

Раздел 2. ПИЩЕВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 664.951.037(06)

Определение максимальных сроков хранения рыбы, замороженной с применением жидкого и газообразного азота

О.Н. МАРКОВА, д-р техн. наук, академик МАХ Б.Н. СЕМЕНОВ
Калининградский государственный технический университет

The results of investigations on effects of liquid nitrogen on the qualitative characteristics and on duration of storage of a frozen fish are adduced depending of bar of different batches.

Холодильная обработка позволяет в максимальной степени сохранить технологические свойства и пищевую ценность сырья.

Мы исследовали особенности постмортальных изменений, происходящих в мороженой рыбе в период хранения. При замораживании в качестве хладагента использовали жидкий азот, а при хранении – газообразный.

Объектом исследования служила салака, по качеству отвечающая требованиям действующей нормативной документации.

В лаборатории криогенной технологии гидробионтов КГТУ из замороженных образцов были выработаны следующие партии:

- контрольная без азота (замораживание рыбы на воздухе до температуры -18°C и хранение ее в полимерных пакетах при -18°C);
- опытная (замораживание рыбы с помощью жидкого азота до -18°C и хранение в полимерных пакетах при -18°C);
- опытная [замораживание рыбы с помощью жидкого азота до -18°C и хранение в модифицированной газовой среде (МГС), содержащей 90 – 95 % азота, при температуре -18°C];

Замороженную рыбу хранили в морозильной камере при температуре -20°C в течении 12 мес. Жидкий азот получали на установке ЗИФ-1002.

Качество салаки в процессе хранения оценивали по следующим показателям:

- перекисное число – по методу Якубова в пересчете на 100 г продукта [7];
- кислотное число – по методу Лазаревского в модификации Б.Н. Семенова применительно к получению липидной навески в пересчете на 100 г продукта [7];
- тиобарбитурное число (ТБЧ) – в пересчете на 100 г продукта [3, 7];
- влагоотдачу – методом центрифугирования в специальных центрифужных пробирках [3];
- содержание солерастворимых белков, количество которых определяется по оптической плотности растворов, прореагировавших с биуретовым реагентом, – в модификации Т.А. Расуловой [3];
- содержание АТФ – по количественному изменению легкогидролизуемого фосфора (ЛГФ) методом осаждения уксуснокислой ртутью [3];
- содержание β -липопротеидов в мышечной ткани рыбы турбодиметрическим методом – по методике А.Н. Климова с соавторами [4];
- показатель pH – с помощью pH-метра pH-150 M [3];
- органолептическую оценку сырой и отварной рыбы – по четырем показателям: внешнему виду, запаху, консистенции, вкусу [4, 8];
- обобщенную численную характеристику качества вычисляли согласно [5].

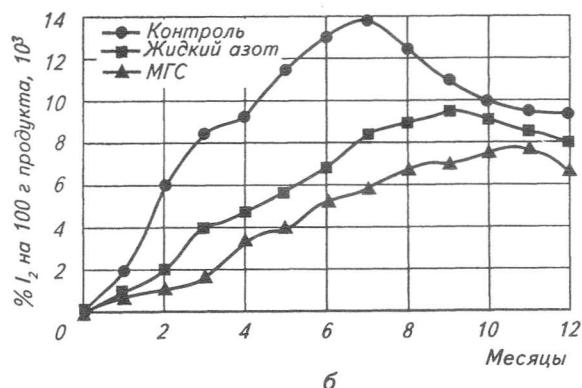
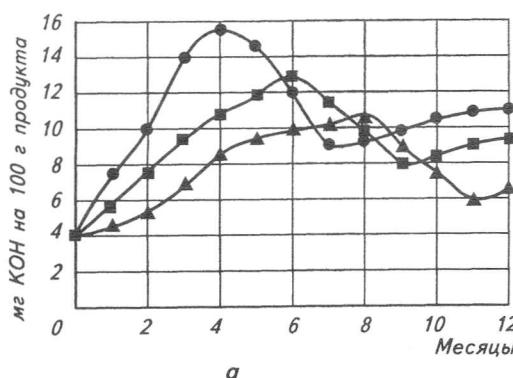


Рис. 1. Изменение кислотного числа (а) и перекисного числа (б) липидов мышечной ткани мороженой салаки при хранении

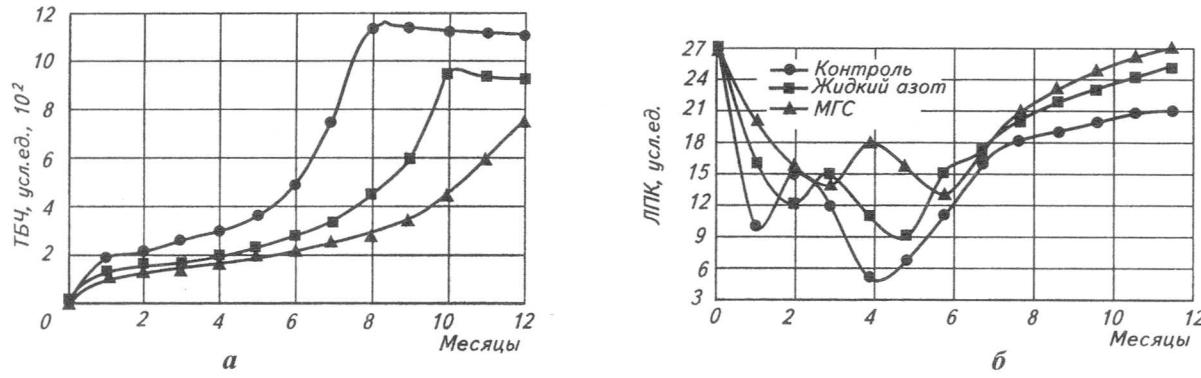


Рис. 2. Изменение тиобарбитуратового числа (ТБЧ) липидов (а) и динамика содержания β-липопротеидов (ЛПК) (б) мышечной ткани мороженой салаки в процессе хранения

В результате исследований, проведенных на кафедре технологий продуктов питания КГТУ, получены данные о качественном состоянии рыбы в зависимости от продолжительности ее хранения в мороженом виде и установлены предельные сроки хранения рыбы, замороженной с использованием жидкого азота.

Уровень доверительной вероятности значений составил 92 %, иначе говоря, в 92 % образцов разница достоверна.

Преимущества быстрого замораживания заключаются в получении мелкокристаллической структуры льда при сверхбыстром прохождении зоны критического интервала температур ($-2\ldots -5^{\circ}\text{C}$) и требуемого градиента температур между поверхностными и внутренними слоями тела рыбы.

Кислотное число свежей рыбы минимально и составляет для салаки (согласно исследованиям) 4 мг КОН на 100 г продукта (рис. 1, а). При хранении замороженной рыбы кислотное число контрольной партии 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 для рыбы, замороженной жидким азотом, зафиксирован только через 6 мес хранения, а для 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 величина кислотного числа снижается в результате образования перекисных соединений (рис. 1, б).

У свежевыловленной рыбы перекисное число равно нулю. После смерти рыбы в мышечной ткани начинаются постмортальные изменения, а следовательно, и гидролиз, и окисление жира. Увеличение перекисного числа свидетельствует об образовании перекисей в уже частично гидролизованном жире. Снижение его после прохождения пика говорит об образовании вторичных продуктов окисления. Время появления этих продуктов в тканях рыбы соответствует предельному сроку хранения. [1, 6]. У медленно замороженной рыбы контрольной партии максимум перекисного числа наблюдается через 7 мес морозиль-

ного хранения при температуре -18°C . При быстром замораживании рыбы скорость накопления перекисных соединений, а также их максимальное содержание уменьшаются. Пик значений перекисного числа для рыбы, замороженной с помощью жидкого азота, достигается через 9 мес, а при криогенном замораживании с последующим хранением в МГС – через 11 мес хранения (рис. 1, б).

После прохождения пика значения перекисного числа уменьшаются, что свидетельствует о накоплении в липидах мышечной ткани вторичных продуктов окисления (рис. 2, а). Это изменение проявляется в росте ТБЧ. При медленном замораживании (в контрольной партии) показатель ТБЧ резко повышается на 8-й месяц хранения салаки. У рыбы, замороженной с использованием жидкого азота, ТБЧ достигает максимального значения на 10-й месяц, а у рыбы, замороженной жидким азотом с последующим хранением в модифицированной газовой среде, – лишь на 12-й месяц хранения. В связи с этим предельный срок хранения рыбы нужно ограничивать при максимальном изменении перекисного числа (рис. 1, б) и значительном росте тиобарбитуратового числа (рис. 2, а).

В мороженой рыбе при хранении происходят 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 первому месяцу хранения рыбы контрольной партии, ко второму месяцу – у рыбы, замороженной с использованием жидкого азота, и к третьему – у рыбы, замороженной с использованием жидкого азота и хранящейся в модифицированной газовой среде (МГС). Затем у салаки всех трех экспериментальных партий наблюдается значительный рост содержания β-липопротеидов за счет преобладания двух процессов: высвобождения β-липопротеидов из клеточных структурных образований (а следовательно, легкой их

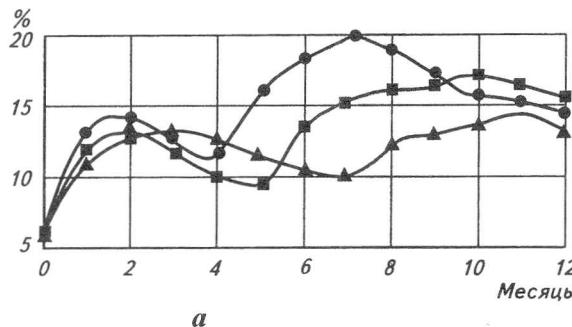
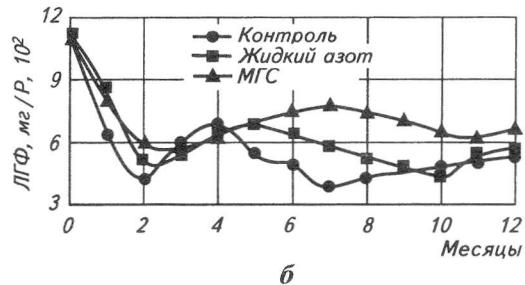
*a*

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

*б*

экстрагируемости) и образования вторичных липопротеидных комплексов.

Мышечная ткань рыбы непосредственно после вылова имеет низкую влагоотдачу. Однако при хранении в тканях мороженой рыбы протекают постмортальные изменения и изменяются показания влагоотдачи. Значительное увеличение влагоотдачи наблюдается при прохождении рыбой стадий посмертного окоченения из-за уплотнения мышечной ткани вследствие синерезиса актомиозина. При наступлении расслабления влагоотдача уменьшается, в конце расслабления мышечной ткани и при автолизе происходит гидролиз белковых веществ и влагоотдача снова увеличивается [1,4]. 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 2 мес хранения (рис.2,а). Минимум влагоотдачи, т.е. конец расслабления мышечной ткани, отмечен через 4 мес хранения. Более медленно протекают постмортальные изменения при замораживании рыбы жидким азотом. Так, максимум посмертного окоченения рыбы, замороженной с использованием жидкого азота, зафиксирован через 2 мес хранения, конец расслабления – лишь на 5-й месяц (рис.3,а), а для партии, хранящейся в МГС, максимум окоченения наблюдается через 3 мес, а максимум расслабления – лишь через 7 мес.

В течение первых 2 мес морозильного хранения в результате ферментативного воздействия происходит рас-

пад 70–80 % АТФ. При понижении температуры распад АТФ замедляется [3]. Минимальное значение показатель АТФ достигает в момент наступления максимума окоченения. При расслаблении мышечной ткани у рыбы всех партий наблюдается ресинтез АТФ.

Начальная 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,а показано изменение содержания солерастворимых белков мороженой салаки 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 контрольной партии наблюдается уже через 4 мес хранения рыбы (контроль); для партии, замороженной жидким азотом, – через 5 мес, а для партии, замороженной жидким азотом с последующим хранением в МГС, – лишь через 7 мес. Эти данные хорошо согласуются с другими показателями.

По величине изменения показателя pH судят о скорости прохождения рыбой стадий посмертных изменений. У рыбы контрольной партии минимальное значение

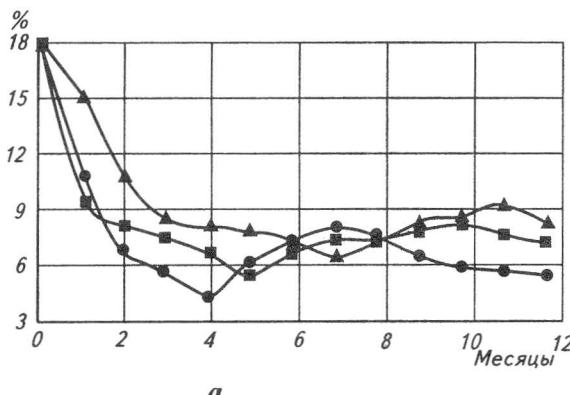
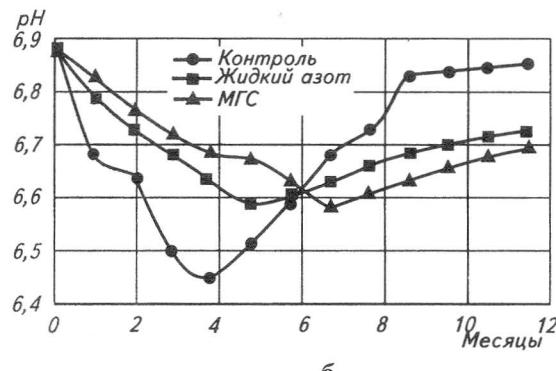
*а*

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

*б*

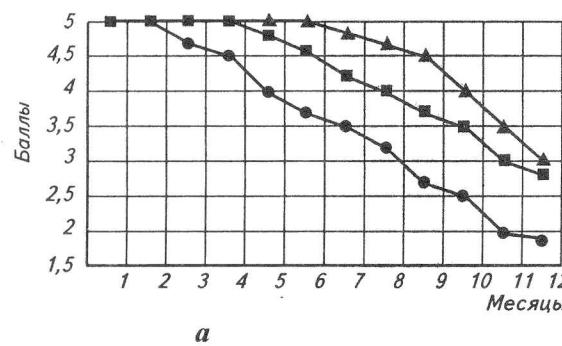
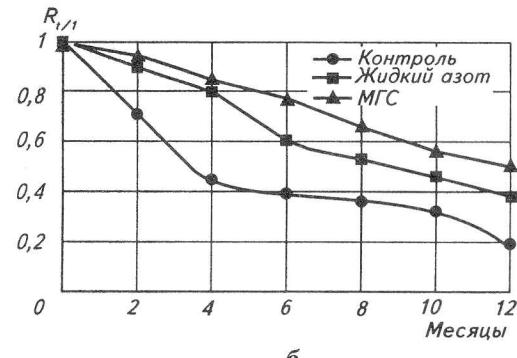
*а**б*

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

ние рН достигается через 4 мес хранения, у рыбы, замороженной с помощью жидкого азота, – через 5 мес, у рыбы, замороженной с использованием жидкого азота и хранящейся затем в модифицированной газовой среде, – через 7 мес, что соответствует максимуму расслабления (рис.4,б).

Результаты биохимических исследований хорошо 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 предельно допустимую оценку качества, уже через 7 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 12 мес соответственно.

Качество 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 [6]. В данном исследовании находили относительное изменение численных характеристик качества (меру обратимости $R_{1/1}$).

На рис. 5,б представлено изменение относительной численной характеристики качества мороженой салаки в процессе холодильного хранения. С увеличением продолжительности холодильного хранения относительная численная характеристика качества мороженой салаки уменьшается, особенно значительно у рыбы контрольной партии (от 1 в начале хранения до 0,2 – в конце). Согласно проведенным вычислениям [5] относительной численной характеристики качества мороженая салака опытных партий в конце хранения обладает более хорошим качеством (относительная числен-

ная характеристика качества составляет 0,5), чем рыба контрольной партии. Интенсификация процесса замораживания с помощью жидкого азота способствует лучшему сохранению качества салаки по сравнению с контрольной партией.

Таким образом, качество мороженой рыбы при хранении определяется совокупностью изменений всех важных составных элементов тканей. Изучение биохимических процессов в рыбе, замороженной с помощью жидкого азота, показало, что вследствие быстрого проведения процесса замораживания посмертные процессы в такой рыбе в период последующего хранения при низких температурах в значительной мере затормаживаются. Рыба, замороженная с использованием жидкого азота, хорошо сохраняется в течение 10 мес, т.е. в 1,5 раза дольше, чем рыба контрольной партии (7 мес), а рыба, замороженная с использованием жидкого азота и хранящаяся в МГС, – в 1,8 раза дольше (12 мес) по сравнению с рыбой контрольной партии.

Список литературы

1. Быков В.П. Изменения мяса рыбы при холодильной обработке. – М.: Агропромиздат, 1987.
2. Головкин Н.А., Маслова Г.В., Скоморовская И.Р. Консервирование продуктов животного происхождения при субкриоскопических температурах. – М.: Пищевая промышленность, 1987.
3. Головкин Н.А., Першина Л.И. Посмертные механохимические изменения и их роль при консервировании рыбы холодом // Труды НИКИМРП. – Л., 1961. Т.1, вып.2.
4. 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.
5. 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.
6. Чижов Г.Б. Обобщенные численные характеристики изменения мяса при холодильной обработке и хранении. ЦНИИТЭИ обзорная информация. Серия Холодильная промышленность и транспорт. № 2. – М., 1976.
7. Якубов Г.З. Метод контроля качества быстрозамороженных готовых мясных блюд. – М.: ВНИКТИхолодпром, 1981.