

Исимбаева Э.Р., Шинбаева А.К.

**Особенности
кристаллообразования
в образцах мяса
при температурах ниже
криоскопической**

В настоящей работе исследуются особенности образования кристаллов в образцах мяса при «шоковой» заморозке, приведена динамика промерзания мяса в различных режимах низкотемпературного воздействия. При шоковой заморозке 90% всех кристаллов льда формируется внутри клеток при минимальных повреждениях клеточных оболочек за счет сокращения миграции влаги и равномерного распределения кристаллов межклеточном пространстве и в клетках. Быстрая заморозка отводит теплоту более интенсивно. Прежде чем миграционный процесс успеет активно развиваться, температура внутри волокон и клеток становится достаточно низкой, чтобы, в соответствии с концентрацией раствора началось кристаллообразование. Таким образом, быстрое замораживание приводит к затвердеванию влаги без значительного ее перераспределения.

Ключевые слова: шоковая заморозка, кристаллообразование, криоскопическая температура.

Issimbayeva E.R., Shinbayeva A.K.

**Features of crystal formation in
meat samples at temperatures
below the cryoscopic**

In this paper we investigate the features of crystal formation in meat samples at "shock" freezing, it shows the dynamics of a freezing of meat in various modes of low-temperature treatment. At shock freezing of 90 of all crystals of ice it is formed inside the cells at minimum damages cell membranes due to reduction of migration of moisture and the uniform distribution of crystals in intercellular space and in cages. Fast freeze removes heat more intensely. Before the migration process has time actively growing, the temperature inside the cell and fibers is sufficiently low that, in accordance with the concentration of the solution has begun crystal formation. Thus, the fast freezing leads water to the solidification without substantial redistribution moisture.

Key words: shock freezing, crystal formation, cryoscopic temperature.

Исимбаева Э.Р., Шинбаева А.К.

**Криоскопты температурадан
төмен температураларда ет
үлгілеріндегі кристалл түзілудің
ерекшеліктері**

Осы жұмыста «қарқынды» мұздату кезінде ет үлгілеріндегі кристаллдардың түзілу ерекшеліктері зерттелінеді, төмен температуралық әсер етудегі әр түрлі режимдегі еттің қату динамикасы келтірілген. Қарқынды мұздатқан кезде барлық мұз кристалдарының 90% жасушалардың ішінде ылғал тасымалдауының қысқаруының есебінен жасушалы қабықшалардың аз шамада зақымдалуы кезінде және кристаллдар жасуша аралық кеңістікте және жасушаларда бірқалыпты таралғанда қалыптасады. Жылдам мұздату жылуды қарқынды жояды. Тасымалдау процесі белсенді даму алдында ерітінді концентрациясына сәйкес кристалл түзілу басталатындай талшықтарды және жасушалардың ішіндегі температура жеткілікті түрде төмен болады. Осылайша, жылдам мұздату ылғалдың айт-арлықтай таралмай қатаюына алып келеді.

Түйін сөздер: қарқынды мұздату, кристалл түзілу, криоскопты температура.

**ОСОБЕННОСТИ
КРИСТАЛЛО-
ОБРАЗОВАНИЯ
В ОБРАЗЦАХ МЯСА
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ
НИЖЕ
КРИОСКОПИЧЕСКОЙ**

Введение

За последние несколько лет в Казахстане увеличился спрос на высококачественную продукцию мяса и мясных продуктов. При этом большим спросом у потребителей пользуются мясные полуфабрикаты, подвергнутые разным видам холодильной обработки.

Для успеха продвижения замороженной продукции на казахстанском рынке необходимо применять наиболее рациональные технологии замораживания и холодильной обработки мясной продукции, в том числе и холодильное оборудование нового поколения, позволяющего разрабатывать проекты с использованием инновационных конвейерных линий по «шоковой» заморозке мясных продуктов и полуфабрикатов. Это дает возможность развить региональные рынки быстрозамороженной мясной продукции, поскольку потребители все больше предпочитают продукцию нашего отечественного производства.

В настоящее время в некоторых регионах Казахстана на предприятиях малого бизнеса начали появляться так называемые камеры «шоковой» заморозки. Технология «шоковой» заморозки обеспечивает сохранность качества свежего продукта, поэтому мясные изделия, замороженные в таких камерах, вкуснее, сочнее и ароматнее продуктов, замороженных традиционным способом [1].

Проводимые исследования низкотемпературного воздействия на образцы говяжьей вырезки

В лаборатории криофизики и криотехнологий КазНУ проведены исследования по влиянию разных условий замораживания на продолжительность холодильной обработки и качество образцов из мяса.

В качестве объектов исследований использовали натуральные мясные образцы массой 100 г, изготовленные из остывшей говяжьей вырезки, замороженные при разных условиях теплоотвода (ТУ 9214-001-02069473–2002).

Исследования проводили с использованием системы термпар, введенных в исследуемый образец на фиксированном расстоянии. Измерения температуры осуществлялись с помощью контроллера температуры. Образец опускался непосредственно в жидкий азот, и проводились измерения распределения температуры по объе-

му образца. В ходе измерений было показано, что процесс замораживания образцов имеет нелинейную временную зависимость с характерным минимумом при определенной температуре. Это связано с изменением значения коэффициента теплопроводности образца в ходе перемещения фронта кристаллизации в процессе охлаждения.

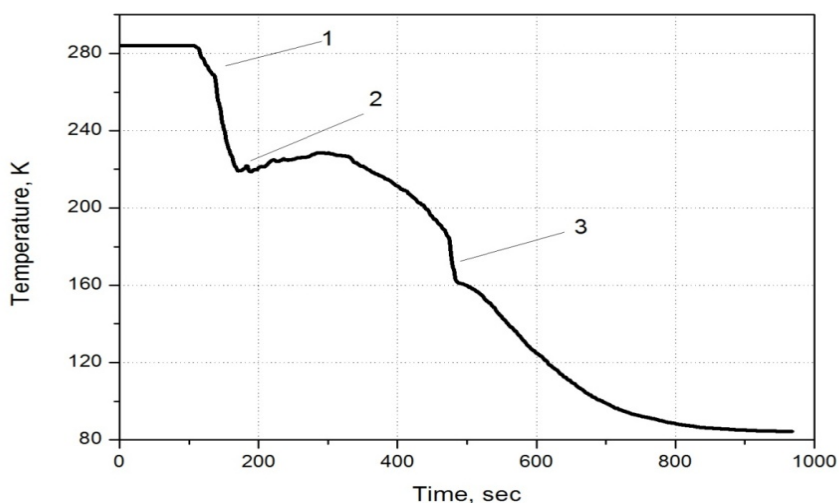


Рисунок 1 – Изменение температуры в образце мяса в процессе его замораживания

Позиция 1 – существенное увеличение скорости охлаждения в окрестности температуры $T=268$ K. Это связано с процессом кристаллизации межклеточной влаги в районе расположения датчика температуры. Позиция 2 – резкое прекращение понижения температуры в окрестностях $T=218$ K и последующее повышение температуры до значения $T=228$ K. Этот процесс сопровождается периодическим повышением и понижением локальных значений температуры. В рассматриваемом случае речь идет о замораживании внутриклеточной жидкости. При этом вклад в наблюдаемый эффект вносят два процесса. Во-первых, это выделение теплоты фазового перехода жидкость-твердое тело, сопровождающее замерзание внутриклеточной влаги. Второй источник дополнительного теплового потока связан с перемещением фронта кристаллизации, резко увеличивается эффективный коэффициент теплопроводности образца, что приводит к увеличению теплового потока к низкотемпературной области и соответствующему повышению температуры. Наблюдаемое периодическое повышение и понижение температуры образца связано с его значительной

тепловой инерцией и ограниченной теплопроводностью. Позиция 3 – при температуре $T=185$ K резко увеличивается скорость охлаждения образца, от $0,4$ K/сек до $2,1$ K/сек. В дальнейшем значение скорости охлаждения вновь становится равным $0,38$ K/сек. Наблюдаемый эффект может быть связан с существованием эндотермического структурно-фазового перехода в образце мяса при указанных температурах [2].

Учитывая, что при изменении скорости отвода теплового потока может изменяться процесс кристаллообразования, кристаллы, образующиеся при «шоковом» замораживании, могут вызывать повреждение тканевой структуры продукта, нами проведены экспериментальные исследования по изучению микроструктуры образцов при «шоковом» замораживании.

В процессе быстрого замораживания мяса изменяется плотность структурных элементов, происходит снижение БАВ, перераспределение влаги, сдавливание и разрыв клеток, прокалывание их кристаллами льда [3].

С изменением скорости замораживания по мере перемещения границ фазового перехода от периферии к центру продукта изменяются

размер и характер распределения кристаллов льда. Наиболее мелкие кристаллы образуются в поверхностных слоях продукта.

Более низкая концентрация растворенных веществ в межклеточном пространстве определяет разницу в значениях криоскопических температур (273,35 ... 273,15 К) структурных элементов, вследствие чего кристаллы льда формируются в первую очередь в межклеточной жидкости. При температуре ниже точки замерзания водяной пар в крупных межклеточных пространствах начинает конденсироваться в виде капелек влаги на прилегающих клеточных стенках. Эта вода и превращается в первые микроскопические кристаллики льда, которые распространяются между клетками, обволакивая стенки клеток. Кристаллы разной формы (в виде линз, разветвленные и др.) разрастаются между клетками эпидермиса и паренхимы. Процесс сопровождается повышением осмотического давления вследствие роста концентрации растворенных в жидкости солей, что в свою очередь обуславливает миграцию влаги из клеток. Дальнейший рост кристаллов происходит за счет влаги, содержащейся в клетках, что объясняется разницей в давлении пара на поверхности разных кристаллов.

Температура, при которой скорость роста кристаллов понижается, равна приблизительно 183 К. При быстрой шоковой заморозке 90% всех кристаллов льда формируется внутри клеток при минимальных повреждениях клеточных оболочек за счет сокращения миграции влаги и равномерного распределения кристаллов в межклеточном пространстве и в клетках. Исключение в этом случае составляют криолабильные продукты, которые после оттаивания теряют форму, размягчаются, приобретают дряблую консистенцию, из них самопроизвольно вытекает тканевый сок.

При применении двухступенчатого способа замораживания средний размер кристаллов уменьшается на 30%, а однородность распределения кристаллов увеличивается на 12%, что в свою очередь улучшает органолептические показатели продукта как после выработки, так и в процессе хранения[4].

В зависимости от вида пищевого сырья и его свойств первый диапазон температур характеризуется температурами от криоскопической (272,65...269,65К) доэвтектической (223,15 ... 208 К). В первом диапазоне объекты криообработки при деформации проявляют себя как упругопластические тела. Их проч-

ностные свойства, которые можно выразить модулем упругости и пределом прочности, возрастают с понижением температуры. Второй диапазон – криогидратная зона, которая для рассматриваемых объектов обработки изменяется в диапазоне 223...208 К до 193...173 К. В то же время, имеются свидетельства о способности воды к полному вымораживанию при более высоких температурах. Ридель на основании калориметрических исследований, приходит к выводу об окончании вымораживания воды в пищевых продуктах при температуре около 243К. Каухчешвили Э.И. приводит такие же данные, полученные в результате электрометрических исследований сопротивлений водного льда незамороженных и замороженных продуктов[5].

Так, при температуре 173,15К и ниже в пищевых продуктах не замерзает от 5% до 13% воды [6]. Это обстоятельство не учитывается в расчетных формулах. Поэтому опытные и расчетные значения различаются на 7... 10%, причем наибольшее различие приходится на область низких температур, поскольку прочно связанная вода составляет основную долю всей невымороженной воды.

Невымороженная вода и электролиты представляют собой концентрированный раствор с пониженной точкой замерзания, в связи с чем даже при низких температурах остается некоторое количество невымороженной влаги, которая способствует реакциям окисления.

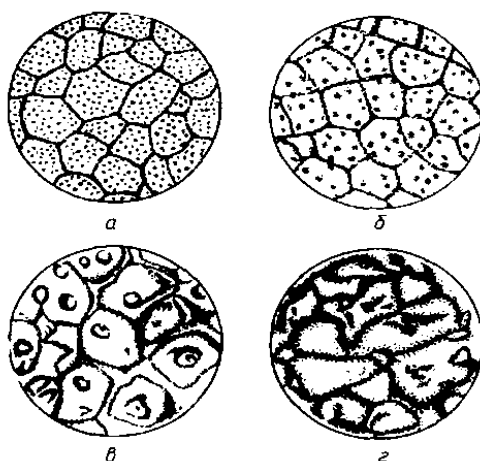
При повышении температуры продукта, в нем начинает происходить рост кристаллов (перекристаллизация, рекристаллизация). После шокового замораживания продукт сохраняет наилучшую структуру лишь при очень быстром отогревании, при котором можно избежать рекристаллизации.

Анализируя микроструктуру замороженных, можно констатировать, что при замораживании животных тканей центры кристаллизации вначале начинают образовываться в межклеточном пространстве, так как межклеточная жидкость имеет меньшую концентрацию растворимых веществ и, стало быть, более высокую криоскопическую температуру (при которой начинает вымораживаться вода), чем внутриклеточная. Но как только они образуются, концентрация межклеточной жидкости и ее осмотическое давление возрастают. Возникает перенос воды из клетки в межклеточное пространство. Если скорость отвода теплоты кристаллизации ниже уровня, соответствующего скорости этого переноса, происходит только рост кристаллов в

межклеточном пространстве, а в клетках они не образуются. Образование крупных кристаллов льда в практике замораживания мяса и других продуктов убоя – явление нежелательное. При замораживании воды объем образовавшегося льда увеличивается примерно на 10%. Крупные кристаллы расширяют межклеточное пространство и разрушают соединительнотканые прослойки своими острыми гранями, ткань разрывается, мышечные волокна деформируются, а иногда и разрушаются. Схемы на рисунке 2 дают представление о размерах и характере распределения кристаллов в мышечной ткани при разной скорости замораживания. Размеры и характер распределения кристаллов в тканях и связанная с этим степень разрушения морфологических структурных элементов определяют потери тканевой жидкости (мясного сока) при размораживании мяса и его последующей механической

обработке. Так, мясо, замороженное в жидком азоте (78.15 К), будучи размороженным, при центрифугировании теряет около 27,6% мясного сока, т. е. немногим больше, чем незамороженное мясо (26,2%), а при замораживании на воздухе (255.15 К) оно теряло около 33% [7].

Результаты исследований показали, что именно скорость движения охлаждающей среды является одним из определяющих факторов, влияющих на продолжительность замораживания и формирование в тканях более мелких (щадящих) кристаллов. Таким образом, данные проведенного исследования свидетельствуют о том, что высокая скорость замораживания при температуре 83.15 К способствует быстрому переходу воды, имеющейся в продукте, из жидкой фазы в твердую и формированию мелких кристаллов льда. Вследствие этого структура ткани образца почти не изменяется.



а – в жидком воздухе при 83.15 К; б – в жидкой углекислоте при 195.15 К;
в – в рассоле при 258.15 К; г – на воздухе при 263.15 К.

Рисунок 2 – Схема распределения кристаллов льда на поперечном разрезе мышечной ткани замороженной

Заключение

Таким образом, использование «шоковых» условий замораживания натуральных мясных образцов вызывает небольшие механические разрушения мышечных волокон и сохраняет высокие функционально-технологические характеристики. Для производства мясных замороженных продуктов высокого качества с технологической точки зрения важным является обеспечение условий для образования мелких

равномерно распределенных кристаллов льда для обеспечения целостности мышечных волокон мяса. Формирование кристаллов льда в такой сложной системе как мясо зависит не только от скорости замораживания, но и от физико-химических и структурных особенностей тканей (соотношения в ней воды, жировой, мышечной и соединительной ткани), которые будут в дальнейшем исследоваться в лаборатории криофизики и криотехнологий КазНУ имени аль-Фараби.

Литература

- 1 Яблоненко Л.А. Влияние «шоковой» заморозки на качество натуральных и рубленых мясных полуфабрикатов // Журнал «Мясная Индустрия». – 2008. – №2. – С. 64-68.
- 2 Drobyshev A., Aldiyarov A., Shinbayeva A., Arkharov I. Investigations of the dynamics of meat freezing at various modes of cryotreatment // Conference Proceedings The 24th IIR International Congress of Refrigeration, PACIFICO YOKOHAMA, Japan, August 16 – 22, 2015.
- 3 Jeremiah I. Lester E. Freezing effect on food quality. – New York: Marcel Dekker press, 1995. – P.61-69.
- 4 Marcotte M., Tahérian A., and Karimi-Zindashty, Y. Thermophysical properties of processed meat and poultry products // Journal of Food Engineering. – 2008 – Vol. 88, №3. – P. 315-322.
- 5 Касьянов Г.И., Сязин И.Е. Кривообработка // Учебное пособие. – Краснодар: Экоинвест, 2014 – 372 с.
- 6 Головкин Н.А. Холодильная технология пищевых продуктов. – М.: Пищепромиздат. – 1984. – 287 с.
- 7 Кудряшов Л. С. Физико-химические и биохимические основы производства мяса и мясных продуктов. – М.: Дели принт, 2008. –160 с.

References

- 1 Jablonenko L.A. Vlijanie «shokovoj» zamorozki na kachestvo natural'nyh i ruble-nyh mjasnyh polufabrikatov // Zhurnal «Mjasnaja Industrija». – 2008. – №2. – S. 64-68.
- 2 Drobyshev A., Aldiyarov A., Shinbayeva A., Arkharov I. Investigations of the dynamics of meat freezing at various modes of cryotreatment // Conference Proceedings The 24th IIR International Congress of Refrigeration, PACIFICO YOKOHAMA, Japan, August 16 – 22, 2015.
- 3 Jeremiah I. Lester E. Freezing effect on food quality. – New York: Marcel Dekker press, 1995. – P.61-69.
- 4 Marcotte M., Tahérian A., and Karimi-Zindashty, Y. Thermophysical properties of processed meat and poultry products // Journal of Food Engineering. – 2008 – Vol. 88, №3. – P. 315-322.
- 5 Kas'janov G.I., Sjazin I.E. Kriobrabotka // Uchebnoe posobie. – Krasnodar: Jekoin-vest, 2014 – 372 с.
- 6 Golovkin N.A. Holodil'naja tehnologija pishhevyh produktov. – M.: Pishhepromizdat. – 1984. – 287 с.
- 7 Kudrjashov L. S. Fiziko-himicheskie i biokhimicheskie osnovy proizvodstva mjasa i mjasnyh produktov. – M.: Deli print, 2008. –160 s.v // – M.: DeLi print, 2008. –160s.(in russ).