

На правах рукописи

Гоконаев Мирослав Валерьевич

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
МОРОЖЕНОЙ ИКРЫ МОРСКИХ ЕЖЕЙ**

Специальность: 05.18.04
“Технология мясных, молочных, рыбных
продуктов и холодильных производств”

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Петропавловск – Камчатский 2006



Работа выполнена в Камчатском государственном техническом университете, г. Петропавловск - Камчатский.

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Л. И. Балыкова

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Т. М. Бойцова

доктор технических наук, профессор
В. М. Дацун

Ведущая организация: Астраханский государственный технический университет,
г. Астрахань

Защита состоится 10 ноября 2006 г., в 10⁰⁰, на заседании диссертационного совета КМ 307.008.01 при Камчатском государственном техническом университете.

Отзывы на автореферат диссертации с заверенными подписями просим направлять по адресу: 683003, г. Петропавловск-Камчатский, ул. Ключевская, 35, Камчатский государственный технический университет (КамчатГТУ), диссертационный совет КМ 307.008.01.

Телефон: (4152) 42-45-38. Факс: (4152) 42-05-01.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КамчатГТУ.

Автореферат разослан «9» октября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат биологических наук, доцент



Ромейко Л.В.

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. Икра морских ежей используется не только как ценный пищевой продукт, но и как высокоэффективная лечебно-профилактическая натуральная пищевая добавка. Установлено, что её употребление в пищу повышает физическую и умственную работоспособность, устойчивость организма к неблагоприятным и токсичным факторам, снижает утомляемость, улучшает общее самочувствие, внимание и память, а также обменные процессы.

В нашей стране массовые скопления промысловых видов морских ежей рода *Strongylocentrotus* отмечены вдоль побережья Дальнего Востока в прибрежных водах Приморья, Сахалина, Курил и у берегов Камчатки, а также в Баренцевом море. Однако промысел развит лишь в районах, расположенных в непосредственной близости от Японии, где располагается крупнейший рынок сбыта продукции из морских ежей. Обычно морского ежа, добытого у берегов Приморья и Сахалина, отправляют на экспорт в неразделанном виде. В богатых промысловыми запасами морских ежей районах, таких как Камчатка и Северные Курилы, добыча ведется в минимальных количествах, так как производство основного продукта переработки морских ежей – икры – связано с большим риском порчи дорогостоящей продукции.

Известно, что наиболее распространенным способом сохранения качества пищевых продуктов является замораживание.

Исследованиями в области влияния низкотемпературной обработки на качество пищевых продуктов занимались Д. А. Христодуло, Д. Г. Рютов, В. П. Быков, В. П. Зайцев, Е. М. Родин, Н. Ф. Михайлова, И. Г. Алямовский, Г. Б. Чижев, Н. А. Головкин, Б. Н. Семенов, А. М. Бражников, К. П. Венгер, В. Н. Эрлихман, Ю. А. Фатыхов и многие другие ученые. Результаты этих исследований стали теоретической базой для разработки технологий по производству быстрозамороженных продуктов. Однако, применяемые в пищевой промышленности способы производства мороженой икры морских ежей не обеспечивают требуемого качества, что проявляется в потемнении ястыков, выделении на их поверхности желточной массы и появлении горького вкуса после дефростации. Кроме того, исследования в области замораживания икры морских ежей на настоящее время – недостаточны.

Учитывая высокую пищевую ценность и растущий спрос на икру морских ежей на международном рынке, актуальной задачей является разработка технологии производства мороженой икры морских ежей, позволяющей сохранить её свойства и качество продолжительное время в максимальной степени приближенными к качеству свежего продукта. Для этого требуется комплекс новых научных данных, что и определяет актуальность выбранной темы, а также цели и задачи исследования.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ заключается в разработке технологии производства мороженой икры морских ежей, обеспечивающей сохранение свойств и качества её после дефростации, максимально приближенными к свежей икре. Внедрение данной технологии позволит повысить уровень использования гидробионтов на Камчатке и обеспечить экономическую целесообразность производства.

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ РАБОТЫ:

- исследовать влияние скорости замораживания и температуры хранения на качество мороженой икры морских ежей после её дефростации, а также исследовать основные факторы, влияющие на скорость замораживания пищевых продуктов;

- определить значения теплофизических характеристик икры морских ежей и разработать методику расчета продолжительности её замораживания;

- организовать экспериментальный стенд для проведения исследований по определению основных параметров процесса замораживания икры морских ежей в воздухе при различных температурах и проверить адекватность предложенной методики расчета продолжительности замораживания икры морских ежей;

- провести оценку качества путем исследования органолептических, физико-химических и реологические показатели икры морских ежей, замороженной при разных температурных режимах и хранившейся при различных температурах;

- разработать нормативно-техническую документацию на производство мороженой икры морских ежей и провести производственные испытания;

- провести технико-экономический анализ и дать оценку предложенной технологии замораживания икры морских ежей.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. Научно обосновано замораживание икры морских ежей в воздухе при температуре минус 80 °С, позволяющее сократить продолжительность процесса в 3 раза по сравнению с воздушным замораживанием при температуре минус 40 °С, широко распространенным в пищевой промышленности, и увеличить скорость замораживания до значений, отвечающих режиму быстрого замораживания, что уменьшает негативное влияние замораживания на данный продукт.

Научно обоснован режим хранения мороженой икры морских ежей при температуре минус 40 °С, позволяющий сохранить показатели качества, биологическую и пищевую ценность икры морских ежей после дефростации близки к свежей икре.

Экспериментально обоснована технология производства мороженой икры морских ежей, заключающаяся в замораживании контейнеров с икрой в потоке воздуха при температуре минус 80 °С и скорости воздуха 3,5 м/с, с последующим хранением при температуре минус 40 °С, что позволит сохранить качество икры морских ежей после дефростации и повысить экономическую эффективность разработки.

Предложена методика расчета продолжительности замораживания икры морских ежей в потоке воздуха при различных температурных режимах, учитывающая изменение значений теплофизических характеристик икры в процессе замораживания.

Экспериментально получены процессные параметры замораживания икры морских ежей при разных температурах воздуха.

Получены новые экспериментальные данные по влиянию холодильной обработки на физико-химические показатели икры морских ежей, а также впервые для оценки консистенции ястыков использован показатель упругой деформации, характеризующий их реологические свойства.

РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ. Получены: акт о производственных испытаниях разработанной технологии производства икры морских ежей ястычной мороженой на предприятии Рыболовецкая артель «Пасифик Маркет» (г. Петропавловск-Камчатский); акт о внедрении результатов НИР на предприятии РА «Пасифик Маркет» (г. Петропавловск-Камчатский); акт о внедрении результатов НИР в учебный процесс КамчатГТУ.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ. Практическая значимость заключается в разработке технологии производства мороженой икры морских ежей, позволяющей получить после дефростации продукт, наиболее близкий по показателям качества, биологической и пищевой ценности к свежей икре.

Разработан и организован экспериментальный стенд для исследования процессов замораживания и хранения пищевых продуктов в воздушной среде при температурах от минус 20 °С до минус 86 °С, а также стенд по хранению мороженой продукции в камере, охлаждаемой парами жидкого азота. Стенды использованы в учебном процессе и в научных исследованиях.

Разработана и утверждена «Технологическая инструкция по производству икры морских ежей ястычной мороженой» (ТИ № 002-2006).

Проведена промышленная проверка результатов исследований на предприятии Рыболовецкая артель «Пасифик Маркет» и получен акт о внедрении разработанной технологии производства мороженой икры морских ежей.

Проведена технико-экономическая оценка разработанной технологии, показывающая её эффективность.

Результаты научных и экспериментальных исследований использованы в учебном процессе КамчатГТУ.

ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:

- обоснование целесообразности развития производства икры морских ежей на Камчатке;
- результаты исследования факторов влияющих на ход процесса замораживания;
- результаты исследования влияния холодильной обработки на качество икры морских ежей после дефростации;
- исследования качественных изменений в икре морских ежей, дефростированной после замораживания при различных температурных режимах и последующего хранения при разных температурах;
- технологию производства икры морских ежей мороженой;
- экономическую эффективность производства икры морских ежей мороженой по разработанной технологии.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные положения работы обсуждались и докладывались:

- на международной научно-практической конференции «Рыбохозяйственное образование Камчатки в XXI веке», г. Петропавловск-Камчатский, 2002;
- на международной научной конференции «Индустрия холода в XXI веке» г. Москва, 2004 г.;
- на межрегиональной конференции «Экономические, социальные, правовые и экологические проблемы Охотского моря и пути их решения», г. Петропавловск-Камчатский, 2004 г., 2006 г.;
- на международной научно-практической конференции «Природоресурсный потенциал, экология и устойчивое развитие регионов России», г. Пенза, 2005 г.;
- на международной научной конференции «Рыбохозяйственные исследования Мирового океана», г. Владивосток, 2005 г.;
- на международной научно-практической конференции «Наука и технологии: шаг в будущее – 2006», г. Белгород, 2006 г.;
- на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава и аспирантов КамчатГТУ (2002–2006 гг.).

ПУБЛИКАЦИИ. Основные положения диссертации опубликованы в 10 печатных работах, включая издания, входящие в перечень, рекомендуемый ВАК.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертация состоит из общей характеристики работы; четырех глав, включающих обзор литературы, методику выполнения работы, аналитические исследования, экспериментальную часть; выводов; списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 170 страницах машинописного текста и содержит 54 рисунка, 21 таблицу и 6 приложений на 19 страницах. Список литературы содержит 182 наименования, в том числе 49 – иностранных авторов.

Работа выполнялась в соответствии с планом НИР КамчатГТУ «Разработка новых и оптимизация существующих холодильных установок для создания современных условий переработки, транспортировки и хранения морепродуктов» № 0120.0507337.

Содержание работы

В общей характеристике работы обоснована актуальность темы, определены цели и задачи исследований.

ГЛАВА 1. Анализ существующих способов переработки икры морских ежей. Приведены обзор и анализ информационного материала по промыслу морских ежей в мире, а также оценка промысловых запасов морских ежей на Дальнем Востоке, включая прикамчатские воды. Приведены сведения о химическом составе, а также о лечебно-профилактических характеристиках икры морских ежей. Рассмотрены и проанализированы способы производства охлаж-

денной, мороженой, соленой и других видов продукции из икры морских ежей с выявлением преимуществ и недостатков каждого способа. Учитывая, что икра морских ежей является ценным пищевым продуктом, требуется разработка новых и совершенствование существующих технологий замораживания, обеспечивающих высокое качество её после дефростации.

ГЛАВА 2. Объекты и методы исследований. Во второй главе изложена последовательность выполнения аналитических и экспериментальных исследований. Разработана схема методологического подхода к проведению исследований, необходимых для разработки технологии производства икры морских ежей ястычной мороженой (рис. 1):

Объектом исследований в настоящей работе являлась икра зеленого (*S. droebachensis*) и многоиглового (*S. polyacanthus*) морских ежей, которые в обилии обитают в Авачинском заливе и бухтах Авачинская, Вилючинская и Жировая.

Для выявления факторов, влияющих на качество икры при замораживании и последующем хранении, проводился анализ результатов современных научных и практических исследований в области низкотемпературной обработки гидробионтов, а также проводились собственные экспериментальные исследования.

Анализ научных данных заключался в изучении влияния скорости, температуры замораживания и последующего хранения на качество мороженой икры морских ежей после её дефростации, в определении органолептических, физико-химических и реологических изменений, происходящих в икре в процессе замораживания и хранения, определении теплофизических характеристик (ТФХ) икры, в разработке методики расчета продолжительности замораживания икры морских ежей.

Определение теплофизических характеристик икры морских ежей, с учетом их изменения при фазовых превращениях и в зависимости от химического состава икры, осуществлялось на основе материалов, изложенных в литературных источниках (И. Г. Алямовский, 1968; А. С. Гинзбург и др., 1990; В. Н. Эрлихман, Ю. А. Фатыхов, 2004).

В процессе экспериментальных исследований по замораживанию икры морских ежей в воздухе при различных температурных режимах применяли для контроля температуры и плотности тепловых потоков, приборы фирмы «Практик НЦ» и «Овен»: многоканальный измеритель-регулятор температуры марки УКТ-38 и многоканальный измеритель-регулятор температуры и тепловых потоков марки ИРТ-4.

Для оценки качества икры после замораживания и в процессе холодильного хранения в соответствии со стандартными методами определяли: органолептические показатели икры методом балльной оценки и сравнения (ГОСТ 7631-85; Т. М. Сафронова, 1998); реологические показатели икры на структуромере СТ-1М методом определения общей, пластической и упругой деформации (А. С. Максимов, В. Я. Черных, 2004) ястыков икры; физико-химические показатели по ГОСТ 7636-85, такие как азот летучих оснований, растворимость белка, кислотное и перекисное числа жира. Оценка проводилась путем сравне-

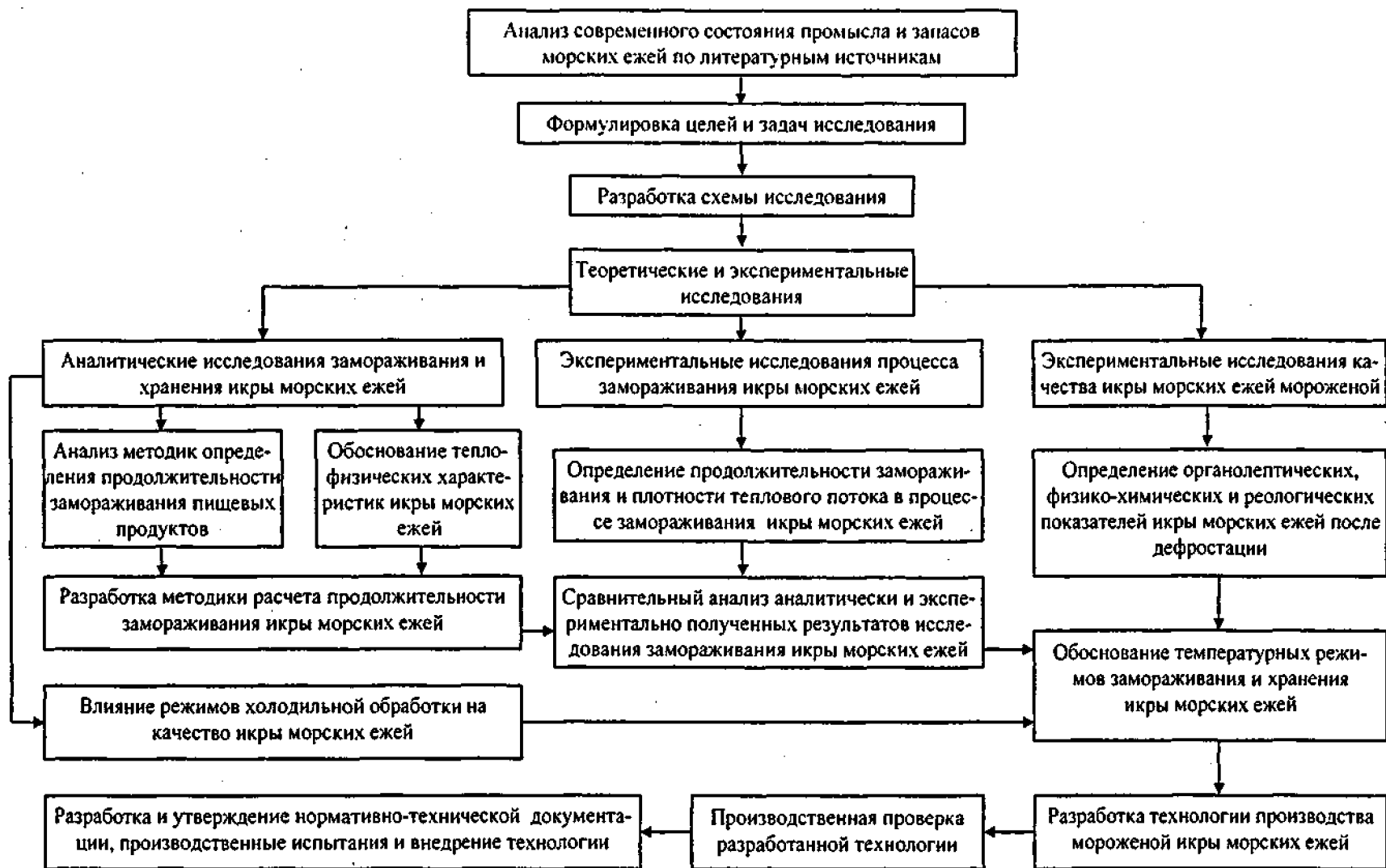


Рис. 1. Схема проведения исследований

ния приведенных выше качественных характеристик свежей и мороженой икры морских ежей.

При обработке экспериментальных данных использовали стандартные программы Microsoft Excel, Microsoft Word, ПО «Практик НЦ» и «Овен».

ГЛАВА 3. Аналитические исследования процесса замораживания икры морских ежей. В третьей главе представлен анализ литературных данных по влиянию температуры замораживания и температуры последующего хранения на качественные показатели икры морских ежей, а также обоснование скорости замораживания, обеспечивающей высокое качество икры морских ежей после дефростации.

В результате литературного анализа установлено, что размягчение и появление желточной массы на поверхности икры является результатом негативного влияния льдообразования, происходящего в икре при замораживании. В свою очередь установлено, что на характер льдообразования большое влияние оказывает скорость замораживания, увеличение которой позволит сократить время воздействия концентрированных растворов солей желточной массы икры на её структурные компоненты.

Потемнение икры морских ежей при замораживании и хранении связано с образованием меланоидиновых пигментов, дегидратацией белков, разрушением гликогена, креатинфосфата и АТФ, а также вследствие увеличения концентрации красящих веществ в поверхностном слое икры из-за вымораживания влаги. В результате реакции Майяра (меланоидинообразования) происходит снижение биологической и питательной ценности за счет уменьшения содержания сахаров и аминокислот. Интенсивность меланоидинообразования зависит от содержания в продукте гексозаминов (И. В. Кизеветтер, Т. Д. Щиголева, 1974). Учитывая высокое содержание гексозаминов в икре морских ежей (380,5 мг %) (Т. М. Сафронова, 1974), можно сказать, что они играют преобладающее значение в процессе покоричневения икры во время хранения.

Появление горечи и неприятного запаха является результатом гидролитических, окислительных процессов в липидах икры, а также образования альдегидов и кетонов. Скорость гидролиза и окисления липидов снижается при понижении температуры хранения и понижении содержания кислорода в окружающей среде.

На основании проведенного анализа литературных данных установлено, что увеличение скорости замораживания до 5 см/ч, отвечающей режиму быстрого замораживания и понижение температуры хранения мороженой икры морских ежей до минус 40 °С приведет к замедлению окислительных, гидролитических и ферментативных процессов, что позволит повысить качество икры после дефростации и сохранить её биологические и пищевые свойства близкими к свежей икре.

Исследованы факторы, влияющие на скорость замораживания и сделано заключение, о том, что при постоянных значениях коэффициента теплоотдачи и неизменной толщине продукта основное воздействие на скорость замораживания оказывает температура охлаждающей среды.

Толщина уложенных в тару слоев икры, при замораживании принималась равной 2 см, что было обусловлено её нежной консистенцией. Увеличение толщины продукта более 2 см приводит к поддавливанию нижнего слоя и выделению желточной массы на поверхности ястыков.

Анализ литературных источников показал, что исследования по определению теплофизических характеристик икры морских ежей до нас не проводили. Нами проведен анализ и последующее определение таких теплофизических характеристик икры, как плотность, теплоемкость, коэффициент теплопроводности и коэффициент температуропроводности. Полученные данные позволили проводить дальнейшие расчеты по определению продолжительности замораживания по стадиям.

Выполнено математическое описание процесса замораживания в воздухе при различных температурах и предложена методика расчета продолжительности и скорости замораживания икры морских ежей.

При замораживании икры её укладывали в полипропиленовые контейнеры с размерами 100×70×25 мм по 130 граммов. При этом форма продукта представляла собой пластину ограниченных размеров. Процесс замораживания разбивался на три стадии:

- I стадия – охлаждение от начальной температуры t_n до криоскопической температуры $t_{кр}$ на поверхности;
- II стадия – понижение температуры от криоскопической $t_{кр}$ на поверхности до криоскопической в термическом центре;
- III стадия – замораживание от криоскопической температуры $t_{кр}$ в термическом центре до заданной конечной температуры $t_{кон}$.

Для всех стадий замораживания процесс являлся нестационарным. Принимали, что изменение температуры в толще продукта во времени происходит в одном направлении – по толщине пластины, равной 2δ . Расчетная модель продукта на первой стадии замораживания представлена на рис. 2.

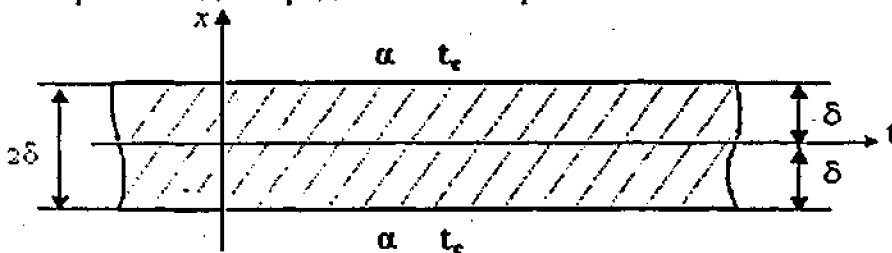


Рис. 2. Расчетная модель продукта на первой стадии замораживания

Продолжительность первой стадии в безразмерном виде определяли по формуле

$$Fo_1 = \frac{1}{-\mu^2} \ln \left[\frac{1}{\Theta} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2 \sin \mu_m \cdot \cos(\mu_m \cdot X)}{\mu_m + \sin \mu_m \cdot \cos \mu_m} \right] \quad (1)$$

Этап охлаждения считался завершенным при достижении на поверхности продукта криоскопической температуры.

На второй стадии теплоотдача от замораживаемого продукта в охлаждающую среду осуществляется через замерзший слой 1, толщина которого x/δ

увеличивается с течением времени (рис. 3). При этом теплофизические характеристики замерзшего и незамерзшего слоев существенно отличаются друг от друга.

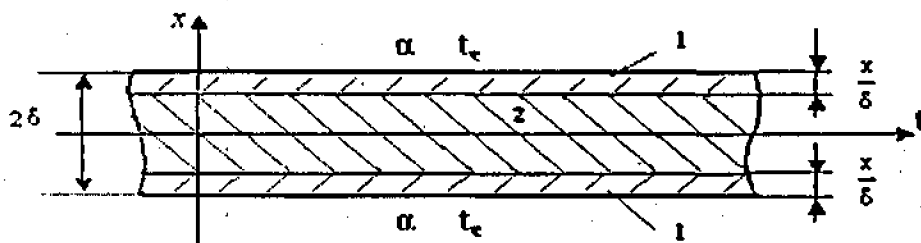


Рис. 3. Расчетная модель замораживания продукта в виде пластины на второй стадии: 1 – замерзший слой; 2 – незамерзший слой

Аналитическое описание второй стадии основано на модели Стефана. При этом продукт разделялся на замерзшие и незамерзшие зоны, между которыми существует поверхность раздела – фронт кристаллизации. Процесс замораживания рассматривался как перемещение фронта кристаллизации от поверхности к центру.

Продолжительность стадии замораживания плоскопараллельной пластины в безразмерном виде при одинаковых значениях интенсивности теплоотвода с обеих сторон продукта находили по формуле (К. П. Венгер, 2002)

$$Fo_{II} = -\frac{X}{2R \cdot \Theta \cdot \vartheta_0} - \frac{\Lambda}{4R \cdot \Theta \cdot \vartheta_0^2} \ln \left(1 + \frac{2\vartheta_0 \cdot Bi \cdot X}{2\vartheta_0 - \Lambda \cdot Bi} \right). \quad (2)$$

Продолжительность третьей стадии замораживания в безразмерном виде рассчитывали по формуле (К. П. Венгер, 1999)

$$Fo_{III} = \frac{Bi_{III} + 3}{3Bi_{III}} \ln \frac{t_{кр} - t_c}{t_k - t_c}. \quad (3)$$

Основные изменения в продукте происходят в период изменения температуры от криоскопической на поверхности до криоскопической в термическом центре продукта, когда большая часть влаги превращается в лед. Скорость прохождения этой стадии играет основную роль в процессе замораживания. Её значение рассчитывали по формуле

$$v_1 = \frac{\delta}{\tau_{II}}. \quad (4)$$

Анализ полученных данных показал, что скорость замораживания икры морских ежей при неизменной скорости охлаждающего воздуха зависит от его температуры. Температура замораживания минус 40 °С, применяемая в промышленности при производстве мороженой икры морских ежей, не отвечает режиму быстрого замораживания. Понижение температуры охлаждающего воздуха до минус 80 °С при скорости его движения 3,5 м/с позволяет получить скорость процесса, отвечающую режиму быстрого замораживания.

ГЛАВА 4. Экспериментальные исследования процесса замораживания икры морских ежей. Техничко-экономическая оценка. В данной главе представ-

лены технические средства, методика проведения и результаты экспериментальных исследований, позволившие проверить адекватность предложенных аналитических решений, а также определить основные параметры процесса замораживания икры морских ежей в воздухе на разработанном экспериментальном стенде, принципиальная схема которого представлена на рис. 4.

Исследование влияния температуры охлаждающего воздуха на продолжительность и скорость замораживания, изменение плотности теплового потока при замораживании осуществлялось по следующим вариантам:

- вариант № 1 – при температуре воздуха минус 40 °С;
- вариант № 2 – при температуре воздуха минус 60 °С;
- вариант № 3 – при температуре воздуха минус 80 °С.

Эксперименты проводились при постоянной скорости воздуха 3,5 м/с и толщине продукта 2 см.

В процессе исследований строились графические зависимости изменения температуры воздуха в камере, в центре и на поверхности икры от времени и зависимость плотности теплового потока q от времени в процессе замораживания. Затем определялись следующие показатели:

- 1) продолжительность процесса замораживания по двум вариантам: а) от начальной температуры плюс 8 °С до минус 24 °С; б) от начальной температуры плюс 8 °С до минус 40 °С;
- 2) продолжительность II стадии замораживания, при которой вымораживается большая часть влаги (до 60 %) в продукте (отрезок $a - b$ на кривой $t_{ц} = f(\tau)$, рис. 5);
- 3) изменение плотности теплового потока при замораживании в зависимости от температуры охлаждающего воздуха и продолжительности процесса.

Для определения экспериментальной скорости замораживания использовали формулу (4), в которую подставляли значения продолжительности II стадии, полученные в результате экспериментов. Затем сравнивали полученные значения экспериментальной скорости замораживания с результатами расчета скорости замораживания по методике, предложенной в гл. 3.

Для обеспечения достоверности результатов экспериментов исследования проводили на икре морских ежей одного вида, одинаковой по цвету, размерам и одной дате вылова. Для каждого варианта замораживания ставили по 4 опыта.

Результаты экспериментов по замораживанию икры морских ежей по вариантам № 1, 2, 3 и полученные значения скорости замораживания экспериментальной и расчетной для каждого варианта, представлены в табл. 1.

Данные табл. 1, показывают, что продолжительность и скорость замораживания зависят от температуры охлаждающей среды.

Снижение температуры в центре продукта от начальной температуры плюс 8 °С до конечной минус 24 °С при замораживании по варианту № 1 (контрольный образец) (рис. 5, а) происходило в течение 96,8 мин, при этом процесс максимального льдообразования в центре продукта от температуры минус 2 °С до минус 5 °С (отрезок $a - b$, рис. 5, а) продолжался 50,9 мин. Экспериментальная скорость замораживания по варианту № 1 составляла 1,2 см/ч, что

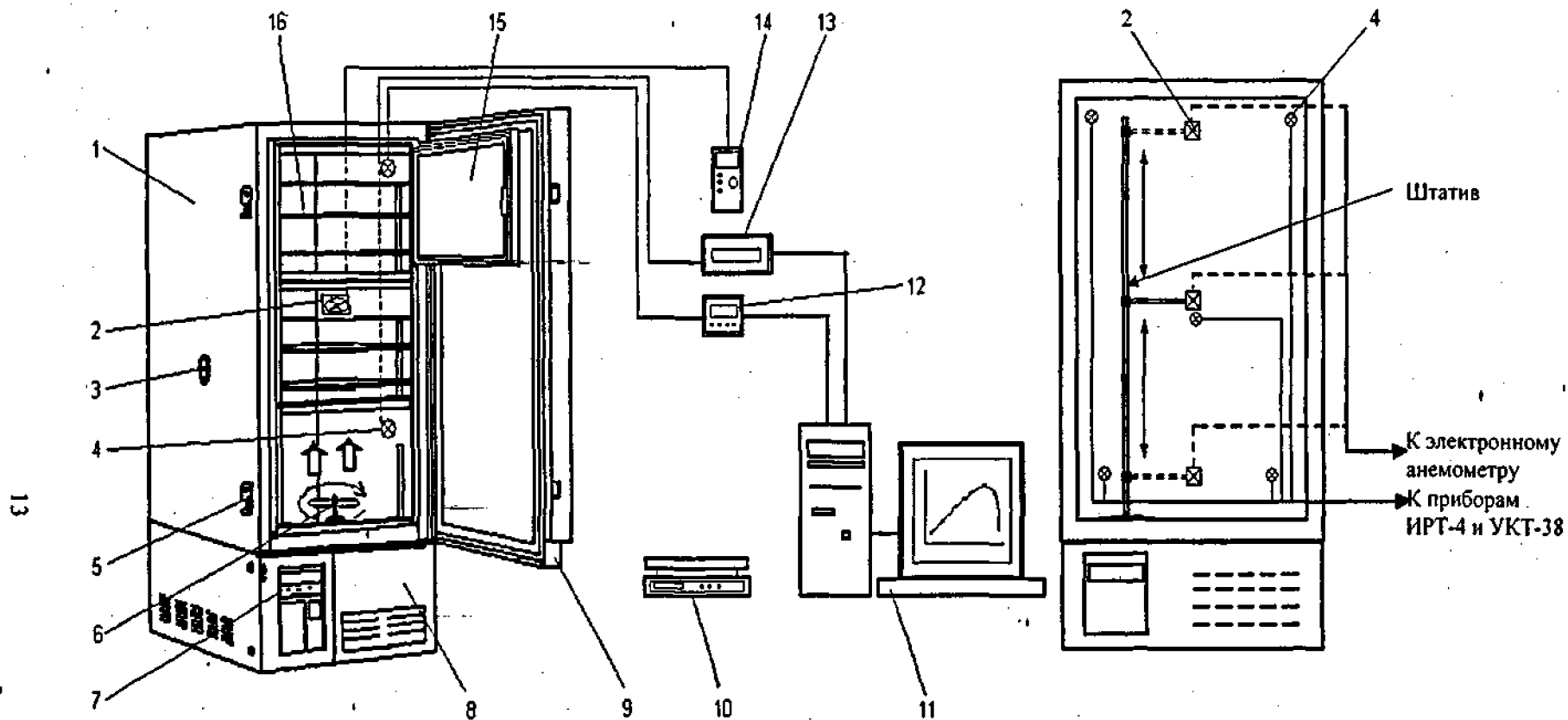


Рис. 4. Принципиальная схема лабораторного стенда (а) и схема расположения термопар и датчика анемометра в камере (б):
 1 – морозильная камера; 2 – датчик электронного анемометра; 3 – отверстие с пробками для заведения датчиков приборов в камеру;
 4 – хромель-копелевые термопары; 5 – замок; 6 – вентилятор; 7 – электронный блок управления температурным режимом камеры;
 8 – машинное отделение камеры; 9 – наружная дверь камеры; 10 – электронные весы; 11 – персональный компьютер; 12 – прибор УКТ-38; 13 – прибор ИРТ-4; 14 – электронный анемометр; 15 – внутренние двери; 16 – стеллажи

соответствует замораживанию со средней скоростью.

Таблица 1

Зависимость времени и скорости замораживания от температуры охлаждающего воздуха

№ п/п	Вариант замораживания	Продолжительность замораживания, мин		Продолжительность II стадии (отрезок а – б), мин	Скорость замораживания, м/ч		
		τ_{-24}^{+8}	τ_{-40}^{+8}		экспериментальная	расчетная	расхождение, %
1	Вариант № 1	96,8±1,83	–	50,9±1,02	0,0119	0,0145	11,9
2	Вариант № 2	47,5±0,98	54,21±1,03	25,57±0,77	0,0235	0,0246	4,5
3	Вариант № 3	32,2±0,87	37,00±0,74	11,72±0,43	0,0512	0,0541	5,2

С понижением температуры замораживания до минус 60 °С продолжительность замораживания от температуры плюс 8 °С до температуры минус 24 °С в центре образца, составляла 47,5 мин, что на 51 % меньше, чем в контрольном образце. Скорость замораживания в этом случае составляла 2,35 см/ч, что также соответствует замораживанию со средней скоростью.

Продолжительность замораживания по варианту № 3 (рис. 5, б) от начальной температуры до температуры минус 24 °С в центре продукта (кривая 1) составляла 32,2 мин, что на 68 % меньше продолжительности для контрольного образца. Отрезок а – б на кривой 1 меньше, чем в предыдущих вариантах, и продолжительность стадии II составляла 11,72 мин, что на 77 % меньше, чем для контрольного образца.

При домораживании икры от минус 24 °С до минус 40 °С в центре образца продолжительность процесса замораживания по варианту № 3 увеличивалась на 13 % и составляла 37 мин, по варианту № 2 – увеличивалась на 12,4 % и продолжалась 54,21 мин.

В результате проведенных экспериментов установлено, что продолжительность замораживания по варианту № 3 имеет наименьшее значение и составляет 32,2 мин при достижении температуры в центре минус 24 °С и 37 мин – при замораживании до минус 40 °С, а время замораживания контрольного образца (вариант №1) до температуры в центре минус 24 °С составляет 96,8 мин, что в три раза больше, чем по варианту № 3.

Расхождение результатов, полученных расчетным и экспериментальным путем, не превышало 12 %, что свидетельствует об удовлетворительной точности предложенной методики расчета.

Замораживание икры морских ежей по варианту № 1 происходило со скоростью 0,0119 м/ч, по варианту № 2 – со скоростью 0,0235 м/ч, что соответствует замораживанию со средней скоростью. Замораживание по варианту № 3 обеспечивает наивысшую скорость замораживания – 0,0512 м/ч, что, по классификации МИХ, отвечает быстрому замораживанию.

Плотность теплового потока q от икры к охлаждающему воздуху изменя-

лась в зависимости от варианта замораживания. При этом наибольшие значения q достигались при температуре замораживания минус 80°C с максимумом 2243 Вт/м^2 через 2 мин с начала процесса. С повышением температуры замораживания величина максимальной плотности теплового потока уменьшалась и для вариантов № 2 и 1 составляла 1866 и 1424 Вт/м^2 соответственно.

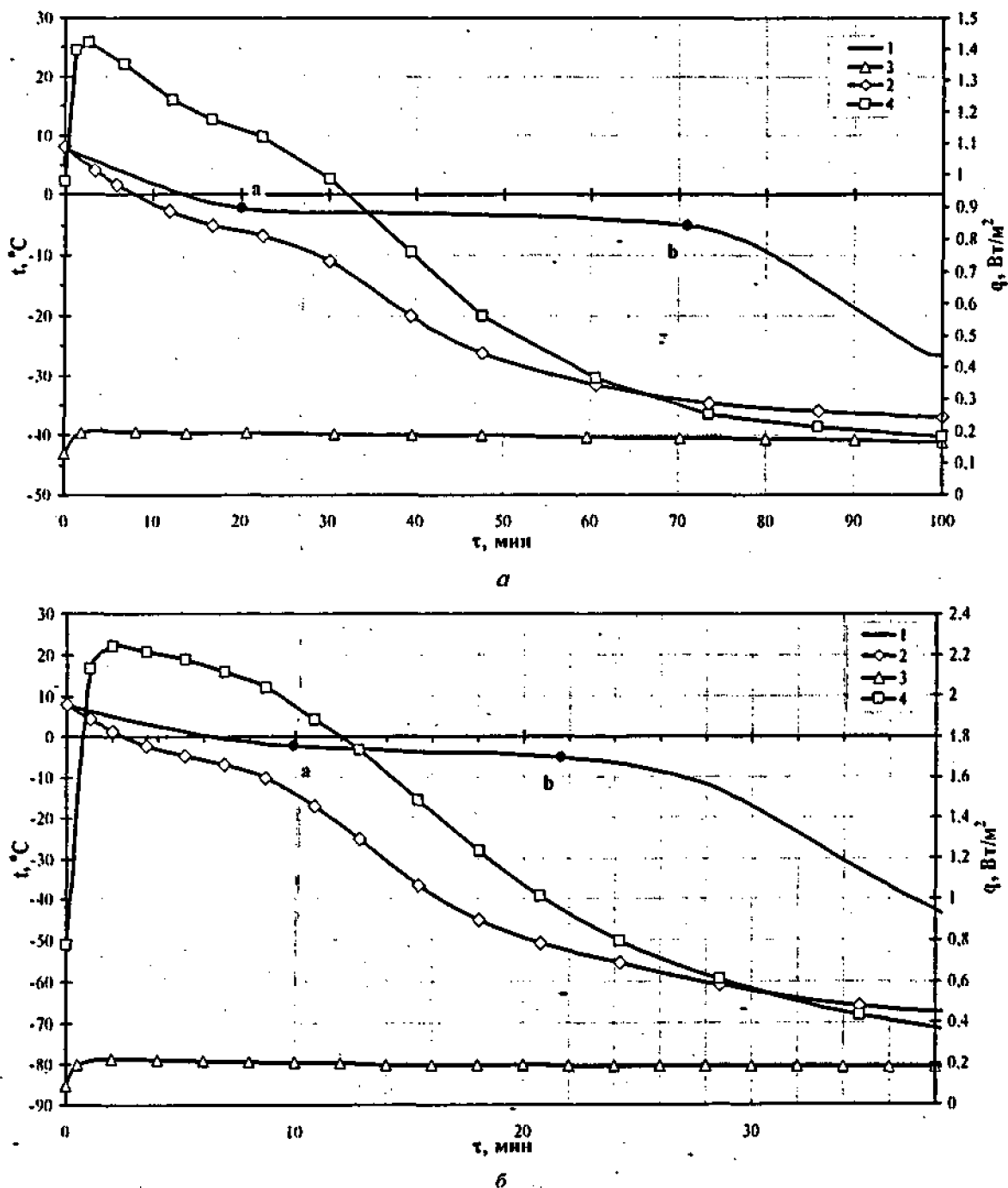


Рис. 5. Экспериментальные зависимости $t_u = f(\tau)$, $t_n = f(\tau)$, $t_c = f(\tau)$, $q = f(\tau)$ при замораживании: а – для варианта № 1; б – для варианта № 3;
 1 – $t_u = f(\tau)$; 2 – $t_n = f(\tau)$; 3 – $t_c = f(\tau)$; 4 – $q = f(\tau)$
 (а – начало II стадии; б – окончание II стадии)

С целью исследования влияния температуры и скорости замораживания, а также температуры последующего хранения на качество икры морских ежей экспериментально определялись качественные характеристики продукта.

Замороженную икру дефростировали в воздухе при комнатной температуре плюс 18 °С до температуры в центре продукта плюс 5 °С.

Для оценки изменений происходящих с икрой зеленого морского ежа (*Strongylocentrotus droebachiensis*) при замораживании и в процессе хранения изначально определяли химический состав свежей икры (ГОСТ 7636–85). Получены следующие данные: массовая доля влаги – 74,7 %; массовая доля белковых веществ – 15,4 %; массовая доля липидов – 7,3 %; массовая доля золы – 2,6 %.

Оценка качества икры морских ежей до и после холодильной обработки и последующей дефростации проводилась путем сравнения следующих характеристик: органолептических, физико-химических и реологических показателей. Данные по изменению физико-химических показателей икры морских ежей при холодильной обработке в изученной литературе отсутствуют. Реологические свойства икры морских ежей оценивали по величине упругой деформации, которая определялась как разность значений общей и пластической деформаций, полученных с помощью структурометра СТ-1М. Упругая деформация характеризует степень изменения консистенции ястыков после дефростации в зависимости от режима замораживания и температуры хранения.

Эксперименты по оценке показателей качества икры были разделены на два этапа. На первом этапе изучали влияние температуры замораживания на качество мороженой икры морских ежей, дефростированной сразу после замораживания. Вторым этапом заключался в изучении влияния температуры хранения на качество икры морских ежей, дефростированной через определенные сроки хранения.

Такая постановка вопроса была необходима для того, чтобы выяснить непосредственное влияние скорости замораживания на состояние белков, липидов и структурно-механические изменения икры морских ежей в процессе замораживания и последующей дефростации. В то же время требовалось изучить влияние температуры хранения на интенсивность процессов окисления и гидролиза липидов, а также на степень денатурации белков.

Показатели качества икры, дефростированной после замораживания при температурах воздуха минус 40, минус 60 и минус 80 °С, сравнивали с показателями свежей икры. В результате сравнительного анализа полученных данных было установлено, что рН икры после дефростации смещается в кислую сторону. Смещение рН в кислую сторону связано с изменением концентрации растворов желточной массы икры и накоплением свободных кислот. Активность протеолитических ферментов в кислой среде увеличивается, что приводит к денатурации белка икры.

Значение рН свежей икры составляло 6,79. После дефростации значение рН икры, замороженной при температурах воздуха минус 40 °С, составило 6,03, при минус 60 °С – 6,17, при минус 80 °С – 6,33. Как видно, понижение темпера-

туры воздуха до минус 80 °С с целью увеличения скорости замораживания привело к меньшему изменению рН мороженой икры по сравнению с другими режимами замораживания.

Кислотное число липидов мороженой икры морских ежей после дефростации имело более высокие значения, чем свежей икры (0,82 мг КОН). Экспериментальные образцы, замороженные при температуре минус 40 °С, имели самое высокое значение кислотного числа липидов – 1,01 мг КОН. Наиболее близкое к свежей икре кислотное число липидов отмечено при температуре замораживания минус 80 °С – 0,89 мг КОН.

Накопление перекисей в икре морских ежей в процессе замораживания происходило незначительно. Разница в значениях перекисного числа липидов мороженой и свежей икры не превышала 0,01 % J_2 на 1 г липидов.

Изменения липидов икры в процессе замораживания не имели ярко выраженных показателей, определяемых кислотным и перекисным числами, из-за малого промежутка времени между замораживанием, дефростацией и технологическими опытами (не более пяти часов).

Растворимость белка, является одним из основных показателей степени его денатурации. По сравнению со значением растворимости белка свежей икры морских ежей (8,38 %) наблюдается её понижение у белков мороженой икры после дефростации. Наибольшее понижение растворимости наблюдалось у образцов, замороженных при температуре минус 40 °С – до 5,42 %. При температуре замораживания минус 60 °С растворимость белка икры составляла 6,21 %, а при минус 80 °С – 7,43 %. Полученные результаты свидетельствуют, что при температуре замораживания минус 80 °С белок икры морских ежей сохраняется в большей степени, чем при других рассмотренных вариантах замораживания.

Величина упругой деформации $H_{упр}$ ястыков мороженой икры морских ежей после дефростации увеличивается. Так, сравнение $H_{упр}$ икры для рассматриваемых трех вариантов замораживания с величиной $H_{упр}$ для свежей икры показало, что у икры, замороженной при температуре минус 40 °С, разность значений $H_{упр}$ составляла 0,05 мм; у икры, замороженной при температуре минус 60 °С – 0,04 мм; у икры, замороженной при температуре минус 80 °С – 0,02 мм.

Таким образом, наименьшее значение величины упругой деформации ястыков наблюдалось в образцах, замороженных при температуре воздуха минус 80 °С, что означает наибольшую преимущество такого режима замораживания для производства мороженой икры морских ежей.

Данные органолептической оценки хорошо согласуются с результатами физико-химических и реологических исследований и свидетельствуют, что быстрое замораживание икры морских ежей при температуре воздуха минус 80 °С способствует лучшему сохранению качества, а также биологической и пищевой ценности икры после дефростации, чем при температурах замораживания минус 60 и минус 40 °С. Это выражалось в высоких, наиболее приближенных к свежей икре, оценках внешнего вида, вкуса и запаха, а также в плотной конси-

стенции ястыков икры замороженной при температуре минус 80 °С.

Следующим этапом экспериментов было исследование влияния температуры хранения на качество икры. На рис. 6 и 7 представлены графики зависимости кислотного и перекисного чисел липидов икры от температуры хранения для образцов, замороженных при разных температурных режимах.

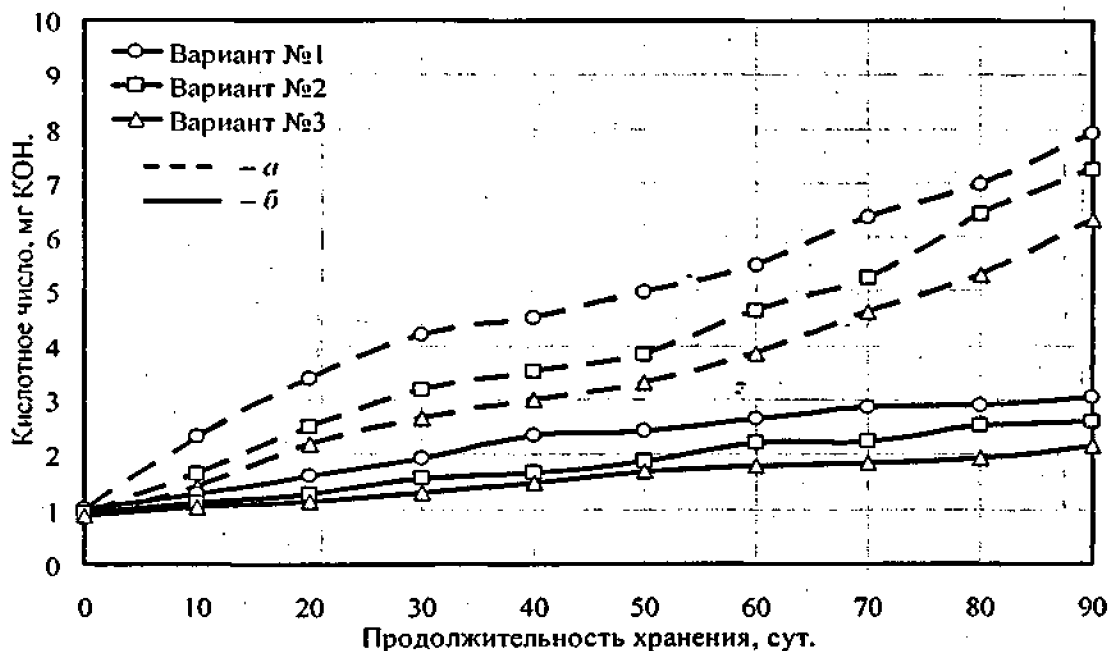


Рис. 6. Изменение кислотного числа липидов икры морских ежей, хранившейся при температуре минус 25 °С (а) и минус 40 °С (б) для вариантов замораживания: № 1 – при температуре минус 40 °С; № 2 – при температуре минус 60 °С; № 3 – при температуре минус 80 °С.

Кислотное число липидов икры, хранившейся при температуре минус 25 °С (рис. 6, а), к концу установленного для исследований срока хранения достигает у образцов, замороженных по варианту № 1 – 7,9 мг КОН, по варианту № 2 – 7,23 мг КОН, по варианту № 3 – 6,31 мг КОН.

Интенсивный рост кислотного числа при температуре хранения минус 25 °С обусловлен гидролизом липидов под действием ферментов (эстераз) и невымороженной воды в икре морских ежей. В процессе гидролиза липидов образуются свободные жирные кислоты, которые сами по себе не являются признаком порчи икры. Однако дальнейшее воздействие на них кислорода воздуха и ферментов приводит к образованию и накоплению перекисей, оксикислот, альдегидов и кетонов, которые ухудшают качество икры, что выражается в появлении горечи и неприятного запаха.

Изменение кислотного числа липидов икры морских ежей (рис. 6, б), хранившейся при температуре минус 40 °С, происходит гораздо медленнее, чем у образцов, хранившихся при температуре минус 25 °С. Значения кислотного числа через 90 суток хранения при температуре минус 40 °С следующие: для варианта № 1 – 3,06 мг КОН, для варианта № 2 – 2,62 мг КОН, для варианта № 3 – 2,18 мг КОН. Замедление роста кислотного числа связано с меньшим коли-

чеством невымороженной воды в икре при температуре минус 40 °С, необходимой для гидролиза, и инактивацией липолитических ферментов.

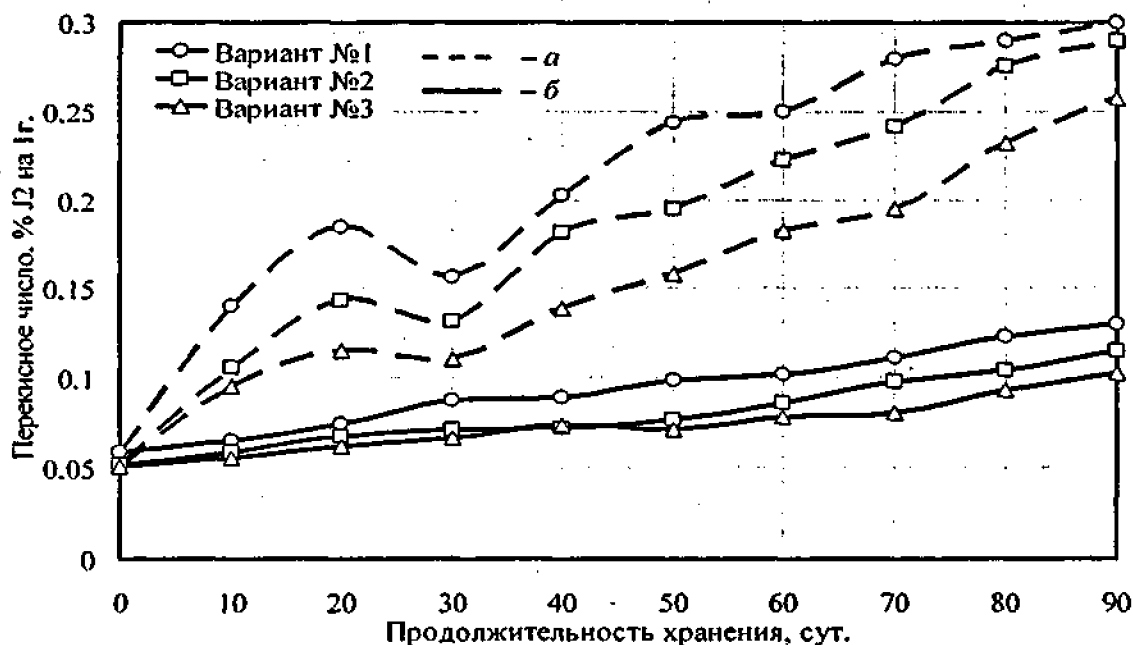


Рис. 7. Изменение перекисного числа липидов икры морских ежей, хранившейся при температуре минус 25 °С (а) и минус 40 °С (б) для вариантов замораживания: № 1 — при температуре минус 40 °С; № 2 — при температуре минус 60 °С; № 3 — при температуре минус 80 °С

Динамика изменения перекисного числа липидов икры морских ежей (рис. 7), хранившейся при температуре минус 40 °С, менее интенсивна, чем у образцов, хранившихся при температуре минус 25 °С. Значения перекисного числа липидов в образцах, хранившихся при температуре минус 25 °С, через 90 суток (рис. 7, а) составляли: для варианта № 1 — 0,3 % I₂, № 2 — 0,29 % I₂, № 3 — 0,258 % I₂.

При температуре хранения минус 40 °С увеличение перекисного числа менее значительно, чем при температуре минус 25 °С (рис. 7, б). Перекисное число липидов икры морских ежей через 90 суток хранения при температуре минус 40 °С составляло для образцов, замороженных по варианту № 1 — 0,13 % I₂, по варианту № 2 — 0,1149 % I₂, по варианту № 3 — 0,1027 % I₂.

Полученные данные свидетельствуют о том, что липиды икры морских ежей лучше сохраняются при температуре хранения минус 40 °С.

Растворимость белка мороженой икры через 90 суток хранения при температуре минус 25 °С составляла: для варианта замораживания № 1 — 3 %, для варианта № 2 — 3,2 %, для варианта № 3 — 3,5 % (рис. 8, а). Резкое уменьшение растворимости белка, наблюдаемое в первые 30 суток хранения при температуре минус 25 °С, совпадало с интенсивным гидролизом липидов и накоплением свободных жирных кислот, вступающих в гидрофобные и гидрофильные взаимодействия с белками, уменьшая их растворимость.

Более высокие значения растворимости белка в опытных образцах соот-

ветствовали температуре хранения минус 40 °С (рис. 8, б), что свидетельствует о меньшей степени денатурации белка и сохранении его функциональных свойств. Растворимость белка через 90 суток хранения при температуре минус 40 °С изменялась следующим образом: для варианта замораживания № 1 – 4,18 %, для варианта № 2 – 5,01 %, для варианта № 3 – 6,43 %.

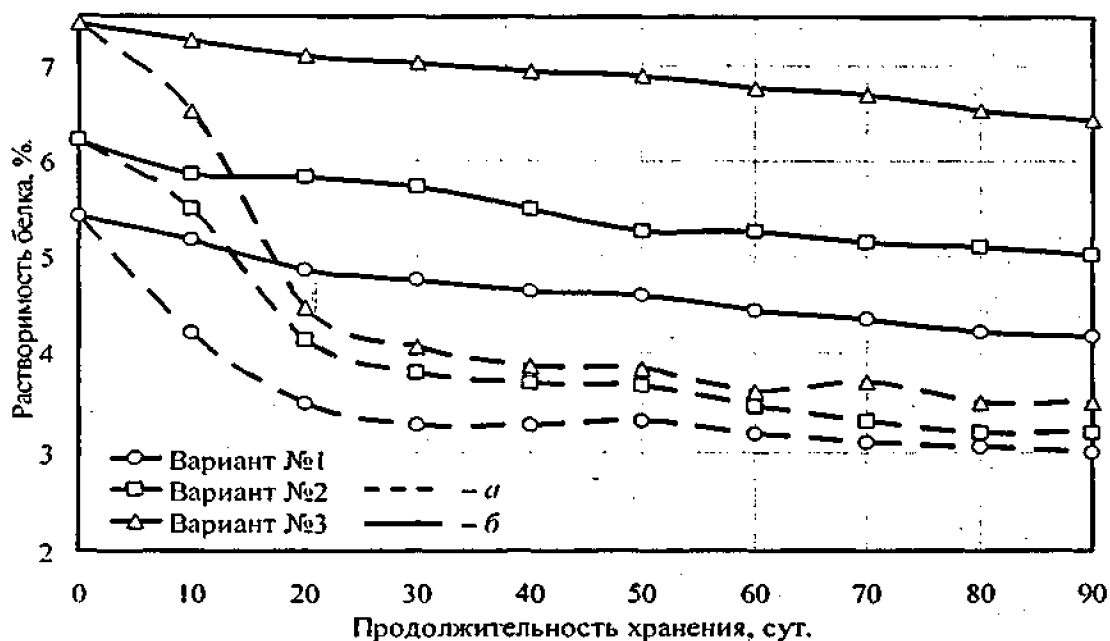


Рис. 8. Зависимость растворимости белка икры морских ежей для трех вариантов замораживания от температуры хранения: а – минус 25 °С; б – минус 40 °С

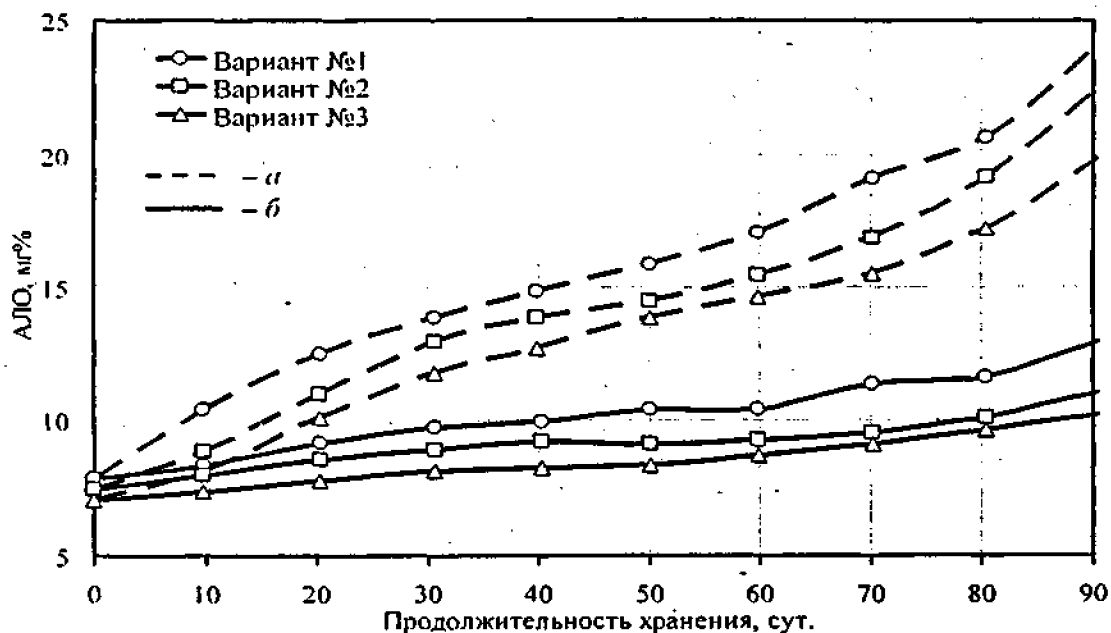


Рис. 9. Зависимость содержания АЛО в икре морских ежей для трех вариантов замораживания в зависимости от продолжительности и температуры хранения: а – минус 25 °С; б – минус 40 °С

В процессе хранения мороженой икры морских ежей происходило накопление азота летучих оснований (АЛО) вследствие распада азотистых веществ, причем интенсивнее этот процесс протекал в образцах, хранившихся при температуре минус 25 °С (рис. 9, а). При температуре хранения минус 40 °С доля АЛО через 90 суток для варианта замораживания № 1 составляла 12,93 мг %, для варианта № 2 – 11,01 мг %, а для варианта № 3 – 10,17 мг % (рис. 9, б).

Полученные результаты свидетельствуют о незначительном накоплении АЛО в образцах, хранившихся при температуре минус 40 °С, что говорит о меньшей интенсивности протеолитических реакций в икре в процессе хранения. Это означает, что понижение температуры хранения до минус 40 °С положительно скажется на состоянии икры морских ежей после дефростации.

По истечении установленного срока хранения определялась величина упругой деформации, характеризующая степень размягчения ястыков икры в результате холодильной обработки (табл. 2). Размягчение ястыков обусловлено деструктуризацией белковых, липидных и углеводных фракций икры в процессе замораживания и хранения, не полной обратимостью этих изменений после дефростации, ростом доли свободной воды и разрушением оболочек икринок.

Таблица 2

Величина упругой деформации ястыков икры,
через 90 суток хранения, мм

Температура хранения, °С	Варианты замораживания икры		
	№ 1	№ 2	№ 3
- 25	0,27	0,25	0,24
- 40	0,22	0,2	0,18
Свежая икра	0,13	0,13	0,13

Данные табл. 2 демонстрируют динамику изменения величины упругой деформации в процессе хранения икры, где видно, что с понижением температуры замораживания и хранения степень размягчения ястыков заметно снижается и имеет значения, наиболее приближенные к значениям свежей икры.

В результате органолептической оценки мороженой икры морских ежей, хранившейся при температуре минус 25 °С, было отмечено, что уже на 10-е сутки хранения появлялись признаки негативных изменений, таких как потемнение и появление горечи, независимо от способа замораживания. В то же время среди образцов, хранившихся при температуре минус 40 °С, появление горечи отмечалось на 50-е (вариант № 1) и на 70-е сутки (вариант № 2) хранения. В образцах, замороженных по варианту № 3, появление горького вкуса в установленные сроки хранения не наблюдалось. Необходимо отметить, что изменение цвета не совпадает с появлением горького вкуса. Так, многие образцы в процессе оценки имели желтую и желто-оранжевую окраску, но при этом обладали ярко выраженным горьким вкусом.

Результаты биохимических исследований хорошо согласуются с органолептической оценкой. Сравнительный анализ показал, что показатели качества икры морских ежей, замороженной при температуре воздуха минус 80 °С и хранившейся при температуре минус 40 °С, наиболее приближены к показате-

лям качества свежей икры.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение о том, что увеличение скорости замораживания до 5 см/ч путем понижения температуры охлаждающего воздуха до минус 80 °С и понижение температуры хранения до минус 40 °С при производстве мороженой икры морских ежей позволяют избежать выделение желточной массы на поверхности ястыков после дефростации, изменение цвета, ухудшение вкуса и запаха, а также позволяют снизить степень воздействия концентрированных растворов солей желточной массы на структуру икры и замедлить изменения белков и липидов икры.

Следовательно, совмещая такие факторы, как интенсификация процесса замораживания и пониженная температура хранения, можно производить и долгосрочно хранить ценные и полезные пищевые продукты, такие как икра морских ежей, без заметного ущерба их свойствам и качеству.

На основании полученных результатов разработана технология производства икры морских ежей ястычной мороженой (ТИ № 002-2006), которая прошла промышленную проверку на предприятии РА «Пасифик Маркет» (г. Петропавловск-Камчатский). Проведена технико-экономическая оценка разработанной технологии в сравнении с технологией замораживания и хранения, используемой РА «Пасифик Маркет». При этом рассматривали воздушное замораживание икры в камере при температуре минус 40 °С с использованием двухступенчатой холодильной машины (контрольный образец) на предприятии РА «Пасифик Маркет» и замораживание икры при температуре воздуха минус 80 °С в камере с использованием каскадной холодильной машины (опытный образец). Суточная производительность камер была одинаковой и равнялась 500 кг.

Стоимость производства и хранения мороженой икры морских ежей по разработанной нами технологии практически не отличалась от стоимости производства того же продукта, произведенного по технологии РА «Пасифик Маркет» (разница в себестоимости готовой продукции составляла 0,92%). Цена икры, изготовленной по разработанной технологии, на 15,6% выше стоимости мороженой икры, производимой РА «Пасифик Маркет», что обеспечит рост прибыли и сократит срок окупаемости оборудования, используемого при производстве мороженой икры морских ежей по новой технологии до 1,21 года.

ВЫВОДЫ

1. Основными факторами, влияющими на качество икры морских ежей мороженой после её дефростации, являются скорость замораживания и температура последующего хранения. При скорости 5 см/ч, отвечающей режиму быстрого замораживания, и температуре хранения минус 40 °С окислительные, гидролитические и ферментативные процессы в икре замедляются. Экспериментально установлено, что достижение скорости 5 см/ч при замораживании в потоке воздуха со скоростью 3,5 м/с и толщине продукта 2 см происходит при температуре минус 80 °С.

2. В результате анализа литературных данных и математических расчетов получены значения теплофизических характеристик икры морских ежей с учетом фазовых превращений и разработана методика расчета продолжительности её замораживания.

3. Экспериментально получены основные параметры процесса замораживания икры морских ежей при различных температурных режимах, подтверждающие адекватность разработанной методики расчета продолжительности процесса. Установлено, что воздушное замораживание при температуре минус 80 °С позволяет сократить продолжительность процесса в три раза по сравнению с применяемым в производстве способом замораживания.

4. На основании результатов, полученных при исследовании органолептических и физико-химических показателей икры в процессе холодильной обработки при различных температурных режимах установлено, что при понижении температуры замораживания и температуры последующего хранения наблюдается сохранение внешнего вида, запаха, вкуса и консистенции икры близкими к свежей в течение 90 суток, происходит замедление образования азота летучих оснований, замедление роста перекисного и кислотного чисел липидов, а также, значительно медленнее происходит понижение растворимости белка. При этом горький вкус и неприятный запах в икре, замороженной при температуре минус 80 °С и хранившейся при температуре минус 40 °С, отсутствуют полностью.

5. Установлено, что величина упругой деформации определяет характер изменения консистенции ястыков икры после замораживания, хранения и последующей дефростации. С понижением температуры замораживания до минус 80 °С и температуры последующего хранения до минус 40 °С величина упругой деформации приближается к значениям соответствующим свежей икре.

6. На основании проведенных исследований разработана технологическая инструкция по производству икры морских ежей ястычной мороженой (ТИ №002-2006 к ТУ № 9265-031-00472182-05 «Икра морских ежей мороженая»). Проведенная промышленная апробация разработанной технологии на предприятии РА «Пасифик Маркет» показала её воспроизводимость в промышленных условиях.

7. Установлено, что реализация разработанной технологии обеспечит увеличение прибыли по сравнению с существующей технологией по СТО № 53039953-01-2004 в 1,16 раза и позволит сократить срок окупаемости используемого оборудования до 1,21 года.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Балыкова Л. И., Гоконаев М. В. Пути совершенствования производства и хранения икры морского ежа // Рыбохозяйственное образование Камчатки в XXI веке: Материалы междунар. науч.-практ. конф., 15–16 окт. 2002 г. – Петропавловск-Камчатский: КамчатГТУ, 2002. – С. 169–170

2. Балыкова Л. И., Гоконаев М. В., Юрков Ю. А. Использование азота для замораживания ценных гидробионтов // Индустрия холода в XXI веке: Мате-

риалы междунар. науч.-практ. конф., Москва, 6–8 дек. 2004 г. – М.: Междунар. академия холода, 2004. – С. 116–119

3. Балыкова Л. И., Гоконаев М. В. Особенности замораживания деликатесных морепродуктов // Экономические, социальные, правовые и экологические проблемы Охотского моря и пути их решения: Материалы региональной науч.-практ. конф., 23–25 нояб. 2004 г. – Петропавловск-Камчатский: КамчатГТУ, 2004. – С. 239–242

4. Балыкова Л. И., Гоконаев М. В., Юрков Ю. А. Совершенствование способа замораживания икры морских ежей // Природоресурсный потенциал, экология и устойчивое развитие регионов России: Сб. материалов междунар. науч.-практ. конф. – Пенза: РИО ПГСХА, 2005. – С. 18–21

5. Балыкова Л. И., Гоконаев М. В., Юрков Ю. А. Эффективность замораживания икры лососевой ястычной в среде азота // Природоресурсный потенциал, экология и устойчивое развитие регионов России: Сб. материалов междунар. науч.-практ. конф. – Пенза: РИО ПГСХА, 2005. – С. 21–23

6. Балыкова Л. И., Гоконаев М. В. Производство замороженной икры морского ежа // Рыбохозяйственные исследования Мирового океана: Материалы III Междунар. науч. конф., 19–21 мая 2005 г. – Владивосток: Дальрыбвтуз, 2005. – Т.2. – С. 150–152

7. Балыкова Л. И., Гоконаев М. В. Повышение эффективности замораживания ценных гидробионтов // Вестник АГТУ. – 2005. – Вып. 4. – С. 83–85 (По списку ВАК)

8. Балыкова Л. И., Гоконаев М. В. Экспериментальное определение оптимальных режимов замораживания и хранения икры морских ежей // Вестник КамчатГТУ. – 2005. – Вып. 4. – С. 255–261

9. Балыкова Л. И., Гоконаев М. В. Совершенствование способов производства мороженой икры морских ежей // Экономические, социальные, правовые и экологические проблемы Охотского моря и пути их решения: Материалы региональной науч.-практ. конф., 17–19 мая 2006 г. – Петропавловск-Камчатский: КамчатГТУ, 2006. – С. 71–73

10. Балыкова Л. И., Гоконаев М. В. Производство икры морских ежей мороженой // Наука и технологии: шаг в будущее – 2006: Материалы I международной науч.-практ. конф., 20-31 марта 2006 г. – Белгород: Руснаучкнига, 2006. – Т.1. – С. 16–19

Гоконаев Мирослав Валерьевич

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
МОРОЖЕНОЙ ИКРЫ МОРСКИХ ЕЖЕЙ**

*Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук*

В авторской редакции
Технический редактор Е.Е. Бабух
Набор текста, верстка М.В. Гоконаев
Оригинал-макет Е.Е. Бабух

Подписано в печать 26.09.2006 г.
Формат 61*86/16. Печать офсетная. Гарнитура Times New Roman
Авт. л. 1,68. Уч.-изд. л. 1,92. Усл. печ. л. 1,69
Тираж 120 экз. Заказ № 704

Издательство
Камчатского государственного технического университета

Отпечатано полиграфическим участком издательства КамчатГТУ

