

## Раздел 2. ПИЩЕВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 664.951.037(06)

# Влияние жидкого и газообразного азота на удлинение сроков хранения мороженой рыбы

О.Н. МАРКОВА, О.П. ЧЕРНЕГА, канд. техн. наук О.Н. АНОХИНА, д-р техн. наук, академик МАХ Б.Н. СЕМЕНОВ

Калининградский государственный технический университет

*In given work are brought the results of studies dedicated to influence fluid and gaseous nitrogen on lengthening of shelf times of frozen fish depending of bar of different batches.*

В процессе замораживания происходит перераспределение кристаллической фазы внутри продукта [2]. Мороженое сырье в максимальной степени сохраняет свои нативные свойства, пищевую ценность в течение длительного времени. Для увеличения сроков холодильного хранения рыбы применяют различные хладагенты, наиболее эффективным из которых считается жидкий азот.

В лаборатории криогенной технологии гидробионтов КГТУ были заготовлены мороженые образцы плотвы, взятой непосредственно после вылова, из которых вырабатывали следующие партии:

- контрольную (замораживание рыбы на воздухе до температуры  $-18^{\circ}\text{C}$  и хранение рыбы в полимерных пакетах при  $-18^{\circ}\text{C}$ );
- опытную № 1 (замораживание рыбы с помощью жидкого азота в соотношении рыба:азот 1:1 до  $-18^{\circ}\text{C}$  и хранение в полимерных пакетах при температуре  $-18^{\circ}\text{C}$ );
- опытную № 2 (замораживание рыбы с помощью жидкого азота в соотношении рыба:азот 1:1 до  $-18^{\circ}\text{C}$  и хранение в модифицированной газовой среде (МГС), содержащей 90 – 95 % азота, при температуре  $-18^{\circ}\text{C}$ ).

Для характеристики качественного состояния исследуемого объекта в процессе хранения определяли следующие показатели:

• перекисное число – по методу Якубова в пересчете на 100 г продукта [6];

• кислотное число – по методу Лазаревского в модификации Б.Н. Семенова применительно к получению липидной навески в пересчете на 100 г продукта [6];

влагоотдачу – методом центрифугирования в специальных центрифужных пробирках [2];

• содержание АТФ – по количественному изменению легкогидролизуемого фосфора (ЛГФ) методом осаждения уксуснокислой ртутью [2];

• показатель pH с помощью иономера И-130 [2];

• органолептическую оценку сырой и отварной рыбы по четырем показателям: внешнему виду, запаху, консистенции, вкусу [3];

• обобщенную численную характеристику качества [4].

В результате исследований, проведенных на кафедре технологии продуктов питания КГТУ, получены данные о качественном состоянии рыбы в зависимости от продолжительности ее хранения в мороженом виде. Уровень доверительной вероятности значений составил 95 %, т.е. в 95 % образцов разница достоверна.

Результаты биохимических изменений мышечной ткани показали, что при быстром замораживании наблюдается значительное замедление посмертных изменений, протекающих в мышечной ткани мороженой рыбы при хранении, и достаточная аккумуляция холо-

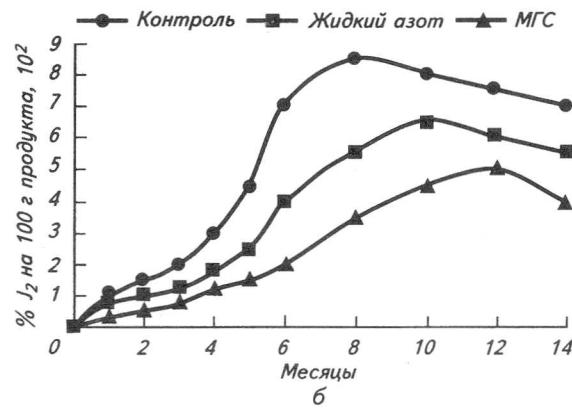
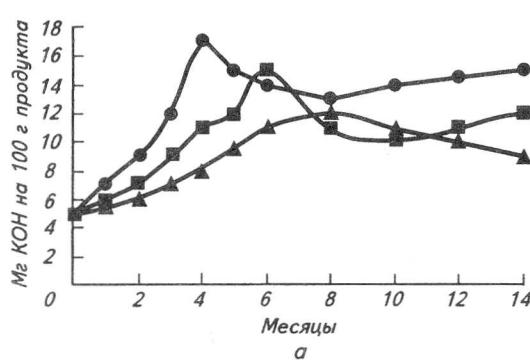


Рис. 1. Изменение кислотного числа (а) и перекисного числа (б) липидов мышечной ткани мороженой плотвы при хранении

да, что в совокупности обеспечивает более продолжительное хранение рыбы по сравнению с контрольным образцом.

Кислотное число свежей рыбы минимально и составляет для плотвы (согласно исследованиям) 5 мг КОН на 100 г продукта (рис. 1, а). При хранении у плотвы контрольной партии кислотное число резко возрастает уже на 2-й месяц и достигает максимума через 4 мес. Использование жидкого азота при замораживании рыбы замедляет процесс порчи жиров. Пик значений кислотного числа у рыбы, замороженной жидким азотом, зафиксирован только через 6 мес хранения (рис. 1, а), а у рыбы, замороженной жидким азотом с последующим хранением в модифицированной газовой (азотной) среде (концентрация газообразного азота в среде 90 – 95 %), лишь через 8 мес хранения. После достижения максимума кислотное число снижается за счет образования перекисных соединений (рис. 1, б).

У свежевыловленной рыбы перекисное число равно нулю. Увеличение перекисного числа свидетельствует об образовании перекисей в уже частично гидролизованном жире, снижение после прохождения пика – об образовании вторичных продуктов окисления. Время появления этих продуктов в тканях рыбы соответствует предельному сроку хранения [1,5]. У медленно замороженной плотвы контрольной партии максимум перекисного числа наблюдается через 8 мес хранения при температуре  $-18^{\circ}\text{C}$ . При быстром замораживании рыбы скорость накопления перекисных соединений, а также их максимальное содержание уменьшаются. Пик значений перекисного числа у рыбы, замороженной с помощью жидкого азота, достигается через 10 мес, а при криогенном замораживании с последующим хранением в МГС – через 12 мес (рис. 1, б).

После прохождения пика значения перекисного числа уменьшаются, что свидетельствует о накоплении в липидах мышечной ткани вторичных продуктов окисления (рис. 2, а), что проявляется в росте тиобарбиту-

рового числа (ТБЧ). При медленном замораживании (у плотвы контрольной партии) показатель ТБЧ резко повышается на 10-й месяц хранения. У рыбы, замороженной с использованием жидкого азота, ТБЧ достигает максимума на 12-й месяц, а у рыбы, замороженной жидким азотом с последующим хранением в МГС, – лишь на 14-й месяц хранения.

В связи с этим предельный срок хранения рыбы нужно ограничивать при максимальном изменении перекисного числа (рис. 1, б) и значительном росте ТБЧ (рис. 2, а).

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. Определение вновь образованных вторичных липопротеидных комплексов служит дополнительным показателем при оценке качества рыбного сырья.

Из приведенных на рис. 2, б данных видно, что нативные липопротеиды распадаются уже к 1-му месяцу хранения у рыбы контрольной партии, ко 2-му месяцу у рыбы, замороженной с использованием жидкого азота, и к 3-му месяцу у рыбы, замороженной с использованием жидкого азота и хранящейся в МГС. Затем у плотвы всех трех экспериментальных партий значительно увеличивается содержание  $\beta$ -липопротеидов за счет преобладания двух процессов: высвобождения  $\beta$ -липопротеидов из клеточных структурных образований (тем самым легкости их экстрагируемости) и образования вторичных липопротеидных комплексов.

Мышечная ткань рыбы сразу после вылова имеет низкую влагоотдачу. Однако при хранении в тканях мороженой рыбы происходят посмертальные изменения. Значительное увеличение влагоотдачи мышечной ткани рыбы наблюдается при прохождении рыбой стадий посмертного окоченения из-за уплотнения мышечной ткани вследствие синерезиса актомиозина. При наступлении расслабления показатели влагоотдачи уменьша-

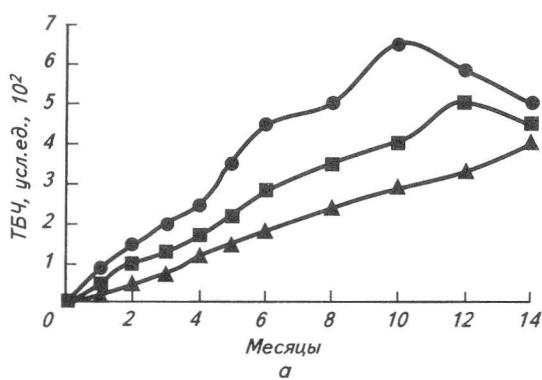


Рис. 2. Изменение тиобарбитуратового числа липидов (а) и динамика содержания  $\beta$ -липопротеидов (б) мышечной ткани мороженой плотвы в процессе хранения

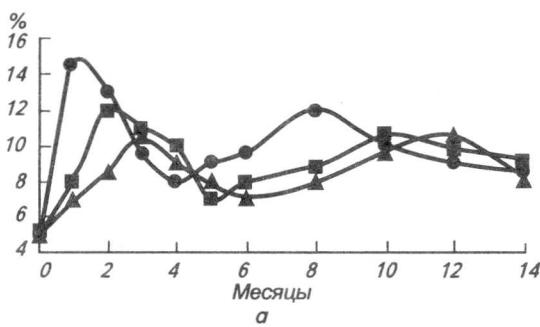
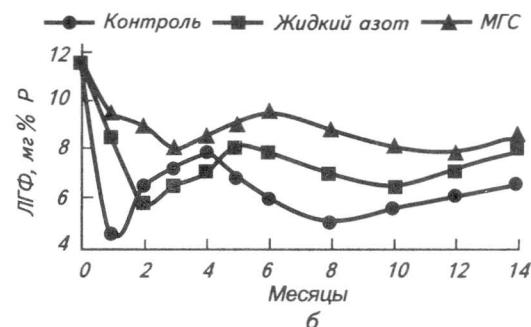


Рис. 3. Изменение показателя влагоотдачи (а) и количества ЛГФ (б) мышечной ткани мороженой плотвы при хранении

ются, в конце расслабления мышечной ткани и при автолизе происходит гидролиз белковых веществ и показатели снова начинают увеличиваться [1,3]. Пики постмортальных изменений выражены ярче, и процессы протекают быстрее при медленном замораживании (контрольная партия). У рыбы этой партии максимум влагоотдачи, а следовательно, и максимум посмертного окоченения зафиксированы через 1 мес хранения (рис.2,а). Минимум влагоотдачи, т.е. конец расслабления мышечной ткани, отмечен через 4 мес хранения. Более медленно постмортальные изменения протекают при замораживании рыбы жидким азотом. Так, максимум посмертного окоченения рыбы, замороженной с использованием жидкого азота, зафиксирован через 2 мес, а конец расслабления – лишь на 5-й месяц (рис.3,а), а для партии, при хранении которой использовали МГС, максимум окоченения наблюдается через 3 мес, а максимум расслабления – лишь через 6 мес хранения.

В течение первых 2 мес морозильного хранения в результате ферментативного воздействия распадается 70 – 80 % АТФ. При понижении температуры распад АТФ замедляется [2]. Показатель АТФ в момент наступления максимума окоченения имеет минимальное значение. При расслаблении мышечной ткани у рыбы всех партий наблюдается ресинтез АТФ (рис. 3,б).



Растворимость белка рыбы сразу после вылова высокая вследствие диссоциации комплекса актомиозина под влиянием присутствующей в мышце АТФ.

При распаде АТФ актомиозиновый комплекс переходит в недиссоциированное состояние и растворимость ухудшается.

После достижения минимума (время наступления которого для различных способов замораживания и хранения неодинаково) экстрагируемость белков увеличивается, а при автолизе снова начинает уменьшаться.

На рис. 4 показано изменение содержания солерастворимых белков и показателя pH (по величине которого судят о скорости прохождения рыбой стадий посмертных изменений) мороженой плотвы в процессе хранения. Из приведенных данных видно, что применение жидкого азота позволяет значительно замедлить процесс снижения растворимости белков и скорость постмортальных изменений. Так, минимальное содержание солерастворимых белков и минимум значения pH контрольной партии наступает уже через 4 мес хранения; партии, замороженной жидким азотом, – через 5 мес; а партии, замороженной жидким азотом с последующим хранением в МГС, – лишь через 6 мес хранения, что соответствует максимуму расслабления.

Результаты биохимических исследований хорошо

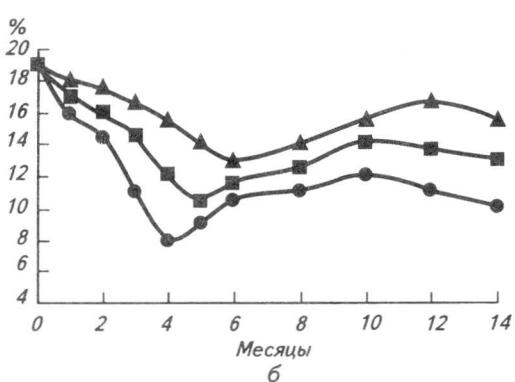
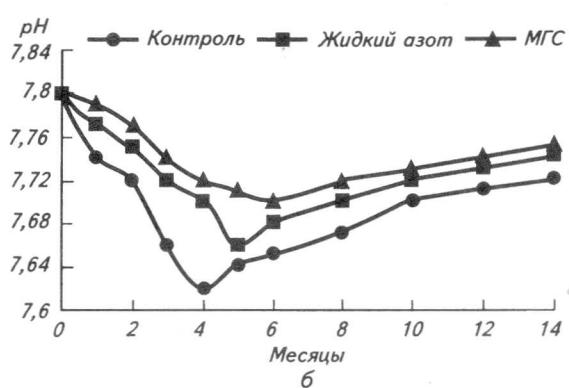


Рис. 4. Изменение содержания солерастворимых белков (а) и показателя pH (б) в мышечной ткани мороженой плотвы в процессе хранения



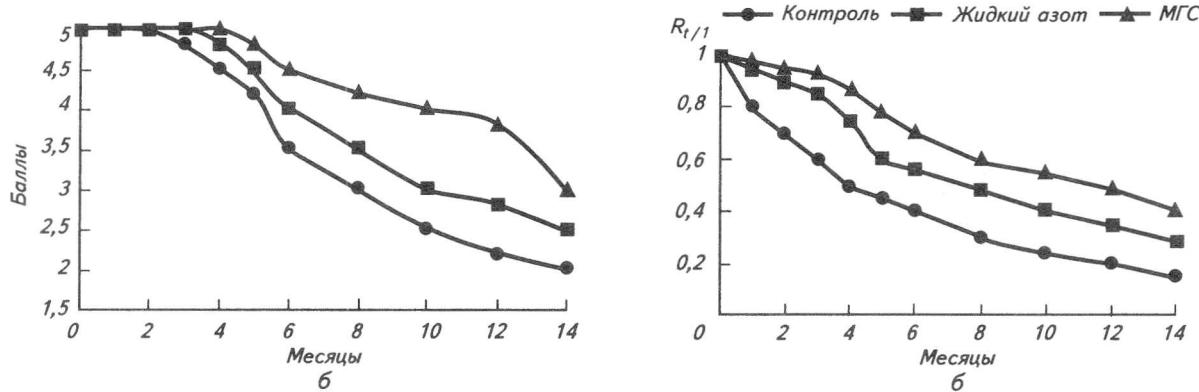


Рис. 5. Изменение органолептической оценки (а) и относительной численной характеристики качества мороженой плотвы (б) в процессе хранения

согласуются с органолептическими показателями рыбы. В начале хранения качество рыбы всех партий соответствует 5 баллам. По мере увеличения продолжительности хранения в рыбе протекают постмортальные изменения и качество ее ухудшается.

Минимальную продолжительность хранения имеют образцы, замороженные воздухом (контрольная партия). Эти образцы получили трехбалльную оценку, принятую за предельную оценку качества, уже через 8 мес хранения (рис.5,а). При использовании для замораживания и хранения рыбы жидкого и газообразного азота (МГС) интенсивность постмортальных изменений замедляется и хорошее качество рыбы сохраняется до 10 и 14 мес соответственно (см. рис.5,а).

Понятием «качество» пользуются постоянно, но редко в практике и даже в исследованиях ему придают четкий однозначный смысл. Качество всегда является сложной совокупностью многих свойств или признаков объекта, большинство которых измеряется и выражается численно. Следовательно, необходимо объединение численного выражения признаков таким образом, чтобы их совокупность создавала обобщенную численную характеристику качества объекта. Таким и является метод, основанный на законе аддитивности [5]. В данном исследовании находили относительное изменение численных характеристик качества (меру обратимости  $R_{t/1}$ ).

На рис. 5,б представлено изменение относительной численной характеристики качества мороженой плотвы в процессе холодильного хранения. С увеличением продолжительности хранения относительная численная характеристика качества мороженой плотвы уменьшается, особенно значительно и быстро у рыбы контрольной партии (от единицы в начале до 0,2 – в конце хранения).

Согласно вычислениям относительной численной характеристики качества по [4] мороженая плотва опытных партий в конце хранения обладает более хорошим

качеством (относительная численная характеристика качества составляет 0,4), чем рыба контрольной партии. Таким образом, интенсификация процесса замораживания с помощью жидкого азота способствует лучшему сохранению рыбы по сравнению с контрольным способом замораживания.

Изучение биохимических процессов в рыбе, замороженной с помощью жидкого азота, показало, что вследствие быстрого замораживания в период последующего хранения при низких температурах посмертные процессы в рыбе в значительной мере затормаживаются. Рыба, замороженная с использованием жидкого азота, сохраняется в 1,3 раза дольше (10 мес), чем рыба контрольной партии (8 мес), а рыба, замороженная с использованием жидкого азота и хранящаяся в МГС в 1,7 раза дольше (14 мес) по сравнению с контрольной партией.

### Список литературы

- Быков В.П. Изменения мяса рыбы при холодильной обработке. – М.: Агропромиздат, 1987.
- Головкин Н.А., Першина Л.И. Посмертные механохимические изменения и их роль при консервировании рыбы холодом // Труды НИКИМРП. – Л., 1961. Т. 1. Вып.2.
- Применение азотных технологий в процессах охлаждения, замораживания, хранения и транспортирования скоропортящихся продуктов. Ч. 1 и 2 / Б.Н. Семенов, Л.А. Акулов, Е.И. Борзенко и др. – Калининград: АтлантНИРО, 1994.
- Технология продуктов из водного сырья. Методические указания к лабораторной работе по определению обобщенной численной характеристики качества рыбных продуктов по специальности 27.09 «Технология рыбных продуктов» / Б.Н. Семенов. – Калининград. 1992.
- Чижсов Г.Б. Обобщенные численные характеристики изменения мяса при холодильной обработке и хранении. ЦНИИТЭИ обзорная информация, серия: холодильная промышленность и транспорт. № 2. – М: 1976.
- Якубов Г.З. Метод контроля качества быстрозамороженных готовых мясных блюд. – М.: ВНИКТИХОЛОДПРОМ, 1981.