**Тема: «Влияние скорости замораживания на кристаллообразование и качество пищевых продуктов».**

**1. Механизм вымерзания воды (теория кристаллообразования)**

**Процесс замораживания тканей** — это прежде всего процесс замерзания тканевой жидкости, т. е. раствора небольшой концентрации.

Поскольку в воде продукта растворены минеральные и органические вещества, фазовое превращение начинается при отводе тепла в момент нарушения состояния переохлаждения. При этом понижение температуры сопровождается соответствующим изменением концентрации жидкого раствора.

Криоскопическая температура зависит от концентрации раствора, степени диссоциации растворенных веществ и свойств растворения. Криоскопическая температура продуктов животного происхождения ниже 0°С.

При замораживании разбавленных растворов вначале вымерзает чистая вода. Количество воды в мясе убойных животных составляет 53-75%, а в рыбе — 55-80%. По существующей классификации в пищевых продуктах различают связанную (гидратационную) и свободную воду. Содержание связанной воды почти постоянно и составляет около 10% ее общего количества в продукте. Дипольные частицы воды посредством адсорбции прочно связаны с ионами и полимерными группами белков. При замораживании продуктов связанная вода не участвует в фазовых превращениях.

Свободная вода находится в межклеточном пространстве продукта и является растворителем минеральных веществ. При температурах ниже криоскопической она превращается в лед. По мере вымораживания свободной воды увеличивается концентрация солей в незамерзшем межклеточном растворе, что приводит к смещению криоскопической температуры в область более низких температур. При этом вымораживание воды происходит постепенно, с повышением концентрации оставшегося раствора. При достижении концентрации, определенной для даннoгo раствора (тканевого сока), он весь застывает в сплошную твердую массу, называемую эвтектикой; температура ее образования называется эвтектической.

В холодильной технологии воду, перешедшую в твердое состояние, принято называть вымороженной. Экспериментально установлено, что примерно три четверти воды, содержащейся в мясе, птице, рыбе и яйцах, и до половины — в картофеле вымораживается при температуре до −4°С. Считается, что полное вымораживание свободной воды продовольственных продуктов происходит при снижении их температуры до −30°С.

На **качество замороженных продуктов** большое влияние оказывают размер, форма и распределение кристаллов льда, образующихся в продукте при замораживании. Характер кристаллообразования зависит от состояния клеточных оболочек, концентрации растворенных веществ в клетках, степени гидратации белков и других свойств продукта. Большое значение имеет также скорость замораживания.

**2. Скорость замораживания**

Скорость замораживания определяется быстротой продвижения границы раздела между жидкой и отвердевшей фазами от поверхности замораживаемого продукта к его термическому центру. Следует различать среднюю скорость замораживания и номинальную.

Хорошие результаты обеспечивает скорость замораживания, при которой продолжительность действия критических температур не превышает 30 мин.

**2.1. Быстрое и медленное замораживание**

***Быстрозамороженные*** погружением или в плиточном скороморозильном аппарате продукты почти всегда лучше тех, которые замораживают медленно потоком воздуха. Основное преимущество быстрого замораживания по сравнению с медленным заключается в размере, количестве и расположении кристаллов льда, которые формируются в продукте, так как клеточные жидкости затвердевают. Когда продукт замораживают медленно, образуются большие кристаллы льда, которые серьезно повреждают ткани некоторых продуктов на клеточном уровне. При оттаивании продукты, у которых значительно повреждены клетки, теряют огромное количество жидкостей, что сильно ухудшает их качество. Наоборот, при быстром замораживании образуются меньшие кристаллы льда, которые помещаются в пределах клетки и не повреждают ее. Вследствие этого оттаявший продукт очень напоминает свежий по твердости и структуре.

Диапазон температур от —1,1 до —3,8°С часто называют зоной максимального кристаллообразования, поэтому для сохранения качества продукта желателен быстрый отбор теплоты от него в этом интервале температур. Это в особенности относится к фруктам и овощам, так как в них происходит серьезное повреждение тканей при медленном замораживании.

Образование кристаллов льда в продукте начинается примерно при

—1,1°С. Большая часть жидкости замерзает при понижении температуры продукта до —3,8°С, хотя часть концентрированной жидкости не замерзает даже при температуре ниже —10°С.

Ткань животного происхождения намного более грубая и эластичная, чем растительная. Поэтому скорость замораживания мяса и мясных продуктов не является определяющим фактором, как при замораживании фруктов и овощей. Эксперимент показал, что при медленном замораживании повреждение клеток птицы и рыбы крайне незначительно. Это, конечно, не означает, что быстрозамороженное мясо, птица и рыба хуже, чем те, которые заморожены медленно, но с точки зрения повреждения клеток быстрое замораживание не так важно для мяса, птицы и рыбы, как для фруктов и овощей. Например, птица, замороженная медленно, приобретает темный оттенок, что ухудшает внешний вид. Только из-за этого уже лучше замораживать птицу быстро. Также быстрое замораживание уменьшает продолжительность обработки и, следовательно, бактериальную порчу. Это особенно важно при обработке рыбы из-за того, что она быстро портится.

***При медленном замораживании*** сначала образуются кристаллы льда из внеклеточного тканевого сока относительно невысокой концентрации. Повышенное давление пара над переохлажденной, но еще не затвердевшей жидкостью внутри клетки вызывает диффузию водяного пара через стенки клеток, что приводит к образованию крупных кристаллов льда, травмирующих ткани, медленное замораживание приводит к полной потере свободной воды внутри клеток (процесс криоосмоса или криоконцентрации). В замороженной таким образом ткани внутри клеток, потерявших упругость, находится незамерзший раствор, а весь образовавшийся лед — вне клеток. При этом количество поврежденных клеток превышает 70%.

При быстром замораживании образуются мелкие кристаллы льда, которые равномерно распределены по всей толще замораживаемого продукта. Воды почти без перемещения переходит в лед по месту ее нахождения до замораживания. При этом травмирующее действие кристаллов на клетки и ткани минимально.

При ультрабыстром замораживании 90% всех кристаллов льда формируется внутри клеток при минимальном повреждении ткани. Существует несколько теорий, объясняющих механизм повреждения клеток и тканей при замораживании различными повреждающими факторами:

* механический — из-за давления образующихся кристаллов льда
* на строение тканей;
* осмотический — вследствие чрезмерной дегидратации клеток; химический — за счет гиперконцентрации солей как вне, так и
* внутри клеток.
* Все эти факторы являются результатом кристаллизации воды и
* перехода ее в лед.

В последнее время наибольшее распространение получили две теории — механическая и солевой денатурации. Механическая теория утверждает, что разрушение клеток вызывается механическим действием кристаллов льда, особенно внутриклеточных.

При медленном замораживании процесс кристаллообразования начинается при определенной температуре (ниже криоскопической) прежде всего в межклеточных и межволоконных пространствах, имеющих более высокую криоскопическую точку из-за меньшей концентрации солей и органических веществ и слабее связанных водой с гидрофильными коллоидами продукта.

Появление кристаллов льда приводит к увеличению концентрации веществ в слое раствора, прилегающем к поверхности кристалла. Вследствие разности концентраций раствора внутри и вне клеток возникают отток влаги из волокон и клеток и намораживание ее на поверхности кристаллов.

Расширение воды при превращении ее в лед приводит к сдавливанию волокон и клеток, что вызывает дополнительный отток воды из них. Этот процесс продолжается до тех пор, пока температура не станет достаточно низкой, чтобы началось кристаллообразование внутри волокон и клеток, где остается уже небольшое количество влаги в концентрированном растворе.

При быстром замораживании теплоотвод происходит более интенсивно. Прежде чем успеет интенсивно развиться миграционный процесс, температура внутри волокон и клеток становится достаточно низкой, чтобы там в соответствии с концентрацией раствора началось кристаллообразование. Таким образом, быстрое замораживание приводит к затвердеванию влаги без значительного перераспределенния ее.

**Изменения в продуктах при замораживании**

Повышение скорости замораживания сокращает миграцию влаги, вызывает образование большого количества мельчайших кристаллов, равномерно размещенных как в межклеточном пространстве, так и в самих клетках.

Стекловидное состояние отличается от кристаллического тем, что молекулы вещества распределяются хаотически, а не по определенному стереометрическому плану, как это происходит при кристаллизации.

При стекловидном состояния ткань приобретает некоторые свойства твердого тела. Это состояние менее устойчиво в термодинамическом смысле, поэтому со временем при небольшом повышении температуры наблюдается постепенный переход из стекловидного к кристаллическому состоянию, сопровождающийся небольшим выделением тепла (девитрификация).

При витрификации, помимо аморфного (стекловидного) льда, образуется небольшое количество мельчайших кристаллов льда, неуловимых при оптических методах исследования. Это явление получило название «аморфизация».

Стекловидную массу можно сохранить только при температуре ниже-130°С. При быстром нагревании стекловидное состояние может перейти в жидкое, минуя кристаллическое. Таким образом, минуя структурный распад, который наступает после внутриклеточной кристаллизации, а также при внутренней миграционной перекристаллизации после первоначального процесса замораживания можно с помощью сверхбыстрого охлаждения предотвратить гибель клеток и достигнуть обратимости процесса, от которого зависит максимальное сохранение качества продукта.

**Теория солевой денатурации** основывается на том, что в процессе льдообразования происходит перераспределение влаги в здании и увеличивается концентрация солей в клетках.

Под действием повышенной концентрации солей и ряда химических и коллоидных процессов происходят денатурационные изменения белковых веществ. При медленном замораживании концентрация солевых растворов в продукте выше и время их воздействия больше. А степень денатурации белков зависит от времени воздействия на них гипертонических растворов. При сверхбыстром замораживании это время сводится к минимуму.

**Денатурация белков** происходит при температурах, близких к точке эвтектики растворов, и падении рН. Изменение величины рН в биологическом объекте при замораживании приводит к изменениям активности ферментов и скорости денатурации белка.

Однако не всегда быстрое замораживание обеспечивает высокое качество продукта. Так, замораживание некоторых видов пищевых продуктов (большого объема) в криогенных жидкостях протекает с большой скоростью, но одновременно в продукте очень сильно повышается внутреннее давление замерзшего клеточного сока. Рост давления внутри замораживаемого продукта тем больше, чем больше его размеры, быстрее проводится замораживание и больше разность температур между внешним и внутренним слоями продукта. Особенно высокое внутреннее давление создается при замораживании сверхбыстрым способом.

Результат этого — повреждения внешних перемороженных слоев продукта, причем они не связаны с повреждениями, обусловленными образованием крупных кристаллов при медленном замораживании. Эти повреждения происходят, когда температура на поверхности продукта становится намного ниже криоскопической, а в центральных слоях еще отмечается стадия льдообразования. Увеличение объема центральных замерзающих слоев приводит к возрастанию внутреннего давления в продукте, и, когда плотный, неэластичный внешний ледовый слой не в состоянии выдержать внутреннее давление, происходит разрыв замораживаемого продукта.

Решающее значение на скорость замораживания оказывают температура охлаждающей среды, толщина замораживаемого продукта и коэффициент теплоотдачи от его поверхности.

Скорость замораживания влияет и на процессы массообмена, приводящие к усушке продукта. Пока на поверхности продукта не началось льдообразование, с нее испаряется капельно-жидкая влага, а затем происходит сублимация льда, что и приводит к его усушке. Потери воды при замораживании могут колебаться в широких пределах — от 0,3 до 2% и более в зависимости от температуры охлаждающей среды, начальной и конечной температуры продукта, вида среды, метода и **скорости замораживания, а также специфических свойств отдельных продуктов.**

**Потеря массы продукта**

Для представления массообмена используют различные математические модели, описывающие явление испарения влаги с поверхности продукта (основаны на законе Дальтона), однако они включают большое количество величин, определение которых затруднено. Поэтому массообмен в холодильной камере можно определять не по величине массы влаги, отданной продуктом, а по массе влаги, усвоенной воздухом в зависимости от его температуры, давления и равновесной влажности.

Усушка резко снижается, если на поверхности продукта натурального имеется **влагонепроницаемый слой** (корочка подсыхания, слой жировой ткани). При измельчении продуктов усушка резко возрастает. Потери при замораживании плодов и овощей зависят от их размера, характерных свойств кожицы, а также техники замораживания.

При **замораживании бесконтактным способом** в паронепроницаемой упаковке исключаются потери водяного пара через слой упаковочного материала. Однако при наличии свободных пространств между продуктом и упаковкой на внутренней поверхности упаковочного материала, образуется иней в результате конденсации и замерзании водяного пара (внутренняя усушка).

При любом способе и скорости замораживания в клетке могут происходить сложные изменения, связанные с нарушением ее структуры. Так, понижение температуры продукта до −8 — −10°С сопровождается интенсивным, льдообразованием и, следовательно, резким увеличением концентрации химических соединений в жидкой фазе продукта, уменьшением ее объема, сближением молекул. При этом создаются условия для структурных перестроек белковых молекул, возникновения **межмолекулярных реакций**, агрегации. Нарушения пространственной структуры макрочастиц белков идентифицируются с денатурацией, а ее внешним проявлением является выделение тканевого сока при размораживании. Развитие этих процессов стимулирует повышение концентрации электролитов в жидкой фазе. Зона максимального развития денатурационных изменений совпадает с температурной зоной максимальной кристаллизации, тканевого раствора. **Денатурация** наблюдается, прежде всего, в белках фракции актомиозина при отсутствии изменений белков саркоплазмы.

Важным фактором, влияющим на сохранение нагативной структуры белков, является связанная вода. Однако это касается только воды, связанной с белками тех групп, в которых энергия связей выше энергии, высвобождающейся при переходе в кристаллическую структуру льда. Белковые вещества с более узкой энергией связи теряют воду, которая вымораживается, а молекулы белка агрегируются. Стабильные белковые вещества удерживают воду, которая позволяет им сохранить негативную структуру и после размораживания.

**Процессы денатурации белков** при замораживании в определенной степени замедляются физическими изменениями образовавшегося раствора, в частности изменениями вязкости, ионной силы, давления водяных паров и рН. При введении некоторых веществ (этиленгликоль, пропиленгликоль, сахар, глицерин) процесс денатурации замедляется. Предполагается, что эти вещества усиливают прочность водородных мостиков и связей воды. При введении их снижается количество вымораживаемой воды.

В настоящее время разрабатываются пищевые системы, включающие замораживаемый продукт и структурирующие вещества, состоящие из натуральных пищевых компонентов. Использование таких пищевых систем позволяет получить сырье для замораживания, которое не теряет высокой биологической ценности при температуре замораживания −20°С, длительном хранении в замороженном виде и исключает потери при размораживании.

**Изменение белков** продуктов происходит также в результате их гидролиза под действием тканевых ферментов, которые высвобождаются при повреждении клеток.

**Изменения жиров** при замораживании и хранении являются результатом ферментативных и окислительных процессов. С понижением температуры замораживания скорость химических реакций резко замедляется, соответственно замедляются и химические процессы порчи жиров. **Скорость ферментативных процессов** при понижении температуры в определенном интервале может и возрастать.

При замораживании снижаются количество и активность микроорганизмов, однако добиться их полного уничтожения невозможно. Устойчивость микробной клетки к замораживанию зависит от вида микроорганизма, стадии его развития, среды обитания, а также скорости и температуры замораживания.

Получение высококачественных замороженных продуктов возможно только при исходном высоком качестве сырья, которое определяется многими факторами: условиями роста, кормления, упитанностью, физиологическим состоянием животного перед убоем, совершенством операций по убою и разделке туш. Критерием качества мясного сырья принято также считать степень развития в сырье послеубойных процессов.

Мясо, замороженное в стадии окоченения, имеет более низкое качество, так как белки обладают наименьшей растворимостью, набухаемостью и влагоудерживающей способностью.

**Замороженное парное мясо** имеет высокую степень обратимости, а белки — хорошую набухаемость и влагоудерживающую способность, так как резко тормозятся автолитические процессы, не наблюдается также изменений гистологической структуры тканей. Такое мясо обладает наилучшими потребительскими свойствами.

Существенном фактором, определяющим качество сырья и его стойкость при последующем хранении, является конечная температура продукта. При ее снижении уменьшаются потери белковых и экстрактивных веществ с мясным соком. Так, мясо животных или рыбы, замороженное до −50+ −70°С, а затем размороженное, незначительно отличается по показателям качества от мяса, не подвергавшегося замораживанию.

В то же время различия в качестве продуктов, замороженных разными методами, после нескольких месяцев хранения при температуре −20°С практически исчезают вследствие рекристаллизации. Движущей силой этого процесса может быть колебание температуры во время хранения, а также разность давлений водяных паров на поверхности мелких и крупных кристаллов. На поверхности мелких кристаллов давление водяных паров всегда выше, вследствие чего происходит миграция влаги от более мелких кристаллов к крупным. При низких температурах **процесс рекристаллизации** протекает медленно, но по мере повышения рекристаллизации заметно ускоряется.

При всем многообразии способов замораживания к каждому продукту требуется индивидуальный подход при определении метода и технического средства замораживания.

**Литература**

1. Головкин Н.А. «Холодильная технология пищевых продуктов». – М.: Лег. и пищ. пром-ть, 1984. - 240 с.
2. Куцакова В.Е., Рогов И.А., Фролов С.В., Филиппов В.И. Примеры и задачи по холодильной технологии пищевых продуктов. Ч.1. Теоретические основы консервирования. /М.: Колос, 2001.-136 с.