

Критические показатели качества мороженого в холодильной цепи*

Антонина Анатольевна Творогова, д-р техн. наук, главный научный сотрудник
ВНИИХ – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В. М. Горбатова» РАН
E-mail: antvorogova@yandex.ru

Стандартом на традиционные разновидности мороженого рекомендован срок годности не более 6 мес при температуре не выше минус 18 °С. Вследствие больших объемов и сезонности производства предприятия устанавливают сроки годности в 2–3 раза больше рекомендованных, руководствуясь микробиологическими показателями. Однако основные пороки мороженого в процессе хранения вызваны не микробиологическими, а физическими и химическими изменениями. При установлении сроков годности мороженого при минус 18 °С необходимо учитывать возможные изменения дисперсности кристаллов льда и воздушных пузырьков и высокую вероятность протекания процессов окисления. При необходимости длительного (более 6 мес) хранения мороженого целесообразно устанавливать температуру в камерах хранения не выше минус 30 °С и использовать жиросодержащее сырье не продолжительного срока хранения до использования.

Ключевые слова: мороженое, срок годности, виды порчи, длительное хранение.

Tvorogova A. A. Critical quality indicators of ice cream in the cold chain
VNIH – Branch of Gorbatov Research Center for Food Systems

The standard for traditional varieties of ice cream recommends a shelf life of no more than 6 months at a temperature not higher than minus 18 °C. Due to the large volumes and seasonality of production, enterprises set expiration dates 2–3 times longer than recommended, guided by microbiological indicators. However, the main defects of ice cream during storage are not caused by microbiological, but by physical and chemical changes. When determining the shelf life of ice cream at minus 18 °C, it is necessary to take into account possible changes in the dispersion of ice crystals and air bubbles and the high probability of oxidation processes. If it is necessary to store ice cream for a long time (more than 6 months), it is recommended to set the temperature in the storage chambers no higher than minus 30 °C and use fat-containing raw materials with a short shelf life before use.
Key words: ice cream, expiration date, spoilage types, long-term storage.

Мороженое является сладким взбитым замороженным продуктом. Холод используется не только для его хранения, но и изготовления. Процесс замораживания в производстве этого продукта состоит из трех последовательных стадий: частичное замораживание смеси во фризере до температуры минус 4 — минус 7 °С; домораживание (закаливание) мягкого мороженого в скороморозильной камере или туннеле до температуры минус 12 °С — минус 18 °С. Третья стадия (дозакаливание) проводится лишь в том случае, если при закаливании не была достигнута температура продукта минус 18 °С. С этого момента мороженое считается готовым продуктом [1].

Учитывая особенности мороженого как замороженного продукта, в ТР ТС 033/2013 и соответственно ГОСТ 31457–2012 нормируется важный физический показатель — температура не выше минус 18 °С. ГОСТ Р 55516–2013 регламентирует понятие «холодильная цепь» как «системный межотраслевой организационно-технологический комплекс, обеспечивающий непрерывность термического состояния пищевых продуктов

при хранении, транспортировании и реализации». Следовательно, холодильная цепь мороженого должна функционировать при поддержании температуры продукта не выше минус 18 °С с момента достижения этого значения в технологическом процессе до окончания реализации.

В соответствии с Рекомендациями Международного института холода в замороженных продуктах доля вымороженной воды должна быть не менее 80 % [2]. Содержание вымороженной воды при минус 18 °С в молочном и сливочном мороженом составляет 78 %, пломбире — менее 71 % (табл. 1). При дальнейшем снижении температуры продукта на каждый градус доля вымороженной воды увеличивается на 0,18–0,46 %.

Несмотря на то что молочное и сливочное мороженое при минус 18 °С является практически замороженным продуктом, остается часть незамороженной воды. Она служит растворителем для углеводов, включая сахара, белков, солей молока и образует значительную часть незамерзающей плазмы, в которой концентрируются структурные элементы — кристаллы льда, воздушные пузырьки и суспендированные частицы жира. В сливоч-

ном мороженом содержание плазмы достигает 35 % [1]. Ее роль, несомненно, важна для поддержания непрерывности среды, необходимой для сохранения структурных элементов. Но плазма позволяет протекать ферментативным процессам и перемещаться структурным элементам, что не может не отражаться на показателях качества мороженого при хранении и реализации.

ВИДЫ ПОРЧИ МОРОЖЕНОГО В ХОЛОДИЛЬНОЙ ЦЕПИ

Обычно в ходе хранения в пищевых продуктах происходят изменения, вызываемые физико-химическими процессами, жизнедеятельностью микроорганизмов и активностью ферментов [3]. Микробиологические изменения в мороженом не являются значимыми, поскольку низкая температура препятствует развитию микроорганизмов и замедляет ферментативные процессы. Поэтому основные виды порчи обуславливаются физическими и химическими процессами.

Физические изменения в мороженом затрагивают размеры, форму и расположение структурных элементов — кристаллов льда, лактозы и воздушных пузырьков.

Статья подготовлена в рамках выполнения исследований по Государственному заданию ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В. М. Горбатова» РАН.

Таблица 1

Доля вымороженной влаги в мороженом [1]

Температура, °С	Доля вымороженной влаги, %		
	Молочное мороженое	Сливочное мороженое	Пломбир
Минус 3	19,2	11,7	0
Минус 4	35,5	29,93	14,03
Минус 5	45,91	40,95	29,21
Минус 7	59,35	55,35	49,21
Минус 10	68,61	65,16	60,43
Минус 12	72,54	68,88	64,59
Минус 18	78,80	78,84	70,82
Минус 30	85,01	81,03	76,34

Кристаллы льда. При достижении 0 °С вода кристаллизуется. Вследствие внутреннего строения молекулы воды и наличия водородных связей, соединяющих все молекулы в упорядоченную систему, образуется гексагональная (шестиугольная) кристаллическая решетка льда [4]. То, что видно в оптическом микроскопе, нельзя считать кристаллом. Это группа кристаллов, в которых элементарные ячейки обладают одной и той же симметрией в трехмерной системе координат. В большей степени вероятности группа кристаллов льда при фризеровании изначально приобретает форму пирамиды (одна из семи возможных форм, образуемых группой кристаллов льда). Но из-за сильного механического воздействия во фризере форма кристаллов льда изменяется. Как правило, не сохраняется острый угол при вершине пирамиды. Поэтому исследователи отмечают, что в мороженом изначально образуются группы кристаллов льда в форме усеченной пирамиды. Хотя кристаллы, подвергнутые большему механическому воздействию, имеют форму, близкую к параллелепеду. Острые углы при нижнем основании усеченной пирамиды и выраженные грани параллелепипеда характерны для свежеприготовленного мороженого, поэтому изменение формы кристаллообразований свидетельствует о хранении продукта (рис. 1).

При исследовании промышленного мороженого установлено, что средний размер кристаллов льда (по наибольшему геометрическому размеру) составляет 16–34 мкм, содержание кристаллов размером, не превышающим 50 мкм, — 83–99 % [1].

Важно знать, что кристаллы льда в процессе хранения изменяют форму

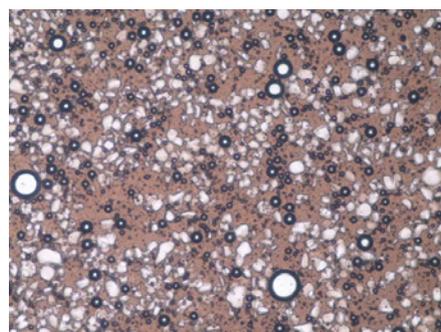
даже в условиях стационарной низкой температуры. Причиной является все то же гексагональное кристаллическое строение, обуславливающее нестабильное термодинамическое состояние. После завершения роста кристаллов начинается процесс их рекристаллизации. Этот тип перекристаллизации вызывает миграцию и агрегацию массы кристаллов. Процессы миграции в изотермических условиях происходят из-за различия растворимости крупных и мелких кристаллов. Мелкие кристаллы льда из-за меньшей поверхности связывают молекулы воды менее прочно, чем большие. При соприкосновении кристаллы разных размеров срачиваются, в результате чего образуются крупные кристаллы, происходит агрегация [5].

Перекристаллизации подвергаются и кристаллы льда как отдельные субстанции вследствие различной активности поверхностных явлений в зависимости от кривизны поверхности. Этот вид перекристаллизации приводит к уменьшению кривизны кристаллов и увеличению их размеров.

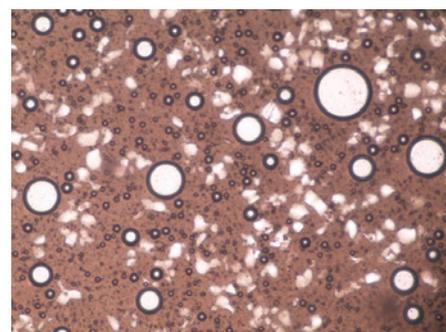
В мороженом кристаллы льда располагаются очень близко друг к другу. При расстоянии между ними менее

10 мкм преодолевается энергетический барьер, исключающий взаимодействие активных групп молекул воды. Происходит взаимодействие, приводящее к аккрекции (приращению): из двух мелких кристаллов льда образуется один более крупный, который со временем подвергается скруглению с сохранением массы [5].

Изменение дисперсности кристаллов льда в мороженом и наличие кристаллов со скругленной формой при стационарном хранении можно установить с помощью микроскопирования [6]. На рис. 2 видны кристаллы различных форм и ассоциаты «прирожденных» кристаллов. В процессе хранения мороженого наиболее заметно изменяется состояние кристаллов при колебаниях температуры, поскольку меняется доля вымороженной воды. Не соответствие температуры и доли вымороженной воды в продукте вызывает изменение формы и размеров кристаллов льда. Рост кристаллов при достижении размера более 50 мкм приводит не только к их органолептической ощутимости, но и повреждению воздушных пузырьков. Повышение температуры продукта до минус 12 °С, что нередко происходит в торговых залах, приводит к снижению доли вымороженной воды до 10 % (см. таблицу 1). При трехкратном изменении температуры продукта в интервале значений (минус 18 °С — минус 12 °С — минус 18 °С) перекристаллизации может подвергнуться до 30 % воды. Это приводит к снижению дисперсности кристаллов льда, поскольку в процессе хранения новые кристаллы льда не образуются, замораживание свободной влаги происходит на существующих кристаллах льда. Центры кристаллизации образуются только в условиях быстрого замораживания при фризеровании [1].



а



б

Рис. 1. Кристаллы льда в пломбире: а — через 1 мес хранения; б — через 13 мес хранения

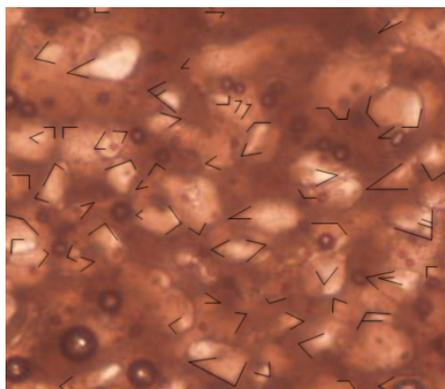


Рис. 2. Форма кристаллов льда после 6 мес хранения сливочного мороженого

Установлено, что средний размер кристаллов льда 35 мкм в контрольных образцах сливочного мороженого, хранившихся в условиях стационарной температуры минус 18 °С, после 15, 30, 120 и 180 сут увеличился на 3, 6, 27 и 34 % соответственно. За 6 мес хранения размеры кристаллов льда в образцах контрольных и подвергнутых 1, 3 и 7 циклам колебаний температуры отличались на 15 мкм (31 %), 16 мкм (33 %) и 22 мкм (46 %) [7].

В процессе колебаний температуры изменяется не только размер кристаллов льда, но и их расположение. Образуются скопления, в которых затем формируются ассоциаты кристаллов путем приращивания или образуются крупные кристаллы при их сращивании или разрастании (рис. 3).

Кристаллы лактозы. В мороженом, изготовленном с соблюдением технологии, кристаллы лактозы изначально отсутствуют. Лактоза в смеси и мороженом находится в состоянии истинного раствора, однако ее низкая растворимость заметно уменьшается по мере понижения температуры. Так, растворимость лактозы уже при 0 °С довольно низкая (табл. 2). Однако в мороженом, несмотря на более низкую температуру (минус 18 °С), дальнейшего заметного снижения растворимости лактозы не наблюдается. Объясняется это высокой вязкостью незамерзающего концентрированного раствора сахаров, солей и белков [1].

Колебания температуры вызывают кристаллизацию лактозы, находящуюся в мороженом в виде насыщенного раствора. Сначала из-за снижения растворимости образуются центры кристаллизации, затем

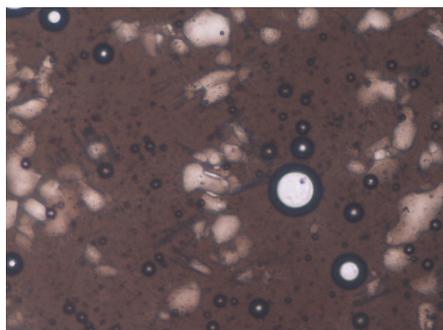


Рис. 3. Расположение кристаллов льда в сливочном мороженом через 6 мес хранения после воздействия колебаний температуры

формируются кристаллы лактозы [8]. В отличие от образования кристаллов льда во фризере в этом случае механическое воздействие отсутствует, поэтому кристаллы характеризуются более выраженной клиновидной (в проекции) формой (рис. 4). Кристаллы лактозы органолептически ощущаются уже при размере 12 мкм в связи с ее низкой растворимостью и наличием острых граней. Органолептически ощущаемые кристаллы лактозы формируются в большинстве разновидностей мороженого при ее содержании более 6 %. При минус 18 °С около 10 % воды находится в растворе (6–7 %), следовательно, концентрация лактозы будет составлять 46–50 %.

Воздушные пузырьки. Воздушная фаза мороженого при микроскопических исследованиях просматривается в виде шариков, соизмеримых с кристаллами льда. Отмечена высокая дисперсность воздушной фазы мороженого промышленного производства различного периода хранения (0,5–13 мес). Диапазон средних диаметров воздушных пузырьков составлял 21–42 мкм при содержании воздушных пузырьков размером не более 50 мкм 71,0–94 % [1].

Стабильность получаемых при фризеровании воздушных пузырьков обеспечивают белки, которые

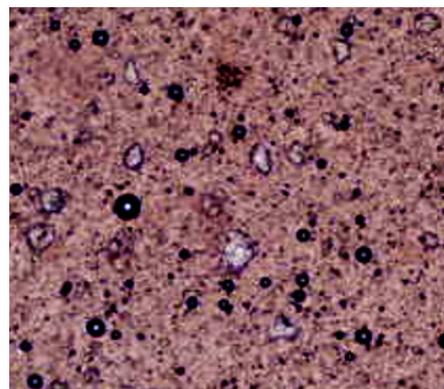


Рис. 4. Кристаллы лактозы в мороженом после колебаний температуры

снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз воздух/вода, и агломерированные частицы жира. Стабильность воздушной фазы в мороженом в значительной степени определяет взбитость. Ее значение в продукте в зависимости от содержания жира и сухих веществ может достигать 30–130 %. Более высокие уровни насыщения смеси воздухом приводят к увеличению поверхности пузырьков воздуха и снижению плотности продукта, а следовательно, при постоянной массовой доле жира и белка к снижению стабильности этих структурных элементов. Кроме того, необходимо учитывать, что стабильность воздушной фазы мороженого в значительной степени определяет размер (диаметр) воздушных пузырьков, от величины которого зависят избыточное давление на границе раздела воздушных пузырьков и температура равновесного давления. Зависимость описывается уравнением вида:

$$y=a+b/x,$$

где x — размер воздушных пузырьков, мкм; a , b — коэффициенты; y — температура или давление.

Из уравнения следует, чем меньше размер воздушных пузырьков, тем ниже их стабильность. Следовательно, повышение температуры хранения будет способствовать ста-

Таблица 2

Растворимость лактозы в водных растворах

Температура, °С	Растворимость, %	Температура, °С	Растворимость, %
0	10,6	50	30,4
10	13,2	60	37
20	16,1	70	43,9
30	19,9	90	59
40	24,6	100	61,9

бильности более крупных воздушных пузырьков и снижению дисперсности воздушной фазы.

В практике научных исследований эта зависимость позволила установить, что температура минус 18 °С, нормируемая для холодильной цепи хранения, транспортирования и реализации мороженого как необходимая, обеспечивает стабильность молочного и сливочного мороженого и близких к ним разновидностей продукта. Для стабильности наиболее высокодисперсной воздушной фазы пломбира необходима температура не выше минус 22 °С. Недостижение указанного уровня температуры приводит к тому, что в мороженом в процессе хранения и реализации изменяется состояние воздушной фазы, что вызывает усадку порций и отслоение продукта от стенок упаковки.

Химические изменения связаны с окислением липидов, которому способствует наличие кислорода и воды. В результате окисления ненасыщенных липидов образуются продукты окислительной порчи со специфическими привкусами. В частности, наличие альдегидов можно установить органолептически по химическому, масляному, мыльному и сальному привкусам [9].

Для выявления факта окисления определяют перекисные, тиобарбитуровые и анизидиновые числа и проводят хроматографические исследования.

Процессу окисления предшествует гидролиз триглицеридов. Как показали исследования, проведенные во ВНИХИ, уже после непродолжительного хранения мороженого кислотное число (КЧ) превышает допустимый уровень (0,6 мг КОН/г). Максимальное значение КЧ в сливочном мороженом при хранении достигнуто при минус 18 °С через 2 мес, при минус 25 °С — через 3 мес, при минус 35 °С — через 6 мес. Отличались и абсолютные значения показателей — чем ниже температура хранения, тем меньше максимально достигаемое значение КЧ. При минус 35 °С максимальный показатель составил 1,5 мг КОН/г, при минус 25 °С — 3,5 мг [1].

Во ВНИХИ исследованы показатели окисления мороженого из точек розничной торговли. Результаты подтвердили зависимость окислительной стабильности жировой фазы от продолжительности хранения жиросодержащего сырья до исполь-

зования. В частности, для мороженого со сроком хранения 20 сут, в производстве которого использовалось сырье длительного хранения, значение кислотного числа составило 0,92 КОН/г, анизидинового — 9,02. Для мороженого, выработанного из свежего сырья, значения кислотного и анизидинового чисел через 9 мес хранения были на уровне 0,62 КОН/г и 0,92 соответственно. В целом установлено, что более 20 % исследованного мороженого характеризуются анизидиновым числом, в 2,3–3,0 раза превышающим условно допустимое значение, равное 3. Ни в одном образце мороженого не было зафиксировано значения анизидинового числа 0,3, установленного для свежего молочного жира.

ДЛИТЕЛЬНОЕ ХРАНЕНИЕ С СОХРАНЕНИЕМ ВЫСОКОГО КАЧЕСТВА

При минус 18 °С в мороженом сохраняется около 10 % свободной воды, концентрация сахаров в которой превышает 60 %. Образуется перенасыщенный раствор, но сахара не кристаллизуются из-за высокой вязкости.

При определенных условиях, в частности быстром замораживании до температуры не менее минус 30 °С, раствор сахаров может перейти в неподвижное стекловидное (аморфное) состояние [10]. Температура, при которой происходит такое явление, называется температурой стеклования (Т_г). В зависимости от состава смесей для мороженого Т_г может находиться в пределах минус 40±10 °С. Разность между значением Т_г и температурой хранения является основной движущей силой, вызывающей перекристаллизацию льда.

Стеклование в мороженом предотвращает и ферментативные процессы окисления, для протекания которых необходима свободная подвижная вода. Достижение в холодильной цепи температуры стеклования обеспечивает стабильность показателей качества мороженого, а следовательно, и возможность длительного хранения.

ВЫВОДЫ

Анализ показателей качества мороженого в условиях реальной холодильной цепи показывает, что при минус 18 °С происходят химические и физические изменения: появляются продукты окислительной порчи, снижается дисперсность кристал-

лов льда и воздушных пузырьков, зарождаются и увеличиваются кристаллы лактозы. Одна из причин изменений — наличие свободной незамороженной воды в составе концентрированного раствора сахаров, способствующей подвижности структурных элементов и активности ферментов. Сроки годности мороженого в условиях холодильной цепи с температурой минус 18 °С следует устанавливать с учетом возможных изменений перечисленных показателей, что позволит исключить отрицательное влияние на органолептические показатели и здоровье потребителей. **МГ**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Творогова, А. А.** Мороженое в России и СССР: Теория. Практика. Развитие технологий/А. А. Творогова. — СПб.: ИД «Профессия», 2021. — 249 с.
2. **Recommendations for the Processing and Handling of Frozen Foods// International Institute of Refrigeration.** — 4nd ed. — Paris, France: IIR, 2006. — 176 p.
3. **Стеле, Р.** Срок годности пищевых продуктов. Расчет и испытание. Перев. с англ./Р. Стеле. — СПб: ИД «Профессия», 2008. — 479 с.
4. **Мосин, О.** Структура воды и физическая реальность/О. Мосин, И. Игнатов// Сознание и физическая реальность. 2011. Т. 10. №6. С. 16–32.
5. **Гофф, Г. Д.** Мороженое. Перев. с англ./Г. Д. Гофф, Р. У. Гартел. — СПб: ИД «Профессия», 2016. — 537 с.
6. **Творогова, А. А.** Состояние кристаллов льда в традиционном мороженом при хранении/А. А. Творогова [и др.]// Молочная промышленность. 2016. №8. С. 57–58.
7. **Белозеров, Г. А.** Влияние циклических колебаний температуры на дисперсность кристаллов льда в мороженом при хранении/Г. А. Белозеров [и др.]// Холодильная техника. 2016. №5. С. 2–5.
8. **Фиалкова, Е. А.** Обобщенная диффузионная теория кристаллизации лактозы из перенасыщенных растворов/Е. А. Фиалкова [и др.]// Фундаментальные исследования. 2006. №7. С. 23–24.
9. **Творогова, А. А.** Аналитическая оценка критериев хранения способности мороженого и замороженных взбитых десертов: руководство и рекомендации для определения сроков годности/А. А. Творогова [и др.]. — М.: ДоМира, 2012. — 51 с.
10. **Ситникова, П. Б.** Практическое значение эффекта стеклования при хранении замороженных сахаросодержащих продуктов. Аналитический обзор/П. Б. Ситникова, А. А. Творогова// Холодильная техника. 2019. №2. С. 2–6.