

УДК 664.8.037.5:621.575.932

Разработка технологии рассольного замораживания рыбы с использованием защитных покрытий

Д-р техн. наук А.Т. БЕЗУСОВ, А.С. ПАЛАМАРЧУК, канд. техн. наук А.С. ТИТЛОВ, канд. техн. наук Т.А. МАНОЛИ
Одесская государственная академия пищевых технологий

New technology of pre-refrigerating treatment of fresh water fish – freezing in calcium chloride solution with preliminarily applied protective film coating such as pectines is presented. Results of technologic researches obtained on the base of thick-forehead fish are adduced. There are presented the results of experimental researches of absorption refrigerating apparatus intended to realize the new technology. Questions of application of cold-accumulated materials and heat pipes are discussed.

В последние годы все большее распространение получают пленки на основе природных биополимеров, наносимые непосредственно на рыбу. Такие покрытия позволяют значительно снизить усушку и затормозить окислительную порчу липидов, тем самым дольше сохранить первоначальные свойства продукта. Пленки получают из природных соединений: агара, альгиновых кислот, эфиров целлюлозы (КМЦ, МЦ), пектиновых веществ [12].

При разработке новых методов первичной холодильной обработки продукции прудового рыбоводства использовали покрытия на основе низкометоксилированных пектиновых веществ. Такая пленка не только снижает усушку и скорость окислительной порчи липидов в процессе хранения и замораживания, но и предотвращает «просаливание» (диффузию ионов кальция) при рассольном замораживании рыбы [8].

В экспериментах использовали как промышленный пектин, так и экстракт из яблочных выжимок, выделенный путем щелочного гидролиза [3]. Особое значение при образовании пленки имеет степень этерификации (СЭ) пектиновых веществ, составлявшая 35 %, так как снижение СЭ ниже 35 % приводит к мгновенному образованию сгустков, нарушению однородности. Кроме того, при дальнейшем снижении СЭ наблюдается деструкция пектиновых веществ и снижение молекулярной массы, от которой зависит желеобразующая способность пектина. При СЭ более 40 % прочность пленки уменьшается, а при СЭ более 55 % гель не образуется [3, 6].

Барьерные свойства пленок с концентрацией пектиновых веществ (ПВ) 1 – 4 % исследовали на модельных опытах с помощью диализного стакана. Установлено, что минимальное количество кальция проникает при использовании покрытий с концентрацией ПВ 3 и 4 %, причем количество диффундирующего кальция отличается незначительно. Тенденция к желеобразованию заметно возрастает при уменьшении рН среды за счет увеличения гидрофильности молекулы [6, 11]. Поэтому при

обработке поверхности контакта диализного стакана 1 %-ным раствором лимонной кислоты количество диффундирующего кальция составило 3,6 – 4 %.

При дальнейшем исследовании пленок выяснилось, что на прочностные характеристики кроме СЭ влияют концентрация пектиновых веществ и рН среды (рис. 1).

При увеличении концентрации пектиновых веществ от 1 до 4 % прочность пленки возрастает на 21,5 % без обработки лимонной кислотой и на 23,5 % при подкислении. Прочность пектиновых покрытий при подкислении лимонной кислотой повышается в результате более высокого содержания кальция и соответственно более плотной «сшивки» пектиновых молекул по месту свободных карбоксильных групп.

Более высокое содержание кальция в защитных покрытиях с использованием лимонной кислоты объясняется способностью катионов кислоты выбивать из связей ионы одновалентных металлов, по месту которых присоединяется кальций [6, 11]. Однако повышение концентрации ионов кальция в защитном покрытии приводит к понижению криоскопической температуры на 4 – 6 °С по сравнению с чистым пектином. Это обуславливает, с одной стороны, большую прочность за счет кальциевых соединений, с другой – увеличивает линей-



Рис. 1. Влияние на насыщаемость пленки ионами кальция концентрации пектиновых веществ и рН

ную скорость кристаллообразования по всему объему пленки, что обеспечивает мелкокристаллическую структуру при льдообразовании и равномерное ее распределение [4, 7].

В экспериментах толстолобик замораживали в растворе хлористого кальция (с использованием защитных покрытий, нанесенных непосредственно на поверхность рыбы, и без покрытий) и в воздушной среде. Плотность раствора составляла 1250 кг/м^3 , соотношение количества рыбы и раствора 1 : 3, температуру во всех случаях поддерживали на уровне $-25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Замороженную рыбу хранили при температуре $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 мес. Изменение качественных показателей определяли через 1; 3; 5; 8 мес хранения.

Продолжительность замораживания толстолобика в растворе хлорида кальция составляла от 0,87 до 1,6 ч, что в 8,6 раза меньше по сравнению с замораживанием на воздухе. Скорость замораживания рыбы в растворе хлористого кальция составила 6,9 см/ч, а на воздухе – 0,8 см/ч. Установлено, что нанесение защитного покрытия влияет на скорость замораживания и продолжительность хранения незначительно.

Результаты послойного определения массовой доли хлорида кальция показали, что наибольшее просаливание (при замораживании рыбы без защитного покрытия) происходит в первые 20 мин замораживания (рис. 2). В этот период в кожно-чешуйчатый покров толстолобика проникает до 86 % кальция. Последующее замедление просаливания объясняется образованием кристаллов льда, которые препятствуют дальнейшей диффузии ионов кальция в мышечные ткани рыбы [4, 7].

При замораживании рыбы с защитным пектиновым покрытием в растворе хлористого кальция количество диффундирующего кальция в ткани рыбы уменьшается на 6,25 – 6,5 % по сравнению с рыбой без покрытия, а использование лимонной кислоты позволяет снизить количество диффундирующего кальция еще на 3 – 3,5%.

В производственных условиях важным критерием эффективности процесса замораживания является

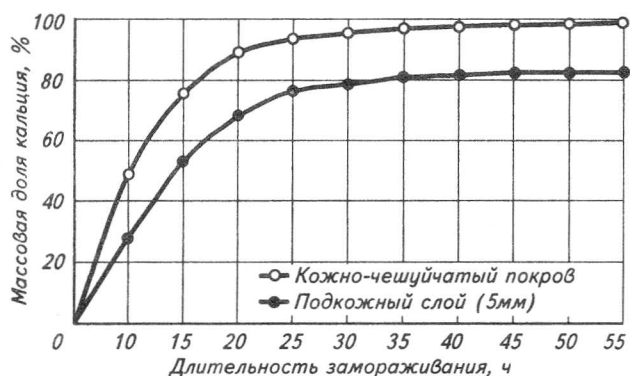


Рис. 2. Кинетика просаливания толстолобика при замораживании в растворе хлористого кальция

Таблица 1
Влияние способа замораживания и защитного покрытия на усушку рыбы

Показатель	Замораживание без защитного покрытия		Замораживание с защитным покрытием	
	воздушное	рассольное	воздушное	рассольное
Масса рыбы, г: до замораживания	3589	4330	3525	3829
после замораживания	3524,4	4328,3	3765	4069
Усушка, г	64,6	1,8	–	–
%	1,8	0,043	–	–

усушка продукта. При замораживании в растворе хлористого кальция усушка рыбы приблизительно в 42 раза меньше, чем усушка рыбы, замороженной на воздухе. При использовании защитных покрытий усушка в процессе замораживания не наблюдалась (табл. 1).

При хранении в течение 8 мес усушка рыбы, замороженной в растворе хлористого кальция, была в 17 раз ниже, чем усушка рыбы, замороженной на воздухе.

Увеличение продолжительности хранения рыбы сопровождается понижением влагоудерживающей способности (ВУС) и сдвигом pH в щелочную сторону. Влияние способа замораживания на ВУС мышечной ткани наблюдается при всех сроках холодильного хранения [1]. Уменьшение ВУС рыбы, замороженной в растворе хлористого кальция с использованием защитных покрытий, можно объяснить некоторым уменьшением скорости замораживания.

Для характеристики качественных изменений рыбы была проведена сравнительная оценка изучаемых способов по следующим показателям: органолептическая оценка по 18-балльной системе, ВУС по изменению влагоотдачи, перекисное и кислотное числа жира, усушка и содержание кальция (табл. 2).

Таблица 2
Влияние способа замораживания на качество мороженой рыбы

Показатель	Свежая рыба	После замораживания			Холодильное хранение в течение 3 мес		
		I	II	III	I	II	III
Потери массы, %	–	1,8	–	–	3,3	1,1	0,12
Влагоотдача, %	19,6	42,3	21,6	22,3	48,1	23,5	22,3
Кислотное число, мг/г	4,78	5,95	5,02	4,99	10,03	9,21	5,86
Йодное число, % I ₂	0,132	0,146	0,144	0,139	0,216	0,208	0,178
Органолептическая оценка, баллы	18	17	16	17,8	16,5	15,5	17,6

Примечание. I – воздушное замораживание; II – рассольное замораживание; III – рассольное замораживание с использованием защитного покрытия.

Образцы рыбы, замороженной в растворе хлористого кальция с использованием защитного покрытия на основе пектиновых веществ, имели более высокие качественные показатели и более высокую органолептическую оценку. Наличие ионов кальция в мышечной ткани рыбы органолептически не обнаруживалось. Таким образом, защитное покрытие позволяет не только значительно затормозить просаливание, но и удлинить сроки холодильного хранения за счет предотвращения усушки и торможения окислительной порчи липидов.

Для работы в местах с отсутствием источников электроэнергии была разработана передвижная платформа-прицеп (рис.3) с холодильными аппаратами типа «ларь», оснащенными абсорбционно-диффузионными холодильными машинами (АДХМ) [9]. Недостатком АДХМ является низкая холодопроизводительность, как правило, не более 50 Вт на одну холодильную машину [5]. Простое увеличение числа АДХМ не позволяет обеспечить требуемые объемы перерабатываемой продукции, особенно в период замораживания. Как показал опыт, величина полезного объема должна составлять не менее 180 дм³. При высоте холодильных камер 1 м ширина их составит также порядка 1 м, а глубина – 0,5 – 0,6 м. При отсутствии систем принудительной циркуляции воздуха обеспечить равномерность температурных полей в камере достаточно сложно.

Возникшие при разработке проблемы решали с помощью холодоаккумулирующих материалов (ХМ), позволяющих создать «запас» холодопроизводительности, и тепловых труб (ТТ) с минимальным термическим сопротивлением [13].

В качестве ХМ использовали водный раствор хлори-

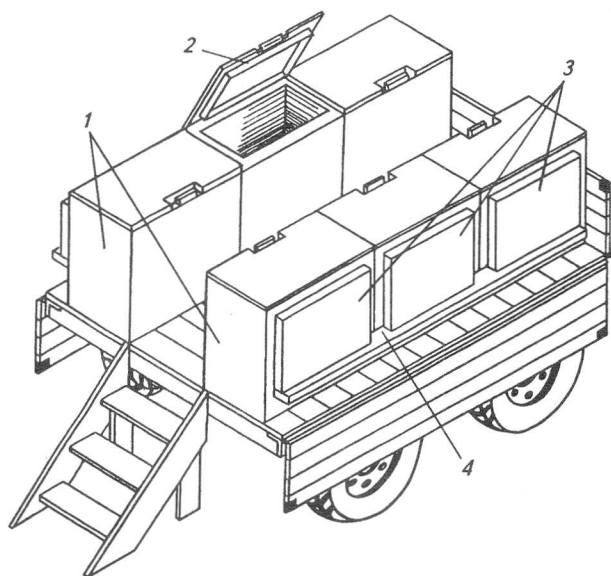


Рис. 3. Платформа-прицеп с абсорбционными холодильными аппаратами:

1 – теплоизолированные камеры; 2 – крышки;
3 – АДХМ; 4 – система теплоподвода

да натрия (22 – 23%-ный), который находился в полиэтиленовых прямоугольных емкостях размером 0,04 × 0,08 × 0,21 м. ТТ были выполнены по технологии НПО прикладной механики (г.Железногорск, Россия) и имели Г-образную конструкцию и омегаобразный профиль. Теплоноситель – аммиак. Длина зоны испарения ТТ 0,19 м, конденсации 0,24 м.

В качестве имитаторов продукта использовали водный раствор агары, приготовленный в соответствии с нормативными требованиями [2]. Размеры пакетов-имитаторов составляли 0,05 × 0,1 × 0,1 м, масса – 0,5 кг. Пакеты размещали в проволочные корзины размером 0,315 × 0,38 × 0,21 м, которые устанавливали в три яруса. Между корзинами и стенкой камеры выдерживался воздушный зазор 15 – 20 мм.

Конструктивное исполнение низкотемпературной камеры (НТК) типа «ларь» с торцевым расположением двух АДХМ [10] позволяло изучать различные комбинации при установке шести ТТ в зоне испарительных участков АДХМ – по одной, две, три ТТ на одну АДХМ (для камеры – соответственно 2; 4; 6 ТТ). Полезный объем камеры составлял 180 дм³, наружные размеры камеры – 1,02 × 0,65 × 0,95 м.

Результаты экспериментов показали, что число труб в незагруженной камере практически не влияет на равномерность ее температурного поля. Снижение температуры в камере из-за выравнивания температурных полей при переходе с двух ТТ на шесть не превышает 2 °С. При этом различная компоновка ТТ с прямолинейными участками испарителя практически не влияет на температурное поле незагруженной камеры (изменение температуры не превышает погрешности измерений, т.е. 0,5 °С). Это объясняется низкими величинами теплопритоков через ограждающие теплоизоляционные конструкции камеры в стационарном режиме и возможностью свободного перемещения воздуха в полезном объеме камеры. Особый интерес представляют пусковые (нестационарные) режимы, связанные с загрузкой камеры «теплыми» продуктами (имитаторами) с температурой 25 ± 1 °С.

Серию таких исследований проводили при номинальной тепловой нагрузке на АДХМ (по 112 Вт каждая) в постоянном режиме при температуре окружающей среды 31...32 °С, в камере – 18...–20 °С.

Анализ результатов, представленных на рис.4, показывает, что при замораживании требуемая температура охлаждения продукта не достигается даже при минимальной загрузке.

При минимальной загрузке 0,27 V_к реализуется только режим охлаждения – не выше 4 °С при продолжительности охлаждения 36 ч. Очевидно, что холодильной мощности двух АДХМ недостаточно для интенсивного охлаждения загруженного продукта.

Для интенсификации режима охлаждения и замора-

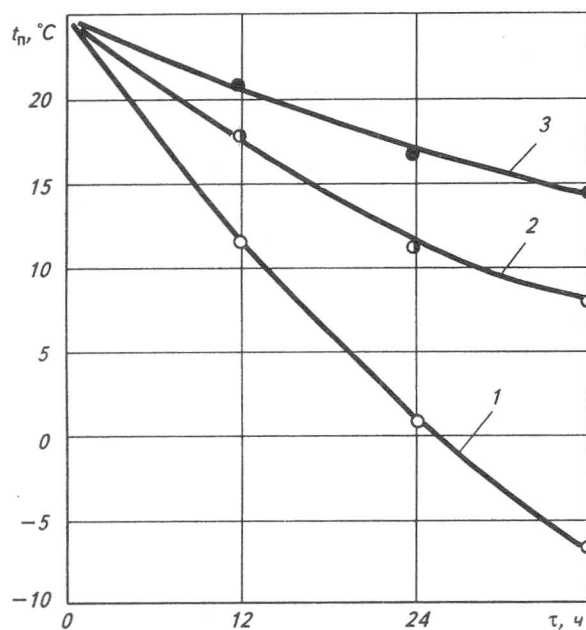


Рис. 4. Динамика изменения температуры «теплого» пакета при различных степенях загрузки камеры имитаторами продуктов: 1 – $0,27 V_k$; 2 – $0,56 V_k$; 3 – $0,83 V_k$

живания имитаторов использовали пакеты с ХМ в количестве 10; 20; 40; 60 массой соответственно 8; 16; 32; 48 кг.

Исследования проводили при средней загрузке камеры имитаторами $0,56 V_k$. Результаты исследований приведены на рис. 5. Наличие предварительно замороженных продуктов (пакетов с ХМ) позволило реализовать требуемые режимы замораживания при 40 и 60 пакетах, которые укладывали в корзины верхнего (третьего) яруса. При установке 10 и 20 таких пакетов температура через 36 ч составила соответственно $0,5$ и $-5,3^\circ\text{C}$.

Оценочные расчеты аккумулирующей способности используемого ХМ показали наличие запаса как по теплоте фазового перехода, так и по теплоемкости. Ограничительным фактором здесь является высокое термическое сопротивление цепочки продукт – воздух в камере – стенка камеры – источник холода, обусловленное значительными геометрическими размерами объекта.

Как показали измерения температурных полей при загрузке «теплого» продукта, температурный перепад между стенками камеры и испарителем достигает через 1 ч работы 42°C без использования ХМ и 26°C с ХМ, тогда как в незагруженной камере эта величина не превышает $3...4^\circ\text{C}$. Для устранения таких температурных перепадов на стенках камеры были установлены четыре ТТ. Результаты исследований, проведенных как при наличии ХМ (рис. 6), так и без использования ХМ (рис. 7), показывают, что ТТ позволяют снизить темпе-

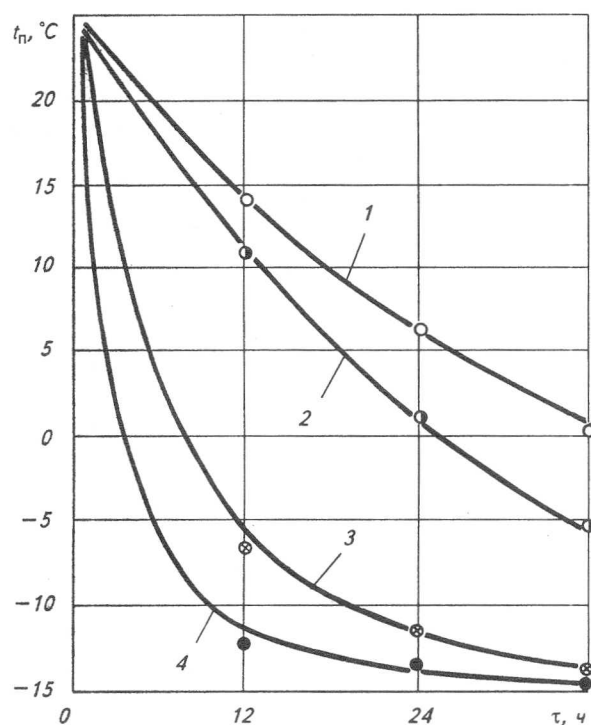


Рис. 5. Динамика изменения температуры «теплого» пакета при средней загрузке камеры имитаторами продуктов и различной загрузке пакетов с ХМ: 1 – $0,037 V_k$ (10 пакетов); 2 – $0,075 V_k$ (20 пакетов); 3 – $0,14 V_k$ (40 пакетов); 4 – $0,22 V_k$ (60 пакетов)

ратуру «теплого» пакета через 36 ч работы на $5...7^\circ\text{C}$ без ХМ и на $2...3^\circ\text{C}$ с ХМ. При этом режим замораживания реализуется при загрузке 20 пакетов с ХМ, а при отсутствии ХМ – режим охлаждения (не выше 4°C) при средней загрузке камеры.

Использование двух ТТ (по одной на АДХМ) позволило снизить температуру «теплого» пакета на $1,5...2,8^\circ\text{C}$ без ХМ и не более чем на $0,7^\circ\text{C}$ с ХМ. При установке шести ТТ температура «теплого» пакета снижалась на $8...9^\circ\text{C}$ без ХМ и на $2,5...4^\circ\text{C}$ с ХМ.

В результате проведенных исследований определены оптимальные условия процессов охлаждения и замораживания продуктов: число ТТ в камере – 4; оптимальная степень загрузки $0,56 V_k$; число пакетов с ХМ, предварительно замороженных до температуры -18°C и установленных в верхнем ярусе корзин, не более 20.

Замораживание в водном растворе хлористого кальция – это наиболее эффективный способ консервирования крупных пород рыб, позволяющий сохранять высокое ее качество в течение длительного срока. Защитные покрытия на основе пектиновых веществ позволяют контролировать процесс диффузии ионов кальция в мышечную ткань рыбы. Их прочность увеличивается при понижении рН и повышении концентрации ионов кальция в защитном покрытии.

Использование защитных покрытий на основе 3%-ного

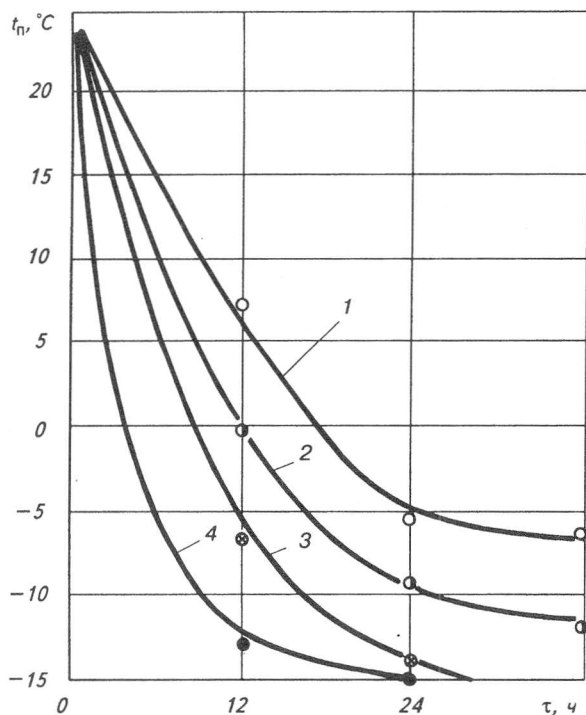


Рис. 6. Динамика изменения температуры «теплого» пакета при средней загрузке камеры имитаторами продуктов (четыре ТТ) и различной загрузке пакетов с ХМ: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60

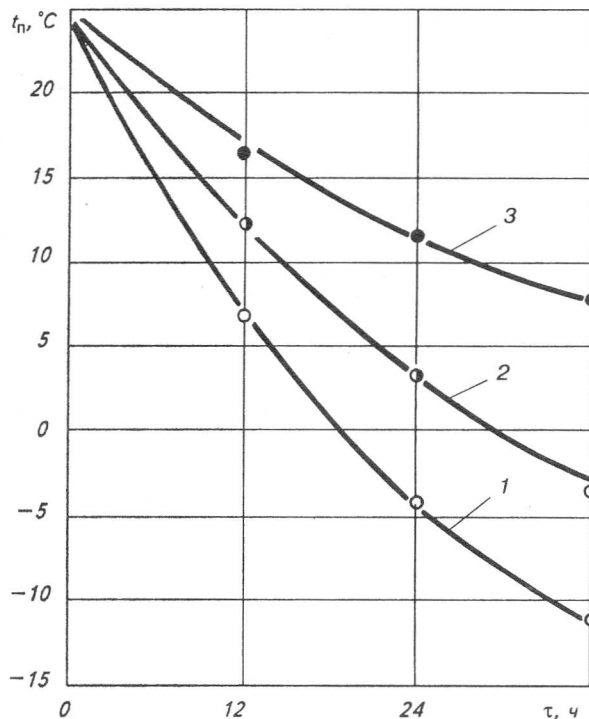


Рис. 7. Динамика изменения температуры «теплого» пакета при наличии четырех ТТ и различной загрузке камеры имитаторами продуктов: 1 – 0,27 V_к; 2 – 0,56 V_к; 3 – 0,83 V_к

раствора пектина с предварительной обработкой поверхности рыбы 1%-ным раствором лимонной кислоты и последующей фиксацией пленки 1%-ным раствором хлористого кальция позволяет добиться минимальной концентрации ионов кальция в процессе рассольного замораживания 0,5 % (значение, допустимое ГОСТ 7636 – 85).

Список литературы

1. Василенко З.В., Баранов В.С. Плодоовощные пюре в производстве продуктов. – М.: Агропромиздат, 1987.
2. ГОСТ 16317 – 95 (ИСО 5155 – 83, ИСО 7371 – 85, МЭК 335-2-24 – 84). Приборы холодильные электрические бытовые. Общие технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1995. ДСТУ 2295 – 93.
3. Жижина І.В., Палвашова Г.І. Технологія виробництва желе з яблучних вичавок. виробів // Зб. наук. праць ОДАХТ, 1999, вип. 19.
4. Зайцев В.П. Холодильное консервирование рыбных продуктов. – М.: Пищепромиздат, 1956.
5. Захаров Н.Д., Титлов А.С., Васылив О.Б., Тюхай Д.С. Новые конструкции энергосберегающих бытовых абсорбционных холодильных аппаратов // Холодильная техника и технология. 1998. Вып. 1. № 58.
6. Пектин. Производство и применение / Н. С. Карпович, Л. В. Донченко, В. В. Нелина и др.; Под ред. Н. С. Карповича. – Киев: Урожай, 1989.
7. Родин Е.М. Холодильная технология рыбных продуктов. – М.: Агропромиздат, – 1989.
8. Титлов А.С., Васылив О.Б., Тюхай Д.С., Безусов А.Т., Бабков Н.И., Паламарчук А.С. Разработка автономных мобильных аппаратов абсорбционного типа для первичной холодильной обработки продукции речного и прудового рыбоводства // Холодильная техника и технология. – 2000. – № 22.
9. Титлов А.С., Бабков Н.И., Васылив О.Б., Тюхай Д.С. и др. Разработка автономных теплоиспользующих холодильных аппаратов для замораживания продукции речного и прудового рыбоводства // Пути повышения эффективности хранения и переработки сельскохозяйственной продукции: Сб. науч. ст. – Одесса: ОЦНТЭИ. – 1999.
10. Титлов А.С., Завертаный В.В., Васылив О.Б., Ленский Л.Р. Экспериментальные исследования температурно-энергетических характеристик низкотемпературных камер на основе АДХМ // Тепловые режимы и охлаждение радиоэлектронной аппаратуры: Науч.-техн. сб. 1998. Вып. 1.
11. Фан-Юнг А.Ф., Каминская Ф.И., Бирюкова С.Н. Производство детских, диетических и профилактических консервов. – Киев: Техника, 1984.
12. Хван Е.А. Защитные покрытия для рыбных продуктов. – М.: ВО Агропромиздат, 1975.
13. Чи С. Тепловые трубы: Теория и практика. – М.: Машиностроение. 1981.