

Технология переработки
водных биоресурсов

УДК 664.951

Установление функциональной зависимости
количества вымороженной воды от индивидуальных
криоскопических температур рыбы

Е.Н. Харенко, А.О. Архипов, Н.Н. Яричевская

Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ФГБНУ «ВНИРО»), г. Москва
E-mail: harenko@vniro.ru

Проведена сравнительная оценка количества вымороженной воды расчётным методом предложенным Д. Рютовым применительно к различным видам рыб в диапазоне температур от 0 °С до минус 5 °С с использованием значений криоскопических температур, измеренных экспериментально для исследуемых образцов. Установлено, что при разнице криоскопической температуры в 0,9 °С между образцами филе карася серебряного (*Carassius gibelio*) и сельди тихоокеанской (*Clupea pallasii*) содержание вымороженной воды при температуре минус 4,0 °С в филе карася серебряного в 2,1 раза больше содержания льда (83%), чем в филе сельди (40%), а для обеспечения одинакового содержания вымороженной воды 40% температура хранения филе карася серебряного должна быть на 3,3 °С выше, чем для филе сельди, что подтверждает необходимость накопления банка данных по криоскопическим температурам для каждого вида рыбы и её учета при разработке и обосновании индивидуальных режимов хранения, что концептуально изложено в более ранних работах российских учёных Семенова Б.Н., Головкина Н.А., Быкова В.П.

Ключевые слова: рыба, рыбопродукты, криоскопическая температура, переохлаждение, подморозивание, количество вымороженной воды.

ВВЕДЕНИЕ

Холод является универсальным средством сохранения рыбного сырья и применяется в рыбной промышленности для производства мороженой и охлаждённой продукции. Согласно данным ФАО на долю охлаждённой и мороженой рыбопродукции приходилось в разные годы более 80% производимой пищевой рыбной продукции.

Наиболее значительной рыбоперерабатывающей базой располагают Дальневосточный

и Северный рыбохозяйственные бассейны, которые обеспечивают около 74% всех производственных мощностей отрасли, 55 и 19%, соответственно. Их удалённость от основных регионов-потребителей, и, как следствие, необходимость длительного транспортирования рыбы до основных регионов потребителей, отсутствие технологий, обеспечивающих сохранение высоких показателей качества и безопасности охлаждённой рыбопродукции в процессе транспортирования и длительного хранения,

обуславливают доминирующее положение мороженой продукции в общем объёме производимой рыбопродукции, доля которой составляет около 63,7% [Распоряжение Правительства..., 2017; Ершов и др., 2006].

Однако рыба в охлаждённом виде обладает рядом преимуществ в сравнении с замороженной (пищевая и биологическая ценность, органолептические свойства), а также пользуется предпочтительным спросом у потребителя в сравнении с замороженной продукцией. Такое восприятие потребителя частично основано на убеждении, что охлаждённые продукты являются более свежими, менее обработанными и более удобными для приготовления пищи, чем замороженные продукты [Stonehouse, Evans, 2015]. Значительным препятствием в расширении производства охлаждённой рыбы является её ограниченный срок хранения.

Замораживание не обеспечивает полной обратимости процесса, в связи с чем совершенствование способов холодильной обработки, обеспечивающих получение продукта, близкого по своим свойствам к свежей незамороженной рыбе, имеет большое значение. В середине XX века в некоторых случаях заготовки и сохранения рыбы получил распространение способ частичного замораживания — подмораживания рыбы, позволяющий получить продукт, мало отличающийся от свежей, охлаждённой рыбы, но имеющий более продолжительный срок хранения. Целесообразность его применения успешно научно обоснована португальскими [Scarlatti, 1965], английскими [Ranken, 1963], российскими учёными [Головкин и др., 1972; Быков, 1987].

На основании результатов их исследований было сделано заключение о том, что наиболее благоприятной температурой хранения подмороженной рыбы является температура минус 2 °С, более высокие температуры не сдерживают посмертные процессы и не удлиняют срок хранения подмороженной рыбы по сравнению с её хранением во льду, аналогичные выводы сделаны [Love, 1969; Быков, 1987].

Принципиальным отличием способа подмораживания является сохранение пищевых, в том числе и рыбных, продуктов при отрицательных температурах, близких к криоскопическим, при условии частичного вымораживания влаги и об-

разования в тканях кристаллов льда (от 5 до 50%) [Doyle, 1989].

Основным параметром, определяющим качество суперохлаждённого продукта, является степень перехода воды в лёд, однако, влияние количества вымороженной воды в продукте на качественные показатели рыбы недостаточно изучено. При температуре минус 2 °С изменения в подмороженной рыбе протекают аналогично охлаждённой, сохраняя общую направленность, посмертные процессы затормаживаются, прохождение стадий посмертного окоченения и расслабления задерживаются на несколько суток, в результате этого срок хранения подмороженной рыбы увеличивается в 1,5–4 раза по сравнению с охлаждённой.

По данным Семенова Б.Н., Быкова В.П., Головкина Н.А. первоначальное состояние мышечной ткани при вымораживании влаги до 40% может полностью восстанавливаться и по своим показателям соответствовать охлаждённой рыбе. Данные работ зарубежных авторов [Stevik et al., 2010] допускают вымораживание воды в рыбе до 30%, отмечая при этом некоторое снижение влагоудерживающих свойств мышечной ткани на 15 суток хранения [Головкин и др., 1972; Семенов, 1981; Быков, 1987; Stevik et al., 2010]. Такое расхождение данных требует проведения дальнейших прикладных исследований для определения более точного процента вымороженной воды, обеспечивающего сохранение качественных показателей продукта, сопоставимых с охлаждённой продукцией.

Современные направления совершенствования холодильной обработки основаны на доведении температуры продуктов до уровня, неблагоприятного для развития микрофлоры и обеспечивающего их сохранность и уменьшение потери массы. В соответствии с рекомендациями международного института холода температура охлаждающей среды является доминирующим фактором, определяющим скорость роста микроорганизмов в процессах охлаждения и хранения пищевых продуктов [Bogh-Sorensen, 2009].

Именно желание увеличить возможный срок хранения продуктов при холодильном консервировании, избежав повреждений, вызываемых замораживанием, породило способ

холодильной обработки, называемой переохлаждением.

Переохлаждение (глубокое охлаждение, сверхохлаждение) представляет собой процесс холодильной обработки, обеспечивающий понижение температуры рыбы (на 1–2 °С), а в некоторых случаях и значительно ниже криоскопической температуры без фазового превращения воды в лёд [Duun, Rustad, 2007].

При температурах, свойственных состоянию переохлаждения пищевых продуктов микробная активность снижается, и большинство бактерий не способны к активному росту и размножению, что является наиболее важным фактором, ограничивающим срок годности и качество свежих пищевых продуктов [Kaale et al., 2011]. Около 30% всей выловленной рыбы теряется только за счёт микробиальной порчи каждый год [Ghaly et al., 2010]. Срок хранения охлаждённого мяса и рыбы ограничен, прежде всего, из-за микробной активности, что подтверждают работы [Fernández et al., 1991; Duun, Rustad, 2008; Lambert et al., 2010], поэтому температура является одним из наиболее важных параметров, влияющих на рост микроорганизмов [Doyle, 1989; Bréand et al., 1999].

Состояние переохлаждения пищевых продуктов — перспективное направление исследований (как способ регулирования наиболее важного параметра при хранении пищевых продуктов — температуры), имеющее значительный потенциал в сохранении качества и увеличении срока хранения пищевых продуктов от этапа производства до сектора ритейлинга пищевой холодильной цепи, в результате которых возможна разработка технологии обработки и хранения пищевых продуктов при криоскопических температурах [Stonehouse, Evans, 2015].

В настоящее время во многих странах (Япония, США, Великобритания, Норвегия, Китай, Россия) идёт активная разработка технологий и способов переохлаждения, совершенствование оборудования, способного поддерживать устойчивые температурные режимы с минимальным отклонением. Применение переохлаждения обеспечивает сохранение качества и увеличение срока годности большинства пищевых продуктов, включая зелень, овощи, фрукты, мясо и рыбу, а так же уменьшение количества отходов, образующихся из-за порчи на

всех этапах холодильной цепи [Duun, Rustad, 2007; Duun, Rustad, 2008; Ghaly et al., 2010; Doyle, 2010; Kaale et al., 2011; Stonehouse, Evans, 2015; Zhao et al., 2019; Thinh et al., 2019].

Хранение рыбы и рыбопродуктов в подмороженном и переохлаждённом состояниях является перспективным направлением, так как обеспечивает сохранение качества, сопоставимое с охлаждёнными продуктами, и одновременно увеличивает сроки хранения. Применение переохлаждения в промышленности может способствовать уменьшению использования замораживания—размораживания и, следовательно, снизить трудозатраты, расходы на энергию и потери массы продукта [Cox, Moore, 1997; Sivertsvik et al., 2003; Fukuma et al., 2012; Stonehouse, Evans, 2015].

Основным недостатком технологии переохлаждения пищевых продуктов является то, что состояние переохлаждения легко нарушается, если продукт подвергается какому-либо механическому воздействию или ряду других факторов, способствующих кристаллообразованию в продукте. Однако, согласно данным современных исследований по переохлаждению пищевых продуктов (овощи и морепродукты) [James et al., 2011] выявлена возможность значительного (до минус 14,6 °С) относительно стабильного их переохлаждения и хранения в переохлаждённом виде при температурах более низких, чем их точки замерзания в течение нескольких недель без фазового перехода воды в лёд. Дальнейшие исследования в этом направлении, по мнению авторов, крайне актуальны и перспективны.

Согласно последним данным статей зарубежных учёных, экспериментальное применение переохлаждения при хранении пищевых продуктов показало увеличение срока их хранения по сравнению с обычным охлаждением. Согласно ГОСТ 814–96 срок хранения охлаждённой рыбы — от 2 до 12 суток. По данным исследований применение переохлаждения (при температуре от минус 1 до минус 3,6 °С) сохраняет качество и увеличивает срок хранения продукции в 1,5–4 раза (до 35 суток) по сравнению с обычным охлаждением [Cox, Moore, 1997; Sivertsvik et al., 2003; Duun, Rustad,

2008; Fernández et al., 2010; Fukuma et al., 2012].

Так, крайне важной характеристикой (параметром) сырья при проведении исследований по разработке и научному обоснованию режимов холодильного хранения (в переохлаждённом и подмороженном состоянии) рыбы является криоскопическая температура (температура фазового перехода воды в лёд) [Сох, Moore, 1997].

Начальные точки замерзания большинства пищевых продуктов находятся в пределах от минус 0,5 до минус 2,8 °C [Duun, Rustad, 2007]. В статьях российских и зарубежных авторов имеются отрывочные сведения о значениях криоскопической температуры некоторых

видов пищевых продуктов [Rahman, Driscoll, 1994; James et al., 2011; Дибирасулаев и др., 2017; Thinh et al., 2019]. Тем временем, от значения криоскопической температуры зависит выбор температурных режимов хранения и количество вымороженной воды в продукте (в случае подмораживания продукта) и, как следствие, качество продукта и продолжительность его хранения, что подтверждают последние исследования [Zhao et al., 2019; Thinh et al., 2019] на растительном сырье (овощи, фрукты). Значения криоскопических температур из литературных источников приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что значения криоскопической температуры существенно отличаются внутри отдельных групп пищевых

Таблица 1. Значение криоскопической температуры некоторых пищевых продуктов (из опубликованных источников)

№	Вид продукта	$t_{кр}, ^\circ C$ ($\pm S_{ст.откл.}$)	Литературные источники
1	Брокколи	-2,1 ($\pm 0,3$)	James et al. [2011]
2	Морковь	-1,6 ($\pm 0,6$)	James et al. [2011]
3	Цветная капуста	-1,5 ($\pm 0,3$)	James et al. [2011]
4	Чеснок	-2,7 ($\pm 0,3$)	James et al. [2009]
5	Лук-порей	-1,9 ($\pm 0,3$)	James et al. [2011]
6	Пастернак	-2,2 ($\pm 0,2$)	James et al. [2011]
7	Лук-шалот	-1,6 ($\pm 0,2$)	James et al. [2011]
8	Сельдь («herring»)	-3,6 (нет данных)	James et al. [2011]
9	Креветка атлантическая (<i>Pandalus borealis</i>)	-2,1 ($\pm 0,2$)	James et al. [2011]
10	Кальмар («squid»)	-2,0 (нет данных)	James et al. [2011]
11	Треска («cod»)	-1,4 (нет данных)	James et al. [2011]
12	Креветки («Shrimp»)	-2,2 (нет данных)	Rahman, Driscoll [1994]
13	Скумбрия («Mackerel»)	-2,2 (нет данных)	Rahman, Driscoll [1994]
14	Лосось («Salmon»)	-2,2 (нет данных)	Rahman, Driscoll [1994]
15	Сельдь атлантическая (<i>Clupea harengus</i>)	-1,6 ($\pm 0,2$)	Tolstorebrov et al. [2014]
16	Лосось атлантический (<i>Salmo salar</i>)	-1,5 ($\pm 0,1$)	Tolstorebrov et al. [2014]
17	Скумбрия атлантическая (<i>Scomber scombrus</i>)	-1,6 ($\pm 0,1$)	Tolstorebrov et al. [2014]
18	Треска атлантическая (<i>Gadus morhua</i>)	-1,1 ($\pm 0,1$)	Tolstorebrov et al. [2014]
19	Радужная форель (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	-2,0 ($\pm 0,2$)	Tolstorebrov et al. [2014]
20	Тунец (<i>Thunnus tongol</i>)	-1,4 (нет данных)	Rahman et al. [2003]
21	Мясо говядины NOR	-1,1 (нет данных)	Дибирасулаев и др. [2017]
22	Мясо говядины DFD	-0,9 (нет данных)	Дибирасулаев и др. [2017]
23	Свинина	-1,75 (нет данных)	Rahman, Driscoll [1994]
24	Куриное мясо	-0,79 (нет данных)	Rahman, Driscoll [1994]
25	Котлета из телупии (<i>Oreochromis niloticus</i>)	-2,7 ($\pm 0,2$)	Bainy et al. [2015]

продуктов из сырья растительного и животного происхождения (овощей, мяса, морепродуктов). Например, для растительного сырья минимальное значение $t_{кр.}$ соответствует минус 2,7 °C (чеснок), а максимальное минус 1,5 °C (цветная капуста), для морепродуктов — минимальное значение минус 3,6 °C (сельдь), а максимальное — минус 1,1 °C (треска атлантическая).

Следует отметить, что зоологическое наименование некоторых водных биологических ресурсов (ВБР), представленных в литературных источниках (табл. 1), описано недостаточно точно, а именно: сельдь («herring»), кальмар («squid»), треска («cod»), креветки («shrimp»), скумбрия («mackerel»), лосось («salmon») [Rahman, Driscoll, 1994; James et al., 2011] приведены без полного зоологического наименования вида ВБР. Исходя из этого, использовать данные о значениях соответствующих им криоскопических температур, по нашему мнению, некорректно, поскольку непонятно какие кальмар, треска, креветки, скумбрия, лосось являлись объектами исследования данных работ.

Так названию сельдь («herring») [James et al., 2011] могут соответствовать множество промысловых видов рода (*Clupea*), при этом приведённое значение $T_{кр.} = -3,6$ °C, (табл. 1) существенно отличается от данных другого автора [Tolstorebrov et al., 2014], который приводит полное зоологическое наименование вида: сельдь атлантическая (*Clupea harengus* L., 1758) и характерную ей $T_{кр.} = -1,6 \pm 0,2$ °C. Таким образом, существует достаточно большое количество разрозненных и частично противоречащих между собой данных о значениях криоскопических температур.

Значение криоскопической температуры зависит от вида рыбы, её химического состава, особенно от массовой доли воды [Tolstorebrov et al., 2014]. Наличие влаги в составе скоропортящихся пищевых продуктов составляет важный фактор их лабильности при рассмотрении вопросов переохлаждения и подмораживания пищевых продуктов при криоскопических температурах.

Так как основным параметром, определяющим качество продукта, хранящегося при криоскопических температурах, является степень

перехода воды в лёд (содержание до 40% льда в продукте является приемлемым и достаточным для сохранения качества и увеличения срока хранения продукта, содержание — более 40% приводит к значительным изменениям природы сырья [Быков, 1987], поэтому целью настоящей работы являлось определение значений криоскопической температуры отдельных видов рыб и отражение зависимости количества вымороженной воды от значений криоскопической температуры и её учёта при подборе и обосновании индивидуальных режимов хранения для каждого вида рыбного сырья.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Объектом исследования являлось филе рыб: лосось атлантический (*Salmo salar* L., 1758), нерка (*Oncorhynchus nerka* (Walbaum, 1792)), горбуша (*O. gorbuscha* (Walbaum, 1792)), сельдь тихоокеанская (*Clupea pallasii* Valenciennes, 1847), скумбрия атлантическая (*Scomber scombrus* L., 1758), треска (*Gadus morhua* L., 1758), карась серебряный (*Carassius gibelio* (Bloch, 1782)), карп зеркальный (*Cyprinus carpio* L., 1758).

Для проведения исследовательских работ были подготовлены образцы рыбного филе по 3 повторности каждая ($n = 3$), предварительно охлаждены до температуры $1 \pm 0,5$ °C и помещены в специальные колбы с держателями-фиксаторами термопар, рис. 1.

Образцы замораживались на технологическом стенде ФГБНУ «ВНИРО» при установленной температуре на приборной панели морозильной камеры минус 22,0 °C.

Значения параметров процесса охлаждения, замораживания при проведении исследований устанавливали с использованием современных приборов и методов:

— замораживание объектов исследования проводили на базе лабораторного технологического холодильного стенда ФГБНУ «ВНИРО» — LLF-404 SR-H Daihan, (LabTech), оборудованного встроенным микропроцессорным контроллером, обеспечивающим высокоточный контроль и поддержание температуры охлаждения в условиях различных режимов замораживания рис. 2;

— температуру охлаждающей среды (воздуха) и объекта охлаждения фиксировали с при-

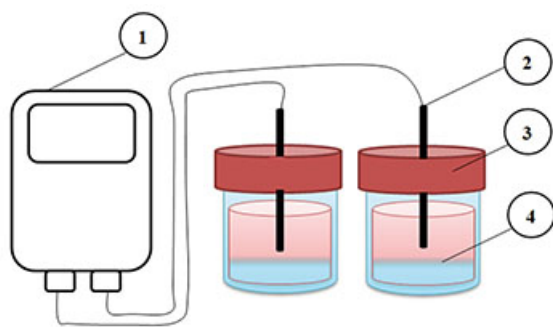


Рис. 1. Схема экспериментальной установки, используемой для определения криоскопической температуры:

1 — прибор измерения температуры; 2 — датчик измерения температуры; 3 — колбы для образцов с держателями датчиков; 4 — образцы рыбного филе

менением автоматизированных термометров-самописцев с последующей передачей графиков температуры на компьютер;

— криоскопическую температуру определяли термографическим способом, описанным в методике [James et al., 2011] по формированию на кривой изменения температуры образца термостатической площадки одинаковой температуры с применением прецизионного измерителя температуры;

— массовую долю воды (W_v) в образцах определяли методом высушивания; для расчёта количества связанной воды определяли свободную методом прессования по Г. Грау и Р. Хамма; массовую долю жира ($W_{ж}$) — ускоренным экстракционно-весовым методом; массовую долю белка (W_6) по содержанию общего азота — методом Къельдаля [ГОСТ 7636-85, 1985].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В исследуемых образцах филе рыб определяли массовые доли влаги, белка и жира, полученные данные представлены в табл. 2.

Полученные данные (табл. 2) по определению массовой доли воды в филе рыб использовались для расчёта количества вымороженной влаги.

По данным работ некоторых авторов [Быков, 1987; Tolstorebrov et al., 2014] значение криоскопической температуры зависит от вида рыбы и её химического состава. Для изучения



Рис. 2. Технологический стенд замораживания (LLF-404 SR-H Daihan, LabTech)

данной зависимости определяли в исследуемых образцах массовую долю жира, белка и воды.

Анализ полученных данных (табл. 2) исследуемых образцов не выявил зависимости с высокой достоверностью аппроксимации значений криоскопической температуры от массовой доли жира, белка или воды. Однако, целью исследования это и не являлось. Для более объективного изучения наличия данной зависимости необходимы накопление большего количества экспериментальных данных и дальнейший анализ, так как рыбное сырьё — сложный поликомпонентный объект, состав которого может значительно отличаться в зависимости от видовых особенностей, возраста особи, сезона и места вылова.

Определение точности поддержания температуры воздуха в камерах хранения и мониторинг температурных режимов в камере замораживания показал, что режиму замораживания, установленному на минус 22 °С, значения средней температуры воздуха в камере составили минус 22,4 °С, а значения стандартного отклонения $S = \pm 0,31$ °С.

Данные по определению криоскопической температуры образцов представлены на примере графиков замораживания филе трески и нерки (рис. 3а, 3б) и в табл. 1.

Таблица 2. Массовая доля воды, белка и жира в исследуемых образцах

№ обр.	Вид рыбы	W _в , %	W _б , %	W _ж , %
1	Лосось атлантический	66,4±0,2	20,2±0,1	12,1±0,2
2	Нерка	65,3±0,2	22,5±0,2	10,8±0,2
3	Горбуша	68,8±0,1	22,6±0,1	6,9±0,1
4	Сельдь тихоокеанская	69,0±0,2	14,7±0,2	15,1±0,2
5	Скумбрия атлантическая	65,9±0,2	18,1±0,3	14,9±0,1
6	Треска атлантическая	82,7±0,3	15,7±0,3	0,2±0,1
7	Карп зеркальный	78,9±0,2	15,4±0,2	4,5±0,2
8	Карась серебряный	78,0±0,2	18,6±0,2	1,9±0,1

На рис. 3 а показана кривая замораживания филе трески. Температура образца снижается до достижения **температуры нуклеации**. Температура начала образования кристаллов льда является самой низкой температурой, которая может быть достигнута образцом без образования кристаллов льда (точка б на рис. 3 а).

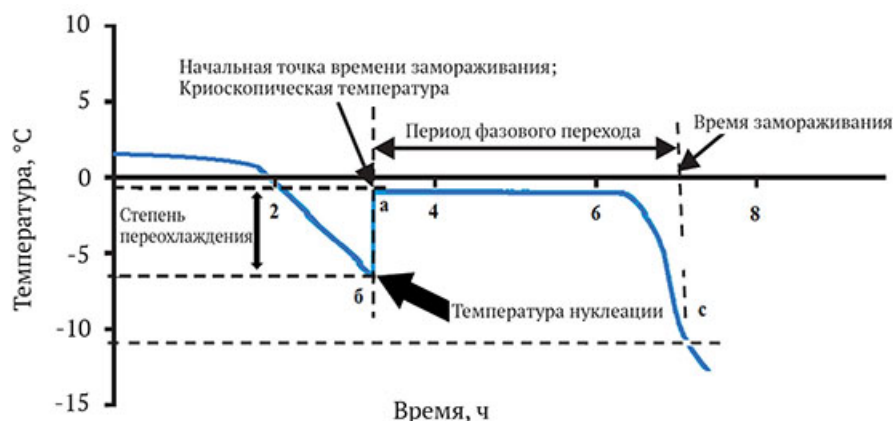
В этот момент, который называется температурой нуклеации или временем зарождения кристаллов льда, образуется первое стабильное ядро, при этом происходит выделение скрытой теплоты кристаллизации, что приводит к повышению температуры (отрезок б-а на рис. 3 а), а затем формированию на кривой изменения температуры образца термостатической площадки, значение которой соответствует **криоскопической температуре**.

Разница между температурой нуклеации и криоскопической температурой называется — **степень переохлаждения** [Comandini et al., 2013]. Согласно определению рекоменда-

ций Международного института холода **время окончания замораживания** — это время, которое требуется термическому центру для достижения температуры на 10 °С ниже криоскопической температуры замерзания (точка с на рис. 3 а), а **период фазового перехода** соответствует разнице между временем окончания замораживания и временем нуклеации (зарождения) кристаллов льда [Recommendations for..., 2006].

При этом в некоторых случаях время и степень переохлаждения могут быть настолько малы, что не могут быть зафиксированными приборами измерения на кривой изменения температуры образца (рис. 3 б).

На рис. 3 б отражена кривая замораживания филе нерки, температура образца снижается до достижения температуры нуклеации, однако данный процесс происходит так быстро, а степень переохлаждения столь незначительна, что это не фиксируется прибором измерения,


Рис. 3а. График изменения температуры филе трески в процессе замораживания

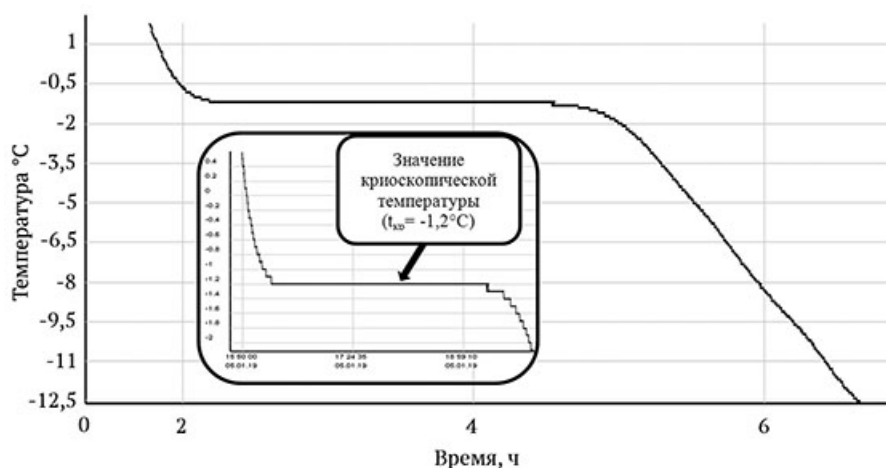


Рис. 36. График изменения температуры филе нерки в процессе замораживания

поэтому сразу после охлаждения на кривой изменения температуры наблюдается формирование начала фазового перехода воды в лёд в виде термостатической площадки одинаковой температуры, которая соответствует значению криоскопической температуры, с последующим понижением температуры образца до достижения окончания процесса замораживания.

Результаты экспериментального определения значений криоскопических температур исследуемых видов рыб представлены в табл. 3.

Анализ данных значений криоскопических температур исследуемых образцов (график 3 а, 3 б и табл. 3) показал, что максимальное значение ($t_{кр} = -0,40$ °C) приходится на образцы филе карася серебряного, а минимальное ($t_{кр} = -2,20$ °C) приходится на образцы

филе сельди тихоокеанской, разница в значениях криоскопических температур которых составила $0,9$ °C, то есть различается практически в $2,5$ раза между собой.

Для обоснования важности определения значений криоскопических температур для различных видов рыб рассчитали количество вымороженной влаги в зависимости от полученных экспериментально значений криоскопических температур с учётом массовой доли воды в продукте, при условии применения подмораживания (или в случае нарушения метастабильного состояния переохлаждения в процессе хранения).

Для определения количества вымороженной воды при криоскопических температурах использовали зависимость Д. Рютова [1976] (формула 1) как наиболее корректный расчётный способ определения количества вымороженной влаги. Данные по обоснованию и подтверждению корректности этого метода представлены в работах Дибирасулаева М.А. [2017], где при сопоставлении данных о доле вымороженной воды в пищевых продуктах, экспериментально полученных Л. Риделем и путём расчёта по формуле Д. Рютова (формула 1), показано, что 33 значения из 40 совпадают и только семь отличаются на один процент.

$$\omega = \left[1 - b \frac{1-w}{w} \right] \left[1 - \frac{t_{кр}}{t} \right], \quad (1)$$

Таблица 3. Значения криоскопических температур различных видов рыб

№ обр.	Вид рыбы	$T_{кр}$ °C (режим $-22 \pm 0,31$ °C)
1	Лосось атлантический	$-1,30 \pm 0,08$
2	Нерка	$-1,20 \pm 0,08$
3	Горбуша	$-1,30 \pm 0,10$
4	Сельдь тихоокеанская	$-2,20 \pm 0,05$
5	Скумбрия атлантическая	$-0,90 \pm 0,05$
6	Треска атлантическая	$-0,91 \pm 0,04$
7	Карп зеркальный	$-0,61 \pm 0,03$
8	Карась серебряный	$-0,41 \pm 0,04$

где ω — доля вымороженной воды в продукте; w — общее содержание воды в продуктах (г на 1 г продукта); b — содержание связанной воды в продукте (г на 1 г сухих веществ); $t_{кр}$ — криоскопическая температура продукта, $^{\circ}\text{C}$.

Доля вымороженной воды в продукте, определяемая по формуле (1), зависит не только от криоскопической температуры продукта ($t_{кр}$), но и от массовой доли влаги в продукте w (табл. 3) и количества связанной b [Рютов, 1976]. Результаты расчёта доли вымороженной воды с учётом данных Д. Рютова, экспериментальных данных по определению криоскопической температуры замораживания и массовой доли влаги представлены на рис. 4.

Анализ полученных данных (рис. 4) показывает, что количество вымороженной влаги в рыбе разных видов имеет значительное различие при одинаковых температурных режимах хранения.

Так, опираясь на данные исследовательских работ о допустимом проценте вымороженной воды в продукте (от 30 до 50%) [Головкин и др. 1972; Быков, 1987; Stevik et al., 2010; Дибирасулаев и др., 2017], условно приняли содержание льда в 40% как максимально допустимую величину, обеспечивающую восстановление первоначального качества продукта, и далее проводили сравнение. Однако данные литературных источников требуют дальнейших экспериментальных исследований.

Для образцов филе карася серебряного доля вымороженной влаги в 40% наступает при температуре минус 0,7 $^{\circ}\text{C}$, а для сельди тихоокеанской — при минус 4 $^{\circ}\text{C}$, разница между допустимыми температурными режимами хранения составила 3,3 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 4).

Если не учитывать криоскопическую температуру сырья и хранить филе карася серебряного при допустимом для сельди температурном режиме, то доля вымороженной влаги в нем составит 83%, что в 2,1 раза больше по сравнению с образцом филе скумбрии. Полученные данные наглядно подтверждают необходимость определения криоскопической температуры для каждого вида сырья и её учёта при разработке и обосновании криоскопических режимов. Таким образом, получены расчётные и экспериментальные данные, в результате анализа которых отражена необходимость определения криоскопической температуры для каждого вида сырья и её учёта при разработке и обосновании индивидуальных режимов хранения при криоскопических температурах.

Важно понимать, что обеспечение стабильного состояния переохлаждения продукции в промышленных объёмах — чрезвычайно сложная задача, так как само состояние переохлаждения метастабильно и требует выполнения ряда условий по обеспечению поддержания его стабильности, в частности, обеспечения постоянства температуры хранения в узком диапа-

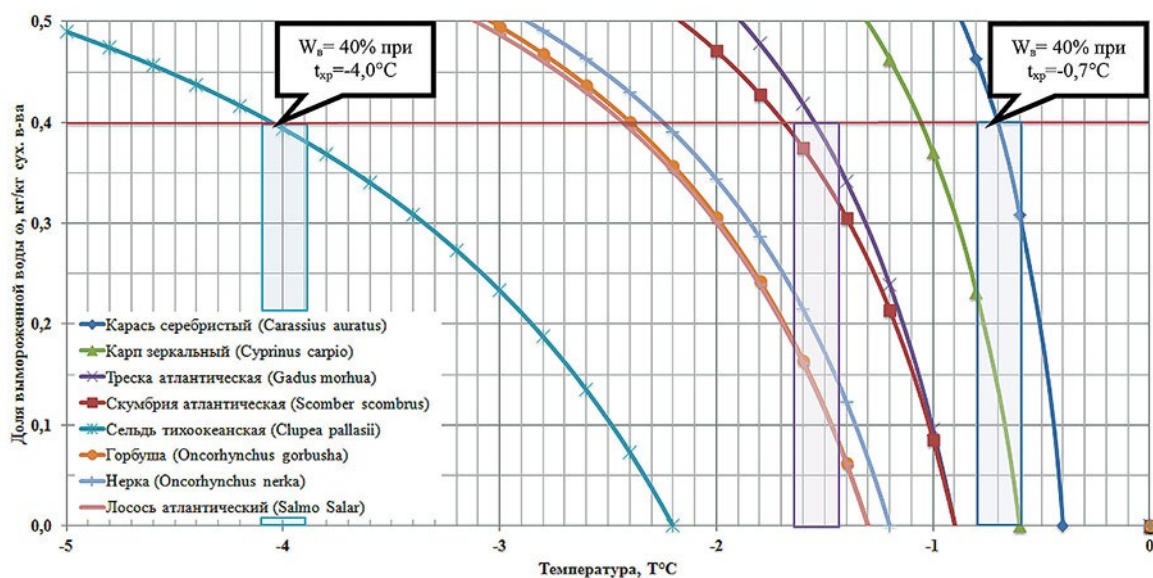


Рис. 4. Зависимость количества вымороженной воды в рыбе от температуры (в диапазоне от 0 до минус 5 $^{\circ}\text{C}$).

зоне температур с минимальным отклонением его значений, что возможно только при условии модернизации технологического оборудования всей холодильной цепи на пути от производителя до потребителя. Поэтому на данном этапе развития уровня технологии хранения пищевых продуктов и оборудования целесообразно рассматривать технологии переохлаждения и подмораживания как «одно целое — в комплексе» и исходя из технических возможностей настоящего времени осуществлять разработку индивидуальных температурных режимов хранения экспериментальными и расчётными методами, направленными на получение продуктов в переохлаждённом виде, но даже в случае деградации состояния переохлаждения данного продукта и роста кристаллов льда, обеспечить сохранение продукта в подмороженном виде, но без ущерба качеству не влияя на его потребительские характеристики, ограничивая максимально допустимый процент вымороженной влаги в продукте температурой хранения.

Выводы

1. Проведены экспериментальные исследования по определению криоскопической температуры отдельных видов рыб. Выявлено, что значения криоскопических температур исследуемых образцов отличаются, так разница между максимальным значением, характерным для карася серебряного ($t_{кр} = -0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$) и минимальным ($t_{кр} = -2,2\text{ }^{\circ}\text{C}$), свойственным филе сельди тихоокеанской, составила $0,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (отличие в 2,44 раза).

2. Выполнен расчёт количества вымороженной воды в исследуемых образцах и установлена зависимость количества вымороженной воды от индивидуальных криоскопических температур рыбы в диапазоне температур (от минус $0,4$ до минус $5,0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Так, при разнице криоскопической температуры $0,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ между образцами филе карася серебряного и филе сельди содержание вымороженной влаги при температуре минус $4,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в филе карася серебряного в 2,1 раза больше содержания льда (83%), чем в филе сельди (40%). Таким образом, для обеспечения одинакового содержания вымороженной воды 40% температура хранения филе карася серебряного должна быть на $3,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше, чем для филе сельди.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 7636-85. 1985. Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа. М.: Издательство стандартов. 86 с.
- ГОСТ 814-96. 1997. Рыба охлажденная. Технические условия. М.: Издательство стандартов. 6 с.
- Быков В.П. 1987. Изменения мяса рыбы при холодильной обработке: автолитические и бактериальные процессы. М.: Агропромиздат. 221 с.
- Головкин Н.А., Маслова Г.В., Скоморовская И.Р. 1972. Рыба глубокого охлаждения // Обзор ЦНИИТЭРХ. С. 62.
- Дибирасулаев М.А., Белозеров Г.А., Архипов Л.О., Дибирасулаев Д.М., Донецких А.Г. 2017. К разработке научно обоснованных режимов холодильного хранения мяса различных качественных групп при субкриоскопических температурах // Птица и птицепродукты. № 1. С. 29-32.
- Еришов А.М., Касьянов Г.И., Терещенко В.П. 2006. Технология рыбы и рыбных продуктов. Санкт-Петербург: Гиорд. 944 с.
- Распоряжение Правительства РФ от 17.04.2012 № 559-р «Стратегия развития пищевой и перерабатывающей промышленности Российской Федерации на период до 2020 года» // Российская газета, 30.04.2012. Доступно через: <http://government.ru>. 18.02.2019.
- Рютов Д.Г. 1976. Влияние связанной воды на образование льда в пищевых продуктах при их замораживании // Холодильная техника. № 5. С. 32-37.
- Семенов Б.Н. 1981. Технологические исследования обработки тунца и рыб тунцового промысла. М.: Легкая и пищевая промышленность. 184 с.
- Bainy E.M., Corazza M.L., Lenzi M.K. 2015. Measurement of freezing point of tilapia fish burger using differential scanning calorimetry (DSC) and cooling curve method // J. of Food Engineering. T. 161. P. 82-86.
- Bogh-Sorensen L. 2006. Recommendations for the Processing and Handling of Frozen Foods. 4nd Edition. International Institute of Refrigeration. Paris.: IIF-IIR. 218 p.
- Breand S., Fardel G., Flandrois J., Rosso L., Tomassone R. 1999. A model describing the relationship between regrowth lag time and mild temperature increase for *Listeria monocytogenes* // International J. of Food Microbiology. T. 46. № 3. P. 251-261.
- Comandini P., Blanda G., Soto-Caballero M. C., Sala V., Tylewicz U., Mujica-Paz H., Toschi T.G. 2013. Effects of power ultrasound on immersion freezing parameters of potatoes // Innovative Food Science & Emerging Technologies. T. 18. P. 120-125.

- Cox D., Moore S. 1997. A Process for Supercooling. Patent Application No. WO97/ 18879. World Intellectual Property Organization.
- Doyle J.P. 1989. Seafood Shelf Life as a function of temperature. Fairbanks.: Alaska Sea-Grams. P. 5.
- Dupont J.L. 2009. The Role of Refrigeration in Worldwide Nutrition // International Institute of Refrigeration, 5th Informatory Note on Refrigeration and Food. Accessible via: <http://www.iifir.org>. 18.02.2019.
- Duun A.S., Rustad T. 2007. Quality changes during superchilled storage of cod (*Gadus morhua*) fillets // Food Chemistry. T. 105. № 3. P. 1067–1075.
- Duun A.S., Rustad T. 2008. Quality of superchilled vacuum packed Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets stored at — 1.4 and — 3.6 °C // Food Chemistry. T. 106. № 1. P. 122–131.
- Fernández K., Aspe E., Roeckel M. 2010. Scaling up parameters for shelf-life extension of Atlantic Salmon (*Salmo salar*) fillets using superchilling and modified atmosphere packaging // Food Control. T. 21. № 6. P. 857–862.
- Fukuma Y., Yamane A., Itoh T., Tsukamasa Y., Ando M. 2012. Application of supercooling to long-term storage of fish meat // Fisheries science. T. 78. № 2. P. 451–461.
- Chaly A.E., Dave D., Budge S., Brooks M.S. 2010. Fish spoilage mechanisms and preservation techniques // American J. of Applied Sciences. T. 7. № 7. P. 859–877.
- James C., Hanser P., James S.J. 2011. Super-cooling phenomena in fruits, vegetables and seafoods // 11th International Congress on Engineering and Food. Athens.: Greece. P. 22–26.
- Kaale L.D., Eikevik T.M., Rustad T., Kolsaker K. 2011. Superchilling of food: A review // J. of food engineering. T. 107. № 2. P. 141–146.
- Lambert A.D., Smith J.P., Dodds K.L. 1991. Shelf life extension and microbiological safety of fresh meat — a review // Food Microbiology. T. 8. № 4. P. 267–297.
- Love M.R. 1969. Anomalous behavior of Frozen Cod muscle stored near its melting point // Freezing and irradiation of fish. Ed. Kreuzer. London.: Fishing News. P. 119–127.
- Rahman M.S., Driscoll R.H. 1994. Freezing points of selected seafoods (invertebrates) // International J. of food science & technology. T. 29. № 1. P. 51–61.
- Rahman M.S., Guizani N., Al-Khaseibi M., Al-Hinai S. A., Al-Maskri S. S., Al-Hamhami K. 2002. Analysis of cooling curve to determine the end point of freezing // Food Hydrocolloids. T. 16. № 6. P. 653–659.
- Rahman M.S., Kasapis S., Guizani N., Al-Amri O. S. 2003. State diagram of tuna meat: freezing curve and glass transition // J. of Food Engineering. T. 57. № 4. P. 321–326.
- Sivertsvik M., Rosnes J.T., Kleiberg G.H. 2003. Effect of modified atmosphere packaging and superchilled storage on the microbial and sensory quality of Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets // J. of food science. T. 68. № 4. P. 1467–1472.
- Stevik A.M., Duun A.S., Rustad T., O'Farrell M., Schulerud H., Ottestad S. 2010. Ice fraction assessment by near-infrared spectroscopy enhancing automated superchilling process lines // J. of Food Engineering. T. 100. № 1. P. 169–177.
- Stonehouse G.G., Evans J.A. 2015. The use of supercooling for fresh foods: A review // J. of Food Engineering. T. 148. C. 74–79.
- Thinh N.Q., Iwamura K., Sugimura N.A. 2019. Study on Supercooled Storage of Leaf Lettuces Produced in Plant Factory // Plant Factory Using Artificial Light. Amsterdam.: Elsevier. P. 195–206.
- Tolstorebrov I., Eikevik T.M., Bantle M. 2014. A DSC study of phase transition in muscle and oil of the main commercial fish species from the North-Atlantic // Food research international. T. 55. P. 303–310.
- Zhao H., Liu B., Zhang W., Cao J., Jiang W. 2019. Enhancement of quality and antioxidant metabolism of sweet cherry fruit by near-freezing temperature storage // Postharvest Biology and Technology. T. 147. P. 113–122.

Поступила в редакцию 18.02.2019 г.
Принята после рецензии 27.05.2019 г.

Aquatic bioresources processing technologies

Influence of cryoscopic temperature variability on water freezing

E.N. Kharenko, L.O. Arkhipov, N.N. Yarichevskaya

Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography (FSBSI «VNIRO»), Moscow

As a result of the research, it was shown that it is necessary to determine the value of the cryoscopic temperature for each type of fish. The comparative assessment of amount of the frozen water by a calculation method the offered D. Ryutov is carried out. Calculation is executed on the studied exemplars in temperature range from 0 °C to minus 5 °C. For determination of percent of the frozen water in exemplars used values of the cryoscopic temperatures taken experimentally. It is established that at a difference of cryoscopic temperature of 0.9 °C between exemplars of fillet of a crucian of silver (*Carassius gibelio*) and a herring of Pacific (*Clupea pallasii*) the content of the frozen moisture at a temperature minus 4.0 °C in fillet of a crucian silver are 2.1 times more the ice content (83%), than in fillet of a herring (40%), and for ensuring identical content of the frozen water of 40% temperature of storage of fillet of a crucian silver has to be 3.3 °C higher, than for fillet of a herring. It confirms need of accumulation of a databank on the cryoscopic temperatures for each species of fish and her account during the developing and justification of the individual modes of storage. These ideas are conceptually stated in earlier works of the Russian scientists Semyonov B.N., Golovkin N.A., Bykov V.P.

Keywords: fish, fish products, cryoscopic temperature, supercooling, subfreezing, freezing, the amount of frozen water.

REFERENCES

- GOST 7636-85. 1985. Ryba, morskije mlekovitayushchiye, morskije bespozvonochnyye i produkty ikh pererabotki. Metody analiza [Fish, marine mammals, marine invertebrates and their processed products. Methods of analysis]. M.: Izdatel'stvo standartov. 86 p.
- GOST 814-96. 1997. Chilled fish. Technical conditions [Chilled fish. Technical conditions]. M.: Publishing house of standards. 6 p.
- Bykov V.P. 1987. Izmeneniya myasa ryby pri holodil'noj obrabotke: avtoliticheskie i bakterial'nye protsessy [Changes in fish meat during refrigerated processing: autolytic and bacterial processes] M.: Agropromizdat. 221 p.
- Golovkin N.A., Maslova G.V., Skomorovskaya I.R. 1972. Ryba glubokogo ohlazhdeniya [Deep cooling Fish] // Obzor TSNIITEHRH. 62 p.
- Dibirasulaev M.A., Belozarov G.A., Arkhipov L.O., Dibirasulaev D.M., Donetskikh A.G. 2017. K razrabotke nauchno obosnovannykh rezhimov holodil'nogo hraneniya myasa razlichnykh kachestvennykh grupp pri subkrioskopicheskikh temperaturah [To the development of scientifically based modes of cold storage of meat of various quality groups at sub-cryoscopic temperatures] // Ptitsa i ptitseprodukty. № 1. p. 29–32.
- Ershov A.M., Kas'yanov G.I., Tereshchenko V.P. 2006. Tekhnologiya ryby i rybnykh produktov [Technology of fish and fish products] Sankt-Peterburg.: Giord. 944 p.
- Rasporyazheniye Pravitel'stva RF ot 17.04.2012 № 559-r «Strategiya razvitiya pishchevoj i pererabatyvayushchej promyshlennosti Rossijskoj Federatsii na period do 2020 goda» [The development strategy of the food and processing industry of the Russian Federation for the period up to 2020]. Dostupno cherez: <http://government.ru>. 18.02.2019. (Rossiyskaya gazeta, 30.04.2012).
- Ryutov D.G. 1976. Vliyanie svyazannoy vody na obrazovanie l'da v pishchevykh produktah pri ih

- zamorazhivaniy [Influence of bound water on the formation of ice in food products during their freezing] // *Holodil'naya tekhnika*. № 5. p. 32–37.
- Semenov B.N. 1981. Tekhnologicheskie issledovaniya obrabotki tuntsa i ryb tunsovogo promysla [Technological studies of tuna and fish processing in tuna]. M.: Legkaya i pishchevaya promyshlennost'. 184 p.
- Bainy E.M., Corazza M.L., Lenzi M.K. 2015. Measurement of freezing point of tilapia fish burger using differential scanning calorimetry (DSC) and cooling curve method // *J. of Food Engineering*. T. 161. P. 82–86.
- Bogh-Sorensen L. 2006. Recommendations for the Processing and Handling of Frozen Foods. 4th Edition. International Institute of Refrigeration. Paris.: IIF-IIR. 218 p.
- Breand S., Fardel G., Flandrois J., Rosso L., Tomassone R. 1999. A model describing the relationship between regrowth lag time and mild temperature increase for *Listeria monocytogenes* // *International J. of Food Microbiology*. T. 46. № 3. P. 251–261.
- Comandini P., Blanda G., Soto-Caballero M. C., Sala V., Tylicz U., Mujica-Paz H., Toschi T.G. 2013. Effects of power ultrasound on immersion freezing parameters of potatoes // *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. T. 18. P. 120–125.
- Cox D., Moore S. 1997. A Process for Supercooling. Patent Application No. WO97/ 18879. World Intellectual Property Organization.
- Doyle J.P. 1989. Seafood Shelf Life as a function of temperature. Fairbanks.: Alaska Sea-Grams. P. 5.
- Dupont J.L. 2009. The Role of Refrigeration in Worldwide Nutrition // *International Institute of Refrigeration*, 5th Informatory Note on Refrigeration and Food. Accessible via: <http://www.iifir.org>. 18.02.2019.
- Duun A.S., Rustad T. 2007. Quality changes during superchilled storage of cod (*Gadus morhua*) fillets // *Food Chemistry*. T. 105. № 3. P. 1067–1075.
- Duun A.S., Rustad T. 2008. Quality of superchilled vacuum packed Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets stored at — 1.4 and — 3.6 °C // *Food Chemistry*. T. 106. № 1. P. 122–131.
- Fernández K., Aspe E., Roeckel M. 2010. Scaling up parameters for shelf-life extension of Atlantic Salmon (*Salmo salar*) fillets using superchilling and modified atmosphere packaging // *Food Control*. T. 21. № 6. P. 857–862.
- Fukuma Y., Yamane A., Itoh T., Tsukamasa Y., Ando M. 2012. Application of supercooling to long-term storage of fish meat // *Fisheries science*. T. 78. № . 2. P. 451–461.
- Ghaly A.E., Dave D., Budge S., Brooks M.S. 2010. Fish spoilage mechanisms and preservation techniques // *American J. of Applied Sciences*. T. 7. № 7. P. 859–877.
- James C., Hanser P., James S.J. 2011. Super-cooling phenomena in fruits, vegetables and seafoods // 11th International Congress on Engineering and Food. Athens.: Greece. P. 22–26.
- Kaale L.D., Eikevik T.M., Rustad T., Kolsaker K. 2011. Superchilling of food: A review // *J. of food engineering*. T. 107. № 2. P. 141–146.
- Lambert A.D., Smith J.P., Dodds K.L. 1991. Shelf life extension and microbiological safety of fresh meat — a review // *Food Microbiology*. T. 8. № 4. P. 267–297.
- Love M.R. 1969. Anomalous behavior of Frozen Cod muscle stored near its melting point // *Freezing and irradiation of fish*. Ed. Kreuzer. London.: Fishing News. P. 119–127.
- Rahman M.S., Driscoll R.H. 1994. Freezing points of selected seafoods (invertebrates) // *International J. of food science & technology*. T. 29. № 1. P. 51–61.
- Rahman M.S., Guizani N., Al-Khaseibi M., Al-Hinai S. A., Al-Maskri S. S., Al-Hamhami K. 2002. Analysis of cooling curve to determine the end point of freezing // *Food Hydrocolloids*. T. 16. № 6. P. 653–659.
- Rahman M.S., Kasapis S., Guizani N., Al-Amri O. S. 2003. State diagram of tuna meat: freezing curve and glass transition // *J. of Food Engineering*. T. 57. № . 4. P. 321–326.
- Sivertsvik M., Rosnes J.T., Kleiberg G.H. 2003. Effect of modified atmosphere packaging and superchilled storage on the microbial and sensory quality of Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets // *J. of food science*. T. 68. № . 4. P. 1467–1472.
- Stevik A.M., Duun A.S., Rustad T., O'Farrell M., Schulerud H., Ottestad S. 2010. Ice fraction assessment by near-infrared spectroscopy enhancing automated superchilling process lines // *J. of Food Engineering*. T. 100. № 1. P. 169–177.
- Stonehouse G.G., Evans J.A. 2015. The use of supercooling for fresh foods: A review // *J. of Food Engineering*. T. 148. C. 74–79.
- Thinh N.Q., Iwamura K., Sugimura N.A. 2019. Study on Supercooled Storage of Leaf Lettuces Produced in Plant Factory // *Plant Factory Using Artificial Light*. Amsterdam.: Elsevier. P. 195–206.
- Tolstorebrov I., Eikevik T.M., Bantle M. 2014. A DSC study of phase transition in muscle and oil of the main commercial fish species from the North-Atlantic // *Food research international*. T. 55. P. 303–310.
- Zhao H., Liu B., Zhang W., Cao J., Jiang W. 2019. Enhancement of quality and antioxidant metabolism of sweet cherry fruit by near-freezing temperature storage // *Postharvest Biology and Technology*. T. 147. P. 113–122.

TABLE CAPTIONS

Table 1. The value of the cryoscopic temperature of some foods (from published sources)

Table 2. The content of the mass fraction of water, protein and fat in the samples studied

Table 3. The values of the cryoscopic temperatures of different types of fishes

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. Diagram of the experimental setup used to determine the cryoscopic temperature, where: 1 — temperature measuring device, 2 — temperature measurement sensor, 3 — sample flasks with sensor holders, 4 — fish fillet samples.

Fig. 2. Freezing Technology Stand (LLF-404 SR-H Daihan, LabTech).

Fig. 3a. Chart of cod fillet temperature during freezing.

Fig. 3b. Chart of temperature of fillet of salmon in the process of freezing.

Fig. 4. Content of frozen moisture of various fish species depending on their cryoscopic temperature and storage temperature.