

Р. Н. Хабибуллина, Т. Ю. Дуборасова, В. Я. Пономарев

ПРОБЛЕМЫ СОХРАНЕНИЯ КАЧЕСТВА КРЕВЕТОК МОРОЖЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ*Ключевые слова: креветки мороженые, качество способы сохранения качества креветок.**Рассмотрены способы предотвращения микробальной порчи креветок замороженных в процессе хранения. Показаны различные консерванты для улучшения качества креветок и продления сроков хранения. Рассмотрена роль антибиотиков и антиокислителей при использовании их в качестве стабилизаторов качества замороженных креветок, а также роль ионизирующего облучения как способ сохранения качества замороженных креветок.**Keywords: frozen shrimp, quality, methods to preserve the quality of frozen shrimp.**Studied ways to prevent microbial spoilage of frozen shrimp during storage. Currently glazed shrimp - Apply an ice shell. This allows you to save money goods. Studied various preservatives to improve the quality of shrimp and extend shelf life. This - chemical, biological preservatives. Investigated antibiotics and antioxidants - as stabilizers quality. Additionally investigated ionizing radiation and refrigeration technology shrimp.*

Креветки – продукт животного происхождения с высоким содержанием полноценного белка, незаменимых жирных кислот, жирорастворимых витаминов. Из-за высокого содержания непредельных жирных кислот, свободной влаги и автолитических ферментов данный продукт практически не хранится, и подлежит немедленной варке и замораживанию или просто замораживанию. Именно поэтому в настоящее время в торговлю данный продукт поступает как варено-мороженный или свежемороженный.

Для предотвращения дополнительного обсеменения микроорганизмами, а также усыхания продукта, креветки после заморозки дополнительно глазируют – наносят лед. Ледяной панцирь позволяет сохранить органолептические свойства товара, предотвратить усыхание. Норма ледяной глазури строго регламентирована и должна составлять не более 8% к массе креветок. Однако производители грубо нарушают это правило, доводя норму льда до 12-25%, а иногда и до 50% к массе креветок. Здесь речь идет о фальсификации товара, когда потребитель по цене морепродуктов вынужден приобретать водяной лед.

Авторы поставили себе целью изучить существующий опыт по сохранению качества креветок, не превышая разрешенные нормы ледяной глазури.

Креветки — морские рачки, относящиеся к десятиногим ракам. Длина их от 5 до 35 см. У большинства креветок клешни имеются на двух передних ногах, у некоторых видов на трех. Распространены креветки во многих морях Тихого, Атлантического и Индийского океанов. Ареал обитания достаточно широк – от холодных вод до южных, тропических морей. Известно более 200 видов различных креветок

Живые креветки имеют разнообразную окраску, чаще зеленовато-серую, иногда с коричневыми полосами. Вареные креветки приобретают красивую красную окраску. В пищу у креветок используют шейку, она составляет 38—45% от массы рачка. Пищевая ценность креветок, как и всех ракообразных, очень велика. Они ценятся за вкусовые достоинства.

Согласно ГОСТ 20845-2002 креветки классифицируют в зависимости от размера на крупные, средние и мелкие; а также их делят по степени очистки:

Мясо свежемороженой креветки – упругое, светлого цвета, у варено-мороженой креветки – плотное, бело-розовое. Содержание основных веществ в мясе морепродуктов может колебаться в достаточно больших пределах: воды — от 46% до 92%, жира — от 0,1% до 54% азотистые вещества — от 5,4% до 27%, минеральных веществ от 0,1% до 3,0%. Относительно постоянное и высокое содержание в морепродуктах азотистых веществ, которые в основном представлены белками, позволяет рассматривать их в первую очередь как белковый продукт питания. В креветках достаточно много непредельных жирных кислот. В отличие от жиров теплокровных животных жир морепродуктов имеет жидкую консистенцию со специфическим вкусом и запахом. Благодаря преобладающему содержанию в жире высоконепредельных жирных кислот он в процессе хранения продукта под действием кислорода воздуха и влияния жирорасщепляющих ферментов, особенно при повышенной температуре и воздействии солнечного света, легко подвергается порче.

В морепродуктах постоянно происходят ферментативные реакции распада и синтеза. После гибели креветки под действием находящихся в ней ферментов происходит только распад органических веществ, который называется автолитическим процессом. Именно поэтому для сохранения потребительских свойств креветки после вылова подвергают немедленной заморозке.

Для мороженных креветок необходимо соблюдать определенный температурный режим хранения: не менее минус 18⁰С - это температура, при которой в продукции прекращаются все химические процессы, меньшая температура хранения сказывается в дальнейшем на потребительских качествах продукции - вкус, запах, консистенция мяса, внешний вид. Свежемороженые креветки после оттаивания должны иметь упругую консистенцию (допускается слегка ослабевшая). Цвет мяса светлый.

Срок хранения замороженных креветок зависит от их вида и размеров, вида упаковки, глазирования, а также условий хранения и транспортирования. Согласно ГОСТ 20845-2002 хранение мороженных креветок рекомендуется осуществлять при

соблюдении следующих температурных режимов не более (в месяцах) -

- при температуре не выше минус 18⁰С от 4 до 6 месяцев;
- при температуре не выше минус 25⁰С:
- сыромороженные от 9 до 10 месяцев;
- варено-мороженные от 7 до 8 месяцев.

Замораживание – это способ консервирования, при котором продукт охлаждают до возможно более низкой температуры, в пределах до криогидратной точки раствора солей и азотистых веществ, содержащихся в ее тканях. В процессе замораживания происходят биологические, биохимические и физические изменения. Одни из них благоприятно влияют на сохранение первоначальных свойств и состава морепродуктов, а другие отрицательно.

К биологическим изменениям относится подавления жизнедеятельности микроорганизмов, которые находятся на поверхности и внутри морепродуктов, а также снижение их количества. Снижение температуры при замораживании создает неблагоприятные условия для развития микроорганизмов.

В настоящее время все больше применяется так называемая шоковая заморозка продукта. Шоковая заморозка продуктов — современный метод быстрого охлаждения (заморозки) товаров. Суть данного метода заключается в ускорении всех трех фаз снижения температуры (охлаждения, подмораживания и домораживания). Заморозка происходит в специальной камере при интенсивной циркуляции воздуха. Температура, которая поддерживается в камере шоковой заморозки, может варьироваться в диапазоне от минус 30⁰С до минус 400⁰С.

Для лучшей сохранности потребительских свойств креветок их подвергают глазировке. Глазировка креветок – это создание защитного слоя льда путем обливания водой и последующей заморозки. Применение этой технологии позволяет гибко регулировать процент глазировки и на выходе получить качественный продукт необходимой температуры (минус 18⁰С) с прозрачной и устойчивой глазурью.

Согласно СанПиН 2.3.2.1078-01 масса глазури, нанесённой на мороженную рыбную продукцию, произведённую из рыбы, не должна превышать 5 % массы нетто, из креветки - 6 % массы нетто, а на рыбную продукцию, произведённую из иных водных беспозвоночных, водных млекопитающих, водорослей, других водных животных и растений, не должна превышать 8 % массы глазированной мороженной рыбной продукции. Реально масса глазури может достигать достаточного большого процента – до 50%.

Допускается использовать для производства глазури воду морскую, однако по сведению авторов глазурь получается рыхлой, ненадежно защищающая продукт от усыхания и обсемененности. Гост 51496-99 регламентирует в качестве добавок к креветкам следующие добавки: лимонная кислота (Е330); трифосфат калия (Е 451i); трифосфат калия (Е451ii); аскорбиновая кислота Е 300; Понсо 4R 124; пиросульфит натрия Е 223; пиросульфит калия Е 224, сульфит натрия Е 221; сульфит калия Е 225; сульфит кальция Е 226. Пищевые добавки вносятся индивидуально или в комбинации.

Производитель заинтересован в производстве и реализации качественного конкурентоспособного товара. Для реализации данной цели при производстве замороженных креветок в настоящее время активно добавляют различные компоненты, помогающие сохранить качества товара.

В нашей стране использование пищевых добавок с целью придания продуктам большей стойкости в процессе обработки и хранения разрешается только в том случае, когда необходимый эффект не может быть достигнут технически и экономически целесообразными технологическими методами. Кроме того, запрещается использование пищевых добавок с целью маскировки истинного качества и технологических дефектов пищевых продуктов. Действие отдельных *химических консервантов* на микроорганизмы пока ещё недостаточно изучено. Установлено, что механизм действия консервантов определяется их химическими свойствами. Вещества, используемые в качестве консервантов пищевых и кормовых продуктов, вызывают различные повреждения микробных клеток. Обычно считают, что консервант эффективен, если он тормозит рост и размножение микроорганизмов.

Развитие различных видов микроорганизмов возможно в строго определённых границах щёлочности и кислотности. Известно, что наиболее благоприятна для развития большинства бактерий нейтральная или слабощелочная реакция среды, а для плесеней и дрожжей – слабокислая. Для гнилостных микроорганизмов *B. mesentericus* и *Cl. putrificum* оптимумы рН составляют 6,8 и 7,5-8,5 соответственно. Для кишечной палочки *E. coli* – 6,5-7,8. Дрожжи проявляют активность при рН 4-6,8, оптимум рН для них 5,8. Для грибка *Aspergillus niger* оптимум рН лежит в пределах 1,7-7,7. Резкое изменение реакции среды, когда рН выходит за обычные для данного вида микроорганизмов пределы, приводит к тому, что жизнедеятельность его прекращается. Большинство консервантов кислотного типа наиболее эффективны при низких значениях рН, когда большая часть их находится в недиссоциированном виде. Молекула консерванта-кислоты проникает в микробную клетку, в результате чего последняя погибает.

В связи с тем, что торможение жизнедеятельности микроорганизмов и их гибель зависят от многих причин, целесообразно применение смесей консервантов с расширенным спектром действия. Для предохранения морепродуктов, мяса и других пищевых продуктов от плесневения использовали смесь эфиров *n*-оксибензойной кислоты в количестве 0,005-0,01% с эфирами полиоксиэтилена и высших спиртов или сахарозы в количестве не менее 0,5%.

Смесь сорбиновой кислоты, сорбата калия, пропионата кальция или натрия с веществами, понижающими рН среды (фумароловая кислота, винная кислота, яблочная кислота), применяют для предотвращения порчи рыбных колбас и других продуктов. В бактерицидный лёд, используемый для охлаждения морепродуктов, предложено добавлять смесь пропионовой кислоты (5 частей) и пропионата

натрия (95 частей) с бензойной кислотой и бензоатом натрия при рН менее 7.

Сорбиновая кислота и её соли, используемые в качестве консервантов, проявляют активность против бактерий, плесневых грибов и дрожжей. Особенно эффективна сорбиновая кислота в отношении нитридных бактерий, дрожжей и аэробных бактерий, а на анаэробные бактерии она не действует. Оптимальная активность этого консерванта отмечена при рН 4,5.

В Норвегии успешно использовали сорбиновую кислоту в смеси с аскорбиновой кислотой для увеличения продолжительности хранения свежемороженых креветок. Сорбиновая кислота, обладающая бактерицидными свойствами, предотвращала гнилостную порчу креветок, а аскорбиновая кислота задерживала окисление жира.

Опыты по хранению охлаждённой морепродуктов из семейства лусиановых, проведённые специалистами Корнельского исследовательского фонда, показали, что обработка морепродуктов в течение 5 минут 5%-ным раствором сорбата калия и последующее хранение её в гелеобразном льду (1,6% поваренной соли) при температуре минус 3°C позволили удлинить срок хранения морепродуктов до 3 недель.

Группой исследователей из США была изучена возможность использования для обработки морепродуктов и беспозвоночных сорбата калия в виде растворов. Показана целесообразность внесения в растворы наряду с сорбатом калия также полифосфатов и лимонной кислоты, усиливающих антибактериальный эффект консерванта.

На основании проведённых исследований фирмой Batterlite Whitlock (США) разработан способ обработки филе морепродуктов, основанный на выдерживании продукта в растворе, содержащем запатентованный фирмой консервирующий препарат Fish-Plus. В состав этого препарата входит 12,7% сорбата калия, 10,3% лимонной кислоты и 77% триполифосфата натрия. Лимонная кислота вводится для подкисления поверхностных слоёв филе (благодаря ей угнетается развитие микробиоты), а триполифосфат – для угнетения роста микроорганизмов и стабилизации состояния белка. Применение препарата Fish-Plus позволило увеличить сроки хранения охлаждённого филе на 30-40%.

Для изготовления бактерицидного льда используются молочная кислота, смесь пропионовой кислоты и её натриевой соли. Молочнокислый натрий эффективен в подавлении роста *L. monocytogenes* и *Pseudomonas fragi*.

Добавление в охлаждённую морскую воду карбоксиметилцеллюлозы в количестве 2% уменьшает набухание морепродуктов и увеличивает срок её хранения.

Исследована возможность продления срока хранения охлаждённой морепродуктов при помощи обработки её растворами четвертичных аммониевых солей: катамина АБ и катапола. Установлено, что для сохранения качества охлаждённой морепродуктов целесообразно применять антисептический лёд с добавлением 0,03% катамина АБ. Продолжительность хранения охлаждённой морепродуктов увеличивается не менее, чем в 2 раза.

Для повышения стойкости охлаждённой морепродуктов испытан способ обработки морепродуктов уксусной кислотой при её предварительном охлаждении, а при уборке в тару – пересыпка опилками или мелко нарезанным чаканом, пропитанным 9-10%-ным раствором уксусной кислоты. Превышение дозировки уксусной кислоты способствует усилению деятельности протеолитических ферментов. Опыты на живой и снулой рыбе показали, что обработка солевым раствором с добавлением 1,5% уксусной кислоты и 0,2% соляной позволяет сохранить первосортное качество сырца в течение 7 суток при плюс 3° – плюс 5°C.

Использование ферментов (глюкооксидаза-каталаза) оказало заметное влияние на улучшение качества охлаждённой морепродуктов.

Биоконсерванты. Для подавления микробиоты в охлаждённых пищевых продуктах помимо химических добавок могут быть использованы и биоконсерванты, в первую очередь, молочнокислые бактерии.

Исследованиями установлено, что обработка свежей морепродуктов сложным консервантом, состоящим из молочнокислых бактерий, ацетата натрия и сорбата калия, предотвращает рост гнилостной микробиоты и обеспечивает удлинение срока хранения её в охлаждённом виде при температуре плюс 4°C до 15 суток

Бифидобактерии также обладают свойством подавлять рост гнилостной микробиоты и пищевых патогенов, поэтому предложено использовать их аналогично молочнокислым бактериям в качестве биоконсерванта охлаждённой морепродуктов.

Антибиотики. Для воздействия на микробиоту пищевых продуктов с целью сохранения продуктов могут быть использованы бактерицидные свойства антибиотиков. Х. Л. А. Тарр с сотрудниками установил, что при погружении морепродуктов на 1-5 минут в раствор, содержащий от 30 до 100 мг хлортетрациклина на 1 л воды, продолжительность хранения морепродуктов во льду увеличивается на 5-10 суток по сравнению с контрольной.

Антиокислители. Липиды рыб не имеют постоянного состава. Характерная особенность глицеридов жиров рыб – наличие в их составе полиненасыщенных кислот (с четырьмя, пятью и шестью двойными связями), которые делают жиры нестойкими при хранении.

Исследованиями, проведёнными во ВНИРО и КаспНИРО, было показано, что использование аскорбиновой кислоты для глазирования салаки, сельди, балтийской и каспийской кильки увеличивает продолжительность хранения морепродуктов в мороженом виде на 2-3 месяца.

Имеются сведения об успешном использовании аскорбиновой кислоты совместно с лимонной кислотой для торможения окисления жиров рыб и моллюсков. Исследования по определению эффективности антиокислительного действия ряда аскорбатов показали, что наиболее эффективным является изоаскорбат натрия. Раствор аскорбата натрия в сочетании с лимоннокислым натрием и амидом никотиновой кислоты стабилизирует цвет, способствует

сохранению ярко-красной окраски мороженных морепродуктов.

Ионизирующее излучение. Разработан способ увеличения сроков хранения охлаждённых морепродуктов на основе применения ионизирующих излучений. В качестве источника α -, β - и γ -лучей может служить радиоактивный Co^{60} . При этом подразумевается не полное уничтожение микробиоты, а её частичное подавление. Опыт показывает, что при дозе облучения 0,1-0,5 Мрад большинство микроорганизмов погибает. Дальнейшее увеличение дозы облучения отрицательно сказывается на вкусовых качествах морепродуктов. Сроки хранения морепродуктов, обработанной α -, β - и γ -лучами, увеличиваются на 20-25 суток по сравнению с рыбой необлучённой.

Один из способов совершенствования холодильной обработки морепродуктов и увеличения сроков хранения охлаждённых морепродуктов заключается в применении *эффективных охлаждающих сред*, позволяющих резко сократить продолжительность охлаждения. Внимание учёных уделяется использованию сжиженных газов, в частности, жидкого азота. Применение азотного охлаждения позволяет значительно увеличить срок хранения по сравнению с традиционными методами охлаждения, а использование наряду с криогенным замораживанием инертной азотной атмосферы позволяет увеличить этот срок ещё на 20-30%. Однако использование жидкого азота ограничено из-за его высокой стоимости.

Широкое развитие в зарубежной рыбной промышленности получило упаковывание деликатесной продукции с использованием модифицированной газовой среды. Такой способ упаковывания позволяет увеличить продолжительность хранения морепродуктов в 2-3 раза. Состав модифицированной газовой среды включает, как правило, значительную долю углекислого газа, частично замещающего кислород и азот. В результате применения модифицированной атмосферы, содержащей только углекислый газ, продукт приобретает в процессе хранения кисловатый вкус из-за накопления в тканях углекислоты, превращающейся в угольную кислоту. А при хранении морепродуктов в атмосфере азота или под вакуумом интенсивнее развиваются молочнокислые бактерии, которые отрицательно действуют на вкус и запах морепродуктов.

Продолжительность хранения морепродуктов в охлаждённом состоянии может быть удвоена, если углекислым газом насытить жидкую среду.

Интересны опыты, проведенные с добавкой Варэкс. Варэкс является по сути смесью трех органических кислот – сорбиновой, аскорбиновой и эриторбовой (Е 200, Е 300 Е 315) - ТУ 9318-001-71294732-04. Авторы доказали, что введение данной добавки позволяло увеличить хранение икры лосося с 4 до 12 месяцев; хранение охлажденной рыбы с 7-12 суток до 40 суток с Варэкс в гелеобразном льду; хранение рыбы горячего копчения с введением указанной добавки повышалось с 48 часов до 15 суток.

Таким образом, нами были рассмотрены различные подходы по обработке морепродуктов различными консервирующими добавками с целью увеличения сроков хранения с сохранением качества товара. Среди консервирующих добавок рассмотрены химические консерванты; биоконсерванты – продукт жизнедеятельности некоторых микроорганизмов; антибиотики; антиокислители; ионизирующее облучение; эффективные охлаждающие среды; специально разработанные добавки для консервации морепродуктов Варэкс.

Литература

1. Михайлова Н. Ф. Совершенствование способов холодильной обработки и хранения рыбы – М.: ВО «Агропромиздат», 1987. – 208с.
2. Родина Т.Г. Товароведение и экспертиза рыбных товаров и морепродуктов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007
3. Шевченко В.В. Товароведение и экспертиза качества рыбы и рыбных товаров: Учебник / В.В. Шевченко. - СПб.: Питер, 2005.- 253 с.
4. Визгалов С.В. , Мустафин Т.Н., Ибраев А.М Оценка времени замораживания рыбы в камерах с интенсивной циркуляцией воздуха /Вестник Казан. технол. ун-та, 10, 281-286, (2010)
5. Fish keeps 18 days in ice-slurry system // Fish. News Intern. – 1993. – Nov. – С. 26.
6. Whiting R. C. Microbial modeling. Scientific status summary // Food technology. – 1994. – Vol. 48. – С. 113-120.
7. Van Gerwen S.J. Growth and inactivation models to be used in quantitative risk assessments // J. Food Prot. – 1998. – Vol. 61 (11). – С. 1541-1549.
8. Shah D. Persiters: a distinct physiological state of E.coli / D. Shah et al. // BMC Microbiology. – 2006. – Vol. 6. – С. 53.
9. Presser K. A. Modelling the growth limits (growth/no growth interface) of E. coli as a function of pH, lactic acid and temperature // Appl. Environ. Microbiol. – 1998. – Vol. 64. – С. 1773-1779.

© Р. Н. Хабибуллина - ст. препод. каф. товароведения и общественного питания Казанского кооперативного института; Т. Ю. Дуборасова - к.т.н., доц. каф. товароведения и экспертизы товаров Московского российского университета кооперации, tduborasova@rusoop.ru; В. Я. Пономарев – к.т.н., доцент кафедры ТПП КНИТУ, v.y.ponomarev@gmail.com.