

www.sintef.no



**SINTEF****SINTEF Energiforskning AS**Postadresse: 7465 Trondheim
Resepsjon: Sem Sælands vei 11
Telefon: 73 59 72 00
Telefaks: 73 59 72 50

www.energy.sintef.no

Foretaksregisteret:
NO 939 350 675 MVA**TEKNISK RAPPORT**

SAK/OPPGAVE (tittel)

Superkjøling av fisk – en litteraturstudie og prosjektoversikt

SAKSBEARBEIDER(E)

Tom Ståle Nordtvedt

OPPDRAKSGIVER(E)

FHL

TR NR. TR A6797	DATO 2009-03-10	OPPDRAKSGIVER(E)S REF. Kristian Prytz	PROSJEKTNR. 16X669
EL. ARKIVKODE 090310104731	RAPPORTTYPE	PROSJEKTANSVARLIG (NAVN, SIGN.) Inge R. Gran	GRADERING Åpen
ISBN NR. 978-82-594-3399-2		FORSKNINGSSJEF (NAVN, SIGN.) Inge R. Gran <i>Inge R. Gran</i>	OPPLAG SIDER 20
AVDELING Energiprosesser	BESØKSADRESSE Kolbjørn Heies Vei 1D	LOKAL TELEFAKS 73593950	

RESULTAT (sammendrag)

Rapporten beskriver en litteraturstudie på superkjøling av fisk samt oppsummering av aktiviteter ved SINTEF Energiforskning relatert til superkjøling

Arbeidet som rapporteres inngår som en del av prosjektet "Temperaturstyring fra fangst til marked", som er finansiert av FHF-fondet og ledet av en styringsgruppe oppnevnt av FHL-Filetforum.

Det er aktivitetene knyttet til delprosjekt 1.1 som rapporteres.

Det primære målet prosjektet "Temperaturstyring fra fangst til marked" er å forbedre kvaliteten på ferske filetprodukter av hvitfisk og å øke andelen av kjølt råstoff (hyse, torsk og sei) som har en kvalitet som gjør det anvendelig til lønnsom produksjon av ferske produkter. Prosjektet fokuserer på å optimalisere kjølekjeden fra fangst om bord på tråler til skiping av kjølte filetprodukter til kunder i markedet (råstoff, halvfabrikata, sluttprodukter). Superkjøling er viet spesiell oppmerksomhet med hensyn til egnethet i ulike trinn i kjeden fra fangst til marked.

STIKKORD

EGENVALGTE	Superkjøling	
	Fisk	

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1 SUPERKJØLING AV FISK – ERFARING FRA AVSLUTTEDE PROSJEKTER	3
1.1 DEFINISJON	3
1.2 FORLENGET HOLDBARHET	3
1.3 KULDEMAGASINERING	4
1.4 UTBYTTE	6
1.5 AVSLUTTEDE ÅPNE PROSJEKTET	8
1.5.1 Superkjøling av matvarer	8
1.5.2 Filet forums superkjølingsprosjekter	8
1.5.3 Lønnsom foredling (forprosjekt)	9
2. PÅGÅENDE OG PLANLAGTE PROSJEKTER	11
2.1 NFR-KMB LØNNSOM FOREDLING	11
2.2 FHF-TEMPERATURSTYRING	11
2.3 NFR-BIP SUPERKJØLING AV OPPDRETTSTORSK	11
2.4 NFR-BIP SUPERFERSK FISK	12
3. LITTERATURSTUDIE	13
3.1 <i>SUPERCHILLING OF FISH</i>	14
4. REFERANSER	18

1 SUPERKJØLING AV FISK – ERFARING FRA AVSLUTTEDE PROSJEKTER

1.1 DEFINISJON

Superkjøling defineres vanligvis som lagring ved temperaturer fra like under frysepunktet for varen og -1°C til -2°C lavere. Ut fra målt varmeinnhold i varen og også ved fysisk å kjenne på produktet er det klart at det dannes iskrystaller i vevet, en har altså en delvis (partiell) frysing av varen. De klare fordeler med dette er lavere temperatur og reduksjon av kvalitetsnedsettende prosesser samt magasinerings av kulde i produktet. Samtidig kan dette gi noen av frysingens negative effekter avhengig av den temperatur som benyttes, frysehastighet/iskrystalldannelse mv.

Den viktigste holdbarhetsfaktoren er temperaturen på varen. Som eksempel kan nevnes at holdbarheten for laks ved 0°C er ca 18 dager mot ni dager ved 5°C , dvs en halvering på 5°C temperaturstigning. For fisk med lav holdbarhet og usikker kuldekjede, benyttes derfor ofte et kuldemagasin (is: 0°C) som sendes med produktene. Dette gir imidlertid en ekstra vekt som vanligvis utgjør 30-50% av varens vekt.

Prinsippet for superkjøling (partiell frysing) brukes i dag i betydelig omfang på to hovedområder. Nedkjøling er en rimelig treg prosess og senking av temperaturen inne i produkter går langsomt. Prosessen tar tid og gir "forsinkelse" i en produksjonskjede, det blir kostbart. Ved å bruke kjøletemperaturer under frysepunktet, fryses hele/deler av ytterflaten med utjevning på lager etterpå.

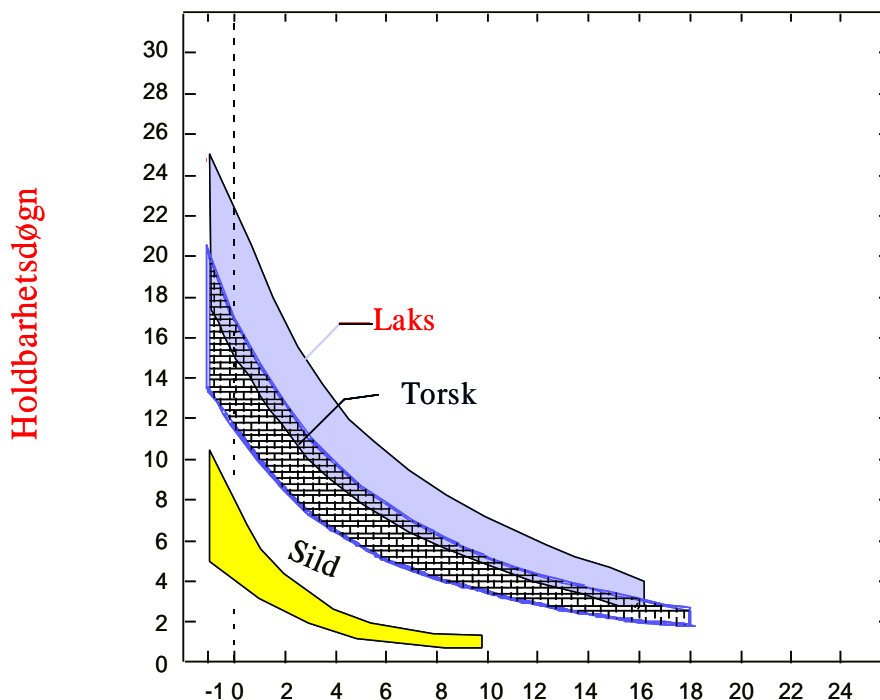
Magasinerings av en så betydelig kuldemengde krever tid, metodikk og teknologi idet en ønsker å begrense laveste temperatur i varen for å unngå frysingens problem – tap av saftighet.

For fisk er oftest nedre temperaturgrense satt til frysepunktet. Det er gjennom årene gjort forsøk med superkjøling, dvs lagring ved temperaturer $1-3^{\circ}\text{C}$ under initielt frysepunkt. Generelt er varene blitt lagt på lager ved denne temperaturen, noe som gir en svært langsom og ukontrollert temperatursenkning mot lagringstemperaturen. Det er da påvist kvalitetstap som mer tørrhet, drypp/press-vann som delvis skyldes langsom og ukontrollert isdannelse.

En annen anvendelse av superkjøling er ved videreforedling av fisk. Forsøk har vist at ved å ha en produkttemperatur under frysepunktet kan man øke utbytte ved fiskebearbeiding opptil 3 – 4 %.

1.2 FORLENGET HOLDBARHET

Med utgangspunkt i holdbarhetskurver for ulike fiskelag, som vist i figur 1, vi man ha en praktisk holdbarhet på omtrent 20 dager for laks ved 0°C .



Figur 1: Praktisk holdbarhet for noen fiskesorter

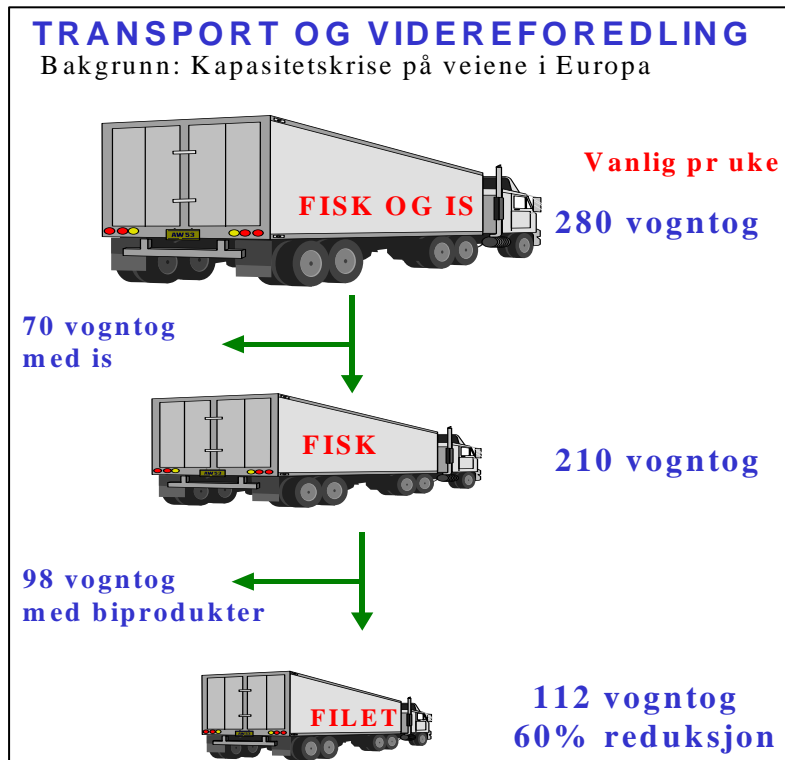
Situasjonen under reelle forhold er imidlertid en helt annen. Med fisk som er ufullstendig kjølt og treg nedkjøling fra is og i tillegg høye omgivelsestemperaturer er temperaturen for fisken i snitt nærmere 4°C, noe som resulterer i en holdbarhet på 14 dager, beskrevet i (*SINTEF Rapport*)

Gjennomfører man nedkjøling til under 0°C og ned mot -1°C og -2°C kan man forvente en holdbarhet på opptil 30 dager for laks. En slik økning av holdbarheten vil markedsmessig bety svært mye for næringen. Som et eksempel kan nevnes at markedene på østkysten av USA blir innenfor rekkevidde med båttransport.

Ved å senke produkttemperaturen ned mot initielt frysepunkt vil det først dannes iskrystaller i de deler av produktet som har høyest frysepunkt. Konsentrasjonen av næringsalter og aktive enzymer vil øke. Hva som nøyaktig skjer i dette temperatur området (-1°C til -7°C) er lite kartlagt. Ved vårt miljø har man gjennomført noen enkle sensoriske holdbarhetstester for å bestemme hvor lenge produktene er kommersielt omsettelige. I samarbeid med Norconserv i Stavanger ble det gjennomført en holdbarhetstest for superkjølt laks. Laks, behandlet etter normal slakte og nedkjølings prosedyre ble lagret på is og ved -1°C. I forsøkene ble fisken også plassert i modifisert atmosfære(MA). Dessverre var det en lekkasje i emballasjen slik at MA innvirkning på holdbarheten fikk man ikke testet. Fisken ble testet for mikrobiologisk aktivitet samt smakstestet. Resultatene fra forsøkene viste at man for laks kan øke holdbarheten med 7 døgn, det vil si en holdbarhet på 28 dager for superkjølt laks. Detaljer omkring forsøkene er tidligere grundigere beskrevet. (*Ref. 2*)

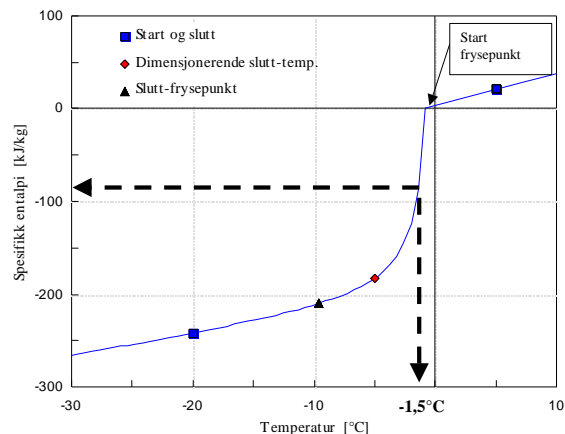
1.3 KULDEMAGASINERING

Som nevnt tidligere er muligheten for kuldemagasinerings svært interessant for norsk fiskerinæring. Figur 2 viser antall vogntog med fersk laks per uke ut fra Norge (tall for 1998).



Figur 2. Transportert mengde ved iset laks og superkjølt hel og filetert.

70 av 280 vogntog er is. Det er således et stort potensial for økt transport kapasitet dersom man erstatter denne isen med fisk. For at det skal kunne gjennomføres må man magasinere noe is i laksekjøttet. Figur 3 viser entalpi kurven for laks. Forutsatt man kjenner til sammensetningen for laks kan man beregne hvor mye av tilgjengelig vann som er frosset som funksjon av temperaturen. For laks, som har ca 70 % (vektbasert) vann tilgjengelig vil man ved $-1,5^{\circ}\text{C}$ ha frosset 30 %. Som et eksempel vil det i en normal transport kasse være omtrent 22 kg laks. Superkjøler man denne til $-1,5^{\circ}\text{C}$ vil man ha 4,64 kilo utfrosset. Tar man med kuldemengden i laksekjøttet fra -1°C til 0°C , representerer det normal isingsmengde.



Figur 3. Entalpi kurve for laks

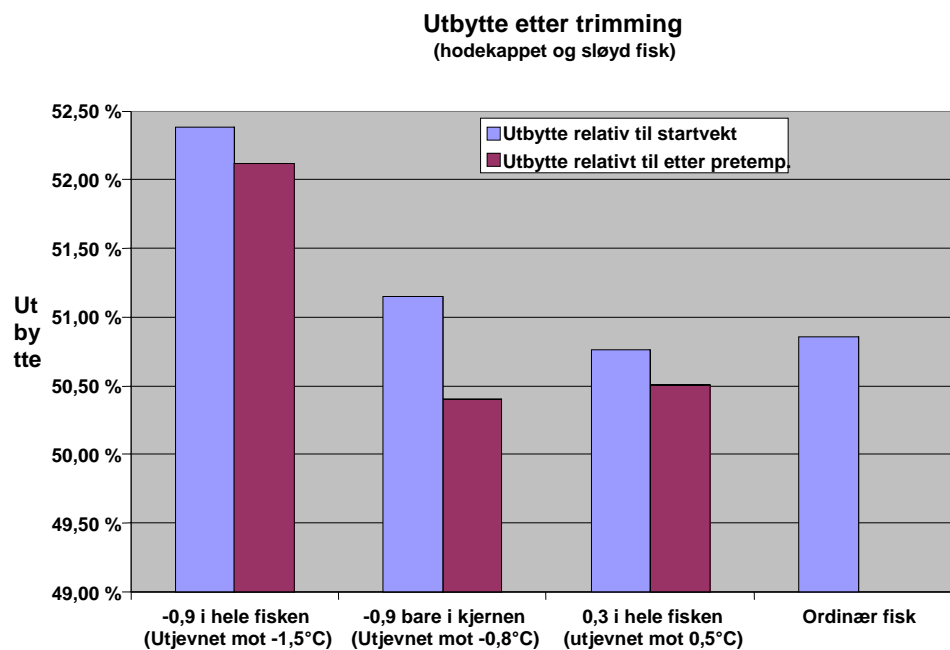
Utfordringene, for hel laks er at fisken blir stiv ved superkjøling. Dagens emballasje er ikke tilpasset dette slik at nye løsninger må utvikles. For delvis bearbejdede fiskeprodukter så som filet vil ikke superkjøling medføre det samme emballasje problemet.

Potensialet for økt transportkapasitet i laksenæringen er omtrent 30 %, det samme som vekten av isen som sendes i dag. Imidlertid er det ikke mulig å få realisert hele dette potensialet fordi;

- Fisken øker fysisk i volum ved superkjøling.
- markedet er svært tradisjonsbundet og krever noe is i kassene.
- fisken blir stiv og er dermed vanskeligere å pakke.

1.4 UTBYTTE

En annen effekt man har observert gjennom forsøk ved viderebearbejding av fisk er at utbytte ved filetering er avhengig av temperaturen. Dette er gjeldene både for fersk og frosset råstoff. Figur 4 viser tall fra forsøk gjennomført ved en bedrift i Norge.

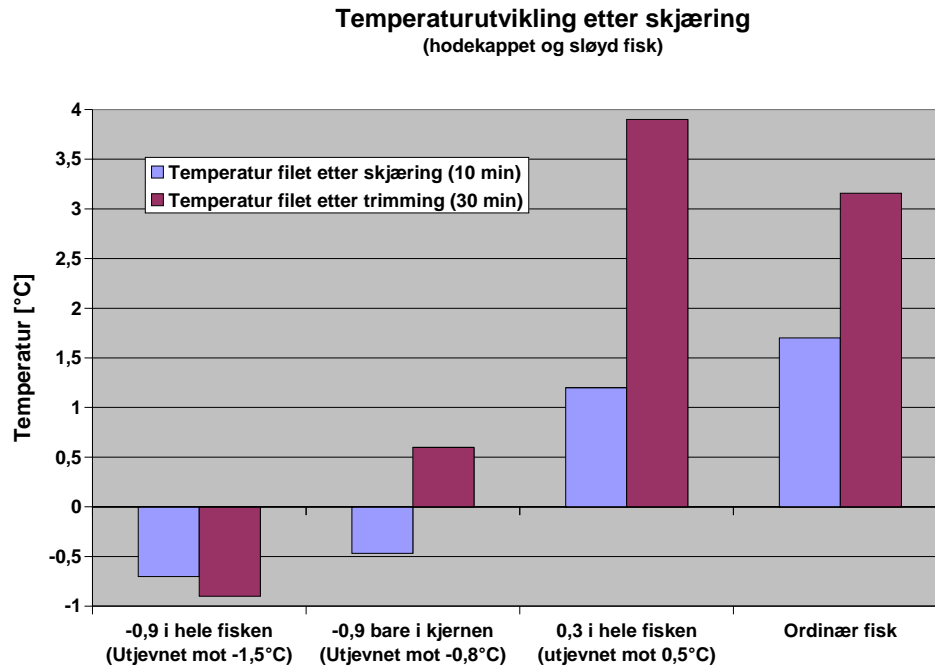


Figur 4: Utbytte etter trimming av filet (torsk)

I disse forsøkene ble fisk temperert til tre ulike bearbejdingstemperaturer, samt en kontrollgruppe som gikk gjennom ordinær produksjon. For hver gruppe ble 200 kg fisk brukt. Bearbejdingen av fisken var, maskinell hodekapping, maskinell filetering og manuell trimming (finskjæring).

Som man ser av figur 4 faller utbytte etter hvert som temperaturen stiger. Disse forsøkene viste at fisken har en optimal bearbejdingstemperatur. Dersom temperaturen ble for lav, dvs -3°C falt utbytte prosenten og dersom temperaturen ble for høy falt også utbytte prosenten. For hvert fiskeslag eksisterte det en optimal temperatur, for torsk lå den på $-1,2^{\circ}$.

Et annet interessant fenomen vi registrerte var hvordan temperaturen under bearbeiding utviklet seg. I figur 5 er temperaturen etter hver arbeidsoperasjon registrert.



Figur 5. Temperaturutvikling under videreforedling. (torsk)

Fisken bearbeides i temperaturer mellom 10°C og 20°C. Som man ser av figuren er fisken som holdt $-0,9^{\circ}\text{C}$ i hele fisken før bearbeiding fortsatt omtrent like kaldt etter filetering, mens fisken utjevnet mot $-0,8^{\circ}\text{C}$ og $0,5^{\circ}\text{C}$ har temperaturer på over 0°C . Betydningen av dette er viktig av to årsaker, - hygienemessig og kapasitetsmessig. Hygienemessige på grunn av redusert mulighet for mikrobiologisk aktivitet ved lave temperaturer og kapasitetsmessig fordi de fleste bearbeidings bedrifter kutter filetene opp i porsjonsstykker og fryser den inn. Er fisken på forhånd delvis innfrosset eller holder en temperaturer nært initielt frysepunkt vil mengden varmen som skal fjernes være mindre og dermed kan man øke innfrysingskapasiteten. En mer nøyaktig beskrivelse av disse forsøkene finner man i (REF 3)

1.5 AVSLUTTEDE ÅPNE PROSJEKTET

Ved SINTEF Energiprosesser har man jobbet med superkjøling i flere prosjekter. I dette notatet blir de som har vært åpne og som har relevans til fisk presentert.

1.5.1 Superkjøling av matvarer

Dette var et tre årig NFR prosjekt som ble avsluttet i 2005. Målsetningen var å: Studere effekten av superkjøling på fire produktgrupper, Hvitt kjøtt (kylling og svin), rødt kjøtt, hvit fisk (torsk) og rød fisk (laks).

Gjennom prosjektet har man vist potensialet for superkjøling innenfor 4 produktgrupper. Det har blitt etablert industriprosjekt innefor rød fisk, hvit fisk (filetforum) og kjøtt. Blant annet har det blitt realisert egne superkjølingslinjer for svin ved Gildes anlegg ved Steinkjer.

Erfaringene fra prosjektet har vist at det er store ulikheter fra produksjonsbedrift til produksjonsbedrift, og at det er ikke en tydelig definert prosess som kan sies å være fasit. Eksisterende kapasiteter og produktflyt kombinert med krav fra ulike markedssegment gjør at det kan synes som at en superkjølingsprosess i stor grad vil være "skreddersøm" for å kunne gi optimalt resultat. Dette er også spesielt tydelig for arbeidet som er relevant for kuldekjeden og pakkemetodene. Her har det vist seg at det er mange usikkerhetsmoment under pakking og distribusjon som det er vanskelig å gi en enhetlig løsning for. Det siste årets avsløringer innenfor status i Norges ferskvaredisker illustrere dette tydelig. Vi har verktøy for å gå inn å definere nødvendig superkjølingsgrad avhengig av produkt, marked og emballasje, men det er liten grad av forutsigbarhet i kuldekjeden med resultat av man får varierende kvalitet levert ut i markedet.

Oppsummert

- 3 årig forsker prosjekt (140642/130).
- Resultatene viser at man har en drastisk reduksjon i mikrobielle aktivitet ved superkjøling temperaturer
- Delvis kartlagt enzymatisk og fysiske endringer og egenskaper for noen produkter ved superkjølingstemperaturer
- Utviklet enkle modeller for sammenhengen mellom temperatur og isinnhold ved superkjølingstemperaturer for noen produkt (kjøtt og fisk)

1.5.2 Filet forums superkjølingsprosjekter

Det overordnede målet for prosjektet var å produsere optimale superkjølte loins av hvitfisk for introduksjon og evaluering i markedet. Delmålene var

- Å kartlegge dagens kuldekjede med den hensikt å beregne nødvendig kuldebehov
- Fastsette en realistisk og kontrollert prosess for superkjøling av loins fra hvitfisk
- Gjennomføre en prøveproduksjon for markedsintroduksjon og evaluering
- Koble markedets evaluering opp mot prosessens ulike trinn og konsepts kjennetegn

Prosjektet har avdekket at det per i dag ikke finnes tilstrekkelig god informasjon tilgjengelig om kuldekjeden, som kan benyttes til å definere ønsket superkjølingsnivå. Gjennomføring av laboratorieforsøk under kontrollerte betingelser har gitt resultater som viser at både metoden og utstyret som er etablert i prosjektet er godt egnet for å utvikle egent verktøy til nytte i forbindelse med industrialisering av superkjøling. Utstyret er imidlertid ikke egnet til utstrakt industriell bruk, men prinsippene for justering og regulering av en superkjølingsprosess er klarlagt.

Superkjølingen gav ikke den forventede økning i holdbarhet, noe som etter all sannsynlighet skyldes redusert råstoffkvalitet. Prosjektet har sannsynliggjort at introduksjon av superkjøling vil kunne øke effektiviteten i pakkeoperasjoner og pekt på mulighetene for å redusere både emballasjekostnader og transportkostnader, sistnevnte i størrelsesorden 20 %. Markedet syntes å akseptere produktet, men det vil være behov for å definere egne kvalitetsstandarder for superkjølte loins. På bakgrunn av resultatene i dette prosjektet kan det hevdes at hvitfisknæringen per dags dato totalt sett ikke er moden for en bred implementering av superkjøling. Det mangler fremdeles kompetanse på enkelte områder. Men man har kommet et betydelig skritt videre i forståelse av hvilke parameter det bør fokuseres på i forhold til å effektivisere et videre løp.

Oppsummert

- innledende prosjekter(2005-2006) for utprøving av superkjøling for hvitfisk
- Resultatene ved kontrollert superkjøling av hvitfisk filet til $-1,5^{\circ}\text{C}$ og forsendelse i ordinær kjølekjede til markedet har vært såpass positive at bedriftene i Filetforum ønsker å arbeide videre med styring av temperatur i hele verdikjeden

1.5.3 Lønnsom foredling (forprosjekt)

Prosjektet har vært gjennomført i 2006. Det var et forprosjekt til hovedprosjektet som starter i 2007.

I forprosjektet ble det gjennomført tester med to modellprodukt, svinestek og laksefilet. Svinestek og laksefilet ble superkjølt til to nivåer av isinnhold (10 % og 20 %), med kjølt og frosne prøver som referanse. Temperatur og isinnhold ble registrert med tradisjonell kalorimeter målinger og ny sensor teknologi (NIR). Mikrobiologiske og biokjemiske analyser ble gjennomført for å sammenligne hvordan forskjellige superkjølingsnivå og lagringsbetingelser påvirket kvaliteten. Metoder basert på masse spektroni ble gjennomført for å skaffe mer detaljert viten om hvilke biokjemiske reaksjoner som foregår ved ulike lagingsbetingelser.

Resultatene viste at superkjøling forlenger den mikrobiologiske holdbarheten med 4 dager for laksefilet og 25 dager for svinestek. For laksefilet ble det lavest drypptapet målt i den frosne prøven, mens det ikke ble registrert noen forskjell mellom prøvene for svinestek. Det var indikasjoner på protein denaturering i 20 % prøven for laksefilet.

MS-analysen viste forskjeller mellom de ulike prøvene (laks/svin og kjølt/superkjølt). Metoden ser ut til å være egent for å studere protein denaturering i kjølt og superkjølt lagring.

Oppsummert

- NFR finansiert prosjekt 2006
- Resultatene derfra viser hvilke metoder som kan brukes i en automatisert superkjølingslinje
- Synliggjort potensialet for holdbarhetsøkning ved superkjøling av to modell produkt (laksefilet og svinestek)

2. PÅGÅENDE OG PLANLAGTE PROSJEKTER

2.1 NFR-KMB LØNNSOM FOREDLING

Prosjektet blir startet opp i 2007. Det er finansiert fra forskningsrådet med 20 % finansiering fra industrien samt midler fra FHF og Jordbruksfondet. Prosjektet blir ledet av SINTEF Energiforskning med deltagere fra øvrige SINTEF institutt, NTNU, Matforsk og UIB.

Mål

Forbedre og sikre konkurransekraftig sjø- og landbruksbasert næringsmiddelindustri i Norge, gjennom utvikling av kritiske kunnskapsområder og teknologier for mer effektiv prosessering og råvareutnyttelse

Superkjøling i prosjektet

- Grunnleggende termodynamiske sammenhenger under superkjøling
- Effekt av temperatur, isvekst og isfraksjon på kvalitet
- Effektiv superkjølingsprosess for ulike produktgrupper
- Effekt av temperatur og isinnhold under lagring og distribusjon på ulike produktgrupper
- Prediksjon av kvalitetsendringer

2.2 FHF-TEMPERATURSTYRING

Prosjekt ledet av FHL fileforum med Fiskeriforskning og SINTEF Energiforskning som utførende parter. Finansiering fra FHF.

Mål

- Dokumentere at rask kjøling ved fangst og lav råstofftemperatur ved lagring og bearbeiding sikrer at en økt andel av råstoffet kan gå til fersk anvendelse.
- Dokumentere at superkjøling i hele distribusjonskjeden vil gi filet med forlenget holdbarhet, bedre kvalitet og moderat drypptap.
- Utvikle prosedyrer og anbefale teknologi som setter industrien i stand til å utnytte fordelene med optimal temperaturstyring gjennom hele prosesskjeden fra fangst til marked.

Superkjøling i prosjektet

- Fokus på effekter og muligheter ved superkjøling i produksjon
- Rask nedkjøling om bord

2.3 NFR-BIP SUPERKJØLING AV OPPDRETTSTORSK

Et Brukerstyrt Innovasjons Prosjekt (BIP) finansiert av forskningsrådet. Prosjektansvarlig er Global Fish med SINTEF Energiforskning som utførende part.

Mål

Fremskaffe teoretisk og praktisk grunnlag for superkjølt foredling og distribusjon av produkter fremstilt av pre-rigor filetert oppdrettstorsk.

Superkjøling i prosjektet

- Utvikle superkjølingsteknologi basert på slurry/RSW teknologi
- Superkjøling i distribusjon av oppdrettstorsk (emballasje)

2.4 NFR-BIP SUPERFERSK FISK

Et Brukerstyrt Innovasjons Prosjekt (BIP) finansiert av forskningsrådet. Prosjektansvarlig er NSL med SINTEF Fiskeri og Havbruk som utførende part. Man vil i hovedsak konsentrere seg om båter fra kystflåten.

Mål

Å finne løsninger og forbedringer i informasjonsflyt, ombordhåndteringsteknologi og nedkjølingsteknikk som forlenger holdbarheten på fersk hvitfisk med minimum 3 dager regnet fra fangstidspunkt til konsumentkjøp

Superkjøling i prosjektet

- Superkjøling i innlandsdistribusjon av fersk fisk
- Etablere optimal kjølekjede (mulighet for superkjøling)
- "Qualified routes"

3. LITTERATURSTUDIE

I tradisjonelle kjøleprosesser forsøker man å hindre at overflaten på produktene fryser. Som et resultat av dette vil drivkraften for varmefjerning være lite. For store/tykke produkter er den interne varmetransport en langsom prosess på grunn av lang transport vei samt lav termisk konduktivitet. Det fører til at vanlig industriell kjøling er langsom og utfordrende i en moderne produksjon. Som et eksempel kan man se på lakseslakteri. Atlantisk laks av normal størrelse, 4-5 kg, kan kjøles i RSW (Refrigerated SeaWater) ved -1°C fra 15°C til 2°C på omtrent 2 timer (Flesland & Magnussen, 1990). Lakseslakteri med en normal kapasitet på mer enn 20 tonn/time trenger derfor stor plass for kontinuerlig kjøling. Vanlig praksis er derfor å la noe av kjøling skje i emballasjen med bruk av vannis. I tillegg trengs is for å sikre at fiske temperaturene er lav i hele transport kjeden (Magnussen, Nordtvedt & Hardarson, 2001).

Begrepe superkjøling eller delvis frysing brukes for å beskrive en prosess hvor en liten andel av et produkts vanninnhold er frosset. Ved superkjøling blir produkttemperaturen senket til $1 - 2^{\circ}\text{C}$ under produktets initielle frysepunkt. Etter denne fasen blir produktet plassert i omgivelser med lite ekstern varmeutveksling slik at isen i produktet blir jevnet ut til et på forhånd definert nivå. Denne tilstanden blir forsøkt opprettholdt ved videre lagring og distribusjon.

Superkjølingsprosessen ble beskrevet så tidlig som 1920 ved Le Danois selv om han ikke brukte de samme ordene. Med superkjølingsteknologi blir kulde akkumulert i produktet og fungerer som en buffer mot varmepåvirkning fra omgivelsene. Holdetiden i kjøleutstyret blir redusert i forhold til vanlig kjøling, siden isen som blir dannet i overflaten under innfrysing, tar opp varme fra kjernen i produktet, selv etter at produktet har forlatt kjøleutstyret. Produktet vil, under forutsetning at det fortsatt er is til stede etter at likevekt er oppnådd, ha en buffer mot ikke planlagt varmepåvirkning uten at produkttemperaturen endres. Begge disse fordelene brukes i industrien i dag. I tillegg er mange skjære og kutte prosesser avhengig av en delvis frosset overflate for å få nøyaktig og repeterbar produksjon.

Ved superkjølingstemperaturer vil mikrobiell aktivitet begrenses eller stoppe helt opp. Kjemiske og fysiske endringer kan fortsette og i noen tilfeller akselerere. I litteraturen finner man at superkjøling for det mest har blitt brukt til fisk eller fjørfe (Aleman, Kakuda & Uchiyama, 1982; Carlson, 1969; Chang, Chang, Shiau & Pan, 1998; Haugland, Aune & Hemmingsen, 2005; Hemmingsen, 2002; Rosnes, Sivertsvik, Skipnes, Nordtvedt, Corneliussen & Jakobsen, 1998). Hovedårsaken for å bruke superkjøling er forlengelse av holdbarhet med opptil 1,4 til 4 ganger sammenlignet med tradisjonell kjøling (Einarsson, 1988). Is dannelse og rekrystallisering kan forårsake mikrostruktur endringer i matvarene under frysing. Resultatene av det kan bli celleuttørking, drypptap og krymping under tining. Matvare karakteristikk som pH, ionestyrke, konsentrasjone av oppløst gasser, viskositet og overflate spenning kan også bli endret. Det kan føre til forandringer i enzymatisk aktivitet og protein denaturering (Cheftel, Levy & Dumay, 2000; Jeremiah, 1996; Mackie, 1993).

Allerede i 1950 årene brukte portugisiske trålere superkjøling av fisk i stor skala. Fisken ble lagret i reoler og nedkjølt med sirkulerende lake. Teknologien kombinerte rask kjøling i is med

effektiv kontakt kjøling. Lagringsmetoden forlenget holdbarheten med opptil 11 dager for noen anvendelser (Waterman & Taylor, 1967). Uansett, mange tester med lagring noen celsius grader under frysepunktet har vært mislykket, trolig på grunn av liten kontroll med produkt temperaturen. Fjerning av latent varme, for å oppnå superkjøling, krever en nøye tilpasset prosess. Det er ikke tilstrekkelig å plassere varene på et kjølelager med redusert temperatur.

I figur 3 kan man se at varme mengden som må fjernes øke raskt etter hvert som temperaturen synker under frysepunktet.

I det etterfølgende er det satt inn en engelsk versjon av et litteraturstudie

3.1 SUPERCHILLING OF FISH

The articles reviewed in this section are divided into the specific species and treatments they describe and then chronologically where feasible. Magnussen and Nordtvedt (1998) presented a general article about superchilling used in fish processing and distribution. The article presents an overview of the temperatures in the cold chain, difference between chilling and chilled storage and a description of what superchilling is and how it may be used for storage or transportation of fish. An article like the present one by Magnussen and Nordtvedt gives a good description of the present situation and how superchilling may help to improve today's situation for fresh fish storage and transportation.

Le Danois (1920) handed in a patent called "A new method for refrigeration of fish" in 1919. The patent was published in 1920, and it describes a method that actually can be defined as a superchilling process even though Le Danois never uses the word superchilling in his patent. This method was based on the following steps:

Immersion of fish in an isotonic solution with seawater being in a state of super fusion at a temperature close to the freezing point (-4°C).

Coating of a film in a fresh water tank. The ice film is formed due to the cold inside the fish and not from cold taken from the ambient conditions.

Storage in cold rooms of varied temperatures. Preparation of frozen or chilled fish is chosen by the variation of the temperature in the storage rooms.

The method by Le Danois (1920) gives shelf life for products stored in the temperature range of -2°C to -4°C for 15 to 40 days dependent on the fish species. Larger species have longer shelf life. But if the products are stored at -8°C it behaves as a frozen product and has a shelf life of several months.

Graham and Kelman (1988) presented work done on pre-packed cod fillets that were chilled under different conditions. They used two temperatures to air chill the products before storage, -1°C and -35°C. The last temperature gave products with ice on the surface. In addition they used immersion in iced water to chill products. Immersion chilling was used for comparison and to give an indication of the chilling time if water chilling was possible for all products. Graham and

Kelman used a sensory panel to control possible changes in the product quality. The results were that no significant differences were found between products chilled at either -1°C or at -35°C . The main conclusion from the work done by Graham and Kelman is that one must avoid undue temperature rises during processing. The writer of the present review article agrees totally with the Graham and Kelman main conclusion; too often processing of food is done in too warm ambient temperatures and too warm water, i.e. water used for washing.

LeBlanc and LeBlanc (1992a and 1992b) have presented two quite similar articles on the effect of superchilling with CO₂ snow on three different processed fish species. The first article, LeBlanc and LeBlanc (1992a), presents work done on cod and winter flounder while the second article, LeBlanc and LeBlanc (1992b), presents work done on haddock. For comparison, normal water ice was also used in both tests. Physical and chemical evaluation was done after 8 days of storage. The moisture loss and the expressible moisture were higher for the iced cod and winter flounder while moisture loss was lower and expressible moisture higher for the iced haddock. The results from both articles showed an increase in shelf life for at least one day for the superchilled fish compared to the water ice chilled fish. LeBlanc and LeBlanc's articles show the same trend as many other articles: that superchilled fish get longer shelf life than normal water ice chilled fish. Their experiments are carried out on fish species of great interest and the articles give satisfactory information about the work they have carried out.

The work done by Nordtvedt et al. (1998) is a survey of the possibility to use superchilling as a replacement for water ice to reduce transportation costs. Computer simulation and laboratory experiments were carried out for salmon fillets. Several computer simulations were carried out to find the influence the heat transfer coefficient has on the cooling time and to demonstrate the significance of the start- and ambient temperature on the cooling time.

Simulation was then carried out to find the amount of frozen water for different mean temperature in the fillets and different chilling times. To verify the results from the computer simulations, laboratory experiments were carried out. Salmon fillets were chilled in refrigerated seawater equipment (RSW). Four experiments were done with changes in the mean brine temperature and the starting temperature for the fillets. The compared results showed that the amount of frozen water was generally higher in the RSW experiments. The higher ice amount in the RSW fish was explained by the fact that the simulation was done for a temperature distribution estimated in one of the thickest cross section of the fillet. Nordtvedt et al. have shown that computer simulation gives satisfactory results compared to laboratory experiments. This is important since computer simulations are cheaper and easier to make changes to. Considering this, it might be strange that the article by Nordtvedt et al. is the only article concerning simulation of superchilling that has been found and reviewed.

Aune and Nordtvedt (1999) give an overview of a transport of superchilled salmon from Norway to France. The salmon was slaughtered, packed in cardboard boxes and then superchilled in a freezing tunnel. After arrival in France, the consignee controlled the salmon and found that the quality was acceptable. This test transport showed that superchilling is a method to reduce the transport costs and that superchilling gives enough refrigeration capacity to the fish compared to

water ice. But there are some problems that need to be solved, for instance is it really important to have good temperature control for all the transport. Aune and Nordtvedt describe both the manner in which the work was carried out and the potential for superchilling of fish for transport.

Rosnes et al. (1998) present their work about the transport of superchilled and modified atmosphere packed whole salmon. Three experiments were carried out, first gas optimization, then full-scale transport of MA packed salmon in EPS boxes and, last, full scale transport of superchilled and modified atmosphere packed in cardboard boxes. Gas, microbiology and sensory analyses were done for all three experiments. The superchilling was done in a refrigerated seawater tank. Flushing whole pallets with 100% CO₂ after the pallet was wrapped with plastic made modified atmosphere. Superchilled and modified atmosphere packed salmon was evaluated after arrival at the customer and compared to normally water ice chilled fish. The ambient temperature during transport is not given in the article. The superchilled and MAP fish was evaluated as being a little bit better due to less discoloration on the salmon skin. Rosnes et al. had the same conclusions as Aune and Nordtvedt (1999) when it comes to reduced cost and refrigeration capacity for the superchilled fish. In addition Rosnes et al. concluded that superchilling, in combination with MAP, gives a product with a high microbiological and sensory quality of whole salmon, and the combination is a mild preservation method. The work done by Rosnes et al. is well prepared and gives a lot of interesting information about the microbiological and sensory quality development for whole salmon that are superchilled and packed with modified atmosphere. From the same research group comes a paper that deals with storage of superchilled and modified atmosphere packed whole salmon, Sivertsvik et al. (1999). Whole gutted salmon were superchilled and packed without ice in pallets with CO₂ enriched modified atmosphere (MA, 55% CO₂, 10% O₂ and 35% N₂). The salmon were stored for 25 days with traditionally packaged salmon on water ice as a reference. The temperature in the storage room varied from -2.5°C to +6.8°C during storage, the average storage temperature was +0.2°C ± 1.1°C. Both biochemical and sensory quality changes were evaluated during the storage. An additional shelf life of 7 days was achieved for the superchilled and modified atmosphere packed salmon. Also this article had some of the same conclusions as Aune and Nordtvedt (1999) when it comes to reduced cost and refrigeration capacity for the superchilled fish. Sivertsvik et al. also conclude with the fact that superchilling and MA-packaging might reduce microbiological contamination to the environment and reduce the amount of packaging material. The paper provides a continued pursuit of the work done by Rosnes et al. (1998).

Folkvord (2000) is not an article but a thesis for the Bachelor of Natural sciences degree from the Agricultural University of Norway. The thesis is about the combination of modified atmosphere packaging and superchilling with liquid nitrogen of salmon. The main aim of the work was to prolong the microbial and sensory shelf life of salmon fillets. To achieve prolonged shelf life the storage temperature was from 0 °C to 1°C and a good sanitary control was achieved. Bacterial count and other microbial properties were measured during storage. Some sensory evaluation was also done. A microbial shelf life of 22 days was achieved. The thesis presents a work that gives well documented information about the theme superchilling in combination with modified atmosphere packaging.

The last paper presented in this section is by Torstveit et al. (2002b) and deals with the quality of chilled and superchilled MA-packed salmon fillets. All the salmon were MA-packed, then 50 percent of them were superchilled and 50 percent normally chilled. Then all salmon were stored at 5°C for 17 days. Microbiological and chemical analyses were done after 7, 14 and 17 days of storage. Superchilling was found to be neutral to moderate favorable for the quality of MA-packed salmon fillets. A problem that might occur for superchilled and MA-packed salmon is that some specific pathogenic bacteria may grow if the storage temperature is above an acceptable level (<0°C).

Also the article by Torstveit et al. presents interesting work and gives useful information of what you may achieve for shelf life with the combination of the two preservation methods superchilling and modified atmosphere packaging. But they also describe some negative effects that may occur.

4. REFERANSER

- Aleman, P.M., Kakuda, M., & Uchiyama, H. (1982). Partial freezing as a means of keeping freshness of fish. *Bull Tokay Reg Fish Res Lab*, 106, 11-26.
- Carlson, C.J. (1969). Superchilling Fish - A Review. In: *Freezing and Irradiation of Fish*, ed R Kreuzer, Fishing News (Books) Ltd, London, 101-103.
- Chang, K.L.B., Chang, J.J., Shiau, C.Y. & Pan, B.S. (1998). Biochemical, microbiological, and sensory changes of sea bass (*Lateolabrax japonicus*) under partial freezing and refrigerated storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46, 682-686.
- Cheftel, J.C., Levy, J., & Dumay, E. (2000). Pressure-assisted freezing and thawing: Principles and potential applications. *Food Reviews International*, 16, 453-483.
- Einarsson, H. (1988). Deep Chilling (Superchilling, Partial freezing) a literature survey. SIKs Service-Serie, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden 784: 30.
- Fennema, O." Reaction kinetics in partially frozen aqueous systems" In "Water relations of food" ed. R.B. Duckworth, Academic Press, London, England, 539 – 556.
- Flesland, O. & Magnussen, O.M. (1990). Chilling of farmed fish. In: *Chilling and freezing of new fish products*, preprints. Aberdeen, September 18-20 (pp. 159-164).
- Hardarson, V. (1996). Thermo-physical properties of food and their significance on freezing tunnel design. Dr. Ing. thesis at the Norwegian University of Science and Technology. (In Norwegian).
- Haugland, A. (2002). Industrial thawing of fish – to improve quality, yield and capacity. PhD Thesis, NTNU, Trondheim, 2002, 132.
- Haugland, A., Aune, E.J., & Hemmingsen, A.K.T. (2005). Superchilling – Innovative processing of fresh food. Eurofreeze 2005: Individual Quick Freezing of Foods, Sofia, Bulgaria.
- Haugland, A. & Johansen, S. (1996) Superchilling of cod. Unpublished data.
- Haugland, A., Nordtvedt, T.S., Johansen, S. & Magnussen O.M. (1999). Pre-process tempering of fish products – impact on the refrigeration system, and effect on the end quality and yield. IIR Congress, Sydney, Australia 1999.
- Hemmingsen, A. K. T. (2002). Quality of fresh foods. PhD. Thesis, Norwegian University of Science and Technology. 2002, 137.
- Hemmingsen, A.K.T., Aune, E.J., & Magnussen, O.M. (2004). Challenges in the distribution of fresh foods. *Scandinavian Refrigeration*, 5, 40-45.
- Hemmingsen, A. K. T., Haugland, A., Nordtvedt, T.S.N, & Johansen, S.J. (2006). Superchilling of sirloin steak of pork and salmon fillet. Unpublished data.

Hemningsen A. K., Nordtvedt T. S, ”Pilot Study - Competitive Food Processing in Norway” SINTEF rapport TR A6480”

Jeremiah, M.C. (1996). Freezing Effects on Food Quality. Marcel Decker, Inc, New York.

Kondjoyan, A. (2006). A review on surface heat and mass transfer coefficients during air chilling and storage of food products. *International Journal of Refrigeration*, 29(6), 863-875.

Johansen, S., Haugland A, Magnussen O, Guslvåg P. E. ” Superkjøling av hvitfisk loins for markedsintroduksjon” SINTEF rapport TR F6186 (Fortrolig)

Le Danois, E. (1920). Nouvelle méthode de frigorification du poisson. French Patent, No. 506.296.

Mackie, I.M. (1993). The effects of freezing on flesh proteins. *Food Reviews International*, 9, 575-610.

Magnussen, O.M. (1993). Energy consumption in the cold chain. Proceedings IIR – Commissions B1, B2, D1, D2/3. Palmerston North, New Zealand.

Magnussen, O.M, Nordtvedt, T.S. & Hardarson, V. (2001). Developments in rapid chilling of fish, IIRmeeting, Bristol.

Rosnes, J.T., Sivertsvik, M., Skipnes, D., Nordtvedt, T.S., Corneliussen, C., & Jakobsen, Ø. (1998). Transport of superchilled salmon in modified atmosphere. Prepr IIR Symp, Commission C2, Nantes, Fr.

Sivertsvik M., Nordtvedt T.S. et al ” Storage quality of superchilled and modified atmosphere packaged whole salmon” IIR- International Congress September 1999 Sydney Australia

Waterman, J.J., & Taylor, D.H. (1967). Superchilling. Torry Advisory Note, No. 32.

SINTEF Energiforskning AS
Adresse: 7465 Trondheim
Telefon: 73 59 72 00

SINTEF Energy Research
Address: NO 7465 Trondheim
Phone: + 47 73 59 72 00