

Dr inż. Dorota NOWAK

Inż. Paula PIECHUCKA

Krzysztof KRÓLIKOWSKI

Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji

Wydział Nauk o Żywności, SGGW w Warszawie

WPŁYW METODY ZAMRAŻANIA SUROWCA JAKO OPERACJI WSTĘPNEJ NA PRZEBIEG SUSZENIA SUBLIMACYJNEGO®

Wyniki uzyskano dzięki finansowaniu ze środków budżetowych przyznanych na realizację projektu badawczego nr N312 050 32/2700 MNiSW na lata 2007-2010

Celem badań zaprezentowanych w artykule była ocena wpływu metody mrożenia materiału roślinnego na przebieg suszenia sublimacyjnego. Materiałem do badań był burak czerwony odmiany Czerwona Kula. Zastosowano 3 metody mrożenia: samozamrożenie w liofilizatorze, w warunkach konwekcji wymuszonej oraz w warunkach konwekcji naturalnej. Zmiennymi parametrami procesu suszenia była temperatura półki grzejnej. Przebieg liofilizacji oceniono na podstawie pomiarów rozkładu temperatury w materiale w trakcie procesu suszenia. Stwierdzono, że, z punktu widzenia przebiegu suszenia, szybkie mrożenie w warunkach konwekcji wymuszonej (-40°C) było najbardziej efektywne. Proces liofilizacji zachodził w tym przypadku najszybciej. Samozamrożenie w początkowym etapie suszenia okazało się nieodpowiednią metodą do suszenia buraka. Ze względu na zbyt małą intensywność odparowania materiał nie uległ pełnemu zamrożeniu.

WSTĘP

Proces sublimacji powszechnie występujący w przyrodzie, od zarania dziejów towarzyszy ludziom mieszkającym w klimacie, w którym występują ujemne temperatury. Pierwsze świadome zastosowanie tego zjawiska miało miejsce w obszarze badań biologicznych. Zastosowanie liofilizacji do suszenia żywności zaczęło rozwijać się w latach 70-tych i było podyktowane głównie poszukiwaniami metod produkcji wysokiej jakości żywności na potrzeby kosmonautów i wojska [1, 3]. Pierwsze aplikacje dotyczyły warzyw, mięsa i ekstraktów kawy.

Suszenie sublimacyjne jest powszechnie uważane za metodę odwoławczą, choć stosunkowo drogą [2, 3], ale pozwalającą w sposób najbardziej pełny zachować walory surowców świeżych. Jego obecny rozwój jest związany z trendami do produkcji żywności wygodnej (szybko odtwarzalne dania) [7] oraz funkcjonalnej (produkt trwały w warunkach otoczenia, o mocno zredukowanej masie, o dużej gęstości składników żywieniowych), a także coraz większą dbałością producentów żywności o możliwie wysoką jakość produktu [1, 4].

Suszenie liofilizacyjne jest odparowaniem ze stanu zamrożenia, tak więc zamrożenie stanowi etap przygotowania surowca do procesu. Zjawiska, które występują w trakcie mrożenia tkanki roślinnej związane są z krystalizacją wody, ruchem wody i składników suchej substancji przez ścianę komórkową, krystalizacją składników suchej substancji [5] w soku komórkowym zagęszczonym wskutek kriokoncentracji oraz dyfuzją masy wewnątrz materiału [6]. Ich przebieg ma istotny wpływ na stopień zmian w materiale, a poprzez to na jakość produktu finalnego.

Proces zamrażania może być realizowany zarówno w urządzeniach przeznaczonych do liofilizacji, jak i w urządzeniach zewnętrznych. Pozwala to na swobodny dobór metody zamrażania produktu, dostosowanej do charakteru danego surowca oraz na lepsze zachowanie jego naturalnych właściwości strukturalnych, biochemicznych i funkcjonalnych.

Z punktu widzenia prowadzenia procesu wygodne jest stosowanie samozamrożenia, polegającego na obniżeniu temperatury poniżej temperatury krioskopowej, jako efektu wykorzystania ciepła materiału do odparowania wody z produktu w warunkach obniżającego się w liofilizatorze ciśnienia. Następuje ono w początkowym etapie procesu w pobliżu parametrów punktu potrójnego wody (ciśnienie 610 Pa, temperatura 273, 16°K) [4]. Nie jest jednak zalecane do produktów płynnych, pastowanych i o dużej lepkości ze względu na rozpryskiwanie podczas gwałtownego odparowania ze stanu jeszcze niezamrożonego.

Zależnie od szybkości mrożenia wstępnego, krystalizacja wody prowadzi do tworzenia różnej wielkości kryształów i w zależności od wielkości kryształów różny jest stopień mechanicznego uszkodzenia struktury komórkowej materiału [6]. Wielkość kryształów powinna też warunkować długość czasu niezbędnego do całkowitego zakończenia procesu sublimacji.

Celem artykułu jest zaprezentowanie oceny wpływu zastosowania zróżnicowanych metod mrożenia buraka czerwonego, jako operacji poprzedzającej sublimację, na czas trwania suszenia. Podstawę tej oceny stanowiła analiza pola temperaturowego wewnątrz materiału w czasie trwania procesu.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Surowcem do badań były buraki odmiany Czerwona Kula pochodzące z Przedsiębiorstwa Ogrodniczego Plantico Zielonki. Materiał krojono w plastry o grubości 1 cm przy pomocy szatkownicy Robot Coupe (Francja). Średnica plasterów wynosiła ok 10 cm.

Materiał w ilości ok. 8 plasterów (ok. 350 g) rozkładano na tacy liofilizatora. Środkowy plaster był plastrem pomiarowym, w którym umieszczano termopary. Do pomiarów temperatury wykorzystano bezprzewodowy 4-punktowy czujnik

Tracksense Pro firmy Ellab (Dania). Wartości mierzone przez czujniki rejestrują temperaturę w pamięci loggera, a odczyt wyników następuje po zakończeniu pomiaru przy wykorzystaniu bazy Ellab i programu LyoLog. Temperaturę monitorowano w trzech punktach plastra:

- ok. 1 mm od dolnej powierzchni plastra,
- w środku (w osi poziomej),
- ok. 1 mm od powierzchni górnej.

Pomiaru dokonywano co minutę.

Tak przygotowany materiał poddawano zamrożeniu:

- poprzez samozamrożenie (wariant oznaczony skrótem SM) w liofilizatorze,
- w zamrażarce IRINOX (Włochy) w temp. -40°C przez 1 h, w warunkach konwekcji wymuszonej, (oznaczenie MKW-40),
- w zamrażarce szufladowej Electrolux (Szwecja) w temperaturze -20°C przez 4 h, w warunkach konwekcji naturalnej (oznaczenie MKN-20).

Proces liofilizacji prowadzono w suszarce firmy Christ model Gamma 1-16 f-my Christ (Szwajcaria), w której materiał ogrzewany jest kontaktowo. Dla każdego rodzaju mrożenia prowadzono suszenie liofilizacyjne przy 3 różnych temperaturach półek: 5, 25 i 45°C . Ciśnienie robocze w komorze wynoszące 0,630 mbar, tj 63 Pa, odpowiadało temperaturze odparowania w stanie równowagi termodynamicznej -25°C . Zastosowano ciśnienie bezpieczeństwa 1,65 mbar (1650 Pa) w celu ochrony zamrożonego materiału przed wzrostem temperatury powyżej -20°C . Osiągnięcie tego ciśnienia wyznacza jednocześnie moment włączenia systemu grzania półek.

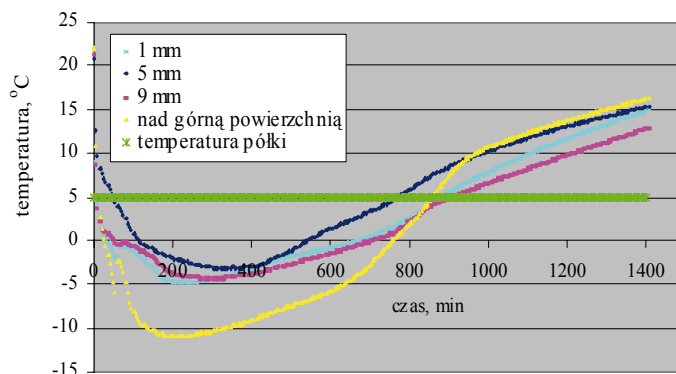
Proces prowadzono przez 24 godziny.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

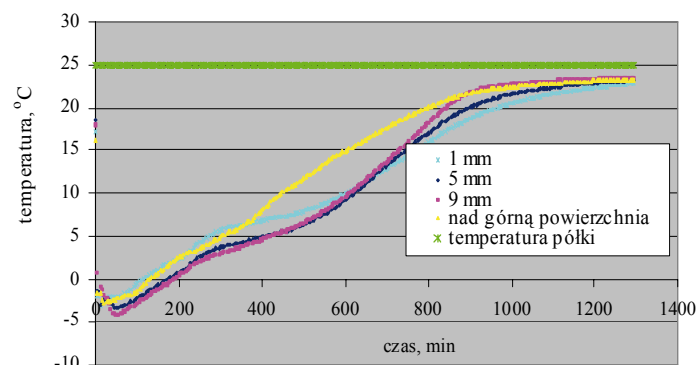
Analizując przebieg krzywych temperaturowych na etapie samozamrożenia w każdym z trzech wariantów suszenia sublimacyjnego (Rys. 1, 2, 3) należy stwierdzić, że ten sposób uzyskania materiału zamrożonego okazał się nieskuteczny. Minimalna uzyskana temperatura wynosiła -5°C , co oznacza obecność w materiale ok. 30% wody niewymrożonej (na podstawie prawa Raoulta). Gdyby proces samoodparowania osiągnął stan równowagi termodynamicznej, temperatura materiału powinna wynosić -25°C [3]. Osiągnięte wartości temperatur świadczą o ograniczonym odparowaniu, co musiało wynikać ze zbyt dużych oporów ruchu wody wewnątrz materiału, ale również z oporów wnikania pary wodnej do otoczenia, gdyż temperatura mierzona 1 mm pod górną powierzchnią plastra (9 mm od powierzchni kontaktu z płytą) była tylko o ok. 2°C niższa od temperatury w środku płyty. Stan częściowego zamrożenia utrzymywał się tylko w przypadku, gdy temperatura półki wynosiła $+5^{\circ}\text{C}$ i obserwowany był do ok. 6-8 godziny procesu (Rys. 1). W pozostałych przypadkach temperatura materiału, niezależnie od miejsca pomiaru, osiągała wartości dodatnie po ok. 0,5 h, gdy temperatura półki wynosiła $+45^{\circ}\text{C}$ (Rys. 3) lub po ok. 3 h w przypadku trzeciego wariantu (Rys. 2).

W procesie liofilizacji, w którym temperatura półki wynosiła $+25^{\circ}\text{C}$ temperatura osiągnęła stałą wartość, świadcząca o uzyskaniu w danych warunkach przez materiał równowagowej zawartości wody, praktycznie po 24 h procesu. Gdy tem-

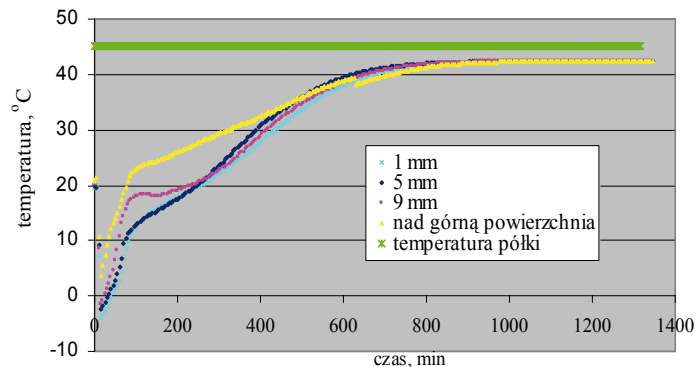
peratura półki wynosiła $+45^{\circ}\text{C}$, analogiczny stan osiągnięto po ok. 19 h. Prowadzony proces liofilizacji, z poprzedzającym go samozamrożeniem miał więc cechy suszenia pod obniżonym ciśnieniem, a nie liofilizacji.



Rys. 1. Krzywe temperaturowe podczas liofilizacji (temp. półki $+5^{\circ}\text{C}$) obejmujące zmiany temperatury podczas samozamrożenia.



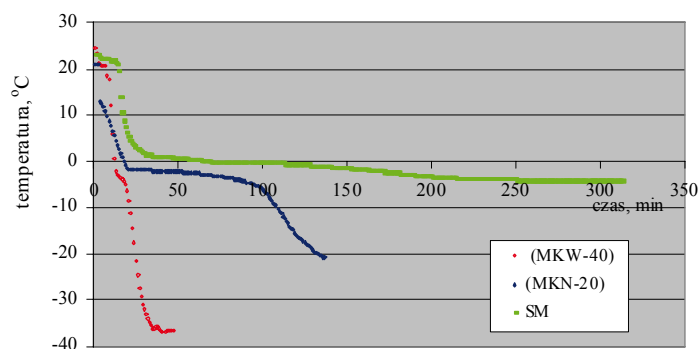
Rys. 2. Krzywe temperaturowe podczas liofilizacji (temp. półki $+25^{\circ}\text{C}$) obejmujące zmiany temperatury podczas samozamrożenia.



Rys. 3. Krzywe temperaturowe podczas liofilizacji (temp. półki $+45^{\circ}\text{C}$) obejmujące zmiany temperatury podczas samozamrożenia.

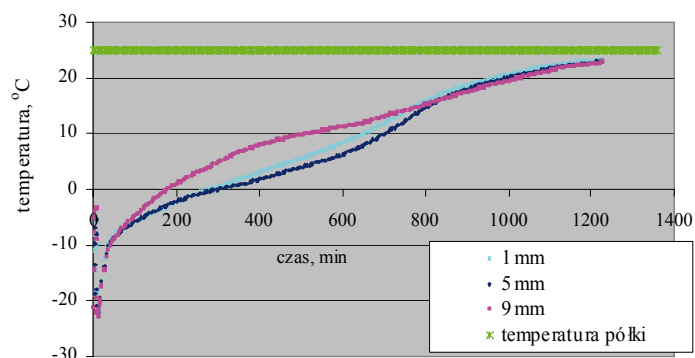
Krzywe mrożenia dla centrum geometrycznego próbek przedstawiono na rys. 4. Porównując metody mrożenia w warunkach konwekcji naturalnej (MKN-20) oraz wymuszonej (MKW-40), można zauważyć zróżnicowaną szybkość obniżania temperatury materiału, zarówno powyżej temperatury krioskopowej jak i po okresie zamrażania właściwego, co wpłynęło na czas zamrażania właściwego. Szybkość zmiany temperatury dla warunków MKN-20 wyniosła $-0,27^{\circ}\text{C}/\text{min}$

a dla MKW-40 8 razy więcej, tzn. $-2,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ilość wody wymrożonej, wyliczona na podstawie prawa Raoult'a, wyniosła odpowiednio 0,975 kg/kg oraz 0,986 kg/kg. Dane te świadczą o zróżnicowanych warunkach mrożenia, tak więc dają podstawy do przyjęcia założenia, że materiał został również zróżnicowany pod względem ilości kryształów lodu, a więc i jakości.



Rys. 4. Krzywe mrożenia buraka dla zastosowanych warunków mrożenia poprzedzającego liofilizację.

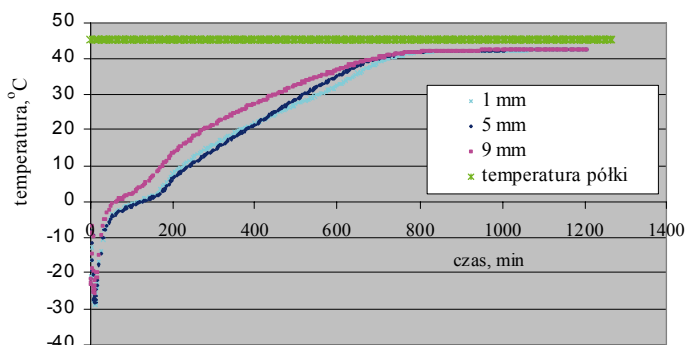
Na wykresie zmian temperatury w czasie, mierzonej od momentu uruchomienia liofilizatora, charakterystycznymi punktami są dwie wartości. Jedną z nich to maksymalna temperatura, którą osiąga materiał podczas ustalania się warunków procesu od momentu umieszczenia go w liofilizatorze do osiągnięcia parametrów punktu potrójnego. Drugą jest wartość uzyskana po osiągnięciu ciśnienia 0,630 mbar. Pierwsza z tych wartości wynosiła ok. -4°C , a dla próbek MKW-40 – ok. -5°C , niezależnie od stosowanej temperatury półki (Rys. 4). Nastąpił więc bardzo istotny wzrost temperatury materiału, podczas którego mogła wystąpić rekryształizacja. Brak zróżnicowania dla wariantów suszenia wynika z faktu, że grzanie półek włącza się dopiero po uzyskaniu ciśnienia bezpieczeństwa, stąd ten etap jest dla obu wariantów analogiczny.



Rys. 5. Przebieg zmian temperatury próbki podczas liofilizacji (temp. półki $+25^{\circ}\text{C}$) materiału MKN-20.

Pod wpływem dalszego obniżenia ciśnienia do 0,630 mbar (druga wartość charakterystyczna) nastąpiło odparowanie wody i temperatura buraka obniżyła się odpowiednio do wartości -17 oraz -13°C , (odpowiednio dla wariantu MKN-20 i MKW-40, mierzonej w osi poziomej) – w przypadku liofilizacji prowadzonej przy temperaturze półki $+25^{\circ}\text{C}$ (rys. 5), oraz do wartości odpowiednio -25 i -9°C , gdy proces prowadzono przy temperaturze półki $+45^{\circ}\text{C}$ (rys. 6). Materiał w środku termicznym w trzech wykonanych wariantach nie uzyskał temperatury odpowiadającej temperaturze równo-

wagi termodynamicznej przy ciśnieniu 63 Pa, tj. -25°C . Fakt ten świadczy o dużych oporach ciepła i masy, powodujących ograniczenie możliwości sublimacji.



Rys. 6. Przebieg zmian temperatury próbki podczas liofilizacji (temp. półki $+45^{\circ}\text{C}$) materiału MKN-20.

Analiza określonych doświadczalnie temperatur pozwala stwierdzić, że materiał MKN-20 i MKW-40 we wstępnym etapie rozruchu urządzenia, trwającym ok. 2 minuty ogrzewa się w sposób istotny, przez co narażony jest na zmiany w strukturze. Z kolei obniżenie temperatury po przekroczeniu punktu potrójnego wynikające z redukcji ciśnienia i intensywnego odparowania, jest większe w przypadku materiału MKN-20 w porównaniu z materiałem MKW-40, niezależnie od temperatury półki. Wynika to prawdopodobnie z większej ilości niewymrożonej wody, która łatwiej odparowuje niż lód.

Podczas właściwej liofilizacji, od momentu osiągnięcia minimalnej w danych warunkach temperatury, następuje jej ciągły wzrost, przy czym w przebiegu krzywych temperaturowych można wyróżnić 2 etapy: I – szybkiego wzrostu temperatury i II – łagodnego wzrostu temperatury (Rys 5 i 6), niezależnie od miejsca pomiaru temperatury. Wzrost temperatury jest spowodowany ograniczeniem odparowania, będącym rezultatem mniejszej ilości lodu w materiale (mniejsza siła napędowa ruchu masy). Wzrost temperatury w określonych warunkach do ustalonej wartości jest więc informacją o kończącym się procesie suszenia.

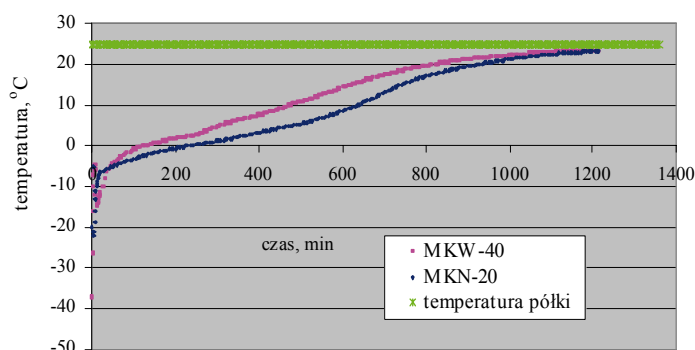
Tabela 1. Przyrost temperatury podczas liofilizacji

temperatura półki, ($^{\circ}\text{C}$)	Sposób mrożenia	I etap, ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	II etap, ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
5	KN-20	0,18	0,017
	KW-40	0,17	0,016
25	KN-20	0,48	0,03
	KW-40	0,33	0,03
45	KN-20	0,59	0,06
	KW-40	0,28	0,07

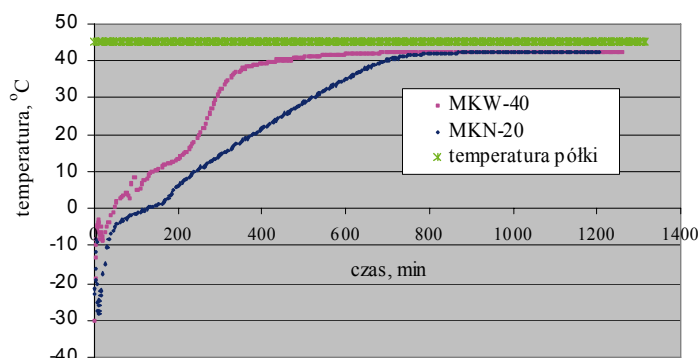
Aby porównać przebieg zmian temperatury dla badanych wariantów procesu liofilizacji obliczono szybkość zmian temperatury dla charakterystycznych etapów przebiegu procesu (Tab. 1). Większa szybkość wzrostu temperatury w materiale oznacza mniej intensywne odparowanie. Można zauważyć, że różnice w szybkości przyrostu temperatury – w zależności od sposobu mrożenia, występują tylko podczas I etapu procesu. Ponieważ dotyczy on zakresu temperatur, w których woda powinna występować w fazie stałej, należy przypuszczać, że wynikają one z różnych metod mrożenia. W drugim przedziale czasowym, dotyczącym temperatury dodatniej szybkość zmian

temperatury, niezależnie od sposobu mrożenia, osiąga zbliżone wartości. Wydaje się, że w pierwszym etapie odparowuje lód utworzony na zewnątrz komórki (w przestrzeniach międzykomórkowych), w drugim lód powstały wewnątrz komórki i w ścianach komórkowych (stąd dodatkowe opory ruchu masy związane z dyfuzją przez błony i ściany komórkowe).

Przyjmując stałość temperatury materiału jako wyznacznik końca suszenia sublimacyjnego, należy stwierdzić, że czas trwania procesu dla buraka MKW-40 jest krótszy, co jest szczególnie wyraźne wówczas, gdy zastosowano temperaturę półki +45°C.



Rys. 7. Porównanie przebiegu liofilizacji (temp. półki +25°C) w zależności od warunków mrożenia poprzedzającego liofilizację (pomiar temperatury w osi poziomej próbki).



Rys. 8. Porównanie przebiegu liofilizacji (temp. półki +45°C) w zależności od warunków mrożenia poprzedzającego liofilizację (pomiar temperatury w osi poziomej próbki).

PODSUMOWANIE

1) Zastosowane metody mrożenia materiału przed suszeniem sublimacyjnym, miały istotny wpływ na przebieg samego procesu mrożenia. W przypadku samozamrożenia 30% wody nie uległo wymrożeniu, co, w przypadku badanego rodzaju materiału (z uwzględnieniem grubości próbki), eliminuje zastosowanie tego sposobu mrożenia, jako poprzedzającego suszenie sublimacyjne.

2) Materiał mrożony metodą konwekcji wymuszonej uległ szybszemu zamrożeniu. Podczas tego procesu temperatura -20°C została osiągnięta po ok. 16 minutach, podczas gdy w warunkach konwekcji naturalnej po ok. 136 minutach. Szybkość obniżania temperatury różniła się ok. 8-krotnie. Ilość wody wymrożonej w warunkach konwekcji wymuszonej była większa o ok. 1 punkt procentowy od odpowiedniej

wartości osiągniętej podczas mrożenia w warunkach konwekcji naturalnej i wynoszącej 0,986 kg/kg.

3) Wzrost temperatury zamrożonego materiału na etapie osiągania przez liofilizator zadanych parametrów może doprowadzić do rekrystalizacji lodu, a przez to do uszkodzenia struktury materiału. Wydaje się, że metodą zapobieżenia temu niekorzystnemu zjawisku może być schładzanie płyt grzejnych do temperatury mrożonego materiału.

4) Struktura komórkowa wydaje się determinować przebieg procesu liofilizacji.

LITERATURA

- [1] Cohen J. S., Yang T. C. S.: Progress in food dehydration, Trends in Food Science & Technology, 1995, 1 (6), 20-25.
- [2] Fabisiak A., Witrowa-Rajchert D., Głuszko J.: Wpływ temperatury na wybrane właściwości jabłek suszonych konwekcyjnie i sublimacyjnie, Żywność, Nauka, Technologia, Jakość, 2003, 2, suplement, 19-27.
- [3] Gujgo E. I., Żurawska N. K., Kauchczeszewi E. I.: Suszenie sublimacyjne produktów spożywczych, Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, Warszawa 1968.
- [4] Krokida M. K., Philippopoulos C.: Volatility of apples during air and freeze drying, Journal of Food Engineering, 2006, 73 (2), 135-141.
- [5] Schelenz G., Engel J., Rupprecht H.: Sublimation during lyophilization by temperature profile and X-ray technique, International Journal of Pharmaceutics, 1995, 113, 133-140.
- [6] Sun W.: The cavitation-implosion hypothesis of freeze drying damage to biological materials, Cryobiology, 2008, 57, 333.
- [7] Woźnica A., Lenart A.: Właściwości fizyczne suszonej sublimacyjnie żywności, Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego, 2005 15/27 (1), 17-20.

EFFECT OF FREEZING MODE AS A PRETREATMENT, ON FREEZE DRYING PROCESS

SUMMARY

The aim of the research presented in this paper was to examine the effect of freezing mode before freeze drying on course of process. Red beet v. Czerwona Kula was a material. The temperature of heating shelves and mode of freezing, which was a pretreatment, were variable parameters of the process. The results measure the temperature of the material obtained during the freeze-drying of beet. A fast-freezing condition in forced convection (-40 C) turned out to be the most effective mode of freezing. It shortened freeze drying time significantly. Self-freezing proved to be an unsuitable method for drying beet. Due to too low intensity of evaporation material has not been fully frozen.