

АНАЛІЗ КРІОТРОПНИХ СТРУКТУРОУТВОРЕНЬ ПРИ ЗАМОРОЖУВАННІ

Ялпачик В.Ф., д.т.н., доцент

Таврійський державний агротехнологічний університет

В статті представлена узагальнена картина зміни температури системи на всіх стадіях кріотропного структуроутворення, показано, що теплофізичні властивості плодів залежать від первинного стану.

***Ключові слова:** заморозжування, кристалізація води, виморожена вода, закон Рауля, температура, теплофізичні параметри, розмір кристалів.*

Постановка проблеми. У технологічному відношенні заморозжування викликає зміни в продукті, що перешкоджають повному відновленню його первинних властивостей при розморозжуванні. Тому при заморозжуванні харчових продуктів з метою додавання їм нових характеристик потрібно, щоб процес був виконаний, виходячи з урахування первинних властивостей продукту і теоретичних положень процесу заморозжування.

Аналіз останніх досліджень. Питання переходу плодів з пружно-пластичного в твердий стан при процесах заморозжування, зберігання і розморозжування приведені в роботах Рютова В.Г., Гінзбурга М.А. [6,18] та багато інших. Вони узагальнили дані різних дослідів, однак не дали чіткої відповіді, як можна регулювати показники реологій плодів, що досліджуються, їх мікро- і макроструктуру.

Основна частина. На рисунку 1 [1,2,3] представлена узагальнена картина зміни температури системи на всіх стадіях кріотропного структуроутворення – при заморозжуванні, перебуванні в замороженому стані та розморозжуванні.

Ділянка АВ відповідає охолодженню зразка від початкової температури до температури кристалізації. T_u - температура переохолодження. На ділянці CD за рахунок виділення прихованої теплоти кристалізації льоду звичайно реєструється „плато кристалізації“. Між точками D і E відбувається подальше пониження температури до заданого значення (T_s).

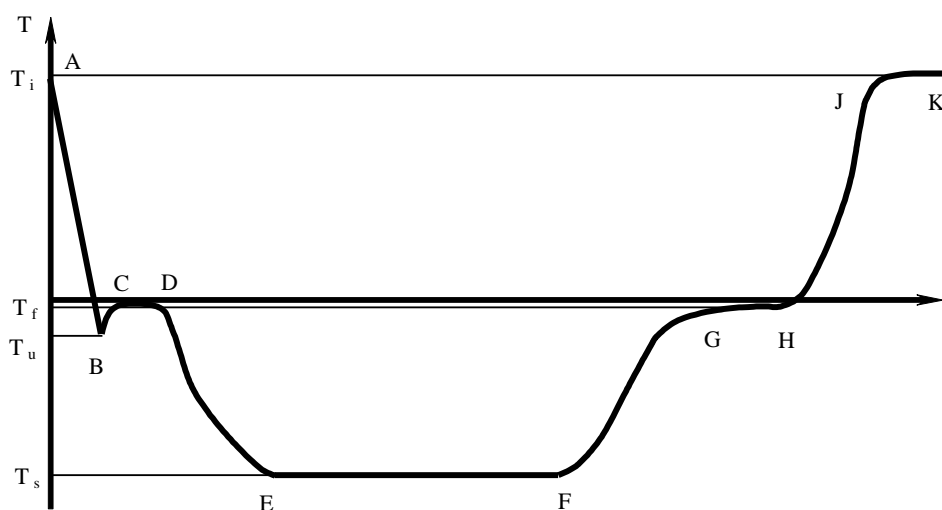
Ділянка FGH характеризується наростанням температури в результаті підведення теплоти до зразка (процес розморозжування). Далі на ділянці НК відбувається підвищення температури зразка до заданого значення.

Розглянемо характерні особливості кожної з цих стадій низькотемпературної обробки харчових продуктів.

Заморозжування.

У харчових продуктах речовини містяться у вигляді розчинів. Вміст у воді речовин, утворюючих з нею дійсний розчин, обумовлює зміну її характерних властивостей: зниження температури початку замерзання

(кріоскопічної різниці температур), підвищення температури кипіння і зниження тиску водяної пари над розчином.



T_i - початкова температура системи;

T_f - температура заморожування системи.

Рис. 1. Якісна узагальнена термограма процесу кріотропного структуроутворення розчинів полівінілового спирту

Кріоскопічна різниця температур підкоряється закону Рауля: пониження температури початку кристалізації розчину $t_{кр}$ в порівнянні з температурою замерзання чистого розчинника t_o (для води $t_o = 0^\circ C$) пропорційно сумарній молярній концентрації розчинених в ньому речовин. Коефіцієнт пропорційності c , названий кріоскопічною постійною, для води дорівнює $1,86 \text{ кг} \cdot ^\circ C / \text{моль}$ [4].

Залежно від складу продукту кріоскопічна різниця температур приймає значення від мінус $0,5$ до мінус $3,5^\circ C$ і нижче.

При температурах, рівних температурі початку кристалізації води і нижчих за неї, кристали льоду, що утворюються, практично не містять розчинених речовин, тому при пониженні температури одна і та ж кількість розчинених речовин виявляється розчиненою у все меншій кількості води; отже, концентрація розчину підвищується і температура кристалізації його знижується. Це приводить до того, що вода в продукті виморожується поступово при пониженні температури.

Таким чином, природно, що тут виникає поняття частки вимороженої води $\omega(t)$ як функції температури. Безрозмірна величина $\omega(t)$ являє собою частку рідинної води, що міститься в продукті, яка переходить в лід при пониженні температури продукту до значення t . Очевидним чином, функція $\omega(t)$ має сенс лише при $t \leq t_{кр}$, причому $\omega(t) = 0$ при температурах $t > t_{кр}$.

Використовуючи закон Рауля, можна достатньо просто одержати явний вид функції $\omega(t)$. Оскільки кількість розчинених речовин при заморожуванні розчину залишається незмінною, то їх концентрація, у свою чергу, зворотно

пропорційна частці незамерзлої води, що залишилася, яка при температурі t дорівнює $1 - \omega(t)$, а при температурі $t_{кр}$ дорівнює нулю.

Таким чином, маємо

$$\frac{1 - \omega(t)}{t} = \frac{t_{кр} - t_0}{t - t_0}; \quad \omega(t) = \frac{t_{кр} - t_0}{t - t_0} = 1 - \frac{t_{кр}}{t} \quad (1)$$

Вираз (1) простий і зручний, їм широко користуються в холодильній технології. Проте він не цілком точний з двох причин.

По-перше, закон Рауля вірний лише для достатньо розбавлених розчинів, а для концентрованих він перестає діяти. З формули (1) витікає, що повністю вода може замерзати лише асимптотично при нескінченно низькій температурі, бо $\omega(t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$, що неможливо. Насправді існує кінцева температура, що називається евтектичною, при якій вся вода разом з розчином переходить у твердий стан повністю (утворюється твердий розчин). Для більшості харчових продуктів евтектична температура складає від мінус 55 до мінус 86 °С.

По-друге, частина води, що міститься в харчових продуктах, взагалі не може перейти в лід ні при яких температурах. Пояснюється це присутністю в харчових продуктах зв'язаної води, що відрізняється від властивостей вільної води [5,6,18].

Білки і полісахариди з великою молекулярною масою утворюють водні розчини, в яких відбувається гідrataція молекул, і частина води постійно зв'язана в структурі білків і полісахаридів. Крім того, рослинні білки і капілярно-пориста структура рослинної тканини мають розвинену поверхню, значну поверхневу енергію. В результаті адсорбції на активних ділянках поверхні утворюються мономолекулярні та полімолекулярні шари.

При адсорбції молекули води просторово орієнтуються, внаслідок чого поверхня першого шару може адсорбувати наступний (другий, третій і т.д.), але вже менш міцно зв'язаний, чим перший. Ця частина адсорбційно-зв'язаної води в харчових продуктах не вимерзає навіть при дуже низьких негативних температурах. Так, при температурі мінус 100°С і нижче в харчових продуктах не замерзає від 5 до 13 % води [7].

Проте, описані факти [1,8,9] свідчать, на думку авторів, про наявність плато - фази в процесах заморожування м'ясних і рибних напівфабрикатів та інших харчових продуктів. Цей період позначений як період максимального кристалоутворення, що знаходиться в інтервалах температур від мінус 0,5 до мінус 5 °С. Для отримання продукції хорошої якості з найменшим руйнуванням її структури необхідно, щоб зона найбільшого кристалоутворення була пройдена шонайшвидше.

Накопичені експериментальні дані досліджень процесів заморожування м'ясних, рибних, молочних та інших продуктів дозволяють виділити та обговорити деякі теоретичні положення процесу заморожування харчових продуктів.

Відомо, що концентрація і в'язкість рідкої фази збільшується при зниженні температури [10,16]. При зниженні температури до певного

значення рідка фаза стає настільки в'язкою, що рух молекул стає кінетично обмеженим, а швидкість реакцій мінімальна. За такої умови утворення кристалів льоду з молекул води не відбувається.

Температура, при якій спостерігаються вищеописані явища, називається температурою „склування“, оскільки рідка система переходить в склоподібну фазу. Температура склування є важливим показником властивостей системи. Чим вища температура склування, тим швидше відбувається перехід системи в тверду фазу [11,12].

Значення температури склування для стабільності замороженого продукту надзвичайно велике. Температура склування є температурою, що забезпечує максимальну стабільність замороженої системи при її зберіганні.

Згідно з теорією про полімери і поведінку їх в зоні температур нижчих за температури початку кристалізації, чим вища температура склування, тим стабільніше зберігатимуться властивості продукту при зберіганні в замороженому стані. Оскільки температура склування залежить від рецептури, то це дозволяє виявити найбільш відповідну для заморожування рецептуру, а також підвищити температуру склування за рахунок зміни рецептури [3].

Як приклад, значення температури склування для деяких цукрів і олігосахаридів представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Значення температури склування

Розчини	Температура склування, °С
Глюкоза	– 43,5
Фруктоза	– 42,0
Мальтоза	– 31,6
Сахароза	– 33,5
Полідекстроза	– 27,4

У холодильній обробці харчових продуктів теплофізичні процеси займають ведуче місце, оскільки основу холодильної технології складає регулювання змін харчових продуктів, що впливають на їх якість, за допомогою регулювання теплофізичного параметру – температури.

Це відноситься до всіх існуючих процесів холодильної технології харчових продуктів – охолодження, підморожування, заморожування і розморожування [13,14].

Для виконання розрахунків процесів холодильної технології харчових продуктів потрібно знати теплофізичні параметри (ТФХ) цих продуктів.

Швидкість заморожування істотно впливає на текстуру заморожуваного продукту, головним чином, через розміри кристалів льоду: повільне заморожування веде до формування великих кристалів, а швидке, як правило, приводить до утворення дрібних за розміром кристалів. Великі кристали викликають руйнування клітинних стінок на етапі відтавання і органолептичні показники якості продукту погіршуються.

Саме для того, щоб оптимізувати промислові ланцюги заморожування на науковій основі, важливо визначити розміри кристалів льоду моделі замороженого харчового продукту і потім встановити теоретичні співвідношення між розмірами кристалів, властивостями матеріалу і умовами процесу заморожування.

Існує, проте, досить мала кількість літературних даних з тематики, що відноситься до кристалізації систем [15].

Були виконані теоретичні і експериментальні дослідження, присвячені моделям заморожування їжі, та зроблено декілька незаперечних висновків. На прикладі заморожування желатинових гелів в морозильному апараті, що забезпечує однонаправлений тепловий потік через зразок, що в контакт з охолоджуючою пластиною, було проведено моделювання розміру кристалів льоду [16].

Феномен кристалізації всередині зразка має місце на різних етапах: під час першого періоду дуже невелика кількість осередків кристалізації несподівано з'являється на поверхні мідної пластини. Потім, на другому етапі, поверхнева кристалізація від вищезгаданих осередків розвивається по всій мідній пластині. І, нарешті, на останньому етапі площина фронту заморожування, паралельна поверхні пластини, переміщається всередину зразка разом з фронтом заморожування. Схематичне зображення замороженої області представлено на рисуюнок 2.

Зріз, паралельний тепловому потоку, показує клітинну морфологію кристалів льоду: така структура характеризується крижаними пальчиками, паралельними фронту заморожування і відокремленими один від одного концентрованою сухою речовиною. Розмір пальчиків зростає по мірі віддалення від пластини за рахунок інших, що перестали рости.

Зріз, перпендикулярний тепловому потоку, показує перетини кристалів льоду овальної форми.

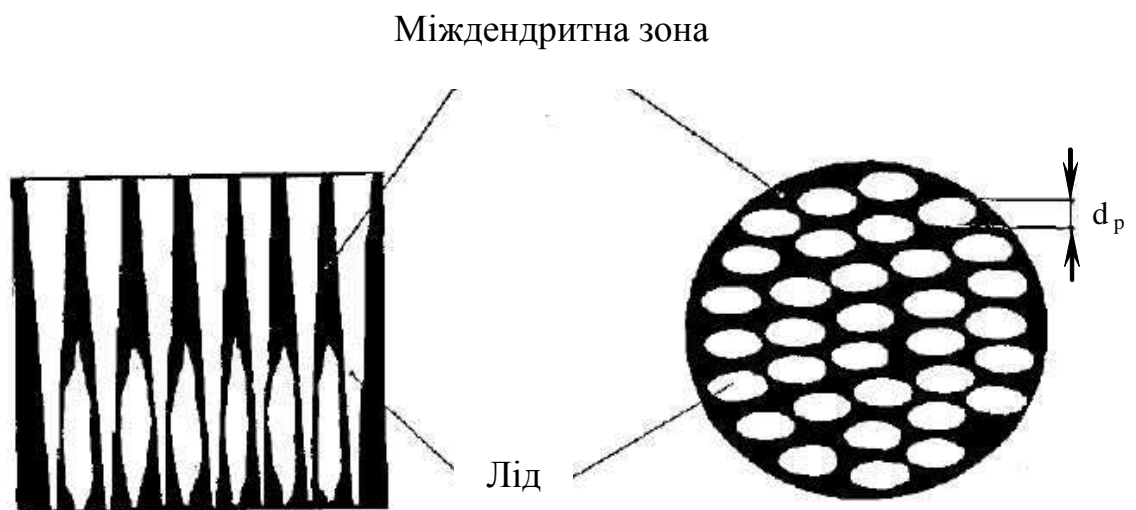


Рис. 2. Схеми замороженої області зразка

Важливо відзначити, що, як правило, вода усього зразка кристалізується від дуже невеликої кількості осередків кристалізації або навіть тільки від одного. Враховуючи прийняту умову, можна вважати, що заморожений зразок представлений тільки одним кристалом, тоді некоректно говорити про розміри кристалів льоду. Таким чином, значимість d_p слід визначати, виходячи із ступеня розділення кристалів всередині їх міждендритної зони. Це, швидше за все, означає, що кінетика утворення центрів кристалізації не має істотного впливу на розмір кристалів.

Теоретичні дослідження показали, що величина відношення d_p/s дорівнює коефіцієнту „згущення“ [17]. Дане співвідношення мале при низьких температурах заморожування і зростає у міру збільшення величини температури T_l . Так, нижча температура заморожування веде до слабкішого зростання кристала в аксіальному напрямі і, відповідно, дрібніших кристалів льоду.

Висновок, зроблений за приведеною моделлю, підтверджує головне правило, одержане на підставі даного дослідження, а саме, що заморожування, що проводиться з попередньою витримкою при температурі, близькій до температури замерзання, і при низькій температурі, дозволяє одержати продукт кращої якості.

На відміну від інших моделей, дана модель є прогресивнішою, враховує і вплив початкової температури самого гелю.

Враховуючи викладене, стає очевидним, що теплофізичні властивості плодів залежать від первинного стану.

У процесах заморожування, зберігання і розморожування плоди переходять з пружно-пластичного в твердий стан. Такий перехід супроводжується зміною теплофізичних характеристик. Варіюючи режимом низькотемпературної обробки (температура і тривалість заморожування, швидкість розморожування), можна в широких межах регулювати показники реологій досліджуваних плодів, їх мікро- і макроструктуру.

Список використаних джерел

1. Лозинский В. И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта / В. И. Лозинский // Успехи химии. – 1998. – № 7 – С. 641–665.
2. Shi X. Mechanical property changes during freezing of a biomaterial / X. Shi, A. K. Datta, J. A. Throop // Trans. ASAE. – St. Joseph (Mich.), 1998. – Vol. 41, № 5. – P. 1407–1414.
3. Slad L. Water and glass transition-dependence of the glass transition for flour functionality in cookie baking / L. Slad, H. Levine // Food Engineer. – 1995. – Vol. 24. – P. 431–509.
4. Холодильная техника и технология : [учебник] / под ред. А. В. Руцкого. – М. : ИНФРА – М, 2000. – 286 с.
5. Военная А. В. Совершенствование технологии приготовления хлеба на основе замороженных полуфабрикатов: дисс. ... канд. техн. наук : 05.18.01 / А. В. Военная. – М., 1998. – 306 с.

6. Рютов Д. Г. Влияние связанной воды на образование льда в пищевых продуктах при их замораживании / Д. Г. Рютов // Холодильная техника. – 2001. – №5. – С. 32–37.
7. Бондаренко Л. П. Влияние условий замораживания на качество хлеба / Л. П. Бондаренко, Н. М. Иванченко // Качество и сохраняемость продовольственных товаров. – 1992. – № 6. – С. 28–30.
8. Барбашин А. М. Разработка интенсивного способа замораживания полуфабрикатов слоеного теста : автореф. дисс. на соискание науч. степени канд. техн. наук : спец. 05.18.12 „Процессы и аппараты пищевых производств“ / А. М. Барбашин. – Воронеж, 2002. – 20 с.
9. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х частях : пер. с англ. / С. Уэйлес. - М. : Мир, 1989. - 663 с.
10. Тележенко Л. Н. Термодинамические основы стабилизации биологически активных веществ при переработке плодового сырья / Л. Н. Тележенко // Холодильная техника и технология. – 2003. – № 3. – С. 61–65.
11. Cooke D. Loss crystalline and molecular order during starch gelatinization / D. Cooke, M. J. Gidley // Carbohydr. Res. – 1992. – Vol. 227. – P. 103–112
12. Frolov S. V. Freezing time for foodstuffs / S. V. Frolov, V. E. Koutsakova, O. B. Tsvetkov // Advances in the Refrigeration Systems, Food Technologies and Cold Chain, IIR Proceedings Series «Refrigeration Science and Technology», Sofia, 1998. – P. 271-275.
13. Определение теплофизических характеристик пищевых продуктов в области кристаллизации связанной влаги / Е. С. Платунов, И. В. Баранов, С. С. Прошкин, В. А. Самолетов // Вестник Международ. Академии Холода. – 1999. - № 1. – С.41-44.
14. Цуранов О. А. Формирование кристаллов льда в пищевых продуктах при замораживании : автореф. дисс... на соискание науч. степени канд. техн. наук : 05.18.14 / О. А. Цуранов. – Л. : 1972. – 14 с.
15. Jeffery C.A. Homogeneous nucleation of supercooled water : Results from a new equation of state / C. A. Jeffery, P. H. Austin // J. of Geophysical Research. – 1997. – Vol. 102. – No. D21. – P. 25.269 – 25.279.
16. Experimental and Theoretical Study of Model Food Freezing. Part 11. Characterization and Modeling of the Ice Crystal Size / B. Woinet, J. Andrieu, M. Laurent, S. G. Min // Journal of Food engineering. – 1998. – Vol. 35. – P. 395-407.
17. Кулманова Н. К. Исследование физических явлений при замораживании пищевых продуктов посредством жидкого азота : автореф. дисс. на соискание уч. степени доктора техн. наук / Н. К. Кулманова. – Л., 1969. – 437 с.
18. Гинзбург А.С. Теплофизические характеристики пищевых продуктов / А.С. Гинзбург, М. А. Громов, Г. И. Красовская. – М. : Пищевая промышленность, 1980. – 288 с.

Ялпачик В.Ф. Анализ криотропных структуро образований при замораживании

В статье представлена обобщенная картина изменения температуры системы на всех стадиях криотропного структуро-образования, показано, что теплофизические свойства плодов зависят от первоначального состояния.

Ключевые слова: заморажи-вание, кристаллизация воды, фасованное вода, закон Рауля, температура, теплофизические параметры, размер кристаллов.

Yalpachik V.F. Analysis kriotropnyh structure formation during freezing

This paper presents a generalized picture of the temperature change of the system at all stages kriotropnoho structure, it is shown that the thermal properties of fruit depends on the initial state.

Keywords: freeze crystallization water, chilled water, Raoult's law, temperature, thermal parameters, the size of the crystals.