

SAT-23-P-BFT(R)-16

---

ADVANCED AND INNOVATIVE METHODS FOR FREEZING OF FOOD PRODUCTS

---

Delyan Gospodinov, Dimitar Avdjiev, Georgi Mihailov

---

СЪВРЕМЕННИ И ИНОВАТИВНИ МЕТОДИ ЗА ЗАМРАЗЯВАНЕ  
НА ХРАНИТЕЛНИ ПРОДУКТИ

---

Делян Господинов

Димитър Авджийски

Георги Михайлов

Катедра “Машини и апарати за хранително-вкусовата промишленост”

Университет по хранителни технологии УХТ - гр.Пловдив

E-mail: dgosp@abv.bg

*Advanced and innovative methods for freezing of food products: Freezing is the most common and most widely used method for preserving various food products. It has been used for thousands of years. Freezing of food product however causes deterioration of the taste characteristics of the food products as well as loss of nutritional and health potential. This is due to the destructive effects of the process of water freezing over the cellular structure of the food products. The article represents newly developed advanced methods for freezing of food products whose application serves in favor of lowering or even completely avoiding the negative effects associated with conventional freezing methods..*

*Key words: Food products, Storage, Freezing, Advanced methods.*

## ВЪВЕДЕНИЕ

Замразяването на хранителни продукти с цел осигуряване на тяхната дълготрайност при продължително съхранение и транспорт е един от най-използваните най-ефикасни методи. Прилагането му е свързано с някои недостатъци породени от спецификата на протичане на кристализационния процес на водата в състава на хранителните продукти, което води до влошаване на техните вкусови и органолептични характеристики. Развитието на хранителните технологии през последното десетилетие довежда до разработване на нови иновативни методи за замръзване на хранителни продукти, които дават възможност да се избегнат редица странични ефекти и да се повиши качеството на крайния продукт.

## КРИСТАЛИЗАЦИЯ НА ВОДАТА

Водата съставлява над 90% от масата на пресните хранителни продукти. Процесът на замръзване на водата представлява първичен кристализационен процес - процес на фазов преход от течна в кристална фаза.

Процесът на кристализация на водата започва при охлаждане на водата до температура по-ниска от 0°C (при налягане  $p=0,1$  МРа) – т. нар. преохлаждане. Появява се разлика между свободната енергия на кристалната фаза и свободната енергия на течната фаза –  $\Delta F$ , която разлика води до започване на кристализационния процес. Тъй като при кристализация се намаля вътрешната енергия на водата, която се отделя под формата на топлинна енергия, температурата на системата отново се повишава до 0°C. За да продължава процесът на кристалообразуване е необходимо постоянно да се отнема тази отдадена топлинна енергия и да се обезпечава преохлаждане.

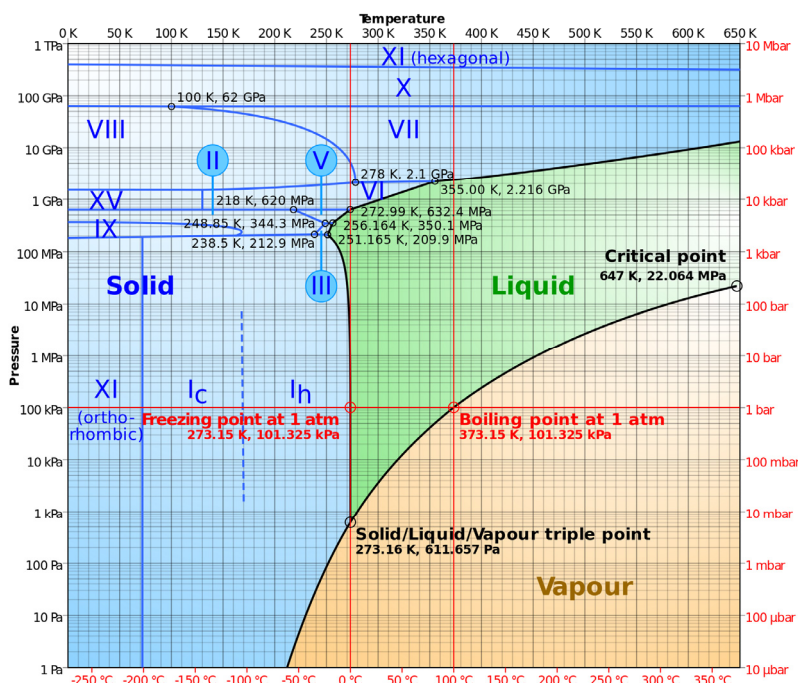
Кристализацията започва с образуване на кристални центрове (хомогенна кристализация). Когато образуван се кристален център достигне определени критични размери, от този център започва нарастване на кристал. Скоростта на образуване на

кристални центрове  $V_S$  и скоростта на нарастване на кристалите  $V_C$  зависят от степента на преохлаждане  $\Delta T$ . Различната степен на преохлаждане при която протича кристализационния процес води до различно съотношение между скоростта на образуване на кристални центрове и скоростта на нарастване на кристалите в резултата на което се получава кристална структура с различна едрина.

Кристализацията на водата е съпроводена и с обемни изменения, като основна причина се явява факта, че специфичния обем на кристалната фаза е с около 9% по-голям от специфичния обем на течната фаза.

Нарастване на кристали може да се осъществява и върху кристални центрове, които са изкуствено внесени в системата. Като такива могат да послужат например газови мехурчета или други външни твърди тела. Такава кристализация се нарича хетерогенна.

При атмосферно налягане водата кристализира с образуване на хексагонална кристална решетка (фигура 1) [5,13] – това е кристалното състояние на водата наричано още „хексагонален лед”  $I_h$ . При атмосферно налягане могат да съществуват още две кристални състояния на водата – кубичен лед  $I_c$ , който е метастабилен и се получава при температури под  $-100^\circ\text{C}$  и орторомбичен лед XI, който е равновесен при температури под  $-200^\circ\text{C}$ .



Фиг. 1 Равновесна диаграма на състоянията на водата [15]

Освен гореспоменатите 3 кристални форми, са възможни още 14 кристални състояния, които могат да съществуват при стойности на налягането над атмосферното. Това е видно от равновесната диаграма на състоянията на водата, която е показана на фигура 1.

### Кристализация на водата при замръзване на хранителни продукти

Характера на протичащия кристализационен процес на водата в състава на хранителните продукти при тяхното замръзване оказва голямо влияние върху клетъчната им структура а от там и на вкусовите и органолептичните им качества. При конвенционалното замръзване на хранителни продукти, при което охлаждането на продуктите се осъществява най-често чрез обтичане с охладен въздушен поток, контакт с охладени повърхности и др., формирането на кристални центрове започва в области около повърхността на хранителния продукт. Между външните слоеве на продукта и вътрешността му възниква температурен градиент, който намалява с отдалечаване от повърхността, поради което във вътрешността му не се постига достатъчно преохлаждане за образуване на кристализационни центрове.

Това води до образуване на едри кристали.

Когато кристализацията протича с по-малки скорости, кристални центрове се образуват основно в междуклетъчното пространство, като в следствие от тези центрове започва нарастване на кристали. Това води до разлика в концентрацията, която става причина за преминаване на вода от клетките към междуклетъчното пространство в резултат на което възниква дехидратиране и свиване на клетките, което причинява влошаване на вкусовите и органолептични качества на продукта при неговото размразяване. Големите кристали образували се в междуклетъчното пространство причиняват и допълнителна деформация на клетката.

Ако кристализационния процес протича с по-големи скорости, кристални центрове се образуват едновременно в междуклетъчното пространство и във вътрешността на клетката. Постига се дребнокристална структура, която не причинява деформация на клетката. Поради отсъствие на условие за трансфер на вода от клетката към междуклетъчното пространство, дехидратиране също не възниква. По този начин се запазва високото качество на хранителния продукт.

Основните фактори, които оказват влияние върху скоростта на кристализационния процес в хранителните продукти са: масата на продукта, геометричната конфигурация на продукта, разликата между температурата на продукта и температурата на охлаждащата среда, условията на топлообмен и др.

Разширението на водата при фазов преход също има деструктивен ефект върху клетъчната структура на хранителните продукти [4]. Следва да се отбележи, че растителните клетки имат по-слабо изразена гъвкавост в сравнение с тези изграждащи месните продукти и са по-податливи на увреждане [6].

### **Иновативни методи прилагани при замръзване на хранителни продукти**

#### **Замръзване и охлаждане чрез използване на високо налягане (PSF И HPST)**

Разработени са два иновативни метода за замръзване на хранителни продукти: PSF – pressure-shift freezing [7,9] и HPST – high pressure sub-zero temperature [9,13].

От равновесната диаграма на състоянията на водата (фигура 1) е видно, че течната фаза остава в равновесие и при температури под 0°C, но при високи стойности на налягането, като при налягане от 209,9 МПа, равновесната точка достига най-ниската си стойност, която е приблизително -22°C. При PSF метода, хранителния продукт се подлага на въздействието на налягане достигащо до 210 МПа, което е съчетано с охлаждане до температура от – 20°C, последвано от понижаване на налягането до атмосферното, при което се реализира висока степен на преохлаждане и ускорена кристализация в хранителния продукт.

Преминаване от кристална в течна фаза може да се осъществи и без да е необходимо охлаждане на водата. При налягане над 632 МПа, водата кристализира образувайки кристали на лед VI (фигура 1). При образуване на лед VI не възниква обемно разширение [6]. Това кристално състояние на водата е равновесно само при стойности на налягането от 632 МПа до 2,2 GPa, но може да бъде съхранено при стайна температура [2,6]. Поради необходимостта от постигане на високо налягане, в тази насока не са извършвани достатъчно изследвания [6,8].

При метода HPST продукта се охлажда до температури под 0°C и се подлага на въздействието на високо налягане. Това позволява съхранение на малотрайни продукти като риба и морски дарове при минусови температури, но без да протича фазов преход [7,12]. По този начин се избягва деструктивния ефект на кристалообразуването, но се използва благоприятното въздействие на ниските температури върху протичащите биологични процеси, а от там и до съхранение на хранителните продукти. В тази област обаче са правени малко експериментални изследвания [7].

#### **Замръзване чрез използване на ултразвук**

Ултразвуковото подпомагане и управление на кристализационния процес на водата е

нова област, в която все още липсват достатъчно изследвания, но първоначалните резултати разкриват сериозен потенциал за приложение на този метод [6,10,11].

При този метод през замръзвания продукт се пропускат ултразвукови акустични вълни, които водят до възникване на кавитационни процеси в следствие на което във водата се появява газова фаза под формата на мехурчета, които изпълняват ролята на кристализационни центрове около които се образуват кристали – т.е. иницира се хетерогенна кристализация. Възникващите кавитационни процеси водят и до допълнително раздробяване на вече образувалите се кристали а фрагментите от това раздробяване също изпълняват ролята на кристализационни центрове. Кавитацията от друга страна интензифицира и процеса на топлообмен и масообмен. Като резултат след завършване на кристализацията се получава ситна структура [3,14]. Допълнително намаляване на размера на кристалите и съкращаване на времето за кристализация е постигнато при използване на ултразвуково подпомагане на замръзването в съчетание с допълнително третиране на продукта с CO<sub>2</sub>. Установява се, че разтворения във водата CO<sub>2</sub> води до увеличаване на количеството на образувани газови мехурчета – т.е. осигуряват се повече кристализационни центрове.

### **Замръзване чрез използване на протеини – метод AFP и метод INP**

Контролирането на нарастването на водния кристал при кристализация и постигането на дребнокристална структура е една от основните задачи на технолозите [6]. Използването на протеини за постигане на тази цел е едно от съществуващите иновативни решения.

Антифризните протеини (AFP – antifreeze proteins) водят до промяна (най-вече намаляване) на температурите, които оказват влияние върху кристализационния процес. Те имат ефект както върху процеса на образуване на кристални центрове, така и върху процеса на нарастване на кристала. По този начин се постига по-дребнокристална структура.

Този тип протеини са открити и изолирани през 1969 [1] в някои видове риба, обитаващи арктическите ширини, където температурата на морската вода е по-ниска от температурата на замръзване на кръвната плазма на този вид риба (температурата на замръзване на морската вода е по-ниска от 0°C поради наличието на разтворена сол).

INP методите прилагат друг тип протеини, които изпълняват ролята на изкуствени кристализационни центрове с органичен произход, които иницират хетерогенна кристализация. Наричани са още INA (ice nucleation activators – активатори на кристализация).

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Замръзването на хранителни продукти е един от основните и най-широко прилагани методи за съхраняване на хранителни продукти за продължителни периоди от време. Един от съществените му недостатъци е свързан с разрушаване и увреждане на клетъчната структура на продукта в следствие на растежа на едри ледени кристали. Това води до влошаване на вкусовете и органолептичните му качества.

Представени са нови и иновативни методи които позволяват управление на кристализационния процес, като по този начин се постига дребнокристална структура, при чието формиране не се уврежда тъканта на замръзваните на хранителните продукти. Тези методи обаче все още са обект на усъвършенстване и тяхното приложение към момента се осъществява само в лабораторни условия.

Все още не са разработени технологични решения за индустриално прилагане на описаните в литературата нови съвременни методи за замръзване на хранителни продукти.

### **ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Al De Vries, Wohlschlag, Freezing resistance in some Antarctic fishes. Science 163 (1969), p. 1074-1075.
- [2] Antonio D Molina-García, Laura Otero, Miriam N Martino, Noemí E Zaritzky, Jacek Arabas, Janusz Szczepek, Pedro D Sanz, Ice VI freezing of meat: supercooling and

- ultrastructural studies, *Meat Science*, Volume 66, Issue 3, March 2004, p.709-718, ISSN 0309-1740.
- [3] Bao-guo Xu, Min Zhang, Bhesh Bhandari, Jincai Sun, Zhongxue Gao, Infusion of CO<sub>2</sub> in a solid food: A novel method to enhance the low-frequency ultrasound effect on immersion freezing process, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 35 (2016), p. 194–203.
- [4] Chaplin M., *Water structure and science*, London UK: London South Bank University, 2010
- [5] Erland M. Schulson, *The Structure and Mechanical Behavior of Ice*, JOM 51 (2) (1999), ISSN 1047-4838
- [6] *Handbook of Frozen Food Processing and Packaging*, Second Edition
- [7] Hong Geun-Pyo, Choi Mi-Jung, Comparison of the quality characteristics of abalone processed by high-pressure sub-zero temperature and pressure-shift freezing, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 33 (2016), p. 19-25
- [8] Kalichevsky MT., Knorr D., Lillford PJ., Potential food applications of high-pressure effects on ice-water transitions, *Trends in Food Science and Technology* 6 (1995), p. 253 – 258
- [9] Kalichevsky-Dong, M. T., Ablett, S., Lillford, P. J., & Knorr, D., Effects of pressureshift freezing and conventional freezing on model food gels. *International Journal of Food Science and Technology* 35 (2000), p. 163–172.
- [10] Li B., Sun D-W., Effect of power ultrasound on freezing rate, during immersion freezing., *Journal of food engineering* 55 (2002), p. 277-282.
- [11] Li B., Sun D-W., Microstructural change of potato tissue frozen by ultrasound-assisted immersion freezing., *Journal of food engineering* 57 (2003), p. 337-345.
- [12] Urrutia Benet G., Schlüter O., Knorr D., High pressure–low temperature processing. Suggested definitions and terminology. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 5 (2004), p. 413–427.
- [13] W. F. Kuhs and M. S. Lehmann, *The structure of ice-Ih*, *Water Science Reviews* 2 (Cambridge University Press: 1986) pp. 1-66.
- [14] Xu, B., Zhang, M., Bhandari, B., & Cheng, X. (2014). Influence of power ultrasound on ice nucleation of radish cylinders during ultrasound-assisted immersion freezing. *International Journal of Refrigeration*, 46, p. 1–8.
- [15] [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phase\\_diagram\\_of\\_water.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phase_diagram_of_water.svg)

**За контакти:**

Гл. ас. д-р. инж. Делян Господинов, УХТ Пловдив, тел.: +359 32 603859, e-mail: [dgosp@abv.bg](mailto:dgosp@abv.bg)