УДК 637.661:664.9.03

**И.А. Короткий, Е.В. Короткая, Д.Е. Федоров**

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУР ЗАМОРАЖИВАНИЯ СВИНОЙ КРОВИ

Работа посвящена исследованию температур замораживания свиной крови. Проведены эксперименты по определению криоскопической и эвтектических температур свиной крови. Построены графики зависимости температуры и скорости замораживания свиной крови от продолжительности замораживания. Расчетным путем определено значение активности воды. Получена зависимость удельного электрического сопротивления крови от температуры в процессе замораживания и оттаивания. В результате исследования определены такие характеристики свиной крови, как температура начала замерзания, температуры, соответствующие верхней и нижней границы эвтектической зоны, а также температура полного замораживания.

Криоскопическая температура, свиная кровь, эвтектическая температура, замораживание, активность воды.

**Введение**

В последние годы наблюдается значительный рост объемов переработки сельскохозяйственной продукции. Экономическая обстановка нашей страны диктует необходимость глубокой переработки сельскохозяйственного сырья. В мясной промышленности одним из видов вторичного сырья является кровь убойных животных, высокая биологическая ценность которой обусловлена содержанием в ней белков, микроэлементов, ферментов и незаменимых аминокислот. Белковый состав крови различных животных представлен в табл. 1 [1].

Таблица 1

Содержание белков в крови убойных животных, %

| Вид белка | Вид животного | | |
|---|---|---|---|
| | крупный рогатый скот (коровы, телята) | свиньи | мелкий рогатый скот (овцы, ягнята) |
| Альбумин | 3,61 | 4,42 | 3,83 |
| Глобулины | 2,9 | 2,96 | 3,0 |
| Фибриноген | 0,6 | 0,65 | 0,46 |
| Гемоглобин | 10,3 | 14,2 | 9,3 |
| Всего | 17,41 | 22,25 | 16,59 |

Свиная кровь характеризуется большим содержанием белков – порядка 22 %, что обусловливает ее высокий потенциал для производства пищевых продуктов и лекарственных препаратов. Кровь убойных животных используется в качестве обогатителя белка при производстве различного рода мясопродуктов, кондитерских изделий, белковых препаратов, гидролизатов, функциональных напитков, гематогена, биологически активных добавок и т.д. [2–4]. Гемоглобин, входящий в состав крови, может использоваться для производства ряда продуктов питания с целью профилактики анемии, являющейся распространенным заболеванием, связанным с недостатком железа.

Несмотря на это, кровь является благоприятной средой развития микроорганизмов, что обусловлено относительно высоким содержанием влаги (свыше 75 %). Для определения микробиологической безопасности продукта такой параметр, как активность воды ($a_w$), является более приемлемой характеристикой, чем содержание влаги. Данный показатель определяет состояние влаги в продукте и, соответственно, его стабильность. В табл. 2 представлены пороговые значения активности воды, выше которых происходит развитие различных микроорганизмов, встречающихся в пищевых продуктах [5].

Таблица 2

Пороговые значения активности воды ($a_w$) для микроорганизмов

| $a_w$ | Бактерии | Дрожжи | Плесени |
|---|---|---|---|
| 0,98 | *Pseudomonas* | | |
| 0,96 | *Klebsiella, Shigella* | | |
| 0,93 | *Clostridium, Lactobacillus* | | |
| 0,92 | *Salmonella* | | |
| 0,90 | *Vibrio, Pediococcus* | *Phodotorula, Saccharomyces* | |
| 0,88 | | *Candida, Torulopsis, Debariomyces* | *Clodosporium* |
| 0,86 | *Staphylococcus* | | |
| 0,80 | | *Saccharomyces* | *Penicillium, Aspergillus* |
| 0,75 | *Hulophilic bacteria* | | |
| 0,62 | | *Saccharomyces* | |
| 0,60 | | | *Aspergillus* |

В случае когда возникает необходимость консервирования крови в целях продления сроков хранения либо по технологическим требованиям, например, если кровь используется для получения питательных сред для культивирования микроорганизмов, она подвергается сублимационному высушиванию. Отличительная особенность данного вида обезвоживания состоит в том, что вследствие понижения давления ниже значения «тройной точки воды» происходит кристаллизация влаги в продукте с последующей сублимацией. С целью сокращения продолжительности сублимационной сушки используется предварительное замораживание продукта.

Кровь является высоковлажным продуктом, при понижении ее температуры ниже точки начала замерзания вода вымораживается, а растворенное вещество концентрируется, при этом температура незамерзшего раствора снижается. Температура, ниже которой раствор полностью переходит в твердое состояние, называется эвтектической температурой. Теоретически и экспериментально установлено [6], что температура предварительной заморозки должна соответствовать эвтектической температуре высушиваемого материала.

Таким образом, **целью** данной работы является определение таких характеристик свиной крови, как криоскопическая и эвтектические температуры, с целью установления оптимальной температуры предварительной заморозки перед сублимационным высушиванием, а также концентрирование вымораживанием. В **задачи** настоящей работы входит также определение параметра активность воды, являющегося важным показателем в отношении микробиологической и ферментной стабильности для обоснования необходимости консервирования свиной крови вышеуказанными способами.

**Объект и методы исследования**

В качестве объекта исследований использовалась свиная кровь, стабилизированная 8,5 %-м раствором триполифосфата натрия (соотношение стабилизатора к свиной крови 0,025:1). Определение криоскопической температуры осуществлялось на установке, схема которой представлена на рис. 1.

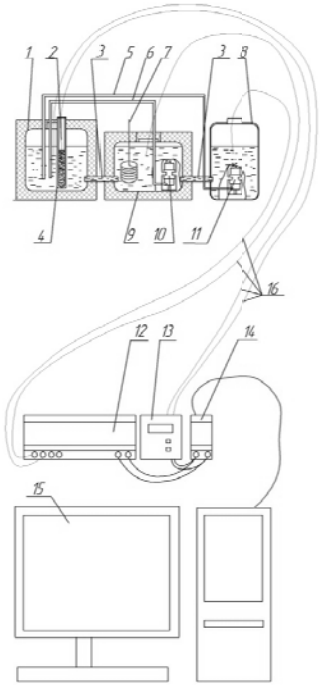


Рис. 1. Схема установки для определения криоскопической температуры: *1* – рабочая емкость; *2* – пробирка с исследуемым раствором; *3* – уравнительные трубопроводы; *4* – цилиндрическая колба; *5, 6* – трубопроводы подачи х/н; *7* – нагреватель; *8* – емкость с холодным х/н; *9* – емкость для приготовления отепленного х/н; *10* – насос подачи отепленного х/н; *11* – насос подачи охлажденного х/н; *12* – модуль ввода аналоговый МВА8; *13* – измеритель-регулятор ТРМ202; *14* – преобразователь интерфейса АС4; *15* – ПК; *16* – термопары хромель-копелевые

Емкости *1*, *8* и *9* были помещены в камеру двухкаскадной холодильной установки с температурой 45 ºС. Контроль и поддержание температур осуществлялись измерительным комплексом, который был настроен таким образом, чтобы обеспечивать заданную разность температур между исследуемым веществом и охлаждающей средой, что позволило повысить точность определения криоскопической температуры за счет равномерного отвода теплоты. В данном случае разность температур между хладоносителем и продуктом была установлена в 15 ºС.

Перед началом эксперимента исследуемый продукт в пробирке *4* предварительно охлаждали до температуры 1 ºС и помещали в рабочую емкость *1* с хладоносителем, заранее отепленным до –8...–10 ºС. Установленная разность температур между исследуемым веществом и хладоносителем поддерживалась включением-отключением насоса подачи хладоносителя *11* в рабочую емкость *1*. Регистрация и контроль температуры осуществлялись с помощью измерительного комплекса, включающего в себя хромель-копелевые термопары *16*, аналоговый модуль ввода МВА8 *12*, измеритель-регулятор ТРМ202 *13*, преобразователь интерфейса АС4 *14* и персональный компьютер *15*.

Для определения эвтектических температур использовался метод параллельного замера температуры и электрического сопротивления образца в процессе замораживания до –60 ºС и последующего оттаивания [7]. Сущность данного метода заключается в том, что при полном замораживании вещества, когда кристаллизуется вся жидкая фаза, сопротивление резко повышается до нескольких МОм, что может быть зафиксировано на мегомметре. Температура в данной точке будет являться температурой полного замораживания. При дальнейшем оттаивании точка, соответствующая резкому переходу сопротивления образца от нескольких МОм к гораздо меньшему значению, соответствует эвтектической температуре. Замораживание образца до температуры –60 ºС производилось на двухкаскадной термоэлектрической установке, представленной на рис. 2.

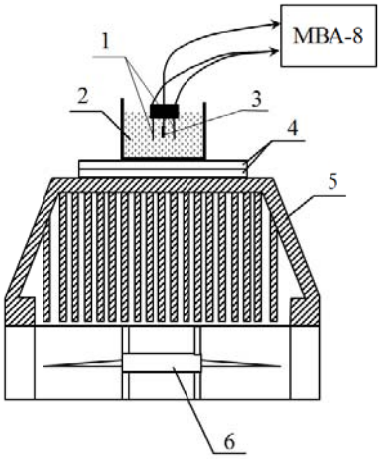


Рис. 2. Схема установки для определения эвтектических температур: *1* – электроды; *2* – емкость с исследуемым веществом; *3* – термопара хромель-копелевая; *4* – термоэлектрические модули; *5* – радиатор; *6* – вентилятор

Установка размещена в холодильной камере с температурой –45 ºС. Использование термоэлектрических модулей дает возможность снизить температуру в емкости *2* до –60 ºС. Длина электродов *1* составляла 7 мм, расстояние между ними – 10 мм.

Активность воды рассчитывалась по формуле [8]:

$$\lg A = 1{,}152 - 314{,}7 \cdot \left( \frac{1}{t_з + 273{,}15} \right), \qquad (1)$$

где $A$ – величина активности воды; $t_з$ – криоскопическая температура продукта, ºС.

**Результаты и их обсуждение**

После проведения эксперимента по определению криоскопической температуры были построены графики изменения температуры свиной крови и хладоносителя по времени (рис. 3а), а также график изменения скорости охлаждения крови (рис. 3б).

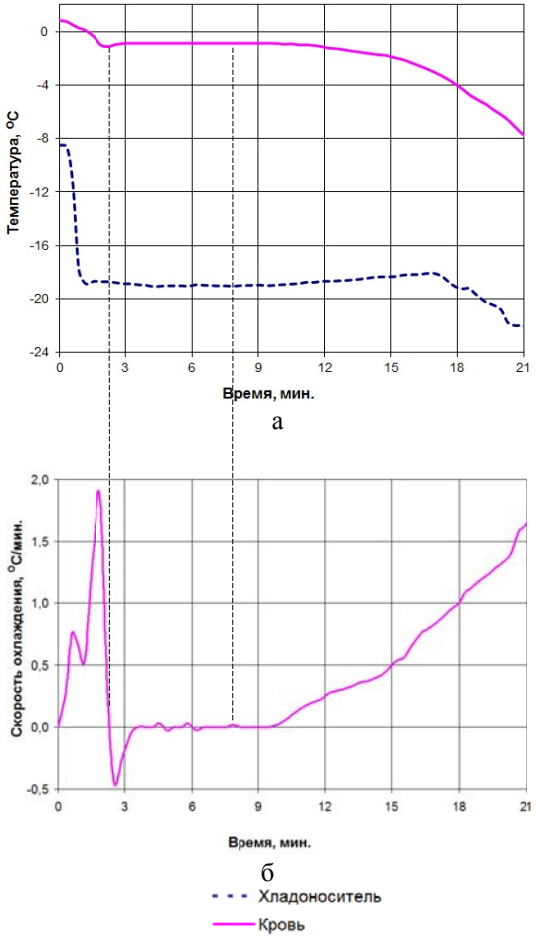


Рис. 3. Графики изменения температуры хладоносителя и крови в процессе заморозки (а) и скорости охлаждения крови (б)

Процесс заморозки крови можно охарактеризовать тремя этапами. Первый этап – охлаждение крови до криоскопической температуры и переохлаждение, которое в данном случае составило 0,25 ºС. Температура хладоносителя при этом снижается до –19 ºС. Затем наблюдается характерный скачок температуры до криоскопической, после которого температура продукта держится на одном уровне. Изотермическая площадка на рис. 3а соответствует второму этапу замораживания. При этом происходит выделение скрытой теплоты плавления, составляющей 332,43 Дж. Из графика на рис. 3б следует, что данный период отсутствия скорости охлаждения начинается через 3,5 мин после начала проведения эксперимента и длится 6,5 мин. Криоскопическая температура свиной крови составила –0,88 ºС. На третьем этапе происходит дальнейшее снижение температуры крови ниже криоскопической.

По значению криоскопической температуры можно определить величину активности воды крови. Существует ряд уравнений, связывающих величину криоскопической температуры и активности воды, полученные термодинамическим анализом процессов кристаллизации влаги [9, 10]. Для расчета была использована формула (1) для высоковлажных пищевых продуктов, в которых вода присутствует в виде раствора [8]. Величина активности воды свиной крови составила 0,991, что соответствует условиям развития большинства микроорганизмов (табл. 2).

На рис. 4 представлена зависимость электрического сопротивления образца свиной крови в процессе замораживания и оттаивания.

В процессе замораживания до температуры –20 ºС сопротивление образца практически не менялось. Дальнейшее понижение температуры сопровождалось значительным увеличением сопротивления, при достижении температуры –51,5 ºС оно резко повышалось, на рис. 4 эта точка соответствует температуре полного замораживания свиной крови (точка $T_{п.}$). Далее после замораживания образца до –60 ºС производилось его оттаивание. Поскольку кровь является жидкой биологической системой, содержащей в своем растворе минеральные и органические вещества с различными эвтектическими точками, в данном случае имела место эвтектическая зона, определяемая верхней и нижней эвтектической температурами. В данном интервале происходило вымерзание гипотонических растворов солей. При оттаивании образца крови в точке $T_{н.э.}$ наблюдалось резкое уменьшение сопротивления от нескольких МОм до 1,6 МОм. Таким образом, нижняя эвтектическая температура составила –47,9 ºС. Дальнейшее оттаивание сопровождалось падением электрического сопротивления крови, в точке $T_{в.э.}$ происходил перегиб графика, что соответствовало верхней эвтектической точке, температура которой была равна –35,7 ºС.

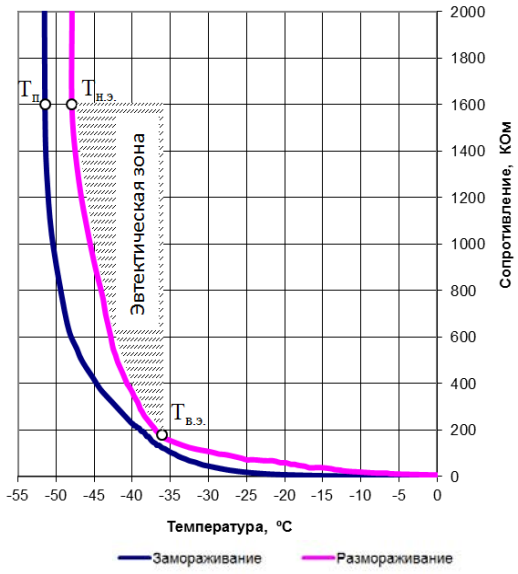


Рис. 4. Зависимость электрического сопротивления образца свиной крови от температуры

**Выводы**

В результате экспериментальных исследований установлено, что свиная кровь характеризуется высоким уровнем активности воды – 0,991, что обусловливает необходимость в концентрировании вымораживанием или сублимационным высушиванием. Процесс льдообразования свиной крови начинается при температуре –0,88 ºС, в интервале температур –35,7…–47,9 ºС наблюдается эвтектическая зона данного сырья, а при температуре –51,5 ºС происходит полное вымораживание влаги, содержащейся в данном растворе. Таким образом, температура предварительного замораживания свиной крови перед сублимационной сушкой должна лежать в интервале –50…–52 ºС, а процесс криоконцентрирования следует проводить при температуре ниже –0,88 ºС. Полученные данные по криоскопической температуре, активности воды, температуре полного замораживания и эвтектической зоне могут быть полезны при разработке технологий, предусматривающих холодильную обработку свиной крови.

Список литературы

1. Пожариская, Л.С. Кровь убойных животных и ее переработка / Л.С. Пожариская, С.Г. Либерман, В.М. Горбатов. – М.: Пищевая промышленность, 1971. – 424 с.

2. Файвишевский, М.Л. Переработка крови убойных животных / М.Л. Файвишевский. – М.: Колос, 1993. – 726 с.

3. Короткий, И.А. Пищевые продукты на основе боенской крови / И.А. Короткий, Д.Е. Федоров // Инновационный конвент «Кузбасс: образование, наука, инновации». – 2012. – Т. 1. – С. 176–178.

4. Киселева, Р.Е. Исследование крови убойных животных для получения белковых препаратов / Р.Е. Киселева, Е.Ю. Бояркина // Фундаментальные исследования. – 2004. – № 6. – С. 66–66.

5. http://newgreenfield.ru.

6. Короткий, И.А. Исследование и разработка технологий замораживания и низкотемпературного хранения плодово-ягодного сырья Сибирского региона: дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.04 / Короткий Игорь Алексеевич. – Кемерово, 2009. – 410 с.

7. Нежута, А.А. Научное обоснование и методика разработки и совершенствования промышленной технологии сублимационного высушивания биопрепаратов: дис. ... д-ра биол. наук: 03.00.23 / Нежута Александр Александрович. – Щелково, 2003. – 288 с.

8. Калацевич, Н. Н. Влияние активности воды на естественную убыль массы плодово-ягодной продукции при холодильном хранении / Н. Н. Калацевич, С. В. Мурашев // Процессы и аппараты пищевых производств. – 2012. – № 1. – С. 223–228.

9. Здановский, А.Б. Расчет температур замерзания растворов по активности воды / А.Б. Здановский // Физическая химия. – 1977. – Т. 51, вып. 9.

10. Юзов, С.Г. Определение активности воды в высоковлажных пищевых продуктах по криоскопической температуре / С.Г. Юзов // Все о мясе. – 2009. – № 1. – С. 29–32.

ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.
Тел/факс: (3842) 73-40-40,
e-mail: office@kemtipp.ru

**SUMMARY**

**I.A. Korotky, E.V. Korotkaya, D.E. Fedorov**

**STUDY OF THERMAL CHARACTERISTICS OF PORK BLOOD**

The work is devoted to the study of thermophysical properties of pork blood. Experiments were conducted to determine the cryoscopic and eutectic temperature of blood. We construct a graph of temperature on the duration of blood freeze, and a timetable speed freezing. The settlement is determined by the value of water activity. The dependence of the electrical resistivity of the blood temperature during freezing and thawing. As a result of researches the thermal

characteristics such as swine blood temperature began freezing temperatures corresponding to the upper and lower boundary of the eutectic zone and the temperature of complete freezing.

The temperature of the freezing point depression, pork blood, the eutectic temperature, freezing, water activity.

Kemerovo Institute of Food Science and Technology,
650056, Russia, Kemerovo, Boulevard Stroiteley, 47.
Phone/fax: +7 (3842) 73-40-40,
e-mail: office@kemtipp.ru

*Дата поступления: 31.05.2013*