

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРИОГЕННОГО ЗАМОРАЖИВАНИЯ МЯСА  
И ЭНДОКРИННО-ФЕРМЕНТНОГО СЫРЬЯHEAT-PHYSICAL PECULIARITIES OF CRYOGENIC FREEZING OF MEAT  
AND RAW ENDOCRINE-ENZYMATIC MATERIALS

Многие годы ведется дискуссия о возможности витрификации (перехода в стекловидное, т.е. аморфное состояние) воды и объектов биологического происхождения при ультранизких температурах.

Имеется гипотетическое предположение о том, что замораживанием объекта при ультравысоких скоростях можно избежать перегруппировку молекул воды по определенному стереометрическому плану, исключив таким образом образование кристаллов льда.

В этом случае молекулы воды, точнее тканевой жидкости, будут зафиксированы в том взаимном расположении, в котором они находились до начала замораживания, т.е. влага остается в аморфном состоянии /1, 2/.

Чем совершеннее проведен процесс стеклообразования, тем более реальна возможность сохранения биологической активности объектов растительного и животного происхождения, живых клеток.

При этом вероятность стеклообразования тем больше, чем меньше скорость кристаллизации и чем выше вязкость жидкости.

Скорость кристаллизации воды при замораживании мышечной ткани значительно ниже скорости кристаллизации чистой воды, следовательно, и витрификация может наступить значительно быстрее.

В настоящее время представление о витрификации базируется в основном на чисто внешних прочностных особенностях продукта, замороженного до очень низких температур (например с помощью жидкого азота до  $-196^{\circ}\text{C}$ ).

Эти особенности проявляются в том, что продукт становится хрупким, приобретает так называемую "стекловидную" хрупкость /6/.

Иногда в качестве критерия, характеризующего процесс "витрификации", принимают степень выживаемости объекта. Опыт, однако, показывает, что в некоторых случаях выживаемость может быть достигнута даже в случае вымораживания 40-50% свободной влаги, содержащейся в объекте /1/.

Таким образом выживание микроорганизмов и клеток нельзя признать критерием, характеризующим наличие или отсутствие витрификации.

Полную витрификацию, т.е. отсутствие микроскопических или субмикроскопических кристаллов, вероятно, можно выявить с помощью рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии или при больших увеличениях в фазово-контрастном микроскопе.

Однако такие методы исследования для глубоководнозамороженного продукта связаны с целым рядом технических трудностей. Попытки, предпринятые в этом направлении пока дали лишь обнадеживающие результаты.

В лаборатории Московского технологического института мясной и молочной промышленности были проведены исследования по определению витрификации при замораживании мяса и поджелудочной железы.

Методика выявления витрификации была основана на общепризнанной характерной особенности перехода в аморфное состояние — плавном изменении теплоемкости, которая объясняется отсутствием перестройки в определенный порядок расположения молекул жидкости.

В отличие от этого, кристаллизация характерна скачкообразным изменением теплоемкости, вызванным экзотермическим процессом перестройки и организации строго определенного порядка расположения молекул /2/.

В основу метода исследования процесса был положен замер удельного расхода хладагента при замораживании.

В качестве хладагента использовали жидкий азот в фреон  $F-12$ . Температура кипения при атмосферном давлении жидкого азота  $-196^{\circ}\text{C}$ , фреона  $F-12$ ,  $t -29,8^{\circ}\text{C}$ .

Важным обстоятельством в представленном способе определения фазового перехода является то, что удельный расход хладагента прямо связан с изменением теплоемкости продукта. Зная расход хладагента  $m_{ха}$ , массу продукта ( $m_n$ ), можно определить теплоемкость ( $c$ ) с помощью общеизвестных формул при любой заданной разности температур замораживания продукта.

Удельный расход ( $q_{ха}$ ) холодильного агента на замораживание продукта, понижение температуры продукта от  $+17$  до  $-29,8^{\circ}\text{C}$  у  $F-12$  и до  $-196^{\circ}\text{C}$  у жидкого азота, а также до промежуточных температур определяли следующим образом.

Из продукта вырезали образец в форме кубика (для жидкости можно использовать емкость из тонкой листовой бумаги). Затем на весы типа ВТК-500, позволяющие фиксировать изменение веса с точностью до  $\pm 0,1$  г, устанавливали цилиндрический сосуд Дьюара емкостью 0,4 л с криогенной жидкостью (F-12 или азот).

Предварительно взвешенный образец оснащали термopарами, после чего погружали в криогенную жидкость, находящуюся в сосуде Дьюара. Время выдержки образца в криогенной жидкости зависело от того, какую конечную температуру замораживания нужно было получить. С этой целью через определенное время продукт вынимали из криогенной жидкости и выдерживали внутри сосуда Дьюара над поверхностью жидкости до полного выравнивания (стабилизации) температуры по всему объему образца. Время погружения в криогенную жидкость и выравнивания температуры по объему образца фиксировали, а расход криогенной жидкости регистрировали по показанию весов.

Время замораживания продукта определяли с помощью термopар, подключенных к потенциометру и по убыли веса азота.

Удельный расход хладагента определяли по формуле:

$$q = \frac{\sum m_{xa}}{\sum m_n} \quad \text{кг/кг,}$$

где  $m_{xa}$  - расход холодильного агента, кг;

$m_n$  - масса замораживаемого продукта, кг.

С целью учета потерь криогенной жидкости за счет естественных теплопритоков из окружающей среды, проводили замеры убыли жидкого азота и F-12 из сосуда Дьюара. Для азота потери составили 0,8 г/мин., для F-12 - 0,2 г/мин.

В результате выполненной работы были получены данные, определяющие удельный расход F-12 и жидкого азота при замораживании различных пищевых продуктов (рис. I).

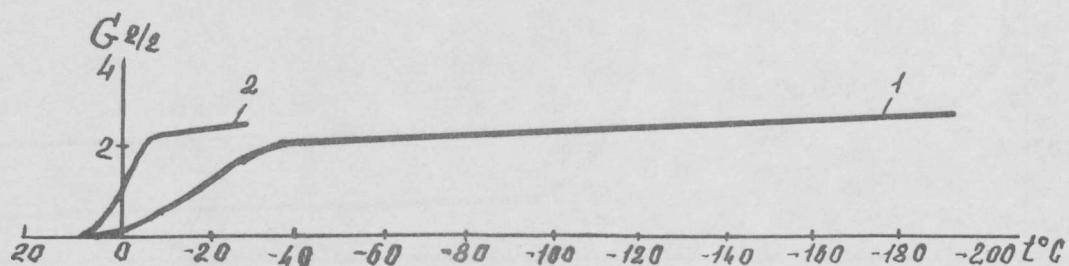


Рис. I. Экспериментальные данные расхода хладагента в зависимости от скорости замораживания и конечной температуры (для говядины):  
1 - в жидком азоте; 2 - во фреоне-12

На основании результатов измерений построены графики (рис. 2), в которых отложено по оси ординат значение температуры продукта, а по оси абсцисс - теплоемкость продукта, рассчитанная по удельному расходу хладагента. Графики свидетельствуют о том, что в данном случае при замораживании во  $F-12$  происходит типичный фазовый переход первого рода (кристаллизация) - скачкообразное изменение теплоемкости продукта, - а при замораживании в жидком азоте - более плавное изменение теплоемкости.

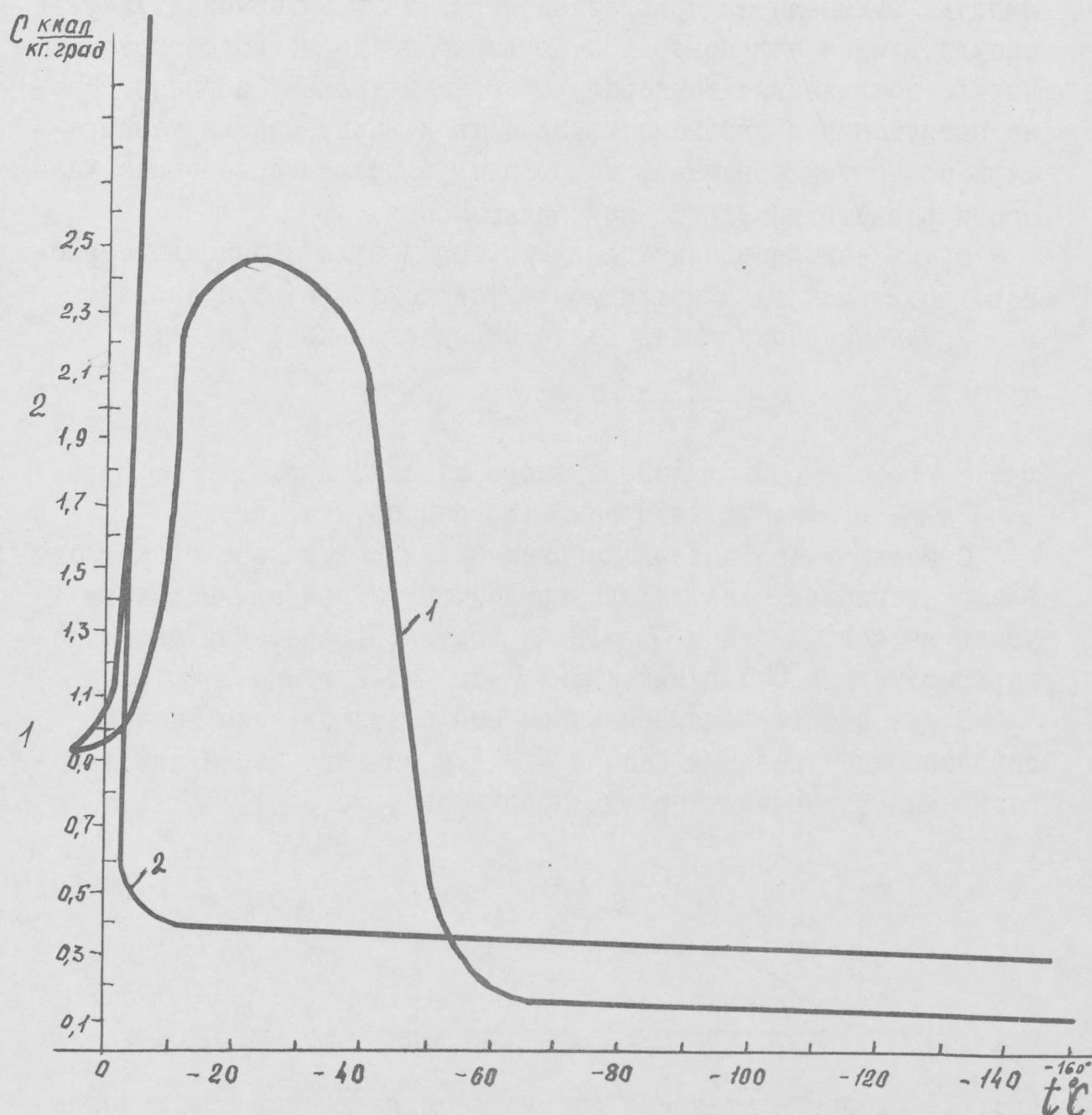


Рис. 2. Изменение теплоемкости говядины в процессе замораживания:

I - в жидком азоте; 2 - во фреоне-12

Кроме того, фазовые переходы, как это видно из графиков, отличаются характером понижения температуры (рис. 3). Разумеется, отсутствие скачка в термограмме является лишь одним из признаков возможной витрификации.

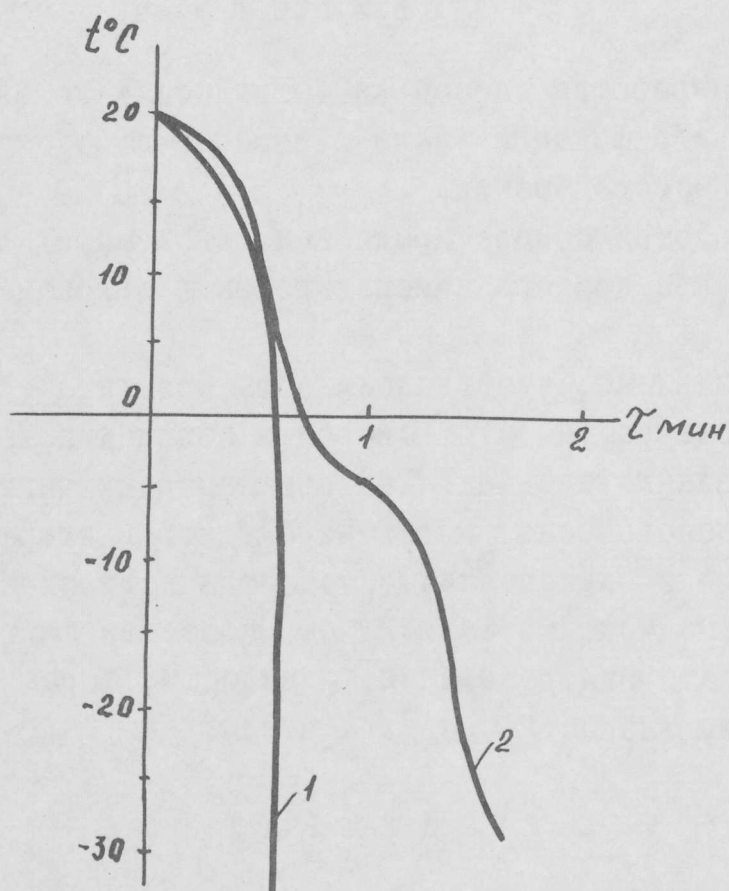


Рис. 3. Изменение температуры говядины в процессе замораживания:

1 - в жидком азоте; 2 - во фреоне-12

Полученные результаты позволили вычислить значения теплоемкости продукта в заданном интервале температур (рис. 2). Анализ полученной закономерности дает основания предполагать, что при замораживании мяса в жидком азоте изменение теплоемкости, как функция температуры (с образованием максимума), протекает в достаточно широком диапазоне температур (от  $-10$  до  $-60^{\circ}\text{C}$ ).

Такая зависимость теплоемкости от температуры характерна для фазовых переходов второго рода. При этом с ускорением процесса охлаждения максимума наблюдается тенденция к сокращению. Это означает, что наблюдаемый характер зависимости теплоемкости мяса от температуры является результатом не только частичной кристаллизации влаги в продукте, но и наложения релаксационных процессов, происходящих в нем.

### ВЫВОДЫ

1. Разработан способ качественной и количественной оценки степени витрификации влаги в пищевых продуктах, например мяса при замораживании.

2. На этой основе предложен метод определения теплоемкости продукта при его замораживании в широком интервале температур.

3. Выявлено, что теплоемкость продукта зависит не только от температуры, но и от скорости понижения температуры при прочих равных условиях. Так при замораживании одна часть влаги (мясного сока) может переходить в аморфное состояние, а другая — в кристаллическое. Количественное соотношение между этими частями зависит от множества факторов, в том числе: скорости замораживания, влажности, формы связи влаги с продуктом, вязкости продукта и т.п.

### ЛИТЕРАТУРА

1. S m i t h A. Biological effects of freezing and supercooling, London, 1961.
2. Г о л о в к и н Н.А., Ч и ж о в Г.Б. Холодильная технология пищевых продуктов, Госторгиздат, М., 1955.
3. Р е й Л., С и м а т о Д. (Франция). Биохимические аспекты действия низких температур на живые клетки и ткани. Клетка и температура среды. Изд-во "Наука", М, Л, 1964.
4. М е р и м е н Г.Т. Механизмы устойчивости пойкилотермных животных к действию температур, близких к замораживающим. Клетка и температура среды. Изд-во "Наука", М, Л, 1964.

5. Х а р р и с. Применение замораживания-высушивания в биологии, М., 1956.
6. С о к о л о в А.А. Физико-химические и биологические основы технологии мясопродуктов. Изд-во "Пищевая промышленность", М., 1965.
7. Б е л е р а д е к (Англия). Межмолекулярные аспекты структурной стабильности протоплазмы при экстремальных температурах. Клетка и температура среды. Изд-во "Наука", М, Л, 1964.

LIST OF FIGURES

FIG.1. Experimental data on refrigerant consumption as related to freezing rate and the ultimate temperature (for beef):

1 - liquid nitrogen

2 - Freon-12

FIG.2. Beef heat capacity changes in the process of freezing:

1 - in liquid nitrogen

2 - in Freon-12

FIG.3. Beef temperature changes during freezing:

1 - in liquid nitrogen

2 - in Freon-12