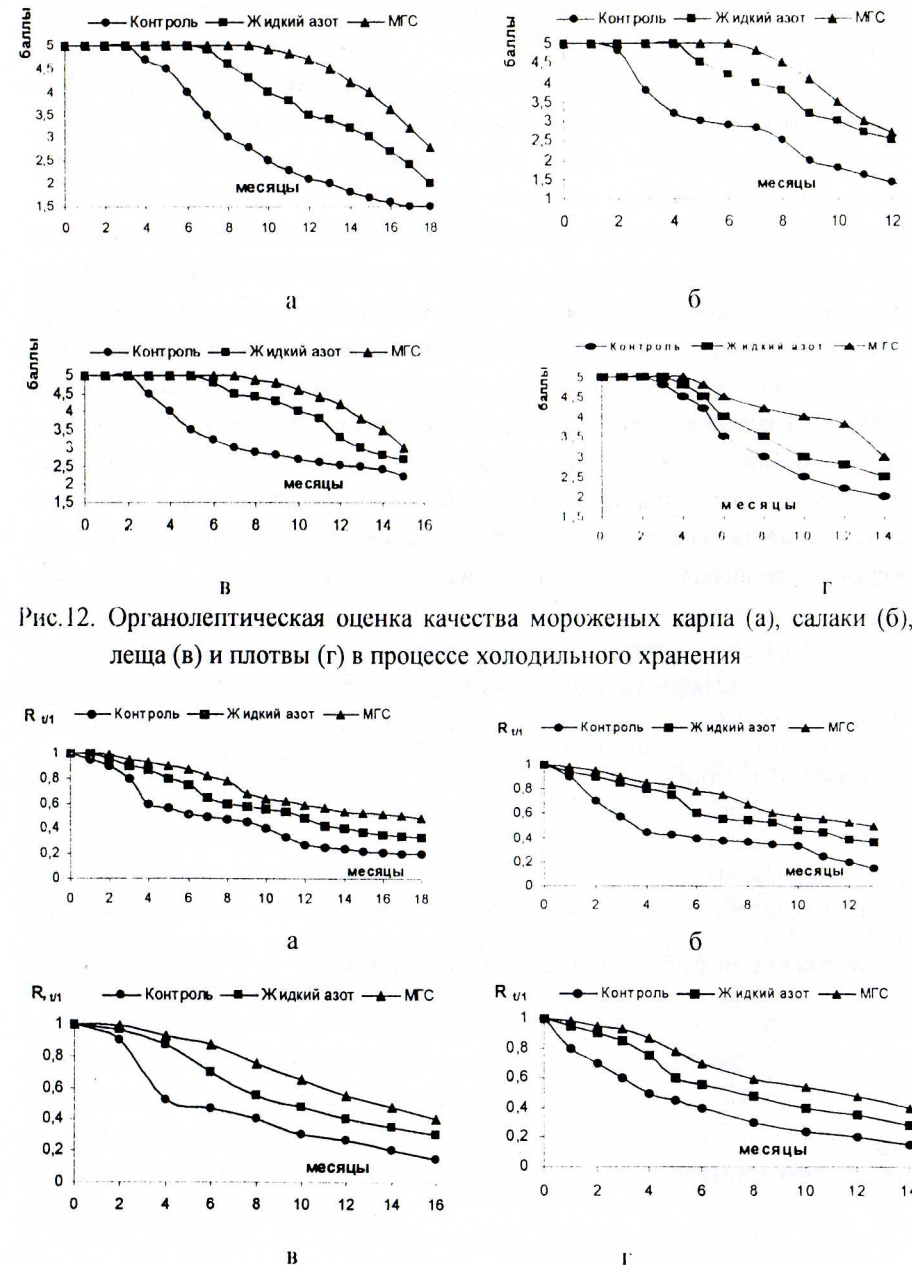


Рис. 12. Органолептическая оценка качества мороженого карпа (а), салаки (б), леща (в) и плотвы (г) в процессе холодильного хранения

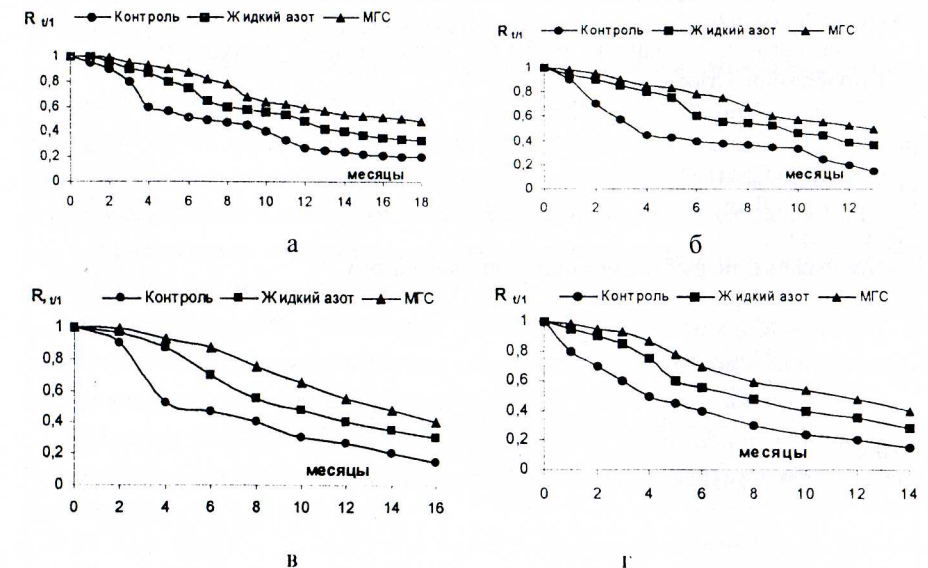


Рис. 13. Изменение относительной численной характеристики качества мороженого карпа (а), салаки (б), леща (в) и плотвы (г) в процессе хранения

Для обобщения всех исследованных показателей качества замороженной рыбы в процессе хранения использовали расчет относительной численной характеристики качества продукции. Путем распределения значимости каждого признака получены зависимости, показывающие предельную продолжительность холодильного хранения (снижение качества на 50% от первоначальной величины) для каждой партии мороженой рыбы.

Исходя из данных рис.13, можно установить следующие предельные сроки хранения мороженой рыбы. Из табл.1 видно, что срок хранения рыбы, замороженной с использованием жидкого азота в соотношении рыба : азот = 1:1 в 1,9 раза больше по сравнению с рыбой контрольной партии, что может быть объяснено большим бактерицидным действием жидкого азота на микрофлору рыбы. Продолжительность хранения рыбы, замороженной жидким азотом с использованием модифицированной газовой среды, составляет в 2,2 раза больше по сравнению с рыбой контрольной партии. Кроме того, у рыбы этой партии наблюдаются минимальные изменения липидов. Увеличение продолжительности хранения мороженой рыбы, установленное в результате исследований по совокупности показателей качества, явилось основой для разработки технических условий на данный вид продукции.

Таблица 1

Предельные сроки холодильного хранения мороженой рыбы

Наименование партий и виды рыб	Месяцы
Контрольные партии:	
- замораживание и хранение рыбы без использования жидкого и газообразного азота	
- Карп	8
- Салака	5
- Плотва	7
- Лещ	7
Опытные партии:	
- замораживание рыбы с помощью жидкого азота	
- Карп	15
- Салака	10
- Плотва	10
- Лещ	13
- замораживание рыбы с помощью жидкого азота и хранение в МГС	
- Карп	18
- Салака	12
- Плотва	14
- Лещ	15

Разработка технологических параметров процесса замораживания рыбы.

По результатам исследований разработана приведенная на рис.14 технология производства мороженой рыбы с использованием жидкого и газообразного азота.

Замораживание рыбы жидким азотом необходимо проводить в морозильных установках непрерывного действия (проточная азотная система) с регулируемой подачей азота.

Отличительной особенностью технологической схемы процесса замораживания рыбы с использованием жидкого и газообразного азота является отсутствие операции глазирование рыбы.

Данная технологическая операция присутствует в технологической схеме при традиционных способах замораживания, так как основное её назначение заключается в предохранении мороженых продуктов от усушки и окислительных процессов в мышечной ткани рыбы во время холодильного хранения.

В случае использования жидкого и газообразного азота при замораживании и хранении, глазирование рыбы не осуществляется, так как азот обладает антиокислительными свойствами, а усушка рыбной продукции при хранении в среде газообразного азота (МГС) практически отсутствует.

Замораживание рыбы с использованием жидкого или газообразного азота проводят одним из способов, описанных в разделе «Разработка технологических параметров процесса замораживания рыбы», в зависимости от вида рыбы и возможностей производства. Мороженую рыбу укладывают в тару и при необходимости заполняют ее газообразным азотом для создания МГС.

Упаковывание и маркирование проводят в соответствии с требованиями нормативной документации.

Транспортируют мороженую рыбу всеми видами транспорта в соответствии с правилами перевозок скоропортящихся грузов, действующими на данном виде транспорта, при температуре от минус 19 до минус 20°C.

Хранят мороженую рыбу в охлаждаемом помещении при той же температуре. Температура тела мороженой рыбы, упакованной в тару, должна быть от минус 18 до минус 19°C.

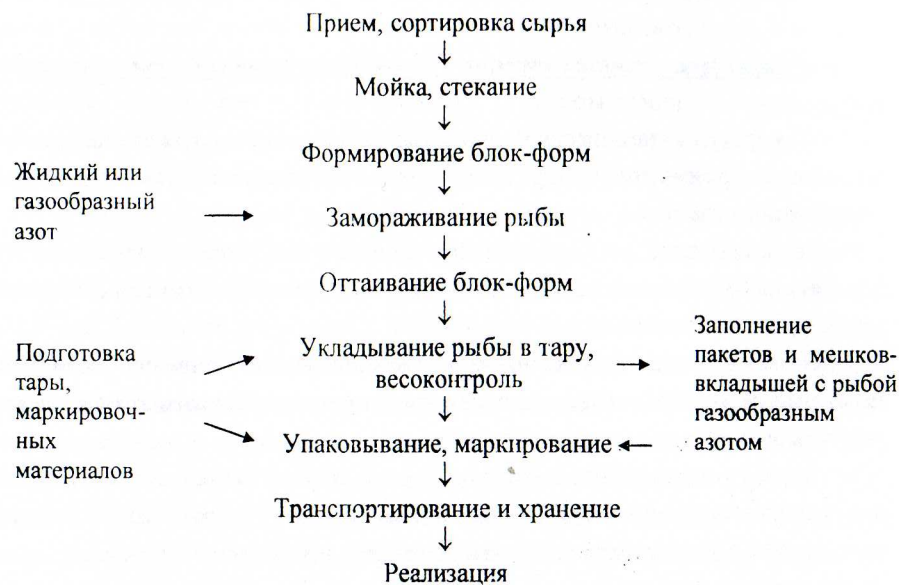


Рис. 14. Технологическая схема производства мороженой рыбы с использованием жидкого и газообразного азота

Оценка эффективности применения азота в технологии производства мороженой рыбы. Приведена оценка производства мороженой рыбы с использованием жидкого и газообразного азота с экономических и технологических позиций. Годовой экономический эффект от внедрения технологии замораживания рыбы с использованием жидкого и газообразного азота может составить более 1 млн. руб.

Таким образом, хорошее качество получаемой продукции, экологическая чистота и экономическая эффективность производства мороженой рыбы позволяют считать замораживание рыбы с использованием жидкого и газообразного азота перспективным методом холодильной обработки.

ВЫВОДЫ

1. Научно обоснована эффективность применения жидкого и газообразного азота в технологии производства мороженой рыбы Балтийского региона на основе комплексных исследований. Использование данной технологии позволяет в 66 раз сократить продолжительность замораживания при получении более равномерного замороженного слоя (для понижения

температуры тела рыбы до минус 18⁰С воздушным способом требуется 11 часов, а в случае использования жидкого азота – всего 8 минут); лучше сохранить естественные органолептические показатели рыбы, получить мороженую продукцию с более высокими потребительскими достоинствами, стойкую при хранении и благополучную с микробиологических позиций; эффективнее использовать водные ресурсы Балтийского региона, повысить экономическую эффективность производства, и таким образом, внести существенный вклад в экономику страны.

2. Установлены сроки хранения мороженой рыбы при использовании азота для ее производства и хранения. Показано, что рыба, хранящаяся в атмосфере с повышенным содержанием азота (МГС), имеет более длительные сроки хранения и лучшее качество. Рекомендуемые сроки хранения рыбы составляют: при замораживании жидким азотом для карпа не более 15 месяцев, для леща – не более 13 месяцев, для салаки и плотвы – не более 10 месяцев; при замораживании жидким азотом с последующим хранением в МГС не более для карпа - 18 месяцев, для леща – 15 месяцев, для салаки – 12 месяцев и плотвы – 14 месяцев. Определено повышение сроков хранения мороженой рыбы на 90% при использовании жидкого азота и на 120% при замораживании жидким азотом с последующим хранением в МГС в сравнении с рыбой контрольной партии.

Разработана нормативная документация на мороженую рыбу ТУ 9261-003-00038155-2003 «Рыба мороженая с использованием азотных технологий. Технические условия» и ТИ «Технологическая инструкция по изготовлению рыбы мороженой неразделанной с использованием азотных технологий».

3. Установлена динамика среднеобъемной температуры рыбы при замораживании ее жидким азотом. Показано, что в этих условиях среднеобъемная температура минус 19 ÷ минус 20⁰С достигается через 10 минут. Ближе к поверхностному слою происходят более значительные колебания температур: под воздействием кипящего хладагента температура на расстоянии 0,5 см от поверхности снижается за 4 минуты до минус 20 ÷ минус 25⁰С. В толще тела рыбы температура плавно снижается до минус 19⁰С, вызывая кристаллообразование.

4. Определено влияние замораживания и последующего хранения рыбы с использованием жидкого и газообразного азота на изменение белковых компонентов ее мышечной ткани: при замораживании с использованием жидкого и газообразного азота снижается скорость денатурационных и гидролитических изменений белковых веществ рыбы. Уменьшение

содержания растворимых белков при прохождение посмертного окоченения составило для рыбы контрольной партии: у карпа 54%, у леща и плотвы 58%, у саляки 78%; для рыбы заморозенной жидким азотом: у карпа 49%, у леща и плотвы 47%, у саляки 69%; а для рыбы заморозенной жидким азотом с последующим хранением в МТС: у карпа и леща 43%, у плотвы лишь 32%, а у саляки 63%.

5. Определена степень изменения липидных компонентов мышечной ткани мороженой рыбы при использовании жидкого и газообразного азота. При замораживании рыбы жидким азотом снижается скорость накопления продуктов гидролиза липидов у карпа на 15%, у леща на 21%, у саляки на 34%, у плотвы на 22%, а при дополнительном использовании МТС соответственно для карпа, леща, саляки и плотвы на 23, 28, 34 и 30%. Показан антиокислительный эффект азота: содержание перекисных соединений при использовании жидкого азота снижается на 24% у карпа и плотвы, на 30% у леща и на 32% у саляки, а при использовании жидкого азота с последующим хранением в МТС на 39% у карпа, на 42% у леща и на 45% у саляки. Это свидетельствует о перспективности использования жидкого и газообразного азота для сохранения биологической ценности рыбных продуктов.

6. Выявлена взаимосвязь между изменением кислотного и перекисного чисел липидов и механическим состоянием мышечной ткани, характеризирующимся изменением влаготяжачи и ЛПФ, по которой можно судить о начале и конце расслабления мышечной ткани и предельной продолжительности хранения мороженой рыбы

7. Установлен характер изменения микробиологических характеристик в процессе холодильного хранения мороженой рыбы в зависимости от способа обработки, в том числе с использованием жидкого и газообразного азота. Показано, что азот оказывает бактериостатическое воздействие на микрорфлору мороженой рыбы, что способствует сохранению качества продукции. Для достижения допустимого значения КМАФАнМ при использовании жидкого азота требуется на 20÷35% больше времени, по сравнению с контрольным вариантом, а при использовании жидкого и газообразного азота – на 90÷95%. Отмечено, что для увеличения продолжительности хранения мороженой рыбы, необходимо больше внимания обращать на борьбу с развитием плесеней, бактерий рода *Micrococcus* и брожением.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИСЕРТАЦИИ

1. Маркова О.Н., Семёнов Б.Н. Микробиологическое исследование качества рыбы, заморозенной с помощью жидкого азота. // Известия КИТУ. - Калининград: КИТУ, 2002, - № 2. - С. 210-213.
2. Маркова О.Н., Семёнов Б.Н. Исследование качества рыбы, заморозенной с использованием жидкого азота. // Известия КИТУ. - Калининград: КИТУ, 2002, - № 2. - С. 83-92.
3. Маркова О.Н., Семёнов Б.Н. Микробиологическая оценка качества рыбы, заморозенной с помощью жидкого азота. // Производство мороженого и быстрозамороженных продуктов. - М.: Холодильная техника, 2002, - № 3. - С. 34-35.
4. Маркова О.Н., Семёнов Б.Н. Оценка микробиологических и физико-химических показателей качества рыбы, заморозенной с помощью жидкого азота. // Межвузовский сб. науч. тр. КИТУ «Продрессыные технологические процессы обработки рыбы и морепродуктов». - Калининград: КИТУ, 2002. - С. 18-25.
5. Маркова О.Н., Семёнов Б.Н., Анохина О.Н. Термографическое исследование и биохимический анализ качества заморозенной рыбы. // Вестник МАХ. - С.-Пб., 2002. - № 4. - С. 42-46.
8. На основе комплексных исследований научно обоснована и разработана технология производства мороженой рыбы и технологическая схема применения жидкого и газообразного азота, содержащая новое решение задачи в области технологии замораживания рыбы и позволяющая организовать экологически чистый процесс замораживания, используя основные принципы консервирования. Показано, что разработанная технология позволяет получать биологически микробиологически позиций продукции и прогнозировать ее микробиологическую стабильность в процессе хранения. По качественным характеристикам и санитарно-микробиологической оценке обработка жидким и газообразным азотом рекомендована для производства рыбы массового потребления.
9. Обоснована экономическая эффективность и показана экономическая целесообразность внедрения разработанной технологии замораживания рыбы с использованием жидкого и газообразного азота. Экономический эффект от производства ориентировочно может составить более 1 млн. руб. в год.

6. Маркова О.Н., Семёнов Б.Н. Исследование продолжительности хранения рыбы, замороженной с использованием жидкого азота. // Вестник МАХ. – С.-Пб., 2003. - № 1. – С. 44-47.
7. Маркова О.Н., Чернега О.П. Физико-химические и микробиологические показатели качества рыбы, замороженной с помощью жидкого азота. // Вестник МАХ. – С.-Пб., 2003. - №3. – С. 25-28.
8. Маркова О.Н., Семёнов Б.Н., Термографическое исследование рыбы, замороженной с использованием жидкого азота. // Труды МГТУ. – Мурманск, 2003. – Том 6, № 1. – С. 59-60.
9. Маркова О.Н., Чернега О.П., Семёнов Б.Н. Биохимический анализ качества рыбы, замороженной с использованием жидкого азота. // Труды МГТУ. – Мурманск, 2003. – Том 6, № 1. – С. 53-57.
10. Маркова О.Н., Семёнов Б.Н. Определение максимальных сроков хранения рыбы, замороженной с применением жидкого и газообразного азота. // Вестник МАХ. – С.-Пб., 2003. - № 4. – с.20-23.
11. Маркова О.Н., Чернега О.П., Анохина О.Н., Семёнов Б.Н. Влияние жидкого и газообразного азота на удлинение сроков хранения мороженой рыбы // Вестник МАХ. – С.-Пб., 2004. - № 1. – с.30-33.

Маркова Ольга Николаевна

Влияние жидкого и газообразного азота на удлинение сроков
холодильного хранения мороженой рыбы Балтийского региона

Автореферат диссертации

Подписано в печать 05.11. 2004 г. Печать офсетная
Формат 60x84/16. Объем 1,8 печ. л., 1,3 уч.-изд. л.
Заказ № 22 . Тираж 90 экз.

УОП КГТУ, 23600, Калининград, Советский проспект, 1