

Влияние низких температур на количество незамерзающей воды и ее физико-химические свойства в замороженных сырах

Канд. техн. наук И.В. БУЯНОВА

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Researches on studying influence of modes of freezing on character of freezing of water in firm cheeses are carried out. Influence of low temperatures on change of concentration of a water phase of the cheeses concerning various species groups, and also on quantity of nonfreezing water in them is investigated. Have established, that the water strongly connected to an aluminous matrix of a product, does not freeze even at over low temperatures and it is weak eutectic a condition comes at temperatures from -60 up to -70 °C. Character of freezing of water under influence of low temperatures is shown. Results of researches are used for construction of phase diagrams of water solutions of the frozen cheeses. The found law of change of concentration of a not frozen phase confirms, that characteristic to low temperatures high concentration of a not frozen part of a solution (46...56 %) are the factor of instability for structure of fiber. The best properties are kept in cheeses of high humidity (group Dutch, Russian) at temperature of the frozen object -20 °C.

Кинетика процесса замораживания определяется количеством вымерзаемой влаги. Температурные режимы замораживания, обуславливая соотношение между полным содержанием воды и количеством вымороженной влаги, регулируют скорость протекания биохимических и ферментативных реакций в сырах, определяя их устойчивость в хранении [2, 3].

Водная фаза сыра в процессе заморзания является областью совместного существования твердой и жидкой фаз с распределением растворенных веществ в еще не замерзшей части. Для того чтобы снизить физико-химические изменения, происходящие в продукте при низкотемпературном хранении, следует водную фазу сыров максимально перевести в кристаллическое состояние. Незамерзшая часть воды представляет собой концентрированный раствор органических кислот и солей, который может стать причиной изменений в продукте. Для получения высокой степени обратимости белков структурно связанная вода должна остаться без изменения в замороженном сыре. В этом случае защитная незамерзающая водная оболочка обуславливает стойкость белка.

Полное вымерзание влаги теоретически полагается в эвтектической точке. Ей соответствует равновесная концентрация между растворенными веществами и льдом [1, 2, 4].

В связи с этим важно определить количество и концентрацию незамерзшей низкотемпературной фазы,

которая будет недоступна для биохимических изменений и сохранит качество белка.

Проводили исследования влияния температурных режимов замораживания на кинетику вымерзания воды в твердых сычужных сырах высокой и промежуточной влажности. Температурный диапазон замороженных сыров составлял $-10...-70$ °C.

Результаты вымерзания воды из сыров показали, что понижение температуры в сырах ниже -50 °C обуславливает продолжение еле уловимого процесса перехода воды в лед.

В диапазоне температур глубокого замораживания $-50...-100$ °C количество вымороженной воды увеличилось в «Советском» сыре с 74,4 до 82,2 %. Эта величина составила 1,2...1,4 % прироста кристаллов льда от общего количества воды в «Советском» сыре. В «Голландском» сыре доля вымороженной воды увеличилась с 77,12 до 83,56 %, что составило прирост кристаллов льда в размере 0,76...2,18 % от общего количества воды, и в «Российском» сыре – 0,7...1,9 % от общего количества воды.

При температуре -100 °C в сырах остается незамерзаемой 15,7...17,8 % воды. Незамерзаемая вода присутствует в пищевой системе независимо от значений температур. Низкие температуры не нарушают химической связи влаги с продуктом, и поэтому полностью удалить эту влагу трудно.

Результаты опытов показали, что, обладая высокой

энергией связи, прочно связанная с белками влага под действием низких температур не переходит в лед.

Проведенный анализ позволил сделать вывод, что эвтектическая температура твердых сыров слабо выражена и наступление эвтектического состояния находится в температурном интервале $-60...-70$ °С. При этих температурах в продукте наиболее полно вымораживается слабосвязанная и доступная прочносвязанная вода. Указанная температура и соответствующая ей концентрация характеризуют точку эвтектики. Наступление полной эвтектики невозможно, поскольку даже при температуре ниже -70 °С отмечена тенденция на малозаметное вымораживание воды.

Вымерзание той или иной формы влаги зависит от энергии ее связи с сухим веществом сыра. При понижении температуры сыров в замороженной системе остается незамерзшей вода с большей энергией связи. Это связано с тем, что вымораживание воды происходит в направлении от малознергоемких форм связи с белками сыра к высокоэнергоемким формам. Например, при температуре замороженного сыра -10 °С вымерзала влага с энергией связи $11,4$ кДж/кг, при достижении температуры -30 °С в фазовых превращениях участвовала вода с большей энергией связи $-29,76$ кДж/кг, при температуре -50 °С — с энергией связи $41,95$ кДж/кг, при температуре -70 °С — с энергией связи 55 кДж/кг.

На основании результатов исследований по изменению состояния воды в сырах при низких температурах были построены фазовые диаграммы водных растворов сыров.

На рис. 1 показана кинетика вымерзания воды под влиянием низких температур в твердых сырах. Динамика заморзания сыров имела следующую закономерность.

За время снижения температуры до -10 °С во всех сырах произошло вымерзание воды, следствием которого явилось снижение массовой доли воды на $4,46$ % в «Советском» сыре, на $10,3$ — в «Голландском» брусковом, на $13,04$ % — в «Российском» сыре. Отсюда следует, что в замороженных до -10 °С сырах массовая доля жидкой фазы равна: в «Советском» сыре — $32,74$ % (начальная $37,2$ %), в «Голландском» брусковом — $30,2$ (начальная $40,5$) и в «Российском» сыре — $26,46$ % (начальная $37,2$ %).

Общая направленность на кристаллизацию воды в диапазоне экспериментальных температур сохранилась по всем сырам.

Следует отметить особенность и отличия состояния воды в сырах различных видовых групп, замороженных до -20 °С. Как видно из рис. 1, в этом варианте замораживания количество незамерзающей воды в «Советском» сыре тождественно количеству связанной воды и равно $21,45$ %. За время снижения температуры до -20 °С количество незамерзающей воды уменьшилось до $18,2$ %. Из этого следует, что при данной температуре замораживания уже начался переход поляризованных молекул воды в лед.

Последующие этапы замораживания до температуры -30 °С и ниже связаны с дальнейшим снижением количества незамерзающей воды. Опасность этих режимов состоит в начавшейся кристаллизации подвижных слоев прочносвязанной воды. Присутствие ее на поверхности белка в виде адсорбционного слоя поляризованных молекул позволяет сохранить без изменений коллоидное состояние белка. Незамороженная вода гидратной оболочки белка сохранит его нативную структуру и, следовательно, водосвязывающие свойства сырной массы.

На основании этого сделан вывод, что снижение температур до -30 °С и ниже проводить нецелесообразно, чтобы предотвратить вымораживание оставшейся влаги.

В «Российском» сыре при температуре -20 °С осталось незамерзшей $15,7$ % воды, которая представлена водой, прочносвязанной белками ($16,4$ %). При дальнейшем снижении температуры (-30 °С и ниже) в лед постепенно превращается прочносвязанная вода. Ее медленное вымораживание показывает плавную динамику изменения количества незамерзающей воды, особенно в интервале температур от -30 до -70 °С. В точ-

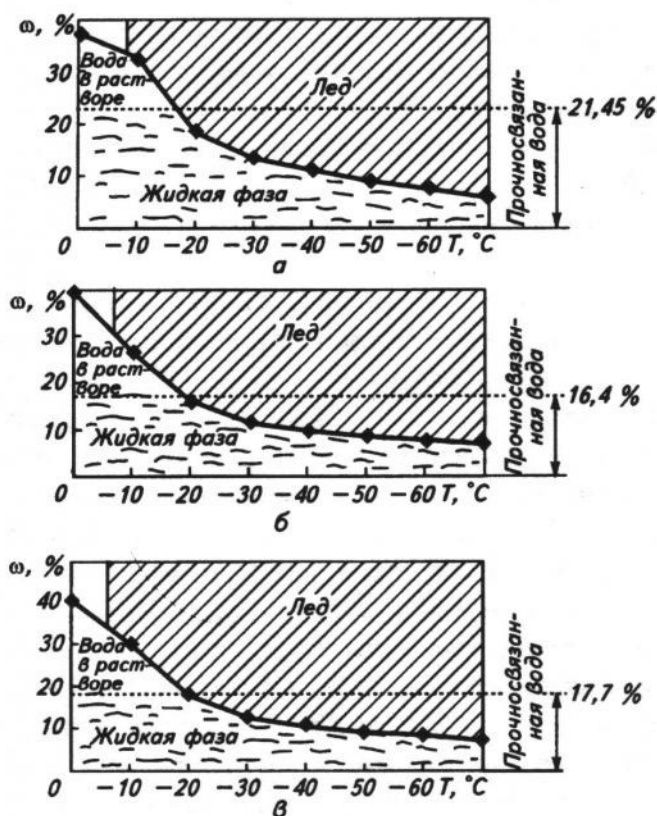


Рис. 1. Кинетика вымерзания воды в твердых сырах: а — сыр «Советский»; б — сыр «Российский»; в — сыр «Голландский»; ω — массовая доля влаги; T — температура продукта

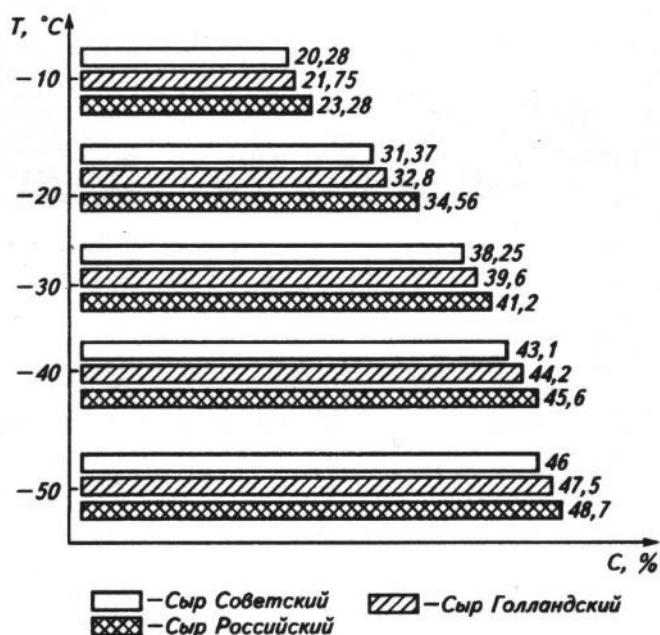


Рис. 2. Изменение концентрации незамороженных растворов водной фазы сыров:
C – концентрация незамороженного раствора

этому определенный интерес представляют сведения о концентрации незамороженной водной фазы сыров при низких температурах (рис. 2).

Если концентрация водной фазы «Советского» сыра до замораживания была равна 18,3 %, то в замороженном – до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, концентрация растворенных веществ повысилась и стала равной 31,37 %, а в замороженном до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 46,0 %. Для других сыров отмечена аналогичная тенденция.

В то же время следует отметить различия в темпе роста концентрации. За время снижения температуры «Советского» сыра до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ повышение концентрации в незамороженном водном растворе растворенных веществ составило 2 %. Более активно процесс заморзания шел в «Голландском» и «Российском» сырах, что связано с присутствием в составе водной фазы большего количества свободной влаги. Концентрация незамороженного раствора в «Голландском» сыре на этой стадии замораживания повысилась на 4,65 %, а в «Российском» – на 6,38 %.

Следует отметить, что при замораживании сыров до температуры $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ массовая доля растворимых веществ во всех сырах повысилась на одну и ту же величину (11,1 – 11,3 %). Это объясняется тем, что во всех сырах вымерзала в первую очередь влага с меньшей энергией связи (физико-химическая). Концентрация водной фазы сыров повышалась при дальнейшем снижении температуры от -30 до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 2). Существовавшая начальная разница в концентрации водной фазы сыров к моменту достижения температуры $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ практически исчезла, при этом разница значений концентраций растворов в сырах составляла только 1,2 – 1,5 %.

Характерные для сыров высокие концентрации незамерзшей части раствора (46 – 56 %) являются фактором нестабильности для структуры белковой матрицы. Следовательно, температурный диапазон глубокого замораживания от -50 до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ не следует применять для замораживания сыров, желая достичь максимальной обратимости продукта после хранения.

Влияние замораживания на свойства незамерзающей воды для сыров высокой влажности

Экспериментальная температура продукта, $^{\circ}\text{C}$	Массовая доля незамороженной воды, %	Концентрация незамороженного раствора, %	Осмотическое давление в водной фазе, МПа	Активность воды, A_w	Количество микеллярно-связанной воды, %	pH
Перед замораживанием						
0	$41,0 \pm 1,0$	$17,0 \pm 0,1$	7,32	0,95	$25,5 \pm 1,0$	$5,40 \pm 0,2$
После замораживания						
-10	$28,7 \pm 1,5$	$22,6 \pm 1,0$	21,3	0,83	$26,5 \pm 1,0$	$5,37 \pm 0,1$
-20	$16,4 \pm 1,5$	$33,8 \pm 1,0$	36,6	0,70	$17,0 \pm 1,0$	$5,30 \pm 0,1$
-30	$12,3 \pm 0,4$	$40,3 \pm 0,7$	52,0	0,56	$12,4 \pm 0,7$	$5,20 \pm 0,1$
-40	$10,2 \pm 0,2$	$45,0 \pm 0,8$	67,23	0,43	$9,70 \pm 0,8$	$5,18 \pm 0,1$

ке эвтектики (температура $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) массовая доля незамерзающей воды равнялась 7,6 – 7,8 %.

Замораживание «Голландского» сыра до температуры $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ оставляло в водной фазе сыра незамерзшей 17,8 % воды, представленной прочносвязанной водой (17,7 %). Постепенное снижение температуры сыра сопровождалось частичным вымораживанием прочносвязанной воды, что в дальнейшем отрицательно сказалось бы на влагоудерживающей способности белков. В точке эвтектики количество незамерзаемой воды составляло около 7,0 %.

Характер вымерзания влаги в зрелых сырах имеет отношение к концентрации водных растворов. По мере вымораживания воды остаточная концентрация раствора возрастает и температура заморзания еще больше снижается.

Повышенная концентрация органических кислот и солей вызывает денатурацию белковых веществ, по-

В таблице приведены свойства незамерзающей воды для сыров высокой влажности. По всем рассмотренным показателям лучшие результаты действия низких температур на экспериментальные сыры высокой влажности (группа «Голландского», «Российского») получены при температуре замороженного объекта $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Многими учеными были предложены теории структуры незамерзающей воды (Б. Кунтц, Лидер и Уатт, Н. Меримэн, П. Мазур, В. Пичел, Р. Дехл) [1, 5, 6, 7]. Исследуя воду биологических объектов методом импульсного ЯМР, ученые доказали наличие значительного количества незамерзающей воды при очень низких температурах. Б.Кунтц и С. Лорбер отмечали, что для формирования незамерзающей воды в белках и полипептидах необходимо достаточное специфическое число молекул воды у каждого аминокислотного остатка и у самой пептидной связи [6].

Было высказано предположение, что в замороженном объекте количество оставшейся жидкой фазы определяется, скорее всего, суммарным значением гидратации различных компонентов материала. Получив значения гидратации функциональных групп, ученые выявили разницу в механизме связывания воды для сахаров и макромолекул белков. По мнению авторов, сорбция воды макромолекулами белка обусловлена водородными связями, силами Ван-дер-Ваальса и капиллярной конденсацией на различных связывающих участках белковых молекул. В системе сахар – вода молекулы воды и протоны под-

вижны, действуют как растворитель и подчиняются закону Рауля.

В заключение следует отметить интерес специалистов к вопросу о влиянии структурных изменений белков, возникающих после холодильной обработки и в процессе низкотемпературного хранения, на содержание незамерзающей воды. Л. Ридель в своих исследованиях пришел к выводу, что количество незамерзающей воды в этом случае практически не меняется [8]. Наряду с денатурацией в различных пищевых продуктах изменения в содержании незамерзающей влаги никогда не превышают 10 %.

Список литературы

1. *Вода* в пищевых продуктах / Под ред. Р.Б. Дакуорта. – М.: Пищевая промышленность, 1980.
2. *Головкин Н.А.* Холодильная технология пищевых продуктов. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984.
3. *Грубы Я.* Производство замороженных продуктов. – М.: Агропромиздат, 1990.
4. *Рогов И.А., Куцакова В. Е., Филиппов В. И.* Консервирование пищевых продуктов холодом (теплофизические основы). – М.: Колос, 1999.
5. *Dehl R.E., Hoeve C.A.* // J. Chem. Phys. 1989. – V.50.
6. *Kuntz I.D., Kauzmann W.* // Adv. Protein Chem. 1994. V.28.
7. *Meryman N.T.* // Criobiology, Academic Press, New York. 19961.
8. *Riedel L.* // Kaltetechnik. 1974. V.16.