

**ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**Паламарчук Ганна Станіславівна**

**УДК 664.95.037.5 - 032.26**

**УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ  
РОЗСІЛЬНОГО ЗАМОРОЖУВАННЯ РИБИ**

Спеціальність 05.18.04 –технологія м'ясних, молочних та рибних продуктів

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

**Одеса - 2005**

Дисертацією є рукопис  
Робота виконана в Одеській національній академії харчових технологій  
Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Безусов Анатолій Тимофійович**  
Одеська національна академія харчових технологій,  
кафедра технології консервування, завідувач кафедри

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Чумак Ігор Григорович**  
Одеська державна академія холоду,  
кафедра холодильних установок, професор кафедри

кандидат технічних наук, доцент  
**Віннов Олексій Сергійович**  
Керченській морський технологічний інститут,  
кафедра технології, хімії морепродуктів, ректор КМТІ

**Провідна установа:** Національний університет харчових технологій,  
кафедра процесів і апаратів харчових виробництв  
та технології консервування,  
Міністерство освіти і науки України (м. Київ.)

Захист відбудеться “ 1 ” липня 2005 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 41.088.02 Одеської національної академії харчових технологій за адресою: 65039, м. Одеса, вул. Канатна, 112.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Одеської національної академії харчових технологій за адресою: 65039, м. Одеса, вул. Канатна, 112.

Автореферат розісланий “25” травня 2005 р.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради,  
д.т.н., професор

Г.М. Станкевич

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Дослідження останніх років показали економічну й енергетичну ефективність контактного заморожування в сольових розчинах. Найбільш широке поширення в якості рідкого середовища, що відводить тепло, одержав розчин хлориду кальцію, застосування якого дозволяє заморозити рибу значно швидше, ніж при повітряному заморожуванні і одержати продукт високої якості в результаті скорочення тривалості процесу. Одночасно на 50-60 %, у порівнянні з повітряним заморожуванням, скорочуються витрати енергії.

Однак, незважаючи на значні переваги, істотним недоліком контактного розсільного заморожування є "просолювання" тканин риби, що знижує якість мороженої риби і тривалість наступного холодильного зберігання. Одним із способів запобігання просолюванню є використання полімерних плівкових матеріалів, але практичне застосування цього способу ускладнюється відсутністю механізації процесу пакування риби в плівку.

Тому використання біологічно інертних покриттів на основі природних біополімерів, що наносяться з водних розчинів безпосередньо на продукти, і здатних у значній мірі знижувати дифузію іонів кальцію в м'язову тканину риби, доцільно й економічно вигідно.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота відповідає тематиці міжвузівської програми науково-дослідної роботи "Новітні технології і ресурсозберігаючі технології в енергетиці, промисловості й агропромисловому комплексі", відповідно до закону України № 2623-III від 11.07.2001 року "Про пріоритетні напрямки розвитку науки і техніки", зокрема темі досліджень проблемної лабораторії Одеської державної академії харчових технологій 9/2000 – П "Науково-методологічні основи енергозбереження при холодильному зберіганні сільськогосподарських продуктів, напівфабрикатів і сировини" (№ Держреєстрації 0100U004573), і була спрямована на виробництво високоякісної мороженої рибної продукції.

**Мета і задачі дослідження.** Метою даної роботи є удосконалення технології розсільного заморожування риби на основі використання захисних покриттів з природних біополімерів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- обґрунтувати доцільність розсільного заморожування ставкової риби;
- обґрунтувати доцільність застосування захисних покриттів на основі низькометоксильованих пектинових речовин (НПР);
- вивчити захисні властивості і якісні характеристики покриттів;
- розробити технологічні параметри одержання і нанесення захисного покриття на поверхню риби;
- розробити технологічну схему розсільного заморожування риби з використанням захисних покриттів на основі НПР;
- вивчити вплив запропонованого способу заморожування на зміну якісних характеристик при холодильному зберіганні риби;
- провести промислову апробацію розробленої технології;
- розробити проект нормативної документації.

*Об'єкти дослідження* – білий товстолобик, захисні покриття на основі НПР;

*Предмет дослідження* – технологія контактного заморожування риби в розчині хлориду кальцію з нанесенням на поверхню риби захисного покриття на основі природних біополімерів –

низькометоксильованих пектинових речовин;

*Методи дослідження* – з метою вивчення якісних характеристик сировини, напівфабрикатів, допоміжних матеріалів і готової продукції застосовували сучасні фізичні, хімічні, біохімічні, математичні й аналітичні методи.

**Наукова новизна роботи.** Науково обґрунтована можливість одержання високоякісної рибної продукції, замороженої в розчині хлориду кальцію з використанням захисних покриттів на основі НПП. Вперше запропоновано захисні покриття на основі НПП для запобігання "просолювання" м'язової тканини риби. Розроблено технологічні параметри одержання і нанесення покриттів, вивчено їх бар'єрні, структурно-механічні й адгезійні властивості. Показано, що наявність захисного покриття на основі пектинових речовин приводить не тільки до зменшення дифузії іонів кальцію в м'язову тканину риби, але і до гальмування процесів окисного псування ліпідів, а також до зменшення випаровування вологи (усушки) у процесі холодильного зберігання. Методом багатофакторного планування експерименту отримані математичні залежності для якісних характеристик захисних покриттів. Наукова новизна проробленої роботи підтверджується видачею двох деклараційних патентів на винахід №72706А "Спосіб заморожування риби" і №56791А "Транспортна холодильна установка".

**Практичне значення отриманих результатів.** У результаті проведених досліджень удосконалено технологію розсільного заморожування риби в розчині хлориду кальцію шляхом використання захисних покриттів. Розроблено технологічні параметри одержання і нанесення покриттів на основі НПП, що дозволяє отримати високоякісну морожену рибопродукцію.

Розроблено проект нормативної документації на виробництво риби розсільного заморожування з використанням захисних покриттів.

Удосконалена технологія розсільного заморожування риби була апробована на Білгород-Дністровському рибопереробному підприємстві ТОВ "Істок" та АТ "Білгород-Дністровський рибокомбінат".

**Особистий внесок здобувача.** Планування, аналіз і узагальнення результатів досліджень проводилися разом з науковим керівником д.т.н., проф. Безусовим А.Т. і к.т.н., доц. Бабковим М.І. Дослідження процесів розсільного заморожування проводилися на лабораторному стенді, розробленому на кафедрі ТХТ ОНАХТ разом з к.т.н., доц. Титловим О.С.

Авторові належить організація наукових досліджень у лабораторних і виробничих умовах і їх реалізація. Внесок здобувача включає також публікацію результатів теоретичних і експериментальних досліджень, оформлення заявок на патенти.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідалися на щорічних наукових конференціях професорсько-викладацького складу і наукових співробітників ОНАХТ у період 1999-2004 рр., VI науково-методичній конференції "Людина та навколишнє середовище – проблеми безперервної екологічної освіти у вузах" (Одеса, ОДАХ, вересень 1999 р.), VII науково-методичній конференції "Людина та навколишнє середовище – проблеми безперервної екологічної освіти у вузах" (Одеса, ОДАХ, вересень 2000 р.), VIII науково-методичній конференції "Людина та навколишнє середовище – проблеми безперервної екологічної освіти у вузах" (Одеса, ОДАХ, вересень 2002 р.), міжнародній науково-технічній конференції "Современные проблемы холодильь-

ной техники и технологии" (Одеса, ОДАХ, жовтень 2001 р.), 2-й міжнародній науково-технічній конференції "Современные проблемы холодильной техники и технологии" (Одеса, ОДАХ, вересень 2002 р.).

**Публікації.** Результати дисертації опубліковані в 15 друкованих працях, включаючи статті в наукових журналах – 4; збірниках наукових праць – 9; деклараційний патент – 2.

**Структура й обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку бібліографічних джерел, що має 253 найменувань (на 24 стор.), а також - 6 додатків (на 60 стор.). Загальний обсяг дисертації складає – 246 сторінок і включає 26 таблиць (18 стор.) і 42 рисунки (27 стор.).

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтована актуальність теми досліджень, сформульовані мета і задачі досліджень, визначені наукова новизна і практична цінність роботи.

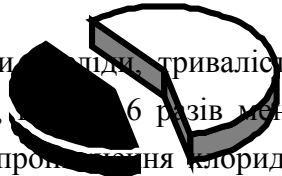
**У першому розділі** на підставі аналізу літературного огляду сучасних науково-технічних джерел проведена оцінка сировинної бази рибного господарства України – сучасний стан і перспективи розвитку. Розглянуто основні проблеми реалізації і способи зберігання уловів об'єктів ставкового рибництва, визначені найбільш раціональні. Розглянуто перспективні напрямки підвищення якості мороженої риби. Аналіз літературних джерел дозволив встановити перспективність і доцільність зберігання великих уловів об'єктів ставкового рибництва шляхом заморожування в розчині хлориду кальцію з застосуванням захисних покриттів на основі НПР для запобігання "просолювання" м'язової тканини риби в процесі заморожування, зниження усушки і гальмування окисного псування ліпідів у процесі зберігання.

**В другому розділі** розглянуто основні об'єкти і напрямки дослідницької роботи, послідовність їх вирішення і взаємодія етапів удосконалення технології розсільного заморожування шляхом використання захисного покриття на основі НПР (рис. 1). Приведено характеристику об'єктів дослідження, методів досліджень як загальнонаукових, так і спеціальних хімічних, біохімічних і мікробіологічних. Також приведено опис експериментальної установки для заморожування на повітрі й у розчині хлориду кальцію, а також наступного холодильного зберігання – оригінальної низькотемпературної камери (НТК) типу "скриня", що містить на задній стінці дві абсорбційно-дифузійні холодильні машини (АДХМ).

**У третьому розділі** приведено результати досліджень впливу способу заморожування на швидкість процесу, а також на зміну якісних характеристик м'язової тканини білого товстолобика в процесі заморожування. Вивчено вплив повітряного і контактного розсільного заморожування на органолептичні, біохімічні, фізичні показники, зміну гістологічної структури, структурно-механічних характеристик, якісного і кількісного складу мікроорганізмів риби.

Заморожування проводили на повітрі при температурі мінус 25 °С та відносній вологості повітря 98 % та контактним методом при температурі мінус 25 °С у розчині хлориду кальцію густиною 1255 кг/м<sup>3</sup>, масовою часткою 27±0,5 %. Кінцева температура у товщі риби складала мінус 18 °С.





Як показали дослідження, тривалість процесу заморожування риби при розсільному способі складала 0,87 год, що є 6 разів менше в порівнянні з тривалістю заморожування на повітрі. Встановлено, що процес осоління хлориду кальцію в шкірно-лускатий покрив риби відбувається в основному в перші 20 - 25 хв заморожування. Пошарове визначення масової частки хлориду кальцію в різних частинах тіла мороженої риби показали, що найбільше "просолювання" відбувається в шкірно-лускатому покриві товстолобика. Масова частка кальцію в шкірно-лускатому покриві складала 3,9 %, у підшкірному шарі 2,8 % і у внутрішньому шарі - 1,6 %.

Органолептична оцінка зразків повітряного заморожування дещо перевершувала зразки ропного заморожування – 19 і 17 балів відповідно. Встановлено, що вміст азоту розчинних білків м'язової тканини зразків риб, заморожених в розчині хлориду кальцію, складає 55,4 %, а заморожених на повітрі – 42,7 % до азоту білкового (рис. 2).

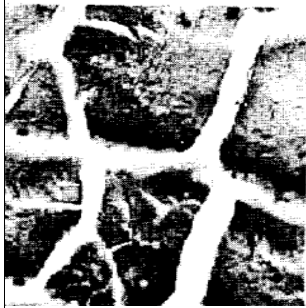
Вологоутримуюча здатність м'язової тканини риби після заморожування у розчині хлориду кальцію на 14 % вища, ніж при заморожуванні на повітрі (табл. 1). При заморожуванні риби на повітрі без використання примусової циркуляції втрати маси склали 1,25 %, з використанням циркуляції - 2,23 %, що відповідно в 28 і 49 разів більше в порівнянні із втратою маси при заморожуванні в розчині хлориду кальцію.

Таблиця 1

**Вплив способу заморожування на зміну розчинності білків, ВУЗ і якісні зміни ліпідів**

Спосіб заморожування	Азот розчинних білків, до азоту білкового	ВУЗ, %	Кислотне число, мгКОН/1 г жиру	Перекисне число, % I <sub>2</sub> /100г жиру
Повітряне	42,7	64	5,95	0,01
Розсільне	55,4	78	5,02	0,02

Результати вивчення гістологічної структури риби показали, що негативного впливу хлориду кальцію на зміну гістологічної структури м'язової тканини риби при контактному способі заморожування не виявлено. У випадку контактного заморожування риби в розчині хлориду кальцію гістологічна структура оцінюється в 1,29 бала. При нормі міогенезу 1-2 бали можна вважати, що після заморожування в розчині хлориду кальцію м'язова тканина товстолобика відповідає нормі міогенезу, а після заморожування на повітрі - перевищує норму і складає 2,16 бала. При заморожуванні товстолобика в розчині хлориду кальцію поперечні зрізи волокон м'язової тканини (рис. 3а) характеризуються щільним упакуванням; перимізій тонкий, що чітко розмежовує щільні міофібрилярні поля. Подовжні зрізи волокон розташовуються паралельними рядами, є деяка викривленість волокон, очевидно, результат посмертного скорочення міофібрил (рис. 3б). У той же час на поперечних зрізах м'язової тканини риби, замороженої на повітрі (рис. 4а), спостерігається роз'єднання волокон по перимізю. На подовжніх зрізах поперечнополосатої м'язової тканини риби спостерігається деструкція міофібрил (рис. 4б).



Виявлена специфіка змін гістологічної структури проявляється у змінах структурно-механічних характеристик м'язової тканини риби. Величина пенетрації (ВП) риби при заморожуванні в розчині хлориду кальцію з наступним розморожуванням у воді на 6,8 % менша, ніж при заморожуванні на повітрі.

Аналіз мікробіологічних досліджень свідчить про зниження загального бактеріального обсіменіння при заморожуванні в розчині хлористого кальцію приблизно в 5 разів у порівнянні з заморожуванням на повітрі.

Отже, як показали проведені дослідження, перевага контактного способу заморожування риби в розчині хлориду кальцію підтверджується даними біохімічних, фізичних, гістологічних, структурно-механічних і мікробіологічних показників якості. Однак, безпосередньо після заморожування шкірно-лускатий покрив і підшкірний шар м'яса риби має високу масову частку хлориду кальцію – 3,9 і 2,8 % відповідно, що негативно впливає на якісні показники й у значній

мірі зменшує тривалість холодильного зберігання мороженого товстолобика.

У четвертому розділі приведені результати досліджень, зв'язаних з вибором плівкоутворювача для одержання захисного покриття, дослідження захисних властивостей і якісних характеристик покриття на основі НПР. Розроблено рецептуру захисного покриття, а також технологічні параметри удосконаленої технології розсільного заморожування риби.

Встановлено, що захисне покриття має найбільшу міцність при ступеню етерифікації ПР 30-40 % (рис. 5). Дослідження бар'єрних властивостей покриттів в залежності від масової частки пектинових речовин показало, що мінімум кальцію проникає при використанні покриттів з масовою часткою пектинових речовин 3 і 4 %, причому, бар'єрні властивості плівок із вмістом пектину 3 і 4 % відрізняються незначно (рис. 6а). При використанні в якості поверхні нанесення шкірно-лускатого покриву риби кількість кальцію, що дифундує, збільшувалася на 20 %, що пояснюється нерівномірністю утворення захисної плівки внаслідок низької адгезії розчину пектину до поверхні. Для підвищення адгезії поверхню обробляли 1%-вим розчином лимонної кислоти, що забезпечувало інтенсивне гелеутворення в системі шкірно-лускатої покрив-пектин. Встановлено, що при обробці поверхні контакту 1 %-вим розчином лимонної кислоти кількість кальцію, що дифундує, зменшується в середньому на 3,6 – 4 % (рис. 6б). Це, очевидно, пояснюється тим, що тенденція до гелеутворення сильно зростає при зменшенні рН системи за рахунок збільшення гідрофільності пектинової молекули.

Дане припущення підтверджується дослідженнями величини адгезії. Встановлено, що адгезійні властивості захисного покриття зростають при збільшенні масової частки пектинових речовин і зниженні рН.

Вивчення впливу величини рН на міцність покриття дозволило зробити висновок, що плівка може утворюватися в широкому інтервалі значень активної кислотності – від 2,5 до 6,0. При дослідженні міцнісних характеристик захисних покриттів було встановлено, що покриття, отримані з використанням кислотної обробки, мають більш високу міцність. Так, при збільшенні масової частки пектинових речовин від 1 до 4 % міцність плівки зростає на 21,5 % без кислотної обробки поверхні і на 23,5 % при підкисленні. Збільшення міцності пектинових покриттів пояснюється більш високим вмістом кальцію в них і, відповідно, більш щільною "зшивкою" пектинових молекул по місцю вільних карбоксильних груп. Проведені дослідження з вивчення бар'єрних властивостей захисних покриттів на основі НПР показали, що кількість кальцію, що дифундує через плівку, залежить від її якісних характеристик. Як найбільш значимі параметри було визнано наступні: активна кислотність поверхні риби ( $X_1$  - рН); масова частка пектинових

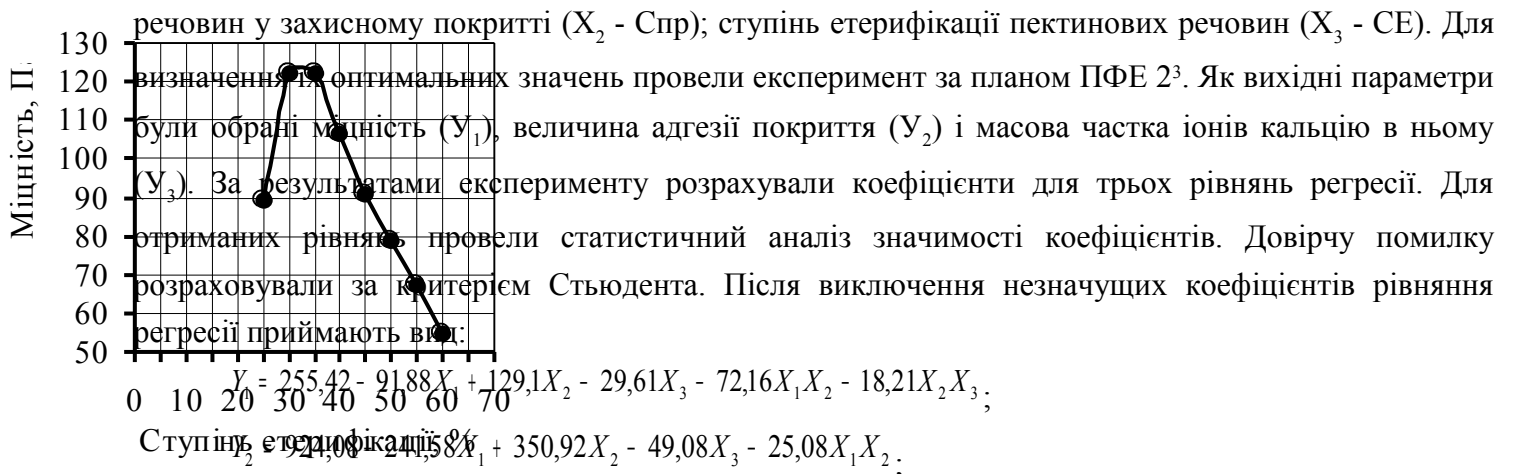


Рис. 5 Вплив ступеню етерифікації ПР на міцність плівки

Аналіз наведених рівнянь дає змогу отримати оптимальні значення  $pH_{opt} = 4$ ,  $C_{ПР\,opt} = 3,5\%$ ,

SE = 30 %. З огляду на технологічні вимоги ступінь етерифікації пектинових речовин прийнято на рівні 35 %. Визначені оптимальні вхідні параметри забезпечують такі значення вихідних параметрів:

$$Y_1 = 548,6 \text{ Па}; \quad Y_2 = 1542 \text{ Па}; \quad Y_3 = 4,27 \text{ \%}.$$

Таким чином, оптимальні значення перевищують мінімально необхідні, рівень яких забезпечує нормальне ведення технологічного процесу та нормативні показники якості готової продукції, а саме:

$$Y_1 = 400 \text{ Па}; \quad Y_2 = 1330 \text{ Па}; \quad Y_3 = 3,8 \text{ \%}.$$

Таким чином, технологія розсільного заморожування риби буде виглядати в такий спосіб. Рибу-сирець після попереднього сортування направляють у ємність, де її обробляють 1 %-вим розчином лимонної кислоти, внаслідок чого величина активної кислотності (рН) поверхні риби знижується до значення 4,0, з метою підвищення адгезії пектинового покриття до шкірно-лускатого покриву риби. Потім на поверхню риби наноситься захисне покриття шляхом однократного занурення риби в 3,5 %-вий водяний розчин НПР. Для утворення й фіксації плівки продукт однократно занурюють в 1 %-вий водяний розчин хлориду кальцію. Після цього рибу витримують на повітрі 2-3 хвилини й направляють на заморожування в розчині хлориду кальцію до температури в центрі риби мінус 18 °С. Температура розчину мінус (25±0,5) °С, густина розчину 1250 кг/м<sup>3</sup>, співвідношення риби й розчину 1:1. Удосконалена технологія представлена на рис. 7.

Наступне вивчення розробленої технології показало, що нанесення захисного покриття на 4-6 хв відсуває початок льодоутворення. Але за рахунок збільшення лінійної швидкості кристалоутворення загальна тривалість заморожування практично не змінюється. Також встановлено, що нанесення пектинових плівок на поверхню риби значно зменшує дифузію кальцію в м'язову тканину (табл. 3).

Таблиця 3

**Вплив захисних покриттів на дифузію іонів кальцію в м'язову тканину риби в процесі розсільного заморожування**

Спосіб заморожування	Масова частка хлориду кальцію, %		
	Шкірно-лускатий покрив	Підшкірний шар (5 мм)	Внутрішній шар
Розсільний	3,9±0,01	2,8±0,01	1,6±0,01
Розсільний з використанням захисного покриття на основі	1,89±0,01	0,8±0,01	0,23±0,01
1 %-вого розчину НПР			
2 %-вого розчину НПР	1,10±0,01	0,36±0,01	0,16±0,01
3 %-вого розчину НПР	0,25±0,01	0,09±0,01	сліди
4 %-вого розчину НПР	0,2±0,01	0,075±0,01	сліди

Встановлено зниження розчинності білків і зменшення ВУЗ м'язової тканини риби, причому найменших змін зазнають зразки заморожені у розчині хлориду кальцію з використанням захисного покриття (табл. 4). При оцінці якісних показників змін ліпідів риби всіх способів заморожування впливу способу заморожування на ступінь гідролізу й окислювання ліпідів

м'язової тканини товстобика виявлено не було, причому тенденції змін аналогічні.

**Вплив способу заморожування на зміну розчинності білків,  
ВУЗ і якісні зміни ліпідів**

Спосіб заморожування	Азот розчинних білків, % до азоту білкового	ВУЗ, %	Кислотне число, мгКОН/1 г жиру	Перекисне число, % I <sub>2</sub> /100 г жиру
Повітряний	42,7	64,0	5,95	0,010
Розсільний	57,8	77,0	5,02	0,020
Розсільний з застосуванням захисного покриття	55,4	75,5	5,00	0,019

Аналіз змін гістологічної структури м'язової тканини риби показав, що зразки риби, замороженої в розчині хлориду кальцію із застосуванням захисного покриття незначно відрізнялися від риби розсільного заморожування без застосування захисного покриття (1,31 і 1,29 бала відповідно) і значно перевершували зразки повітряного заморожування – 2,16 бала.

Величина penetрації (ВП) зразків риби, заморожених у розчині хлориду кальцію із застосуванням захисного покриття, незначно відрізняється від зразків розсільного заморожування без застосування захисного покриття – 295 і 293 одиниці відповідно і значно нижче ВП зразків риби повітряного заморожування – 391 одиниці.

При вивченні мікробіологічних показників виявлена бактерицидна дія пектинових речовин. Установлено, що використання захисного покриття на основі виробничого пектину приводить до зменшення кількості МАФАНМ на 3,97 %. У випадку використання захисного покриття на основі пектинвміщуючого екстракту з яблучних вичавок кількість мікроорганізмів стає ще на 4,6 % менше. З підвищенням концентрації пектинових речовин бактерицидна дія захисних покриттів підсилюється.

**У п'ятому розділі** наведені результати досліджень впливу способу заморожування на зміну властивостей м'язової тканини риби в залежності від тривалості холодильного зберігання. Перевага способу заморожування в розчині хлориду кальцію із застосуванням захисного покриття на основі ННР у порівнянні з розсільним заморожуванням без захисного покриття і заморожуванням на повітрі очевидно при всіх термінах холодильного зберігання білого товстолобика.

Найвищу органолептичну оцінку одержували зразки риби, заморожені в розчині хлориду кальцію із застосуванням захисного покриття на основі ННР, що пов'язано з інтенсифікацією процесу заморожування, запобіганням дифузії іонів кальцію в м'язову тканину риби, зниженням усушки, гальмуванням гідролітичного розпаду й окисного псування ліпідів.

Під час холодильного зберігання білого товстолобика протягом 240 діб загальний вміст розчинних білків поступово знижується, при цьому, головним чином, за рахунок міофібрилярних білків (рис. 8а, б).

Збільшення тривалості зберігання риби супроводжується зменшенням вологоутримуючої здатності та накопиченням небілкового азоту (табл. 5).

**Вплив способу заморожування на зміни білків м'язової тканини риби**

## після 240 діб холодильного зберігання

Показники	Спосіб заморожування		
	повітряний	розсільний	розсільний з використанням пектинового покриття
Азот саркоплазматичних білків, % до азоту білкового	7,8	14,2	11
Азот міофібрилярних білків, % до азоту білкового	12,5	19,5	17,5
Небілковий азот, % до загального азоту	20,3	14,1	15,8
ВУЗ, %	56,2	66,8	64,9

Найбільших змін зазнають ліпіди зразків риби, замороженої у розчині хлориду кальцію без використання захисного покриття. Перші ознаки окислювання ліпідів органолептично виявлені в зразках риби ропного заморожування після 120 діб зберігання при температурі мінус 18 °С, у риби, замороженої на повітрі – після 210 діб зберігання й у риби, замороженої в розчині хлориду кальцію із застосуванням захисного покриття на основі НПП - після 240 діб зберігання (рис. 9а; б).

Значення альдегідних чисел неухильно зростали протягом усього періоду зберігання і після 240 діб холодильного зберігання і становили 0,304, 0,491; 0,627 мг коричневого альдегіду в 100 г жиру відповідно при заморожуванні в розчині хлориду кальцію з використанням захисного покриття на основі НПП, заморожуванні на повітрі і розсільному заморожуванні. Зіставлення перекисних і альдегідних чисел ліпідів білого товстолобика різних способів заморожування показало, що ступінь окислювання ліпідів м'язової тканини зразків риби, заморожених у розчині хлориду кальцію більше, ніж при заморожуванні на повітрі і при ропному заморожуванні з використанням захисного покриття на основі НПП, що зв'язано з проникненням іонів кальцію в м'язову тканину риби при заморожуванні, яке нівелює позитивні умови високошвидкісного заморожування.

Отримані дані узгоджуються з даними по визначенню кислотного числа й органолептичною оцінкою. Найменших змін, пов'язаних із гідролітичним розпадом і окисним псуванням, зазнають ліпіди зразків риби, заморожених у розчині хлориду кальцію з використанням захисного покриття на основі НПП протягом усього періоду холодильного зберігання (табл. 6).

Таблиця 6

**Вплив способу заморожування на зміну ліпідів м'язової тканини білого товстолобика після 240 діб холодильного зберігання**

Показники	Спосіб заморожування		
	повітряний	розсільний	розсільний із застосуванням захисного покриття
Кислотне число, мг КОН/1 г жиру	7,42	8,27	5,9
Перекисне число, % I <sub>2</sub> /100 г жиру	0,205	0,277	0,134
Альдегідне число, мг коричневого альдегіду/100 г жиру	0,491	0,627	0,304

Втрати маси при холодильному зберіганні протягом 240 діб спостерігаються у зразків риби, заморожених у розчині хлориду кальцію без покриття і з покриттям – 2,9 і 0,088 % відповідно, тоді як усушка зразків риби, заморожених на повітрі, досягає 5,2 % за аналогічний період

холодильного зберігання (рис. 10).

Характер зміни реологічних властивостей м'язової тканини білого товстолобика аналогічний при всіх способах заморожування. Збільшення ВП у порівнянні з рибою-сирцем за 240 діб холодильного зберігання становить 91,8 % при заморожуванні на повітрі, тоді як при заморожуванні в розчині хлориду кальцію збільшення ВП за аналогічний період зберігання складає 42,3 % і при заморожуванні в розчині хлориду кальцію із застосуванням захисного покриття – 37,3 %. Реологічні властивості м'язової тканини товстолобика в більшому ступені зберігаються при заморожуванні в розчині хлориду кальцію із застосуванням захисного покриття, у меншому ступені - при заморожуванні на повітрі. Кількість МАФАНМ зразків риби усіх способів заморожування впродовж усього терміну холодильного зберігання знижується у середньому на 0,8 % від початкового значення. Тенденції змін аналогічні.

### ВИСНОВКИ

1. Науково обґрунтовано спосіб заморожування об'єктів ставкового рибництва в розчині хлориду кальцію. Проведені комплексні дослідження показали, що збільшення швидкості заморожування риби у 8,6 разів в розчині хлориду кальцію у порівнянні з заморожуванням на повітрі впливає на показники якості мороженого продукту: у більшому ступені зберігається екстрагуємість білків – 55,4 та 42,7 % відповідно, гідрофільні властивості, мікроструктура 1,29 и 2,16 балів відповідно, структурно-механічні характеристики м'язової тканини риби 293 та 391 одиниць penetрації відповідно, знижується кількість МАФАНМ на 17,3 %.

2. Обґрунтовано доцільність застосування захисних покриттів на основі НПР. Узагальнення експериментальних досліджень показало, що використання захисних покриттів на основі природних біополімерів при заморожуванні риби доцільно. Застосування покриттів на основі НПР представляє науковий і практичний інтерес, тому що при впровадженні проведених досліджень у виробництво можливе одержання морожених рибних продуктів високої якості внаслідок усунення "просолювання" з одночасною реалізацією раціонального використання відходів консервного виробництва. Застосування концентрованого пектинвміщуючого екстракту з яблучних вичавок у якості плівкоутворювача дозволяє на 55 % підвищити економічну ефективність запропонованої технології.

3. Показано, що застосування захисних покриттів на основі НПР дозволяє знизити дифузію іонів кальцію в м'язову тканину риби в середньому в 15 раз, причому бар'єрні властивості плівок зростають зі збільшенням концентрації ПР і зниженням рН. Встановлено, що структурно-механічні властивості плівок на основі НПР у значній мірі залежать від ступеня етерифікації і масової частки ПР у розчині. Захисне покриття має найбільшу міцність при ступені етерифікації 30-40 %. Адгезійні і міцнісні характеристики захисних покриттів зростають зі збільшенням масової частки ПВ у розчині і зниженням рН поверхні.

4. Розроблені математичні моделі одержання захисних покриттів методом багатофакторного планування експерименту, аналіз яких дозволив запропонувати оптимальні параметри одержання захисного покриття: рН поверхні риби – 4, масова частка НПР – 3,5 %, ступінь етерифікації НПР – 35 %.

5. Удосконалено технологію розсільного заморожування риби з використанням

захисних покриттів на основі НПР. Розроблено и науково обґрунтовано технологічні параметри заморожування білого товстолобика в розчині хлориду кальцію з використанням покриття на основі НПР.

6. Встановлено, що захисні покриття на основі НПР володіли високими бар'єрними властивостями, що дозволило знизити "просолювання" до масової частки іонів кальцію в шкірно-лускатому покриві 0,25 % (при допустимій нормі 0,5 %), внаслідок чого морожена рибопродукція мала найвищу оцінку якісних показників. Проведені дослідження розкривають перспективність удосконалення способу контактного розсільного заморожування шляхом використання захисного покриття на основі НПР.

7. Встановлено, що використання захисних пектинових покриттів дозволяє збільшити терміни зберігання мороженої риби контактного розсільного заморожування в два рази і на 15 % знизити втрати харчового м'яса внаслідок запобігання "просолювання", зниження усушки і гальмування гідролітичного розпаду й окисного псування ліпідів, а також додатково зменшити кількість МАФАНМ мороженого товстолобика за рахунок бактерицидних і бактеріостатичних властивостей пектинових речовин.

8. Розроблено проект нормативної документації на виробництво риби розсільного заморожування з використанням захисних покриттів. Апробація розробленої технології на Білгород - Дністровському ТОВ "Істок" та АТ "Білгород-Дністровський рибокомбінат" показала можливість її застосування у виробничих умовах. Застосування даної технології дозволяє не тільки підвищити якість мороженої рибопродукції і збільшити терміни зберігання, але і знизити технологічні втрати. Економічний ефект від упровадження даної технології складає близько 400 грн на 1 т готової продукції (у цінах на 2002 р.)

#### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНИЙ У НАСТУПНИХ ПУБЛІКАЦІЯХ

1. Титлов А.С. Разработка автономных мобильных аппаратов абсорбционного типа для первично холодильной обработки продукции речного и прудового рыбоводства / А.С. Титлов, О.Б. Васылив, Д.С. Тюхай, А.Т. Безусов, Н.И. Бабков, А.С. Паламарчук // Холодильная техника и технология. – 1999. – вып. 64. – С. 61-64.

*Особистий внесок здобувача:* вивчення впливу проміжного охолоджувального середовища (хлориду кальцію) на швидкість процесу заморожування. Вивчення дифузії іонів кальцію в м'язову тканину риби в процесі заморожування.

2. Безусов А.Т. Изменение микробиологических показателей мороженого толстолобика в зависимости от способа замораживания / А.Т. Безусов, А.С. Паламарчук, В.В. Паламарчук, Т.А. Манолі // Холодильная техника и технология. – 2002. – №2 (76). – С. 62-65.

*Особистий внесок здобувача:* вивчення впливу низьких температур і способу заморожування на мікробіологічні показники мороженої риби, дослідження бактерицидних властивостей пектинових речовин.

3. Безусов А.Т. Вивчення властивостей захисних покриттів на основі низькометоксильованого пектинвміщуючого екстракту з яблучних вичавок / А.Т. Безусов, Т.А. Манолі, Г.С Паламарчук // Вісник ДонДУЕТ. – Донецьк – 2002. - №1(13). – С. 170 – 174.

*Особистий внесок здобувача:* вивчення бар'єрних властивостей захисних покриттів на основі

НПР в залежності від ступеню етерифікації, масової частки пектинових речовин і рН. Дослідження міцнісних характеристик отриманих покриттів.

4. Безусов А.Т. Разработка технологии рассольного замораживания рыбы с использованием защитных покрытий / А.Т. Безусов, А.С. Паламарчук, А.С. Титлов, Т.А. Манолі // Вестник Международной академии холода. – М., 2003. – №3. – С. 29 – 33.

*Особистий внесок здобувача:* розробка технологічних регламентів розсільного заморожування риби з використанням захисних покриттів.

5. Бабков Н.И. Новые технологии и оборудование для первичной холодильной обработки продукции прудового и речного рыбоводства Украины / Н.И. Бабков, А.С. Паламарчук, А.С. Титлов // Продукты & ингредиенты. – 2004. – №7(8). – С. 52-53.

*Особистий внесок здобувача:* вивчення впливу захисних покриттів на процес ропного заморожування та зміни м'язової тканини риби.

6. Бабков Н.И. Разработка новых технологий и оборудования для первичной холодильной обработки продукции прудового и речного рыбоводства Украины / Н.И. Бабков, А.С. Паламарчук, А.С. Титлов, Р.Н. Проць, С.Н. Кудашев / Аграрний вісник Причорномор'я // Зб. наук. праць ОДАУ. – Одеса, 2004. – С. 91-95.

*Особистий внесок здобувача:* розробка технологічних параметрів удосконалення розсільного заморожування товстолобика.

7. Паламарчук Г.С. Влияние защитных покрытий на качество мороженой рыбы / Г.С. Паламарчук, М.І. Бабков // Зб. наук. праць ОДАХТ. – Одеса, 2001. – вип.22. – С. 37-40.

*Особистий внесок здобувача:* дослідження впливу покриттів на основі природних біополімерів на якісні показники мороженої риби – усушку, вологість, ВУС, рН, АЛО.

8. Безусов А.Т. Влияние способа замораживания на качество мороженой рыбы / А.Т. Безусов, Г.С. Паламарчук, М.І. Бабков // Обладнання та технології харчових виробництв. Темат. зб. наук. праць. – Донецьк: ДонДУЕТ, 2001. – Вип.6. Т.1. – С. 52-58.

*Особистий внесок здобувача:* визначення тривалості заморожування, вивчення кінетики "просолювання" в процесі розсільного заморожування і зниження масової частки кальцію в м'язовій тканині при розморожуванні у воді.

9. Манолі Т.А. Вибір оптимальних умов одержання захисних пектинових покриттів при ропному заморожуванні риби / Т.А. Манолі, Г.С. Паламарчук, Ю.В. Герагозов // Обладнання та технології харчових виробництв. Темат. зб. наук. праць. – Донецьк: ДонДУЕТ, 2002. – вип.7. – С. 341-346.

*Особистий внесок здобувача:* одержання адекватних математичних залежностей, що описують вплив обраних вхідних параметрів на технологічні показники якості захисного пектинового покриття.

10. Бабков М.І. Деякі якісні показники товстолобика різних способів заморожування / М.І. Бабков, Г.С. Паламарчук, Т.А. Манолі // Зб. наук. праць ОДАХТ. – Одеса, 2002. – вип.23. – С. 152-155.

*Особистий внесок здобувача:* дослідження способу заморожування і тривалості холодильного зберігання на зміну білків і ліпідів м'язової тканини товстолобика.

11. Разработка новых технологий и оборудования для первичной холодильной обработки продукции прудового и речного рыбоводства Украины / Бабков Н.И., Паламарчук А.С., Титлов А.С., Василів О.Б., Проць Р.Н. // Зб. наук. праць ОДАХТ. – Одеса, 2002. – вип. 23. – С. 234-237.

*Особистий внесок здобувача:* розробка технології розсільного заморожування великої ставкової риби (товстолобика) і устаткування для їхнього здійснення.

12. Разработка методов и устройств для первичной холодильной обработки продукции прудового рыбоводства/ Безусов А.Т., Паламарчук А.С., Титлов А.С. // Зб. наук. праць 2 – ої наук.-тенічн. конф. "Сучасні проблеми холодильної техніки та технології". - ОДАХ. – Одеса, 2001. – С. 109 – 120.

*Особистий внесок здобувача:* дослідження технологічних аспектів заморожування ставкової риби в розчині хлориду кальцію.

13. Разработка автономных теплоиспользующих холодильных аппаратов для замораживания продукции речного и прудового рыбоводства / Титлов А.С., Бабков Н.И., Васылив О.Б., Тюхай Д.С., Паламарчук А.С., Недобийчук Т.В. // Зб. научн. статей "Пути повышения эффективности хранения и переработки сельскохозяйственной продукции". - ОЦНТЭИ – Одесса, 1999 – С.135 – 139.

*Особистий внесок здобувача:* розробка та вдосконалення параметрів розсільного заморожування ставкової риби.

14. Пат. 56791 А Україна, МПК F25B1/00. Транспортна холодильна установка / О.С. Титлов, О.Б. Василів, М.І. Бабков, Г.С. Паламарчук. - №2002097485; Заявл. 17.09.2002. Опубл. 15. 05. 2003. Бюл. №5. – 10 с.

*Особистий внесок здобувача:* розробка технологічних параметрів розсільного заморожування ставкової риби в транспортній холодильній установці.

15. Пат. 72706 А Україна, МПК 7 A23B4/06. Спосіб заморожування риби / А.Т. Безусов, М.І. Бабков, Г.С. Паламарчук, Т.А. Манолі. - №20031211232; Заявл. 09.12.2003. Опубл. 15. 05. 2005. Бюл. №3. – 6 с.

*Особистий внесок здобувача:* розробка технологічних регламентів утворення та нанесення захисних покриттів та вивчення їх властивостей.

## АНОТАЦІЯ

Паламарчук Г.С. Удосконалення технології розсільного заморожування риби. – Рукопис.

Дисертація на здобуття вченого ступеню кандидата технічних наук за фахом 05.18.04 – технологія м'ясних, молочних та рибних продуктів. – Одеська національна академія харчових технологій Міністерства освіти і науки України, Одеса, 2005.

Дисертація присвячена удосконаленню технології ропного заморожування риби за рахунок нанесення на поверхню захисного покриття на основі НІР. На основі системного аналізу технологічних аспектів заморожування риби, узагальнення теоретичного та експериментального матеріалу встановлена економічна та енергетична ефективність заморожування об'єктів ставкового рибництва в розчині хлориду кальцію з використанням захисних покриттів на основі НІР. Розроблено технологічні параметри процесу виробництва риби мороженої з використанням пектинових покриттів. Застосування захисних покриттів на основі НІР дозволяє здійснити вискоєфективний спосіб

контактного розпного заморожування, подовжити терміни холодильного зберігання риби шляхом зниження усушки і гальмування гідролітичного розпаду й окисного псування ліпідів, скоротити втрати харчового м'яса, унаслідок запобігання дифузії іонів кальцію в м'язову тканину риби, а так само додатково знизити кількість мікроорганізмів мороженого товстолобика за рахунок бактерицидних властивостей пектинових речовин.

Ключові слова: розсільне заморожування, хлорид кальцію, риба, пектин, НПП, захисне покриття, якість.

## АННОТАЦІЯ

Паламарчук А.С. Совершенствование технологии рассольного замораживания рыбы. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.18.04 – технология мясных, молочных и рыбных продуктов. – Одесская национальная академия пищевых технологий Министерства образования и науки Украины, Одесса, 2005.

Диссертация посвящена совершенствованию способа рассольного замораживания рыбы за счет нанесения на поверхность защитного покрытия на основе НПП. На основе системного анализа технологических аспектов замораживания рыбы, обобщения теоретического и экспериментального материала установлена экономическая и энергетическая эффективность замораживания объектов прудового рыбоводства в растворе хлорида кальция с использованием защитных покрытий на основе НПП.

Разработаны технологические параметры процесса производства рыбы мороженой с использованием пектиновых покрытий. Установлено преимущество замораживания рыбы контактным способом в растворе хлорида кальция по сравнению с традиционным замораживанием на воздухе, при этом продолжительность процесса замораживания сокращается в 8,6 раза, содержание азота растворимых белков мышечной ткани исследованных рыб составляло соответственно 55,4 и 42,7 % к азоту белковому, усушка уменьшалась в 49 раз. Основным недостатком замораживания в растворе хлорида кальция является снижение качества мороженой рыбы вследствие "просаливания" подкожного слоя мяса - массовая доля кальция в кожно-чешуйчатом покрове составила 3,9 %, в подкожном слое 2,8 % и во внутреннем слое - 1,6 %.

Установлено, что защитные покрытия на основе НПП обладали высокими барьерными свойствами, что позволило снизить просаливание до массовой доли ионов кальция в кожно-чешуйчатом покрове 0,25 %, вследствие чего мороженная рыбопродукция имела наивысшую оценку органолептических и биохимических показателей. Определены оптимальные значения факторов, влияющих на получение защитных покрытий.

Апробация разработанной технологии на Белгород - Днестровском рыбоперерабатывающем предприятии ООО "Исток" и АТ "Белгород - Днестровский рыбокомбинат" показала возможность применения её в производственных условиях. Применение защитных покрытий на основе НПП позволяет осуществить высокоэффективный способ контактного рассольного замораживания, удлинить сроки холодильного хранения рыбы путём снижения усушки и торможения гидролитического распада и окислительной порчи липидов, сократить потери пищевого мяса, вследствие предотвращения диффузии ионов кальция в мышечную ткань рыбы, а также дополнительно

снизить количество микроорганизмов мороженого толстолобика за счёт бактерицидных свойств пектиновых веществ.

**Ключевые слова:** рассольное замораживание, хлорид кальция, рыба, пектин, НПП, защитное покрытие, качество.

#### Summary

Palamarchuk A.S. Perfection of a way of freezing a fish. – The manuscript.

The dissertation for a scientific degree of a candidate of technical sciences on speciality 05.18.04 – technology of meat, milk and fish products. – Odessa National Academy of Food Technologies of Ministry of Education and Science of Ukraine, Odessa, 2005.

The dissertation is devoted to perfection of a way of freezing a fish in calcium chloride solution at the expense of drawing on a surface of a sheeting on a basis low methoxyl pectins. The dissertation is devoted to the improved technological method of pickle freezing of a fish by means of sheeting on the base of low-methoxylated pectin substances (LMS).

On the principles of system analysis of technological aspects of freezing of fish and generalization of theoretical and experimental materials the economic and energy efficiency of freezing of pond fish-culture production in the calcium chloride aqueous solution with use of sheeting on the base of LMS is identified. The technological parameters of frozen fish production process with use of pectin sheeting are developed.

The application of sheeting on the base of LMS allows to carry out a highly effective way of contact pickle freezing, to prolong the term of refrigeration storage of fish by reduction of shrinkage and braking of hydrolytic destruction and lipid oxidizing damage, to reduce losses of food meat owing to prevention of diffusion of calcium ions into fish muscular tissue and as in addition to low amount of microorganisms in frozen fish for the account of bactericidal properties of pectin substances.

Key words: pickle freezing, calcium chloride, fish, pectin, LMS, sheeting, greasing, quality.

Підписано до друку                      Формат 900х600/16  
Об'єм 0,9 умов. друк. арк. Замовлення №    Тираж 100 екз.

---

ОНАХТ 65039, м. Одеса – 39, вул. Канатна 1