

Состояние воды в мясе говядины при его замораживании и размораживании

Д-р техн. наук В. П. ОНИЩЕНКО

Одесская национальная морская академия

65029, г. Одесса, ул. Дирихсона, 8

Канд. техн. наук Ю. А. ЖЕЛИБА

Одесская государственная академия холода

65082, г. Одесса, ул. Дворянская, 1/3

Д-р биол. наук В. Д. ЗИНЧЕНКО

Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины

61015, г. Харьков, ул. Переяславская, 23

Water states in beef were studied by NMR (as a non destructive) method, the beef being frozen at temperatures down to -40 °C with thawing to follow. Freezing of meat samples was characterized by forming supercooled water, while at their thawing equilibrium was attained between liquid and ice phases. The results obtained for equilibrium proportion values of water frozen out are found to be both consistent with and considerably different from the data published by various authors.

Key words: beef, freezing, frozen out water proportion, thawing.

Ключевые слова: говядина, замораживание, доля вымороженной воды, размораживание.

Многолетние исследования процессов охлаждения и замораживания пищевого сырья животного и растительного происхождения, представленные в работах [1, 2], подтверждают эффективность подходов к их моделированию на базе использования первых принципов — математических моделей в виде нелинейных краевых задач теплопроводности. При этом разнообразие геометрических форм объектов холодильной обработки аппроксимируется дифференциальным оператором дивергенции с коэффициентом геометрической формы Γ как интерполяционным между простыми формами бесконечной пластины ($\Gamma = 0$), бесконечного цилиндра ($\Gamma = 1$) и шара ($\Gamma = 2$), с корректным использованием усредненного по поверхности теплообмена (по угловым координатам) коэффициента теплоотдачи к омывающему объект охлаждающему потоку. Отклонения расчетных и экспериментальных данных по переменным во времени температурным полям и тепловым потокам с поверхности не превышают погрешностей опытных данных, если температурные зависимости теплофизических свойств описаны достаточно точно. Изменение состава продуктов при их замораживании и учет теплоты фазовых превращений (вода—лед и др.) важны при расчете тем-

пературных зависимостей всего комплекса свойств (эффективная изобарная теплоемкость, эффективная теплопроводность, плотность, удельная энталпия) через знание соответствующих температурных зависимостей для свойств компонентов (обычная и переохлажденная вода, кристаллический лед, аморфный лед, жир, атмосферные газы, сухой компонент сырья). В частности, эффективная изобарная теплоемкость рассчитывается через температурную зависимость равновесной доли вымороженной воды $\omega(T)$ в рамках соотношения

$$C_{eff}(T) = \sum C_i(T) W_i(T) - W_w^{in} L(T) \frac{d\omega(T)}{dT},$$

где W_w^{in} — начальное влагосодержание продукта;

$L(T)$ — теплота фазового перехода вода—лед;

$C_i(T)$ — удельные теплоемкости;

$W_i(T)$ — массовые доли компонентов продукта.

В этом плане уточнение данных по $\omega(T)$ является, несомненно, актуальной задачей. Необходимо отметить, что до недавнего времени свойства переохлажденного состояния воды, а тем более процессы ее стеклования, не были в необходимой мере исследованы. Только в по-

следнее десятилетие был получен ряд экспериментальных и теоретических результатов [3], которые позволяют построить более точные приближения для теплофизических свойств продуктов при отрицательных температурах. Также при замораживании пищевого сырья возникает переохлажденное (метастабильное) состояние воды, что обуславливает «подозрение» о возможном существовании гистерезиса «замораживание–размораживание» в $\omega(T)$ и, соответственно, в теплофизических свойствах продуктов. Экспериментальные исследования температурных зависимостей свойств только мясной ткани показали отсутствие гистерезиса [4], однако проблема в целом остается открытой. Данная работа посвящена именно решению задачи уточнения теплофизических свойств пищевого сырья животного и растительного происхождения начиная с говядины и прежде всего с температурной зависимости доли вымороженной воды.

Наиболее полно данные о равновесной доле вымороженной воды и энталпии различного пищевого сырья представлены в справочнике [5], однако они содержат очевидные ошибки и не обновлялись уже более четверти века. Исторически первые работы по определению $\omega(T)$ для говядины из данных калорических измерений методом адиабатического калориметра принадлежат R. Heiss [6] и L. Riedel [7, 8], однако последующее накопление в литературе более точных и в более широком температурном диапазоне данных по свойствам переохлажденной воды и льда требует уточнения и результатов по $\omega(T)$. Следует также отметить, что экспериментальные данные работ [7] и [8] весьма близки между собой и наиболее корректно они были использованы при построении температурных зависимостей теплофизических свойств пищевого сырья в работах В. П. Латышева и его сотрудников [9]. С другой стороны, приведенные в статье [10] данные измерений массовой доли вымороженной воды в говядине методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и последующее построение ее авторами теплофизических свойств говядины показали существенное их расхождение с данными других авторов, в частности с данными рекомендаций [9]. Поскольку измерения [10] проводились в режиме нагревания (размораживания) предварительно замороженного образца, то снова возникает «подозрение» о существовании гистерезиса «замораживание–размораживание». Последнее обстоятельство усиливает сформулированную выше актуальность данного исследования.

Методика экспериментального исследования

Для определения состояния воды в образцах нежирной говядины использовался метод ЯМР при температурах ниже и выше температуры начала кристаллизации воды (около минус 1 °C). Спектры ЯМР на ядрах водорода ^1H получали на спектрометре высокого разрешения Tesla BS 567A с рабочей частотой 100 МГц для протонов. Исследуемый образец помещали в ампулу спектрометра ЯМР рядом с эталонным веществом — тетраметилсиликатом — в запаянном стеклянном капилляре. Осуществлялись охлаждение и нагрев (после проведения процесса

замораживания) образца, которые проводились в спектрометре ЯМР при помощи штатного блока терmostатирования спектрометра. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0,5$ °C, интенсивность сигнала ЯМР от подвижных молекул воды измерялась как в режиме замораживания, так и в режиме размораживания в зависимости от температуры.

Примененный метод исследований состояния воды заключается в том, что при образовании кристаллов льда сигнал ЯМР молекул воды, входящих в состав льда, сильно уширяется по сравнению с сигналом ЯМР молекул в жидкой воде (примерно на четыре порядка) и не регистрируется в спектрах высокого разрешения. Конкретно, сигнал ЯМР льда сильно уширяется в результате прекращения вращательных и трансляционных движений молекул. Сигнал ЯМР воды при комнатной температуре имеет ширину на полувысоте около 0,1 Гц (при рабочей частоте спектрометра 100 МГц), тогда как при температурах ниже 0 °C полуширина линии ЯМР льда составляет 46 кГц. В итоге фракция воды, не переходящей в кристаллическое состояние, регистрируется в виде сравнительно узкого сигнала, интенсивность которого пропорциональна количеству воды в составе незамерзшей фракции. В данной работе таким методом определялось количество подвижной воды в граммах в расчете на 1 г сухого вещества в диапазоне температур от комнатной температуры до минус 40 °C. Эти значения могут быть также пересчитаны в значения массовой доли вымороженной воды (отношение массы льда в образце к начальной массе воды до замораживания). Фракция воды, регистрируемая методом ЯМР как подвижная при температурах ниже 0 °C, представляет собой незамерзающую воду в составе образца. После проведенных ЯМР-измерений (после размораживания) исследуемый образец извлекали из ампулы ЯМР-спектрометра и высушивали до постоянного веса при температуре 105 °C для определения содержания сухого вещества (начального влагосодержания) в образце.

Результаты

Малые масса и размеры образца в ампуле спектрометра обеспечивают достижение более равномерного температурного поля образца при его замораживании или размораживании и, соответственно, более точное отнесение измеряемого значения температуры и массовой доли подвижной воды ко всему образцу. С другой стороны, в образцах малой массы легко достигается переохлажденное (метастабильное) состояние воды с большим временем существования. Желаемое установление термодинамического равновесия между жидкой водой и льдом при заданной температуре быстро достигается при размораживании. Особенно важно это учитывать в области температур чуть ниже температуры начала кристаллизации (для говядины это минус 1,01 °C).

На рис. 1 представлены измеренные в одном из опытов значения интенсивности сигнала ЯМР подвижной фазы воды, выраженные как относительное количество этой фазы в процессах замораживания и размораживания образца.

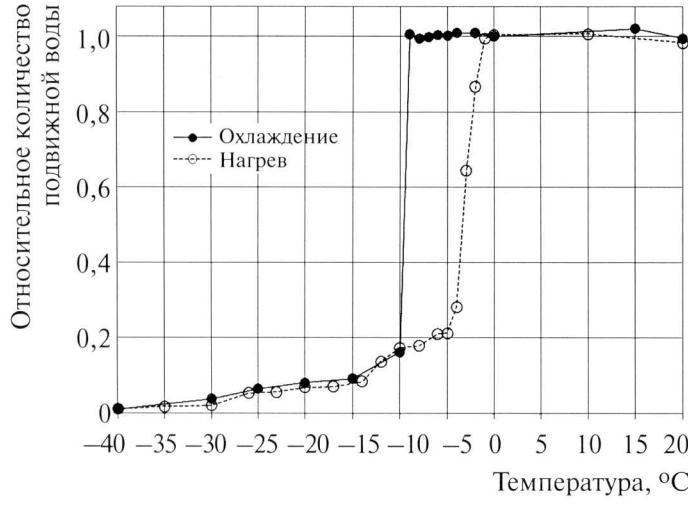
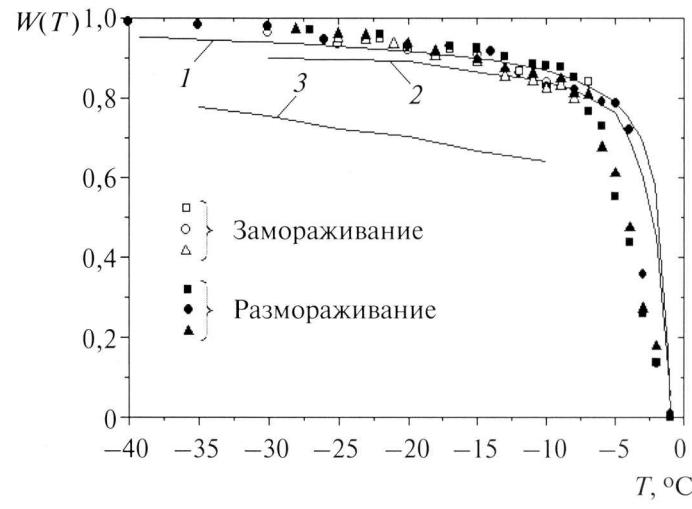


Рис. 1. Интенсивность сигнала ЯМР от подвижной воды в образце говядины (данные одного из опытов) в зависимости от температуры в процессах ее замораживания и размораживания, выраженная как относительная доля подвижной воды от ее начального количества

Переохлаждение воды при замораживании образца в этом опыте (аналогично и в других опытах) достигает значений около 10°C , после чего это состояние воды разрушается, и при дальнейшем снижении температуры устанавливается равновесие между льдом и фазой жидкой воды. Обратное размораживание (после хранения в замороженном состоянии) не сопровождается перегревом льда, прежнее состояние воды восстанавливается, явного гистерезиса не наблюдается, по крайней мере в рамках погрешности измерений. Таким образом, не должно наблюдаться и гистерезиса «замораживание–размораживание» в температурных зависимостях теплофизических свойств говядины, и в этом наши результаты согласуются с данными статьи [4].

Рис. 2 иллюстрирует сравнение полученных нами данных (на примере данных трех опытов) с данными разных авторов. Полученные данные согласуются с данными статей [6, 8, 9], однако демонстрируют большее количество вымороженной воды при температурах ниже минус 30°C , что необходимо учесть при построении температурных зависимостей теплофизических свойств. Менее интенсивная кристаллизация, по данным ЯМР в области от температуры начала кристаллизации до минус 5°C , может быть принята только при проведении дополнительных и достаточно точных калориметрических исследований, пока лучше опираться на данные статей [6, 8, 9]. С другой стороны, данные статьи [10] содержат скорее всего неучтеннную систематическую ошибку и не могут быть приобщены к базе экспериментальных данных для разработки температурных зависимостей теплофизических свойств.



*Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных по доле вымороженной воды в зависимости от температуры, полученных в трех опытах, с данными других авторов:
1 – данные [9]; 2 – [8]; 3 – [10]*

Аппроксимация полученных данных, обеспечивающая монотонно гладкую производную $d\omega/dT$, получена нами в виде дробно-рациональной функции

$$\omega(x) = \frac{A + Cx}{1 + Bx},$$

где $A = 1,020827656$;
 $B = -0,99758678$;
 $C = -1,02461636$;
 $x = \frac{T}{273,15}$ (здесь T – температура, К).

Список литературы

1. Onistchenko V. P., Viazovsky V. P., Gnatiuk P. G. The calculation of the processes of refrigeration technology at the foodstuff processing on the processing line // Proceedings of the XVIII-th International Congress of Refrigeration, Montreal, Quebec, Canada, August 10–17, 1991. — Paris: IIR, 1991. Vol. III. (Report № 385).
2. Холодильные установки. Проектирование: Учеб. пособие / И. Г. Чумак, А. Ю. Лагутин, В. П. Чепурненко, С. Ю. Ларьяновский, Н. И. Чумак, В. П. Кочетов, В. П. Онищенко; Под ред. д-ра техн. наук, проф. И. Г. Чумака. 3-е изд., перераб. и доп. — Одесса: Друк, 2007.
3. Kumar P., Stanley H. E. Thermal Conductivity Minimum: A New Water Anomaly / arxiv : 0708.4154v1 [cond-mat.soft] 30 Feb, 2007.
4. Мазуренко А. Г., Федоров В. Г., Черная С. В., Павленко В. И. Комплексное определение теплофизических характеристик мяса // Мясная индустрия. 1984. № 1.

5. 2002 ASHRAE Handbook — Refrigeration (Si). Chapter 8. — Atlanta: ASHRAE, 2002.

6. *Heiss R.* Untersuchungen über die beim Gefrieren von Lebensmitteln ausfrierenden Wassermengen. — Biochem. Zeitschrift. 1933. B. 267. (См. также эти данные в энциклопед. справ. «Холодильная техника». Т. 1. Применение холода в промышленности и на транспорте. — М.: Госторгиздат, 1971.)

7. *Riedel L.* Kalorimetrische Untersuchungen über das Gefrieren von Seefischen // Kaltetechnik. 1956. Vol. 8. Jahrgang. Heft 12.

8. *Riedel L.* Kalorimetrische Untersuchungen über das Gefrieren von Fleisch // Kaltetechnik. 1957. Vol. 9. Jahrgang. Heft 2.

9. *Латышев В. П., Циульникова Н. А., Далада В. В.* Рекомендации по расчетам удельной теплоемкости, энтальпии и доли вымороженной воды мясных и молочных продуктов. — М.: ВНИКТИхолодпром, 1988. Ч. 1, 2.

10. *Кулагин В. Н., Рогов И. А., Курзаев А. Б.* Исследование фазового перехода воды в замороженной мышечной ткани методом ЯМР // Холодильная техника. 1982. № 5.