

## Исследование влияния влагосодержания говядины на количество связанной влаги калориметрическим методом

Юрий М. Березовский<sup>1</sup> birjuza1@mail.ru  
Игорь А. Королев<sup>1</sup> korolev.vnihi@mail.ru  
Ирина В. Агафонкина<sup>1</sup> agafonkina.vnihi@yandex.ru  
Тарас А. Саранцев<sup>1</sup> codyjeps@gmail.com

<sup>1</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт холодильной промышленности – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, ул. Костякова, 12, г. Москва, 127422, Россия

**Аннотация.** С развитием процессов обработки и хранения пищевых продуктов при близкриоскопических температурах все большее внимание уделяется разработке методов расчета вымороженной влаги и криоскопической температуры на основе данных об их компонентном составе. Среди существующих экспериментальных данных различных исследователей и методов расчета для теплофизических свойств говядины наблюдается значительная дисперсия. В представленном исследовании авторами методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены энтальпия фазовых переходов, теплоемкость говядины с различным влагосодержанием и ее криоскопическая температура. На основе анализа энтальпии фазовых переходов установлено, что доля незамерзающей воды для говядины составляет  $n = 0,35$  (г воды на 1 г сухого вещества). Установлено наличие стекловидной фазы в области температур около минус 85°C, наиболее заметно проявляющийся при влагосодержании образцов  $w = 37-45,8\%$ , что говорит о формировании аморфных растворов в процессе замораживания пищевых продуктов. Начало пика плавления влаги  $T_{н.л.}$  имеет место при температурах от минус 35 °C до минус 25 °C, соответственно для образцов с низким и нормальным влагосодержанием. На основании теоретического соотношения Хелдмана предложена зависимость для расчета криоскопической температуры. Представленные полумпирические зависимости энтальпии фазовых переходов и доли вымороженной влаги обеспечивают повышение точности расчетов при низких значениях влагосодержания в продукте. Результаты исследований могут быть использованы в качестве исходных данных при математическом моделировании процессов теплообмена и разработке методов расчета теплофизических свойств пищевых продуктов на основе их компонентного состава.

**Ключевые слова:** говядина, фазовый переход, влагосодержание, вымороженная вода, криоскопическая температура

## Investigation of the effect of beef moisture content on the amount of bound moisture with the calorimetric method

Yuriy M. Berezovskiy<sup>1</sup> birjuza1@mail.ru  
Igor A. Korolev<sup>1</sup> korolev.vnihi@mail.ru  
Irina V. Agafonkina<sup>1</sup> agafonkina.vnihi@yandex.ru  
Taras A. Sarancev<sup>1</sup> codyjeps@gmail.com

<sup>1</sup> All-Russian Scientific Research Institute of Refrigeration Industry – Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS, Kostyakova str., 12 Moscow, 127422, Russia

**Abstract.** With the development of food processing and storage at near-cryoscopic temperatures, more and more attention is being paid to the development of methods for frozen out moisture and cryoscopic temperature calculating based on their component composition data. There is a significant dispersion among the existing experimental data of various researchers and calculation methods for beef thermophysical properties. In the study given, the authors determined the enthalpy of phase transitions, beet heat capacity with different moisture content and its cryoscopic temperature with the method of differential scanning calorimetry. With the analysis of the phase transitions enthalpy, it was found out that the share of non-freezing water for beef is  $n = 0.35$  (g of water per 1 g of dry matter). The presence of the vitreous phase in the temperature range of about -85 °C was established, most noticeably manifested when the moisture content of the samples is  $w = 37-45.8\%$ , which indicates the formation of amorphous solutions in the process of food products freezing. Beginning of moisture melting peak  $T_{m.b.}$  takes place at temperatures range from -35 °C till -25 °C for the samples with low and normal moisture content respectively. According to the theoretical Heldman ratio, a dependence for cryoscopic temperature calculating was proposed. The given semi-empirical dependences of the phase transitions enthalpy and the frozen moisture fraction provide an increase in the accuracy of calculations at low values of moisture content in the product. The research results can be used as input data in mathematical modeling of heat exchange processes and the development of calculating methods for the thermophysical properties of food products based on their composition.

**Keywords:** beef, phase transition, moisture content, outfrozen water, cryoscopic temperature

Для цитирования

Березовский Ю.М., Королев И.А., Агафонкина И.В., Саранцев Т.А. Исследование влияния влагосодержания говядины на количество связанной влаги калориметрическим методом // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 4. С. 25–29. doi:10.20914/2310-1202-2018-4-25-29

For citation

Berezovskiy Yu.M., Korolev I.A., Agafonkina I.V., Sarancev T.A. Investigation of the effect of beef moisture content on the amount of bound moisture with the calorimetric method. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 4. pp. 25–29. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-4-25-29

### Введение

Широко используемые в пищевой промышленности процессы консервации и холодильной обработки неразрывно связаны с теплообменными и биохимическими процессами. В настоящее время все больший интерес уделяется вопросам переохлаждения и хранения мясопродуктов при близкриоскопических температурах [2, 7], обеспечивающих продление сроков годности и сохранения качества продуктов, что подтверждает высокую актуальность проводимых исследований.

Существует значительный массив экспериментальных данных по теплофизическим характеристикам и составу широкого класса пищевых продуктов и полуэмпирических методов расчета их ТФХ [1, 3, 5, 10, 11]. При этом исследователи [11] отмечают преобладание информации о ТФХ говядины и наличие большой дисперсии в экспериментальных данных, полученных разными исследователями для одних и тех же образцов мяса.

Значительную долю в компонентном составе мясопродуктов составляет влага. В работе [9] было показано, что закон аддитивности теплоемкости может применяться лишь ограниченно при расчете свойств пищевых продуктов, поскольку не учитывает состояние связанной воды, а доля незамерзающей воды для мяса составляет  $n = 0,35$  (г на 1 г сухого вещества).

На основе данных различных исследователей Д.Г. Рютовым [4] было получено соотношение, описывающее количество вымороженной влаги, следующего вида:

$$\omega = \left[ 1 - b \frac{1-w}{w} \right] \cdot \left[ 1 - \frac{t_{кр}}{t} \right], \quad (1)$$

где  $b$  – содержание связанной воды в продукте ( $b = 0,257$  для говядины);  $w$  – общее влагосодержание воды;  $t_{кр}$  – криоскопическая температура продукта, °С.

Рютов Д.Г. отмечает, что количество незамерзающей воды, по данным Риделя Л. [9] ( $n = 0,35$  (г на 1 г сухого вещества)), несколько завышено, поскольку не учитывается свободная вода, находящаяся при температурах выше эвтектической. Для говядины количество связанной влаги составляет  $b = 0,257$  (г на 1 г сухого вещества).

С целью совершенствования способов описания ТФХ пищевых продуктов интересно изучить влияние влагосодержания образцов мяса говядины на количество содержащейся в них вымороженной влаги при помощи современных калориметрических методов.

### Методы исследования

В представленной работе теплоемкость и энтальпия фазового перехода образцов были исследованы на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) NETZSCH DSC 204 F1. Подробная информация о методике проведения ДСК измерений, температурной программе и обработке экспериментальных данных, используемых авторами, приводится в работе [6]. Относительная погрешность при измерении энтальпии фазовых переходов не превышала  $\pm 3\%$ . Для измерения криоскопической температуры образцов был использован осмометр-криоскоп КИВИ ОСКР-1, погрешность измерений которого составляет  $\pm 0,002$  °С.

Подсушивание образцов говядины выполнялось путем сублимационной сушки, после чего они помещались в тигль для ДСК измерений. В дальнейшем осуществлялось вскрытие тигля и сушка образца в термостате при температуре воздуха 100 °С с целью определения его влагосодержания.

### Результаты и обсуждение

Полученные в отрицательной зоне температур при нагреве образцов результаты ДСК исследований говядины с различным влагосодержанием представлены на рисунке 1. Их анализ показывал, что начало пика плавления  $T_{н.п.}$  имеет место при температурах от минус 35 до минус 25 °С, для образцов с низким и нормальным влагосодержанием. Дополнительно при температуре минус 85 °С установлен фазовый переход стеклования содержащейся в образцах связанной влаги, наиболее заметно проявляющийся при влагосодержании образцов  $w = 37,0-45,8\%$ , что говорит о формировании аморфных растворов в процессе замораживания пищевых продуктов.

Проведенные результаты измерения энтальпии фазового перехода показали, что площадь пика плавления в зависимости от влагосодержания полностью соответствует значениям, полученным в работе [9], согласно которым доля незамерзающей воды для мяса составляет  $n = 0,35$  (г на 1 г сухого вещества). Таким образом, доля замерзающей воды в зависимости от влагосодержания продукта может быть рассчитана как

$$\omega_s(w) = \left[ 1 - 0,35 \cdot \frac{1-w}{w} \right], \quad (2)$$

где  $w$  – доля влагосодержания в исследованных образцах.

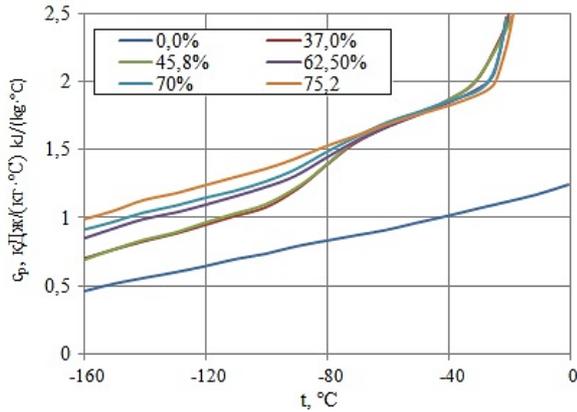


Рисунок 1. Удельная теплоемкость образцов говядины с различным влагосодержанием в отрицательной области температур

Figure 1. Specific heat capacity of beef samples with different moisture content in the low temperature range

С учетом этого энтальпия фазового перехода образцов говядины с различным влагосодержанием может быть рассчитана как

$$\Delta i_{\phi,n} = L \cdot w \cdot \omega_3, \quad (3)$$

где  $L$  – теплота фазового перехода воды;  $L = 334$  кДж/кг.

Сравнение результатов расчетов по соотношению (2) с полученными экспериментальными данными показало высокую сходимость результатов (рисунок 2).

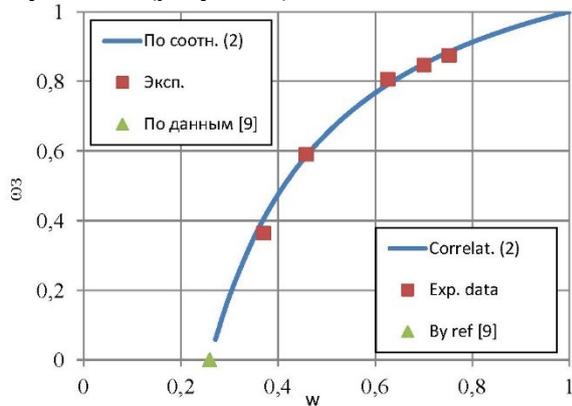


Рисунок 2. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по доле замерзающей влаги для говядины с различным влагосодержанием

Figure 2. Comparison of predicted and experimental data on the of frozen water fraction for beef with different moisture content

При численных расчетах ТФХ говядины по существующим формулам доли вымороженной влаги выявлены завышенные значения теплоемкости образцов в области температур ниже начала пика плавления, поскольку у них

$$\left. \frac{d\omega}{dT} \right|_{T \leq T_{n.n.}} \neq 0. \quad (4)$$

С учетом полученных экспериментальных данных можно установить дополнительные требования к функции, описывающей количество вымерзшей влаги:

$$\omega(T_{n.n.}) = \omega_3(w), \quad (5)$$

$$\left. \frac{d\omega(T)}{dT} \right|_{T=T_{n.n.}} = 0. \quad (6)$$

С использованием указанных дополнительных требований зависимость (1) принимает следующий вид:

$$\omega(t, w) = \omega_3(w) \cdot \frac{1 - \frac{t_{kp}}{t} - \frac{t_{kp}^2}{t_3^2} (t - t_{kp})}{\left[ 1 - \frac{t_{kp}}{t_3} \right]^2} \quad (7)$$

Сравнение расчетов по зависимостям (1) и (7) с полученными авторами экспериментальными данными по доле вымороженной влаги представлено на рисунке 3.

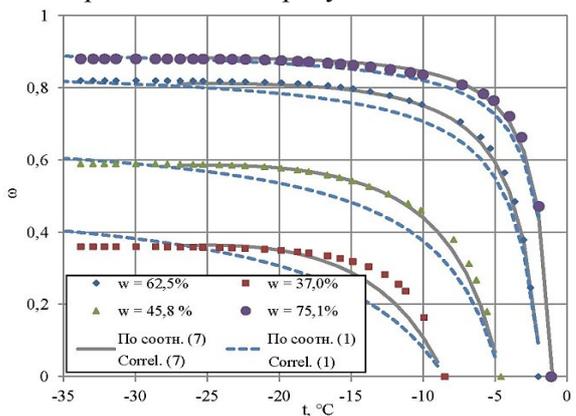


Рисунок 3. Экспериментальные данные и результаты расчета количества вымороженной влаги в говядине с различным влагосодержанием

Figure 3. Experimental data and prediction results of the ice fraction in beef with different moisture content

При расчетах вымороженной влаги необходимо также знание криоскопической температуры. К настоящему времени широко известно соотношение Д.Р. Хелдмана [8], устанавливающее связь между криоскопической температурой и активностью воды для идеальных растворов, основанное на зависимости Клапейрона-Клаузиуса:

$$\ln(a_w) = \frac{-\Delta H_f}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right], \quad (8)$$

где  $T$  и  $T_f$  – соответственно криоскопическая температура раствора и чистой воды, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/(моль·°С);  $a_w$  – активность воды;  $\Delta H_f$  – теплота фазового перехода воды,  $\Delta H_f = 6013$  Дж/моль.

Наибольшее влияние на активность воды и депрессию криоскопической температуры оказывают соли и иные низкомолекулярные вещества, входящие в состав продукта, а влияние белков и углеводов незначительно ввиду их высокой молекулярной массы. С практической точки зрения расчет активности воды для говядины и прочих сырых пищевых продуктов животного и растительного происхождения значительно проще выполнять не на основе данных о составе и количестве низкомолекулярных веществ, а рассматривая сухое вещество в целом, используя приведенные значения молекулярной массы и числа диссоциации. На основе полученных экспериментальных данных по криоскопической температуре их приведенное расчетное значение для сухого вещества говядины составляет  $\eta_s/M_s = 455$  г/моль.

С учетом известной доли замерзающей влаги активность воды в «растворе сухого вещества» может быть рассчитана по соотношению [12]:

$$\alpha_w = \frac{\omega_s}{\omega_s + \frac{M_w \cdot \eta_s \cdot (1-w)}{M_s}}, \quad (9)$$

где  $M_w$  и  $M_s$  – соответственно молярная масса воды и приведенная молярная растворенного (сухого) вещества,  $M_w = 18$  г/моль;  $\eta_s$  – приведенное число диссоциации для сухого вещества.

С учетом соотношений (8) и (9) криоскопическая температура для говяжьего мяса с различным влагосодержанием может быть рассчитана как

$$T_{кр} = \frac{1}{\frac{1}{T_f} - \frac{R \cdot \ln(X_w)}{\Delta H_f}}. \quad (10)$$

Сравнение результатов расчетов криоскопической температуры по соотношению (10) с полученными авторами экспериментальными данными представлено на рисунке 4. В рамках дальнейших исследований представляет интерес продолжить теоретическую работу [12] и изучить возможности описания криоскопической температуры образцов различной фаршей и прочих мясопродуктов с наличием в них солей, в том числе для готовых продуктов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Гинзбург А.С. Теплофизические характеристики пищевых продуктов. Справочник. М.: Агропромиздат, 1990. 288 с.
- 2 Дибирасулаев М.А. и др. Влияние субкриоскопической температуры хранения на количество вымороженной воды в пог и DFD говядине // Теория и практика переработки мяса. 2016. Т. 1. №. 2. С. 18–23.
- 3 Латышев В.П., Цирульникова Н.А. Рекомендуемые справочные материалы для проведения тепловых расчётов пищевых продуктов. М.: НПО «Агрохолодпром», 1992. 86 с.

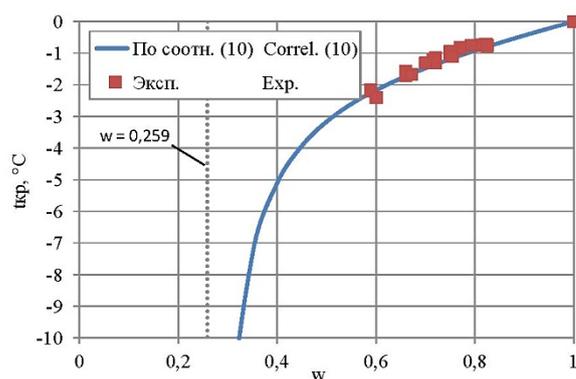


Рисунок 4. Сравнение экспериментальных данных с расчетными значениями криоскопической температуры говядины различной влажности

Figure 4. Comparison of experimental data with predicted values of cryoscopic temperature of beef with different moisture content

#### Заключение

Экспериментально методом ДСК были исследованы удельная изобарная теплоемкость, теплота фазовых переходов и криоскопическая температура для образцов говядины с различным влагосодержанием. Подтверждены результаты исследований Л. Риделя, согласно которым доля незамерзающей воды для мяса составляет  $n = 0,35$  (г на 1 г сухого вещества). Показано наличие стекловидной фазы.

На основе соотношения Д.Р. Хелдмана разработана зависимость для описания криоскопической температуры мяса говядины с различным влагосодержанием. Предложены полуэмпирические соотношения для расчета теплоты фазовых переходов и доли вымороженной влаги говядины в зависимости от их влагосодержания, обеспечивающие значительно лучшую точность при низких значениях влагосодержания.

Полученные эмпирические данные и зависимости могут быть использованы в качестве исходных данных при математическом моделировании и оптимизации процессов теплообмена в пищевой промышленности и для разработки методов расчета теплофизических свойств пищевых продуктов на основе их компонентного состава.

- 4 Рютов Д.Г. Влияние связанной воды на образование льда в пищевых продуктах при их замораживании // Холодильная техника. 1976. №. 5. С. 32–37.

- 5 ASHRAE Handbook. Refrigeration. 2014.

- 6 Belozarov A.G. et al. A Study of the Thermophysical Properties of Human Prostate Tumor Tissues in the Temperature Range from -160 to + 40° C // Biophysics. 2018. V. 63. №. 2. P. 268–273.

- 7 Kaale L.D. et al. Superchilling of food: A review // Journal of food engineering. 2011. V. 107. №. 2. P. 141–146.

8 Pongsawatmanit R., Miyawaki O. Measurement of temperature-dependent ice fraction in frozen foods // Bioscience, biotechnology, and biochemistry. 1993. V. 57. №. 10. P. 1650–1654.

9 Riedel L. The problem of bound water in meat // Refrigeration. 1961. V. 13. P. 122.

10 Sanz P.D., Alonso M.D., Mascheroni R.H. Thermophysical properties of meat products: General bibliography and experimental values // Transactions of the ASAE. 1987. V. 30. №. 1. P. 283–290.

11 Thermal Properties of Meat – Tabulated Data. Agricultural Research Council, 1972.

12 Van der Sman R.G.M., Boer E. Predicting the initial freezing point and water activity of meat products from composition data // Journal of Food Engineering. 2005. V. 66. №. 4. P. 469–475.

#### REFERENCES

1 Ginzburg A.S. Teplofizicheskie karakteristiki pishchevyykh produktov. Spravochnik [Thermophysical characteristics of food products]. Moscow, Agropromizdat, 1990. 288 p. (in Russian).

2 Dibirasulaev M.A. et al. Effect of sub-cryoscopic storage temperature on the amount of frozen water in nor and DFD beef. *Teoriya i praktika pererabotki myasa* [Theory and practice of meat processing]. 2016. vol. 1. no. 2. pp. 18–23. (in Russian).

3 Latyshev V.P., Tsurulnikova N.A. Rekomenduemye spravochnye materialy dlya provedeniya teplovykh raschyotov pishchevyykh produktov [Recommended reference

materials for conducting thermal calculations of foods]. Moscow, NPO «Agroholodprom», 1992. 86 p. (in Russian).

4 Ryutov D.G. Influence of bound water on the formation of ice in food products during their freezing. *Holodil'naya tekhnika* [Refrigeration equipment]. 1976. no. 5. pp. 32–37. (in Russian).

5 ASHRAE Handbook. Refrigeration. 2014.

6 Belozero A.G. et al. A Study of the Thermophysical Properties of Human Prostate Tumor Tissues in the Temperature Range from -160 to +40° C. *Biophysics*. 2018. vol. 63. no. 2. pp. 268–273.

7 Kaale L.D. et al. Superchilling of food: A review. *Journal of food engineering*. 2011. vol. 107. no. 2. pp. 141–146.

8 Pongsawatmanit R., Miyawaki O. Measurement of temperature-dependent ice fraction in frozen foods. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*. 1993. vol. 57. no. 10. pp. 1650–1654.

9 Riedel L. The problem of bound water in meat. *Refrigeration*. 1961. vol. 13. pp. 122.

10 Sanz P.D., Alonso M.D., Mascheroni R.H. Thermophysical properties of meat products: General bibliography and experimental values. *Transactions of the ASAE*. 1987. vol. 30. no. 1. pp. 283–290.

11 Thermal Properties of Meat – Tabulated Data. Agricultural Research Council, 1972.

12 Van der Sman R.G.M., Boer E. Predicting the initial freezing point and water activity of meat products from composition data. *Journal of Food Engineering*. 2005. vol. 66. no. 4. pp. 469–475.

#### INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Юрий М. Березовский** д.т.н., зав. лаб., лаборатория исследования теплофизических свойств пищевых продуктов, Всероссийский научно-исследовательский институт холодильной промышленности – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, ул. Костякова, 12, г. Москва, 127422, Россия, birjuzal@mail.ru

**Игорь А. Королев** аспирант, м.н.с., лаборатория исследования теплофизических свойств пищевых продуктов, Всероссийский научно-исследовательский институт холодильной промышленности – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, ул. Костякова, 12, г. Москва, 127422, Россия, korolev.vnihi@mail.ru

**Ирина В. Агафонкина** аспирант, м.н.с., лаборатория исследования теплофизических свойств пищевых продуктов, Всероссийский научно-исследовательский институт холодильной промышленности – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, ул. Костякова, 12, г. Москва, 127422, Россия, agafonkina.vnihi@yandex.ru

**Тарас А. Саранцев** лаборант-исследователь, лаборатория исследования теплофизических свойств пищевых продуктов, Всероссийский научно-исследовательский институт холодильной промышленности – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, ул. Костякова, 12, г. Москва, 127422, Россия, codyjeps@gmail.com

#### КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

**Юрий М. Березовский** предложил методику проведения эксперимента и организовал производственные испытания

**Игорь А. Королев** написал рукопись, корректировал её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

**Ирина В. Агафонкина** провела эксперимент, выполнила расчёты

**Тарас А. Саранцев** провёл эксперимент, выполнил расчёты

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 12.10.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 15.11.2018

**Yuriy M. Berezovskiy** Dr. Sci. (Engin.), Head. lab., research laboratory of Food Products Thermophysical Properties, All-Russian Scientific Research Institute of Refrigeration Industry – Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS, Kostyakova str., 12 Moscow, 127422, Russia, birjuzal@mail.ru

**Igor A. Korolev** graduate student, junior research assistant, research laboratory of Food Products Thermophysical Properties, All-Russian Scientific Research Institute of Refrigeration Industry – Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS, Kostyakova str., 12 Moscow, 127422, Russia, korolev.vnihi@mail.ru

**Irina V. Agafonkina** graduate student, junior research assistant, research laboratory of Food Products Thermophysical Properties, All-Russian Scientific Research Institute of Refrigeration Industry – Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS, Kostyakova str., 12 Moscow, 127422, Russia, agafonkina.vnihi@yandex.ru

**Taras A. Sarancev** laboratory researcher, research laboratory of Food Products Thermophysical Properties, All-Russian Scientific Research Institute of Refrigeration Industry – Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS, Kostyakova str., 12 Moscow, 127422, Russia, codyjeps@gmail.com

#### CONTRIBUTION

**Yuriy M. Berezovskiy** proposed a scheme of the experiment and organized production trials

**Igor A. Korolev** wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

**Irina V. Agafonkina** conducted an experiment, performed computations

**Taras A. Sarancev** conducted an experiment, performed computations

#### CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 10.12.2018

ACCEPTED 11.15.2018