

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ГИДРОБИОНТОВ

УДК 664.97

В. Д. Богданов, А. А. Симдянкин, А. В. Назаренко

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАМОРАЖИВАНИЯ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ТРЕПАНГА ПРИ ЕГО КРИООБРАБОТКЕ

Работа выполнялась с целью исследования физических закономерностей процесса замораживания дальневосточного трепанга воздушным способом и жидким азотом. Объектом исследования являлся дальневосточный трепанг (*Stichopus japonicus*), выловленный в бухте Северной залива Славянка (Хасанский район, Приморский край). Установлено, что кривые воздушного замораживания имеют классический вид. Они состоят из явно выраженных трех участков: первый – период быстрого снижения температуры трепанга от начальной (+5 °С) до начальной криоскопической температуры (–1,4 °С); второй – период замедления снижения температуры, когда она уменьшается от начальной криоскопической до конечной криоскопической (–5 °С); третий – период относительно быстрого снижения температуры трепанга от –5 °С до температуры близкой к температуре охлаждающей среды (–30 °С). Замораживание трепанга в жидком азоте происходит с очень высокой скоростью, на термограмме отсутствуют участки начала и окончания кристаллизации воды, и термограмма имеет вид круто нисходящей прямой. Применение в качестве промежуточной охлаждающей среды 96 %-ного этилового спирта, охлаждаемого жидким азотом, хотя и уменьшает скорость процесса замораживания, но также описывается термограммой без четко выраженных этапов, характерных для процесса замораживания рыбного сырья. Расчетная кривая вымораживания воды показывает, что при температуре –5 °С в кристаллическое состояние переходит более 70 %, а при температуре –17 °С – более 90 % воды, содержащейся в трепанге. При температуре –28 °С в трепанге остается небольшая часть (около 4 %) незамерзшей воды, являющейся связанной адсорбционной или гидратной.

Ключевые слова: трепанг, криообработка, кривые замораживания, криоскопическая температура, вымороженная вода.

Введение

Среди тихоокеанских водных биологических объектов промысла и марикультуры особое место занимает дальневосточный трепанг, относящийся к типу иглокожих, классу голотурий. Благодаря своему уникальному химическому составу трепанг издавна используется народами Юго-Восточной Азии как средство, омолаживающее и продлевающее человеческую жизнь, за что получил название «морской женьшень». Биологически активным действием обладают такие химические соединения, содержащиеся в трепанге, как белки, тритерпеновые гликозиды, гексаамины, липиды и минеральные вещества, которые действуют отдельно или в комплексе, обеспечивая высокую фармакологическую ценность получаемым из него продуктам [1, 2]. Применяемые в настоящее время технологии обработки трепанга предусматривают его разделку, сушку или ферментативный гидролиз отдельно взятых тушек и отходов голотурии. Недостатками данных технологий являются как сложность производства и низкий выход готового продукта, связанные с разделкой трепанга, так и потеря полезных веществ и снижение биологической ценности продуктов вследствие переработки при высоких значениях температуры.

На наш взгляд, рациональной технологией производства продуктов из трепанга с высокой биологической ценностью может быть криообработка целого трепанга, которая включает три основных процесса: криоконсервирование, криоизмельчение и сублимационную сушку. Криоконсервирование заключается в быстром замораживании целого трепанга до температуры значительно ниже криоскопической, когда большая часть воды превращается в лед, при этом не только подавляется активность ферментов и жизнедеятельность микроорганизмов, но и соз-

даются благоприятные условия для более легкого разрушения тканей при последующем криоизмельчении. В настоящее время процесс замораживания рыбы, как способ ее консервирования, достаточно изучен, но при этом следует отметить отсутствие исследований, касающихся низкотемпературной обработки нерыбных объектов, в том числе голотурий.

В связи с этим целью работы являлось исследование физических закономерностей процесса замораживания дальневосточного трепанга воздушным способом и жидким азотом. Реализация цели связана с построением термограмм замораживания трепанга различными способами и исследованием графической зависимости процесса вымораживания воды при низкотемпературной обработке голотурии.

Объектом исследования являлся дальневосточный трепанг (*Stichopus japonicus*), выловленный в бухте Северной залива Славянка (Хасанский район, Приморский край). Свежевыловленный трепанг замораживался воздушным способом в морозильной камере, оборудованной холодильной установкой АМЕ-L-3x2EC2 на базе трех полугерметичных поршневых компрессоров 2EC-22-40С фирмы Bitzer. Воздушная заморозка трепанга осуществлялась поштучно, как контактным способом, так и бесконтактным, для чего трепанг предварительно упаковывался в полиэтиленовые пакеты. Температура подаваемого в камеру воздуха составляла $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость циркуляции – 3,5 м/с. В жидком азоте трепанг замораживался либо непосредственным погружением в него (рис. 1, а), либо путем использования жидкого азота в качестве среды, охлаждающей 96 %-ный этиловый спирт, в котором замораживался упакованный в полиэтиленовые пакеты трепанг (рис. 1, б). Измерение температуры осуществлялось с помощью датчиков WT-1, WT-5 с диапазоном $-70\dots300\text{ }^{\circ}\text{C}$ с точностью измерения $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

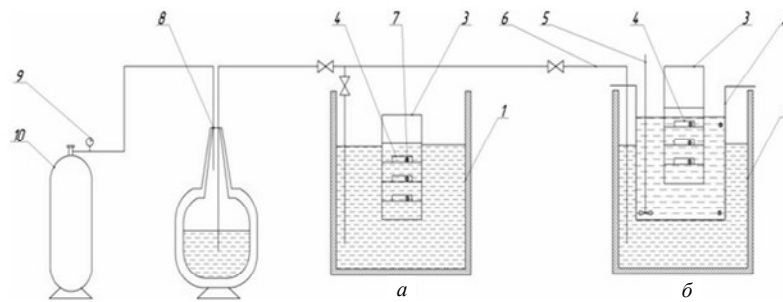


Рис. 1. Схема установки замораживания трепанга жидким азотом:

- 1 – емкость с жидким азотом; 2 – емкость со спиртом; 3 – сетка для продукта;
4 – продукт; 5 – мешалка; 6 – трубопровод жидкого азота; 7 – температурный датчик;
8 – сосуд Дьюара; 9 – манометр; 10 – баллон с азотом

Количество вымороженной воды рассчитывали по формуле Д. Г. Рютова:

$$\omega = \left(1 - b \frac{1 - W}{W}\right) \left(1 - \frac{t_{\text{кр}}}{t}\right),$$

где W – общее содержание воды в продукте, кг/кг продукта; b – содержание связанной воды, кг/кг сухих веществ; $t_{\text{кр}}$ – криоскопическая температура продукта, $^{\circ}\text{C}$; t – температура, при которой ведется расчет, $^{\circ}\text{C}$. Для расчетов количество связанной воды в продуктах животного происхождения $b = 0,27$ кг/кг сухих веществ.

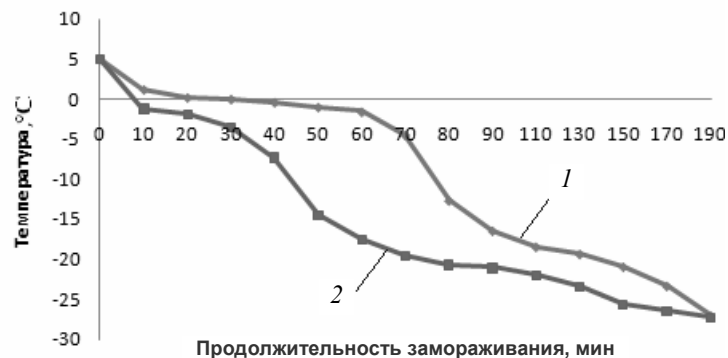
Количество воды в трепанге перед замораживанием определяли стандартным методом – высушиванием навески в шкафу при температуре $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы.

Для статистической обработки экспериментальных данных и построения графиков с выводом формул использовали стандартный пакет программ Microsoft Office 2007 и CurveExpert 1.4.

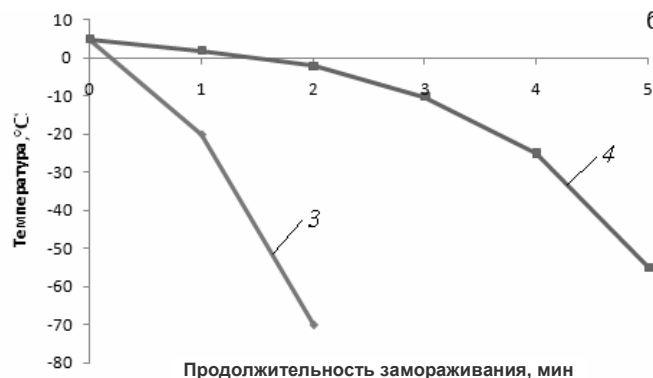
Температурные кривые процесса замораживания трепанга в воздушном морозильном аппарате и в жидком азоте приведены на рис. 2.

Температурные кривые процесса замораживания трепанга (рис. 2) показывают, что характер изменения температуры при замораживании воздухом и жидким азотом существенно отличается. Так, в первом случае (рис. 2, а, кривые 1 и 2) кривые замораживания имеют классиче-

ский вид. Они состоят из явно выраженных трех участков: первый – период быстрого снижения температуры трепанга от начальной (+5 °С) до начальной криоскопической температуры (–1,4 °С); второй – период замедления снижения температуры, когда она уменьшается от начальной криоскопической до конечной криоскопической (–5 °С); третий – период относительно быстрого снижения температуры трепанга от –5 °С до температуры близкой к температуре охлаждающей среды (–30 °С). Сдвиг кривой 1 по оси абсцисс (по времени) в начальный период приблизительно на 40 минут свидетельствует о термосопротивлении, оказываемом полиэтиленовой пленкой процессу теплообмена между охлаждаемым трепангом и охлаждающей воздушной средой. Однако в процессе замораживания этот временной разрыв постепенно сокращается, особенно после достижения температуры –10 °С, и полностью исчезает в конце процесса замораживания при температуре продукта –28 °С.



а



б

Рис. 2. Термограммы замораживания трепанга: а – в воздушном аппарате; б – жидком азоте:
1 – в полиэтиленовой пленке; 2 – без пленки; 3 – непосредственно в азоте;
4 – бесконтактное замораживание в спирте, охлаждаемом жидким азотом

В технологии криоконсервирования наибольший интерес представляет второй участок, который характеризуется интенсивным фазовым переходом воды, содержащейся в трепанге, из жидкого состояния в твердое (лед), т. е. это зона наибольшего кристаллообразования. Поэтому холод при прохождении данного участка расходуется в основном на компенсацию теплоты льдообразования. Наклон кривой на данном участке свидетельствует о постепенном снижении криоскопической температуры тканевого сока трепанга по мере кристаллизации водной фазы и его концентрирования. Следует отметить, что рост концентрации электролитов способствует развитию денатурационных процессов в тканях трепанга.

Что касается кривых замораживания трепанга в жидком азоте и спирте, охлаждаемом жидким азотом (рис. 2, б, кривые 3 и 4), то следует отметить быстрое снижение температуры

трепанга, особенно при использовании в качестве охлаждающей среды непосредственно жидкого азота. Так, в этом случае температура $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигается за 1,2 минуты, при замораживании в спирте, охлаждаемом жидким азотом, – за 4,3 минуты, в то время как при воздушном замораживании (рис. 2, а) такую температуру трепанг имеет только после холодильной обработки в течение 190 минут. Высокая скорость теплоотвода изменяет характер кривых замораживания трепанга с использованием жидкого азота. У них отсутствуют явно выраженные участки, характерные для кривых замораживания трепанга в воздушном морозильном аппарате. Следует отметить: высокая скорость замораживания обеспечивает внутриклеточное кристаллообразование, что способствует формированию мелкокристаллической структуры льда. Имеются также сведения, что при замораживании биологического сырья со скоростью более 30 град/мин в интервале значений температуры $0\text{...}-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно сохранить активность содержащихся в них ферментов и гормонов, а также нативную структуру витаминных и минеральных комплексов [3].

На рис. 3 приведены кривые вымораживания воды при криоконсервировании трепанга. Содержание воды в трепанге до замораживания – 90,8 %.

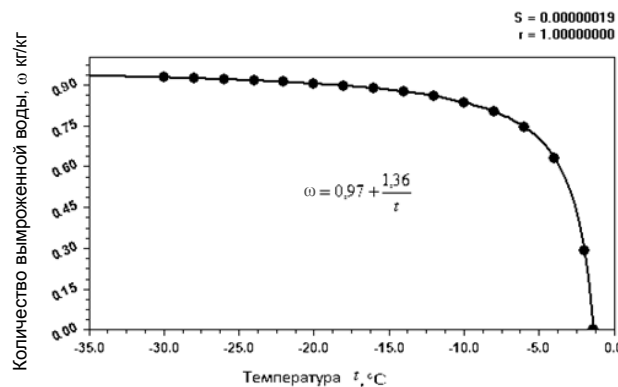


Рис. 3. Кривые вымораживания воды, содержащейся в дальневосточном трепанге

Как видно из данных на рис. 3, кривая вымораживания воды в тканях трепанга имеет три четко выраженных участка: первый: $-1,4\text{...}-5\text{ }^{\circ}\text{C}$; второй: $-5,1\text{...}-17\text{ }^{\circ}\text{C}$; третий: $-17,1\text{...}-28\text{ }^{\circ}\text{C}$. Первый период характеризуется интенсивным вымораживанием воды, к его окончанию в кристаллическое состояние переходит 70,8 % воды, содержащейся в рыбе. Вероятно, что в этот период вымораживается структурно-свободная вода. Второй период – период замедления фазового перехода воды в лед. В этот период кристаллизуется еще около 20 % воды. Это оставшаяся небольшая часть структурно-свободной воды и вода диффузионного слоя. Таким образом, при достижении температуры $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ вымораживается вся иммобилизованная вода, содержащаяся в трепанге. Третий период – область медленного вымораживания воды в тканях трепанга. Дальнейшее снижение температуры, причем весьма значительное (до $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$), дает только около 4 % вымороженной воды. Это превращается в лед связанная вода, являющаяся адсорбционной или гидратной.

Известно, что количество вымороженной воды при конкретной температуре зависит от вида объекта замораживания, его химического состава. Так, иммобилизованная вода в мясе щуки вымораживается при снижении температуры до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, что несколько ниже по сравнению с трепангом, и объясняется разницей содержания воды в их тканях – 79,9 и 90,8 % соответственно [4].

Заключение

Таким образом, в ходе исследований были выявлены следующие закономерности процесса замораживания дальневосточного трепанга. Кривые воздушного замораживания состоят из явно выраженных трех участков: первый – период быстрого снижения температуры трепанга от начальной ($+5\text{ }^{\circ}\text{C}$) до начальной криоскопической температуры ($-1,4\text{ }^{\circ}\text{C}$); второй – период замедления снижения температуры, когда она уменьшается от начальной криоскопической до конечной криоскопической ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$); третий – период относительно быстрого снижения температуры трепанга: от $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до температуры близкой к температуре охлаждающей среды ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$).

В жидком азоте скорость замораживания трепанга так высока, что на термограмме отсутствуют участки начала и окончания кристаллизации воды, и она имеет вид круто нисходящей прямой. Применение в качестве промежуточной охлаждающей среды 96 %-ного этилового спирта, охлаждаемого жидким азотом, хотя и уменьшает скорость процесса замораживания, но также описывается термограммой без четко выраженных этапов, характерных для процесса замораживания рыбного сырья.

Расчетная кривая вымораживания воды показывает, что при температуре $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в кристаллическое состояние переходит чуть более 70 %, а при температуре $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ более 90 % воды, содержащейся в трепанге. При температуре $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ в трепанге остается небольшая часть (около 4 %) незамерзшей воды, являющейся связанной адсорбционной и гидратной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин В. С. Дальневосточный трепанг. Биология, промысел, воспроизводство / В. С. Левин. СПб.: Голанд, 2000. 200 с.
2. Аюшин Н. Б. Химический состав и содержание биологически активных веществ в мышечной ткани трепанга *Stichopus japonicus* / Н. Б. Аюшин, А. Г. Ким, Т. Н. Слущкая // Изв. вузов. Пищевая технология. 2014. № 4 (340). С. 35–37.
3. Осецкий А. И. Криогенные технологии в производстве фармацевтических, косметических, агротехнических препаратов и биологически активных пищевых добавок / А. И. Осецкий, В. И. Грищенко, А. Н. Гольцев, М. А. Кравченко, Е. В. Стрючкова // Проблемы криобиологии. 2009. Т. 19, № 4. С. 488–499.
4. Лысова В. Н. Влияние температуры на теплофизические характеристики рыбы при размораживании / В. Н. Лысова // Вестн. Астрахан. гос. техн. ун-та. 2011. № 2 (52). С. 50–54.

Статья поступила в редакцию 25.03.2016

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Богданов Валерий Дмитриевич – Россия, 690087, Владивосток; Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет; г-р техн. наук, профессор; профессор кафедры «Технология продуктов питания»; bogdanovvd@dgtru.ru.

Симдянкин Андрей Андреевич – Россия, 690087, Владивосток; Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет; аспирант кафедры «Холодильная техника, кондиционирование и теплотехника»; And-sim@mail.ru.

Назаренко Антон Валерьевич – Россия, 690087, Владивосток; Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет; старший преподаватель кафедры «Холодильная техника, кондиционирование и теплотехника»; NazAnton@yandex.ru.



V. D. Bogdanov, A. A. Simdyankin, A. V. Nazarenko

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF FREEZING THE FAR EASTERN TREPANG WHEN CRYOTREATING

Abstract. The work was performed in order to study the physical parameters of freezing Far Eastern trepang using air method and liquid nitrogen. The object of the study was the Far Eastern trepang (*Stichopus japonicus*) caught in the North Bay Slavyanka (Khasan District, Primorsky Krai). It is found that the curves of air freezing are of classical type. They consist of explicit three sections: the first – a period of rapid decline of trepang from the initial temperature ($+5\text{ }^{\circ}\text{C}$) before the starting freezing point depression temperature ($-1.4\text{ }^{\circ}\text{C}$); second – a period of reduction of the temperature during deceleration when it decreases from the initial cryoscopic to the final cryoscopic ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$); third – a period of relatively rapid decline in trepang temperature from $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ to the

temperature close to the temperature of the cooling medium ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Freezing of trepang in liquid nitrogen occurs at a very high speed, the thermogram lacks the areas of the start and the end of water crystallization and has the form of steeply descending line. The use of 96 % ethanol as an intermediate cooling medium, cooled with liquid nitrogen, although reduces the speed of the freezing process, but also is illustrated with the thermogram without distinct phases typical for the process of freezing the fish raw material. The calculated water freezing curve shows that at the temperature $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ more than 70 % is transferred into the crystalline state and at the temperature $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ – more than 90 % of the water contained in the trepang. At the temperature $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ trepang has a small portion (approximately 4 %) of unfrozen water, related to the associated adsorption and hydrate water.

Key words: trepang, cryotreating, freezing curves, freezing point depression temperature, chilled water.

REFERENCES

1. Levin V. S. *Dal'nevostochnyi trepang. Biologiya, promysel, vosпроизводство* [Far East trepang. Biology, trade, reproduction]. Saint-Petersburg, Goland Publ., 2000. 200 p.
2. Aiushin N. B., Kim A. G., Slutskaia T. N. Khimicheskii sostav i sodержanie biologicheskii aktivnykh veshchestv v myshechnoi tkani trepanga *Stichopus japonicus* [Chemical composition and content of biologically active substances in muscular tissue of trepang]. *Izvestiia vuzov. Pishchevaia tekhnologiya*, 2014, no. 4 (340), pp. 35–37.
3. Osetskii A. I., Grishchenko V. I., Gol'tsev A. N., Kravchenko M. A., Striuchkova E. V. Kriogennye tekhnologii v proizvodstve farmatsevticheskikh, kosmeticheskikh, agrotekhnicheskikh preparatov i biologicheskii aktivnykh pishchevykh dobavok [Cryogenic technologies in production of pharmaceutical, cosmetic, agrotechnical medicines and biologically active substances]. *Problemy kriobiologii*, 2009, vol. 19, no. 4, pp. 488–499.
4. Lysova V. N. Vliianie temperatury na teplofizicheskie kharakteristiki ryby pri razmorazhivanii [Impact of the temperature on thermal and physical fish characteristics when defrosting]. *Vestnik Astrakhanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2011, no. 2 (52), pp. 50–54.

The article submitted to the editors 25.03.2016

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Bogdanov Valery Dmitriyevich – Russia, 690087, Vladivostok; Far East State Technical University of Fisheries; Doctor of Technical Sciences, Professor; Professor of the Department "Food Technology"; bogdanovvd@dgtru.ru.

Simdyankin Andrey Andreevich – Russia, 690087, Vladivostok; Far East State Technical University of Fisheries; Postgraduate Student of the Department "Refrigeration, Air Conditioning and Heating Engineering"; And-sim@mail.ru.

Nazarenko Anton Valerievich – Russia, 690087, Vladivostok; Far East State Technical University of Fisheries; Senior Lecturer of the Department "Refrigeration, Air Conditioning and Heating Engineering"; NazAnton@yandex.ru.

