



POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA
WYDZIAŁ MECHANICZNY
KATEDRA BIOCHEMII I BIOTECHNOLOGII

AGNIESZKA PLAWGO

Rozprawa doktorska

**WPLYW PROCESU ODWADNIANIA OSMOTYCZNEGO
I ROZMRAŻANIA ŚLIWEK
NA WYBRANE WSKAŹNIKI JAKOŚCI PRODUKTU**

PROMOTOR: Prof. dr hab. inż. Kazimiera ZGÓRSKA

KOSZALIN 2012

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania Pani Profesor dr hab. inż. Kazimierze Zgórskiej za trud włożony w pomoc przy realizacji rozprawy. Dziękuję również za wsparcie, poświęcony mi czas i wyrozumiałość.

Chciałabym również złożyć podziękowania Panu Profesorowi dr hab. inż. Wojciechowi Tarnowskiemu za inspirację, wskazanie nowego sposobu postrzegania świata i uroków optymalizacji.

Dziękuję Pani dr Ewie Czerwińskiej za cenne i krytyczne uwagi na temat mojej pracy, a przede wszystkim – za motywującą wiarę w moje możliwości.

Chciałabym z całego serca podziękować Przemysławowi Bartosikowi za niezwykłą cierpliwość, życzliwość, wsparcie i przyjaźń.

Beacie Erlichowskiej serdecznie dziękuję za pomoc w realizacji badań i obowiązków dydaktycznych.

Niniejszą pracę dedykuję mojej Mamie i Łukaszowi
Dziękując za dobroć, cierpliwość i wyrozumiałość

Rozdział I. WSTĘP

.....	6
-------	---

Rozdział II. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. Odwadnianie osmotyczne.....	8
2.1.1. Wpływ wybranych czynników na odwadnianie osmotyczne	10
2.1.2. Pozytywne aspekty odwadniania osmotycznego	14
2.2. Zamrażanie żywności.....	15
2.2.1. Techniki zamrażania	16
2.2.2. Zmiany zachodzące w produktach podczas zamrażania	18
2.3. Dehydrofreezing.....	19
2.4. Rozmrażanie.....	22
2.5. Mikrobiologiczne psucie żywności.....	26
2.5.1. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne surowców podstawowych i dodatkowych	28
2.5.2. Wpływ niskich temperatur i ciśnienia osmotycznego na rozwój drobnoustrojów..	31
2.6. Polioptymalizacja.....	33
2.7. Podsumowanie.....	34

Rozdział III. PROBLEM BADAWCZY, HIPOTEZY I CELE PRACY

3.1. Problem badawczy	36
3.2. Hipotezy	36
3.3. Cele pracy.....	37
3.4. Zakres pracy	38

Rozdział IV. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

4.1. Materiał badawczy	39
4.2. Obiekt badań.....	40
4.3. Schemat technologiczny.....	42
4.4. Metody badań.....	43
4.4.1. Odwadnianie osmotyczne śliwek.....	43
4.4.2. Zamrażanie odwodnionych owoców.....	43
4.4.3. Rozmrażanie śliwek utrwalonych metodą dehydrofreezing	44
4.5. Metody badań fizykochemicznych.....	46
4.5.1. Oznaczanie zawartości suchej substancji.....	46
4.5.2. Oznaczanie zawartości ekstraktu ogólnego.....	46
4.5.3. Oznaczanie zawartości sacharydów redukujących	46
4.5.4. Oznaczanie ubytku masy – wielkości wycieku rozmrażalniczego	47
4.6. Metody badań mikrobiologicznych.....	47
4.6.1. Pobieranie prób do badań mikrobiologicznych.....	47
4.6.2. Wykonanie posiewów	48
4.6.3. Ocena ilościowa	49
4.7. Procedura polioptymalizacyjna.....	49
4.8. Analiza statystyczna wyników badań.....	51

Rozdział V. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

5.1. Wpływ procesu odwadniania osmotycznego śliwek na zmiany współczynników wymiany masy.....	52
5.2. Wpływ procesu odwadniania osmotycznego śliwek na zmiany wskaźników fizykochemicznych.....	55
5.3. Wpływ czasu zamrażalniczego przechowywania i metod rozmrażania na wybrane wskaźniki jakości śliwek utrwalanych metodą dehydrofreezing	57
5.3.1. Wpływ czasu zamrażalniczego przechowywania i metod rozmrażania na wielkość ubytku masy śliwek utrwalonych metodą dehydrofreezing	57
5.3.2. Wpływ czasu zamrażalniczego przechowywania i metod rozmrażania na zawartość ekstraktu w śliwkach utrwalonych metodą dehydrofreezing.....	61
5.3.3. Wpływ czasu zamrażalniczego przechowywania i metod rozmrażania na zawartość suchej substancji w śliwkach utrwalonych metodą dehydrofreezing	65
5.3.4. Wpływ czasu zamrażalniczego przechowywania i metod rozmrażania na zawartość sacharydów w śliwkach utrwalonych metodą dehydrofreezing	69
5.4. Przebieg procesu rozmrażania próżniowo-parowego.....	74
5.5. Wyniki ilościowych badań mikrobiologicznych	78
5.5.1. Ogólna liczba bakterii mezofilnych	78
5.5.2. Ogólna liczba bakterii psychrofilnych	81
5.5.3. Ogólna liczba grzybów pleśniowych i drożdży	83
5.5.4. Podsumowanie badań ilościowych	85
5.6. Wyniki jakościowych badań mikrobiologicznych	86
5.7. Polioptymalizacja procesu odwadniania osmotycznego	89
5.8. Polioptymalizacja procesów dehydrofreezing i rozmrażania.....	92

Rozdział VI. ZAKOŃCZENIE

6.1. Podsumowanie.....	106
6.2. Wnioski	106
6.3. Wnioski do dalszych badań.....	107
 Spis literatury	 109
Streszczenie	124
Summary	127

Rozdział I

WSTĘP

Owoce i warzywa stanowią jedną z głównych grup surowców poddawanych procesom utrwalania. Przetwórstwo owoców i warzyw charakteryzuje się sezonowością i wahaniami w podaży surowca. Wynikają one z okresów dojrzewania poszczególnych gatunków, na co wpływa wiele czynników takich jak: warunki atmosferyczne i przemienność plonowania. Przerabiane surowce są na ogół bardzo nietrwałe, wrażliwe na warunki transportu i przechowywania. Ich zbiór, przygotowanie do produkcji i sam przerób jest pracochłonny i w wielu przypadkach nie może być zmechanizowany [Gru1999, Pał2001].

Wzbogacenie rynku produktów spożywczych w nowe wyroby związane jest z rozwojem badań nad skutecznością metod utrwalania. Zarówno mrożenie, jak i obróbka cieplna z użyciem wysokich temperatur powodują zmiany w tkankach i teksturze owoców, głównie ze względu na niszczenie struktury komórkowej oraz utratę turgoru [Kam2005a, Kam2006b]. Zamrażanie owoców należy do stosunkowo drogich metod utrwalania, ze względu na to, iż zawierają one w swym składzie znaczne ilości wody, przez to czas mrożenia jest długi, a w związku z tym nakłady finansowe na energię są wysokie [Kow1999]. Z ekonomicznego punktu widzenia usuwanie wody przed zamrożeniem produktu metodą dehydrofreezing jest dobrym rozwiązaniem, powodującym zminimalizowanie zmian cech fizykochemicznych owoców [Kam2006a].

W ciągu kilku ostatnich lat na świecie przeprowadzono wiele badań dotyczących procesu odwadniania osmotycznego owoców i warzyw [Agn2005, Chi2005, Kow1999, Kow2005, Laz1995a, Mor2000]. Jednak tylko nieliczne dotyczą kojarzonej metody utrwalania jaką jest dehydrofreezing, która ma na celu wykorzystanie zalet odwadniania osmotycznego i zamrażania. Dzięki takiemu połączeniu procesów nie dochodzi do utraty cennych składników termolabilnych a ponadto ograniczone zostają wysokie nakłady energii. Duży wpływ na zachowanie podstawowych walorów surowca mają substancje osmotyczne, które oddziałują na komórki materiału roślinnego, utrudniając orientowanie się cząsteczek wody w kierunku sieci krystalicznej [Kam2005b, Kam2006a, Kow2005, Pał2001].

Dowodzono, że podczas zamrażania materiałów odwodnionych osmotycznie powstają małe kryształy lodu, które nie niszczą struktury, ograniczając tym samym wyciek soku po rozmrożeniu [Pał2001]. Istotne jest również osiągnięcie trwałości mikrobiologicznej, ograniczenie niepożądanych reakcji chemicznych oraz zredukowanie kosztów transportu i magazynowania [Kon2006, Kow2005, Pio2005].

W dotychczas prowadzonych badaniach, surowcami były głównie truskawki i jabłka różnych odmian, ze względu na łatwość uzyskiwania z nich półproduktów o regularnych kształtach (kostka, walec). Ułatwiało to nie tylko analizę kinetyki odwadniania, ale także modelowania matematycznego procesów.

Ważnym aspektem utrwalania jest zachowanie najwyższej jakości produktu, którego cechy będą zbliżone do właściwości surowca przed obróbką. Jakość mrożonego produktu jest ściśle powiązana z techniką mrożenia oraz rozmrażania [Chi2005, Kam2005b, Kam2006a, Kow2005]. Najlepsza technologia mrożenia i optymalne warunki przechowywania nie zawsze gwarantują wysoką jakość produktu rozmrożonego. Niewłaściwe postępowanie podczas rozmrażania, bądź też nadmierne przetrzymywanie produktu po rozmrożeniu, doprowadzają do znacznego obniżenia jakości rozmrożonych owoców i warzyw, zarówno w warunkach przemysłowych, jak i domowych [Ash2001, Dia2004, Gru1999].

W zależności od rodzaju zamrożonego produktu oraz innych parametrów i wymogów, od stanu surowca przed zamrożeniem, sposobu zamrażania i składowania chłodniczego dobierane są odpowiednie metody rozmrażania pozwalające na uzyskanie wysokiej jakości produktu rozmrożonego. Wybór odpowiedniej metody rozmrażania jest trudny, ponieważ uwzględnione powinny być różnorodne czynniki.

Istnieje wiele metod rozmrażania. Jednak cały czas trwają poszukiwania nowych sposobów realizacji tego procesu, zarówno poprzez modernizację stosowanych już metod jak również poprzez tworzenie nowych [Dia2004].

W przedstawionej pracy poszukiwano parametry odwadniania osmotycznego śliwek i metody rozmrażania, które umożliwią uzyskanie jak najlepszego produktu końcowego, charakteryzującego się dłuższym okresem trwałości w porównaniu z surowcem lub przydatnym jako półprodukt do dalszego przetwarzania. Problemy podejmowane w niniejszej rozprawie są ważne dla rozwoju przemysłu spożywczego, gdyż są niezbędne do projektowania nowoczesnych i atrakcyjnych dla konsumentów produktów, a także stanowią modyfikacje nowoczesnych metod utrwalania surowców roślinnych.

Praca jest również kontynuacją badań nad możliwością wykorzystania komory próżniowo – parowej z zewnętrznym generatorem pary w procesie rozmrażania śliwek. Komora została zaprojektowana i wykonana w 2006 roku, na Wydziale Mechanicznym, Politechniki Koszalińskiej, w ramach rozprawy doktorskiej pt. „Badania właściwości eksploatacyjnych komory próżniowej z zewnętrznym generatorem pary w procesie rozmrażania mięsa” dr inż. Adama Kopcia. Jednak jak dotąd wykorzystana została jedynie do rozmrażania mięsa oraz ryb. Podjęto pierwsze próby zastosowania komory jako narzędzia w procesie rozmrażania truskawek. Niestety ze względu na delikatną strukturę owoców, w stadium pełnej dojrzałości konsumpcyjnej, nie udało się osiągnąć zadowalających, z punktu widzenia jakości, rezultatów [Dia2004, Kop2009]. Nie zbadano dotychczas możliwości wykorzystania tej metody w procesie rozmrażania owoców o odmiennej strukturze i budowie morfologicznej. Ten rodzaj technologii może okazać się przydatny w procesie rozmrażania śliwek.

Dzięki przeprowadzonym badaniom możliwa będzie polioptymalizacja warunków odwadniania osmotycznego przed procesem zamrażania, a także zamrażalniczego przechowywania oraz wyboru najkorzystniejszej metody rozmrażania.

Rozdział II

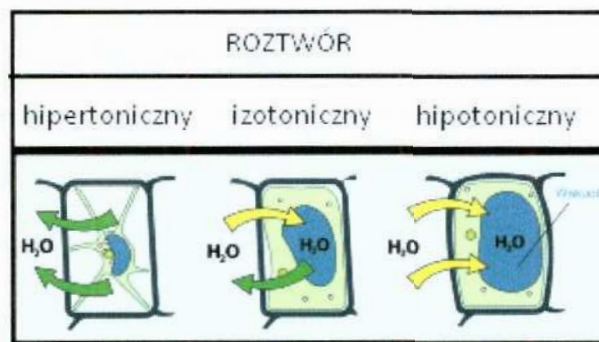
PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. Odwadnianie osmotyczne

Zjawisko osmozy polega na przechodzeniu wody z roztworu o niższym stężeniu (hipotonicznego) do roztworu o stężeniu wyższym (hipertonicznego). Powstająca różnica potencjałów chemicznych jest siłą napędową ruchu cząsteczek rozpuszczalnika.

Osmoza pozwala na przenikanie wody wraz z rozpuszczonymi w niej substancjami do wnętrza komórki. Rośliny dzięki osmozie mogą utrzymać turgor we wnętrzu komórki [www.wikipedia.pl].

Komórki organizmów żywych w kontakcie z roztworem hipotonicznym ulegają powiększeniu. Trafiając do roztworu hipertonicznego, komórki kurczą się, podlegając w różnym stopniu plazmolizie [www.wiem.onet.pl].



Rys. 2.1. Zachowanie komórki roślinnej znajdującej się w roztworze hiper-, izo- i hipotonicznym
Źródło: www.wikipedia.pl

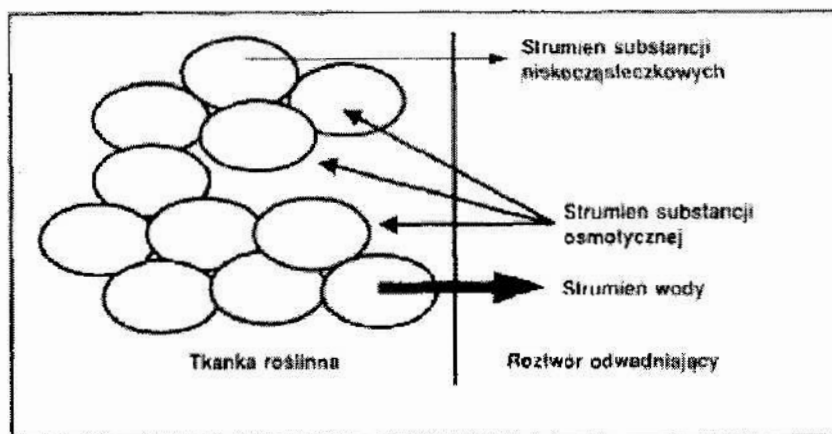
Na granicy między roztworami o różnym stężeniu istnieje ciśnienie, określane jako ciśnienie osmotyczne [Pij2004]. Ciśnienie to działa na błonę półprzepuszczalną w kierunku zgodnym ze zmniejszeniem stężenia rozpuszczalnika, a w przeciwnym do zmniejszenia stężenia składnika rozpuszczanego [Ogo2001].

Ciśnienie osmotyczne definiowane jest również jako siła z jaką cząsteczki rozpuszczone działają przyciągająco na rozpuszczalnik, gdy dwa niskocząsteczkowe roztwory związków chemicznych (o małej masie cząsteczkowej) są rozdzielone błoną półprzepuszczalną. Ciśnienie osmotyczne roztworu jest zjawiskiem charakterystycznym dla konkretnego układu (rozpuszczalnik–składnik rozpuszczany) i jest proporcjonalne do stężenia roztworu oraz temperatury procesu [Pij2004].

Podstawowym kryterium podziału metod odwadniania jest struktura wewnętrzna surowca, wielkość komórek oraz przestrzeni międzykomórkowych, a także powstające (często niekorzystne) zmiany tekstury, jędrności czy też utrata wartościowych składników. Ze względu na sposób zmniejszania aktywności wody, metody utrwalań można podzielić na [Zin2008]:

- oparte na dodawaniu substancji osmoaktywnych do żywności,
- oparte na usuwaniu wody z żywności,
- kombinowane, a więc stosujące jednocześnie odwadnianie i dodawanie substancji podwyższających ciśnienie osmotyczne, albo jeszcze bardziej skojarzone metody, gdzie czynnikiem utrwalającym, oprócz obniżenia aktywności wody są także inne czynniki, np. chemiczne środki konserwujące, odczyn środowiska, ogrzewanie itp.

Owadnianie osmotyczne jest procesem usuwania wody z materiału o budowie komórkowej (np. owoce i warzywa) w celu zmniejszenia aktywności wodnej [Mat2002]. Proces ten umożliwia usuwanie części wody zawartej w produkcie bez przemiany fazowej a tym samym przez zmianę składu chemicznego (wzrost suchej substancji) [Gru1999]. Metodą osmotyczną w zależności od surowca i zastosowanych parametrów procesu, można usunąć do 70% zawartości wody. Uzyskuje się w ten sposób obniżenie aktywności wody w produkcie od 0,95 do 0,90. Powoduje to hamowanie rozwoju drobnoustrojów, nie zapewnia jednak produktowi całkowitej trwałości. Odwadnianie osmotyczne nazywane jest także procesem zanurzania surowców w hipertonicznych roztworach cukrów lub soli [Esc2000]. Podczas odwadniania osmotycznego zachodzą zjawiska wielokierunkowej wymiany masy pod wpływem gradientu ciśnienia osmotycznego, powstającego na granicy roztworów, spowodowanego różnicą stężeń [Rah2007, Mat2002].



Rys. 2.2. Przebieg procesu odwadniania osmotycznego
Źródło: [Kam2005a]

Relacje pomiędzy wymienionymi strumieniami masy wynikają z właściwości wybiórczych błon komórkowych jak i ze struktury kompleksu komórek. Tak złożona wymiana masy powoduje obniżenie zawartości wody przy jednoczesnym przyroście suchej substancji oraz zmianę składu chemicznego odwadnianej żywności [Jar1994, Len1996]. Procesowi odwadniania osmotycznego towarzyszy także migracja związków naturalnie występujących w żywności, takich jak: cukry, kwasy organiczne, witaminy, związki mineralne, substancje aromatyczne. Siłą napędzającą odwadnianie komórek surowca jest wyższe ciśnienie

osmotyczne roztworu hipertonicznego. Usuwanie wody podczas tego procesu zachodzi głównie dzięki dyfuzji oraz przepływowi kapilarnemu, natomiast transport substancji osmotycznej tylko poprzez dyfuzję [Rah2007]. Cała wymiana masy pomiędzy roztworem osmotycznym oraz produktem żywnościowym może wpływać na końcowy skład oraz jakość odwodnionego produktu. Zakładając warunki idealnej półprzepuszczalności, roztwór przechodzi przez błonę/membranę wprost do komórek [Shi2008].

Specyficzna i niekiedy skomplikowana struktura wewnętrzna surowców powinna być brana pod uwagę jako czynnik wpływający na efektywność i skuteczność odwadniania. Tkanka surowców roślinnych odznacza się naturalną półprzepuszczalnością błon. Zauważono jednak, że przepływ wody z surowca jest znacznie większy niż ilość wnikażącej substancji osmotycznej z roztworu. Wymiana masy pomiędzy roztworem a odwadnianym produktem (zmniejszanie zawartości wody) trwa do momentu wyrównania (stabilizacji) ciśnień na granicy faz. W związku z tym mamy do czynienia zarówno ze spadkiem masy odwadnianego surowca, jak i również ze zmniejszeniem aktywności wodnej. Według autorów wielu prac możliwa jest nawet 50% redukcja masy świeżych owoców i warzyw podczas odwadniania osmotycznego [Ras1997].

Owadnianie osmotyczne jest procesem wymiany masy, na który wpływa wiele czynników. Kinetyka tego procesu jest z reguły opisywana takimi terminami jak ubytek wody (WL), przyrost suchej substancji (SG) oraz redukcja masy [Shi2008]. Poprzez zmianę warunków procesu, właściwości surowca (charakterystyczna budowa) możliwe jest uzyskanie produktu o różnym stopniu odwodnienia i wysycenia substancją osmotyczną [Bek2010].

2.1.1. Wpływ wybranych czynników na odwadnianie osmotyczne

Owadnianie osmotyczne zależy m.in. od: rodzaju i stopnia rozdrobnienia surowca, stężenia i wielkości cząstek substancji osmotycznej, stosunku masy odwadnianego surowca do masy roztworu osmotycznego, temperatury i czasu odwadniania oraz od obróbki wstępnej [Kow1999].

Obróbka wstępna surowców poprzedzająca odwadnianie wpływa na proces wymiany masy. Efektywność odwadniania w dużej mierze zależy i jest ograniczona poprzez półprzepuszczalność ścian komórkowych [Tou1989]. Dobra ich przepuszczalność doprowadza do szybszego usuwania wody. Jednakże ściana komórkowa tkanek roślinnych przejawia wysoki opór dla transportu wody i substancji osmotycznych, a tym samym spowalnia cały proces odwadniania [Erl2001]. Dodatkowo częściowe uszkodzenie błon komórkowych podczas różnych metod obróbki wstępnej może być uznawane jako korzystne ze względu na zwiększenie intensywności wymiany masy podczas odwadniania. Blanszowanie, obieranie, pokrywanie powłokami, zamrażanie oraz rozmrażanie, wysokie ciśnienie (rzędu 100–800 MPa) oraz pole elektryczne wysokiej częstotliwości należą do głównych operacji wstępnych stosowanych przed odwadnianiem osmotycznym, w celu zwiększenia kinetyki wymiany masy [Isl1982, All2009, Lew1984, Cam1992, Ish1993, Won1994, Laz2001, Mat2006, Pon1973, Laz1995a, Sor1999, Mae2001, Dor1993, Dor1998, Ras1994, Ras2000, Laz2001, Ted2002, Ras1999, Tai2003].

Blanszowanie jako obróbka termiczna przed odwadnianiem według Ogonek i Lenarta (2001) służy zmodyfikowaniu właściwości powierzchniowych świeżych surowców. Przeprowadzone przez autorów badania potwierdzają wcześniejsze stwierdzenia, iż obróbka termiczna wpływa na wzrost ubytków masy i zwiększenie skurczu, co osłabia strukturę owoców i przyczynia się do uwolnienia powietrza zawartego w owocach [Ogo2001]. Kowalska i inni (2000) stwierdzają ponadto, iż obróbka termiczna zdecydowanie obniża zawartość wody w badanych owocach [Kow2000].

Zastosowanie powłok jadalnych istotnie wpływa na wymianę masy w czasie odwadniania osmotycznego mrożonych owoców [Ogo2003]. Piotrowski i inni (1999) badali wpływ błon jadalnych na efekt suszenia konwekcyjnego jabłek surowych i odwadnianych osmotycznie. Jako substancje błonotwórcze zastosowano pektynę wysokometylowaną, pektynę niskometylowaną, maltodekstrynę średnioskuczroną i preparat skrobiowy „purity gum”. Z badanych substancji błonotwórczych największą szybkość suszenia jabłek surowych i odwodnionych osmotycznie miały próbki pokryte błoną z maltodekstryny [Pio1999]. Wpływ błon jadalnych na wymianę masy podczas odwadniania osmotycznego badali również Dąbrowska i Lenart (1999). Jabłka pokrywano błonami jadalnymi (błona wytworzona z 2% roztworu pektyny niskometylowanej), następnie poddawano je odwadnianiu osmotycznemu w roztworze glukozy, sacharozy i syropu skrobiowego. Zastosowanie błony pektynowej wpłynęło na zwiększenie ubytków wody w stosunku do próbek odwadnianych bez błony. Błona pektynowa ograniczała także wnikanie substancji osmoaktywnej [Dąb1999]. Podobne rezultaty uzyskano w badaniach prowadzonych przez Ogonek i Lenarta (2001) [Ogo2001].

Stosowanie obróbki enzymatycznej ma na celu poprawienie efektywności odwadniania. Sitkiewicz (2001) dowodzi, iż zastosowana równocześnie z odwadnianiem osmotycznym obróbka enzymatyczna zwiększa efektywność procesu, powodując wzrost ubytku wody i zmniejszając przyrost suchej substancji podczas odwadniania [Sit2001]. Przykładem wykorzystania owoców odwodnionych osmotycznie może być dodawanie ich do jogurtów. Z punktu widzenia konsumenta im większy dodatek owoców do jogurtu, tym lepiej. W końcowym produkcie, owoce powinny w jak największym stopniu zachować pierwotny kształt i wygląd. Technologia produkcji jogurtów z dodatkiem owoców przewiduje jednak mieszanie, podczas którego około 50% dodanych owoców ulega mechanicznemu uszkodzeniu struktury wewnętrznej i zewnętrznej. Zwiększenie mechanicznej odporności na uszkodzenia cząstek owoców wymaga silnego ich wysycenia cukrem, co jest niepożądane w produktach dietetycznych. Problem ten rozwiązano stosując pektynoesterazę wytwarzaną przez pleśń *Aspergillus aculeatus* otrzymaną w wyniku genetycznej modyfikacji *Aspergillus oryzae*. Enzym hydrolizuje zestryfikowane metanolem grupy karboksylowe cząsteczek kwasu galakturonowego. Zastosowanie równocześnie z odwadnianiem osmotycznym obróbki enzymatycznej umożliwia ponad 2,5-krotne zwiększenie efektywności osmotycznego odwadniania, powodując wzrost ubytku wody i zmniejszając przyrost suchej substancji podczas odwadniania. Uzyskane wyniki przekładały się na zwiększenie odporności mechanicznej struktury owoców [Sit2001].

Rodzaj surowca, odmiana, stopień dojrzałości mają istotny wpływ na naturalną strukturę tkankową, komórkową, wielkość przestrzeni międzykomórkowych, teksturę [Laz2001]. Dodatkowo skład chemiczny (białka, tłuszcze, cukry, sól), struktura fizyczna (porowatość,

wielkość komórek, zawartość włókna, skórka) mogą determinować kinetykę osmozy surowców [Rah2007]. W szczególności porowatość materiału wpływa znacząco na współczynnik wymiany masy [Mav1998a]. Kształt oraz wymiary surowca decydują o powierzchni stykającej się z roztworem osmotycznym [Con1981]. Bardziej skomplikowana i rozwinięta powierzchnia sprzyja wnikaniu substancji osmotycznej [Ler1985, Tor1993].

Proces osmozy jest również zależny od fizykochemicznych właściwości użytego roztworu osmotycznego, ponieważ różnice w efektywności odwadniania wynikają przede wszystkim z masy cząsteczkowej i rozpuszczalności w wodzie substancji osmotycznej [Rah2007]. Odwadnianie osmotyczne przy użyciu różnych roztworów osmotycznych przebiega w sposób zależny od ich masy cząsteczkowej. Przy tych samych stężeniach wysokocząsteczkowe substancje bardziej wpływają na ciśnienie osmotyczne, a tym samym początkowa szybkość usuwania wody jest mniejsza niż przy substancjach o niższych masach cząsteczkowych. Jednocześnie w przypadku substancji wysokocząsteczkowych obserwuje się ich mniejsze wnikanie do wnętrza materiału [Kow2005]. Wybór roztworu osmotycznego musi uwzględniać następujące czynniki:

- wpływ substancji osmoaktywnej na właściwości sensoryczne produktu,
- relatywny koszt roztworu w stosunku do wartości końcowego produktu,
- masa cząsteczkowa roztworu i substancji osmotycznej [Rah2007].

Najczęściej stosowanymi roztworami odwadniającymi są roztwory chlorku sodu, sacharozy, glukozy, syropu kukurydzianego i skrobiowego.

W ostatnich lat przeprowadzono szereg badań eksperymentalnych dotyczących wpływu masy cząsteczkowej substancji osmotycznej na przebieg procesu usuwania wody z surowców roślinnych, których wyniki prowadziły niekiedy do sprzecznych wniosków. W wielu pracach badawczych dowiedziono, iż stopień przenikania substancji osmotycznej jest wprost proporcjonalny do stężenia roztworu i odwrotnie proporcjonalny do wielkości cząstek tej substancji [Pan1999]. Lazarides i Mavroudis (1995) stwierdzili, że stosowanie roztworów wysokocząsteczkowych węglowodanów umożliwiło jedynie migrację wody z surowca, przy niemal zerowym wnikaniu substancji osmotycznej [Laz1995a]. W innych badaniach dowiedziono, że stosowanie glukozy skutkowało większymi ubytkami wody i przyrostami suchej substancji podczas odwadniania niż analogiczne użycie sacharozy [Bol1983, Ler1985, Gar1989, Pan1999, Tai2003].

Wpływ rodzaju zastosowanej substancji osmotycznej na późniejsze zabiegi przemysłowe badany był przez Cerkowiak i Lenarta (1999). Na podstawie uzyskanych wyników badań autorzy wykazali, że ubytki wody w czasie odwadniania w roztworze glukozy są istotnie wyższe od ubytków uzyskanych w roztworze syropu skrobiowego [Cer1999]. Natomiast Dąbrowska i Lenart (1999) stwierdzili, że dla próbek odwadnianych w roztworze sacharozy uzyskano większe ubytki wody w stosunku do próbek odwadnianych w roztworze glukozy i syropu skrobiowego [Dąb1999]. Rodzaj substancji osmoaktywnej miał istotny wpływ na przyrosty suchej substancji jabłek podczas odwadniania osmotycznego (również pokrytych błoną pektynową). Największe przyrosty suchej substancji uzyskano dla próbek odwadnianych w roztworze glukozy i sacharozy, natomiast najmniejsze dla próbek odwadnianych w roztworze syropu skrobiowego [Dąb1999]. Lenart i Flink (1984) stwierdzili,

że połączenie dwóch substancji osmotycznych tj. sacharozy i chlorku sodu w roztworze, wpłynęło na znaczące zmniejszenie aktywności wodnej ziemniaków w porównaniu z roztworem samej sacharozy, pomimo, że współczynniki ubytku wody były w obu przypadkach takie same [Len1984].

Również wartość pH roztworu osmotycznego może wpływać na proces osmozy, ponieważ zawartość kwasów zwiększa intensywność usuwania wody poprzez zmiany właściwości tkanek, a tym samym zmiany w teksturze owoców i warzyw [Moy1978].

Parametry procesu odwadniania wpływają na usuwanie wody z surowców. Spośród wielu czynników, do najważniejszych należą temperatura i czas odwadniania. Czynniki te w głównej mierze wpływają na ubytek wody i zawartość suchej substancji. W wielu pracach wykazano pozytywny wpływ temperatury i czasu na szybkość zmniejszania zawartości wody w surowcu podczas odwadniania. Wielkość ubytku wody zwiększała się wraz ze wzrostem temperatury, podczas gdy przyrost suchej substancji nie był już tak znacząco powiązany z tym parametrem [Ber1990, Li2006a]. Lazarides (2001) badał wpływ temperatury na odwadnianie osmotyczne ziemniaków. Stwierdził, że podwyższenie temperatury do 45°C skutkowało zwiększeniem ubytku wody i przyrostem suchej substancji oraz wyższym stosunkiem tych wskaźników [Laz2001]. Podwyższona temperatura powoduje większy przepływ wody i intensywną wymianę masy w strefie powierzchniowej produktu, dzięki obniżonej lepkości roztworu osmotycznego. Spowodowane jest to występującą, w miarę podwyższania temperatury, deformacją ścian komórkowych oraz zakłóceniem selektywnej zdolności przepływu przez błony komórkowe różnych substancji. Niższe temperatury warunkują mniejszą intensywność wymiany masy podczas odwadniania osmotycznego. Wynika to z dużego oporu stawianego przez tkankę, co z kolei wymaga zastosowania znacznie dłuższego czasu odwadniania osmotycznego surowców [Kow2005].

Wydłużenie czasu odwadniania powoduje zwiększenie intensywności wymiany masy, aż do momentu ustalenia stanu równowagi pomiędzy wodą zawartą w komórkach i roztworem osmotycznym. Dłuższy czas odwadniania w roztworach cukrów skutkuje również wyższą koncentracją suchej substancji i większym ubytkiem wody w produkcie [Bek2010]. Z drugiej strony im krótszy czas kontaktu surowca z roztworem, tym mniejsze zmiany sensoryczne. Nsonzi i Ramaswamy (1998) stwierdzili, że krótszy czas odwadniania wpłynął na zminimalizowanie zmian barwy jagód poddanych suszeniu konwekcyjnemu [Nso1998].

Badania nad wpływem czasu prowadzenia odwadniania osmotycznego i temperatury zastosowanego roztworu substancji osmotycznej, prowadzone były m.in. przez Kowalską i innych (2000). Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy wykazali, że zmiany zawartości wody w stosunku do początkowej zawartości w funkcji czasu od 1 do 24 godzin wahają się w granicach od 16 do 42% w truskawkach świeżych, a od 14 do 44% w truskawkach mrożonych. W mrożonych truskawkach stwierdzono największe zmiany zawartości wody [Kow2000]. Według Kowalskiej i Lenarta (2001) podwyższenie temperatury procesu odwadniania osmotycznego wpływa na obniżenie zawartości wody w truskawkach [Kow2001]. Natomiast badania wykonane przez Madyniak i Lenarta (2000) dowodzą, iż zarówno temperatura jak i czas trwania procesu odwadniania nie wpływają istotnie na zmiany zawartości suchej substancji w odwadnianych jabłkach [Mad2000].

Istnieją jeszcze inne możliwości zwiększania intensywności odwadniania osmotycznego poza sterowaniem czasem i temperaturą procesu. Zauważono bowiem, że ciągła cyrkulacja roztworu osmotycznego wokół surowca prowadzi w rezultacie do zwiększenia tempa usuwania wody [Nso1998, Mav1998b].

Owadnianie osmotyczne może być prowadzone również w warunkach próżni. Proces wymiany masy w roztworach cukrów jak i soli pod obniżonym ciśnieniem zachodził inaczej niż w warunkach ciśnienia atmosferycznego [Shi1994, Shi1995]. Zmiana ciśnienia prowadzi bowiem do uwalniania gazów (powietrza) z porów surowca. W miejsce usuniętego powietrza wnika roztwór osmotyczny, powodując zwiększenie wysycenia substancją osmotyczną, a tym samym wpływa na intensywność wymiany masy [Fit1994a, Chi1999, Rah2007]. Przeprowadzono wiele badań dotyczących możliwości wykorzystania próżni w technologii odwadniania [Fit1994b, Ras1994, Shi1995, Shi1994, Mor2000, Tai2003]. Wszystkie badania wykazały, że obniżone ciśnienie podczas odwadniania osmotycznego różnych surowców roślinnych wpływa na zwiększenie intensywności procesu.

2.1.2. Pozytywne aspekty odwadniania osmotycznego

W wielu wymienionych pracach przedstawione są zalety odwadniania osmotycznego. Odwadnianie osmotyczne wpływa na jakość produktu (zachowanie barwy, smaku, tekstury surowców przy niewielkim zmniejszeniu wartości odżywczej), a także oszczędność energii podczas kolejnych procesów utrwalania. Zanurzanie surowców w roztworach substancji osmotycznych jest korzystnym sposobem na zredukowanie w nich zawartości wody, przy jednoczesnym zachowaniu niemal niezmięnionej jakości początkowej [Bek2010]. Zachowana wysoka jakość otrzymywanych półproduktów wynika ze stosowania stosunkowo niskich temperatur procesu (30–50°C), które nie powodują zniszczenia półprzepuszczalności błon komórkowych [Laz2001]. Ponadto surowiec zanurzony w roztworze odwadniającym, nie jest narażony na niekorzystne działanie tlenu. W związku z tym nie istnieje potrzeba stosowania antyoksydantów, mających zapobiegać ciemnieniu nie- i enzymatycznemu [Dix1976]. W procesie odwadniania osmotycznego zastosowanie znajdują zarówno owoce świeże jak i mrożone. W ostatnim czasie coraz większą uwagę przywiązuje się do surowca zamrożonego. Owoce mrożone stanowią bowiem wygodną i dostępną przez cały rok formę półproduktów, przydatną w technologii odwadniania osmotycznego produktów o stałej konsystencji w roztworach hipertonicznych (zwykle cukrów) [Gru1999]. Odwadnianie osmotyczne wpływa na wzrost słodyczy owoców, szczególnie przy zastosowaniu surowca mrożonego. W zależności od przeznaczenia produktu, może to być traktowane jako cecha korzystna lub obniżająca wartość owoców.

Owadnianie osmotyczne znalazło szerokie zastosowanie w technologii utrwalania owoców i warzyw. Jednakże traktowane jest jako wstępna metoda utrwalania, ponieważ otrzymany produkt o obniżonej zawartości wody nie jest stabilny i nie może być długo przechowywany. W celu zapewnienia pełnego bezpieczeństwa produktu, technologia ta łączona jest z innymi procesami takimi jak: suszenie konwekcyjne, mikrofalowe lub próżniowe oraz zamrażanie. Odpowiednie połączenie odwadniania z wymienionymi, relatywnie drogimi procesami, prowadzi do zmniejszenia zapotrzebowania na energię, a tym samym obniża całkowity koszt produkcji. Podczas odwadniania znaczna ilość wody jest

usuwana z surowca bez przemiany fazowej, a proces ten nie wymaga niemal dostarczania energii z zewnątrz [Laz2001, Bek2010, Tor2010].

Odwadnianie osmotyczne jest stosowane jako obróbka wstępna przed suszeniem, wpływa bowiem na poprawę jakości otrzymanego suszu, poprzez ograniczenie ciemnienia, zmniejszenie kwasowości, wzmocnienie struktury [Pon1973, Laz1995a, Sim1997].

Sormani i in. (1999) i Maestrelli i in. (2001) stwierdzili, że odwadnianie osmotyczne owoców może być zastosowane również jako wstępna obróbka poprzedzająca zamrażanie. Takie połączenie metod utrwalania sprawia, że truskawki mogą być przechowywane przez dłuższy okres czasu, bez negatywnego wpływu na teksturę, barwę czy smak po rozmrożeniu [Sor1999, Mae2001]. Odwodnione surowce charakteryzują się także zmniejszonym ubytkiem masy podczas rozmrażania [Laz1995a]. Stwierdzono bowiem, że zredukowana zawartość wody i koncentracja cukru w produkcie może mieć działanie kriochronne na barwę czy teksturę różnych owoców [Chi2001].

2.2. Zamrażanie żywności

Stosowanie niskich temperatur jest obecnie jedną z najpowszechniej wykorzystywanych metod utrwalania żywności. Przechowywanie żywności zarówno schłodzonej, jak i mrożonej zapewnia w dużym stopniu zachowanie wartości żywieniowej produktu bądź surowca [Lib2008].

W rozporządzeniu WE Nr 852/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 24 kwietnia 2004, a obowiązującym w krajach UE od 1 stycznia 2006 wyraźnie określono pojęcia żywności mrożonej i głęboko mrożonej. Do produktów mrożonych zalicza się takie, których temperatura w środku termicznym została szybko obniżona co najmniej do -12°C i cały czas jest utrzymywana na takim poziomie. Produkty głęboko mrożone uzyskuje się po szybkim obniżeniu temperatury w ich środku termicznym przynajmniej do -18°C i późniejszym stałym utrzymywaniu jej na takim poziomie. W czasie przechowywania produktów mrożonych i głęboko mrożonych dopuszcza się jedynie krótkotrwałe podwyższenie temperatury warstwy powierzchniowej o $2-3^{\circ}\text{C}$ podczas prowadzenia prac przeładunkowych.

Owoce i warzywa stanowią jedną z głównych grup surowców poddawanych procesowi zamrażania w skali masowej [Gru1999]. Owoce są źródłem wielu cennych składników, między innymi witaminy C, prowitaminy A, witamin z grupy B, związków mineralnych, cukrów, kwasów organicznych, substancji garbnikowych i zapachowych. Aby żywność mrożona była atrakcyjna powinna charakteryzować się wysoką jakością sensoryczną i dobrą wartością odżywczą. Wspólną cechą surowców roślinnych jest ich nietrwałość, czyli duża podatność na naturalne i z reguły nieodwracalne przemiany fizyczne, chemiczne, biochemiczne i mikrobiologiczne, które mogą być uzależnione od siebie lub przebiegają niezależnie (obejmują jeden lub więcej składników produktu). Efektem tych procesów są narastające zmiany właściwości sensorycznych, przydatności użytkowej i walorów żywieniowych. Zasadniczym warunkiem otrzymania mrozonek o dobrych walorach jakościowych jest bardzo dobra jakość surowców przeznaczonych do ich produkcji. Jakość mrozonek zależy także od sposobu ich zamrażania oraz warunków i czasu przechowywania. Poglądy różnych autorów na zmiany cech sensorycznych i zawartości witaminy C w czasie

zamrażania oraz w okresie składowania nie są zgodne. Niektórzy z nich stwierdzają największe zmiany sensoryczne i straty witaminy C podczas samego procesu mrożenia, albo w początkowym okresie przechowywania [Fen1973, Fik1986, Kmi2000]. Natomiast inni są zdania, że zamrażanie nie powoduje znacznego obniżenia jakości sensorycznej i zawartości witaminy C, podobnie jak składowanie mrozonek w temperaturze -20°C do 3 miesięcy, a nawet dłużej [Fik1986].

Według Grudy i Postolskiego (1999) zamrażanie owoców jest procesem znacznie trudniejszym od zamrażania warzyw. Sam proces zamrażania powoduje w owocach uszkodzenie struktury tkankowej i zanik turgoru, który utrzymuje kształt produktu. Przy stosunkowo niewielkim nakładzie technologicznym (linie owocowe są znacznie prostsze od warzywnych) czynnikiem decydującym jest tu jakość surowca. Owoce przeznaczone do mrożenia powinny charakteryzować się jak najlepszym smakiem, wartością odżywczą, aromatem, barwą. Struktura i smak owoców są najlepsze w stanie surowym a każda obróbka na linii technologicznej wpływa zawsze niekorzystnie na te cechy. Aby je w miarę możliwości zachować, stosuje się pewne kombinacje łagodnej obróbki cieplnej oraz dodatku cukru lub niekiedy innych związków chemicznych [Gru1999]. Nie wszystkie owoce nadają się w równym stopniu do zamrażania. Surowce przeznaczone do zamrażania powinny być w stadium optymalnej dojrzałości, tj. w stadium dojrzałości konsumpcyjnej. Drugim ważnym czynnikiem jest szybkość przerobu. Dotyczy to zarówno okresu, jaki upływa od momentu zbioru do momentu wstępnych faz przerobowych jak i przebiegu samego procesu technologicznego mrożenia. Dla większości surowców przyjęto zasadę natychmiastowego przerobu surowca po zbiorze. Dotyczy to szczególnie surowców delikatnych takich jak: truskawki, maliny. W wyjątkowych przypadkach, kiedy zachodzi konieczność przesunięcia przerobu o kilkanaście czy kilkadziesiąt godzin, surowiec należy szybko schłodzić i składować w temperaturze około 0°C . Do zamrażania powinien być przeznaczony z reguły surowiec, pozbawiony części balastowych, niejadalnych, takich jak: pestki, szypułki, łodygi i inne, oraz dokładnie umyty. W czasie wstępnych stadiów przerobowych powinno nastąpić również sortowanie według wielkości i stopnia dojrzałości oraz ewentualne rozdrobnienie. Czynności te nie tylko ułatwiają późniejszą obróbkę, np. blanszowanie, pakowanie i zamrażanie, ale i podnoszą wartość handlową i sensoryczną produktu [Pij2004].

2.2.1. Techniki zamrażania

Zamrażanie jest procesem obniżania temperatury wewnętrznej produktów żywnościowych znacznie poniżej temperatury krioskopowej. Z uwagi na ogromne zróżnicowanie utrwalanych w ten sposób produktów, nie ma jednej uniwersalnej metody ani typu urządzenia, w jednakowym stopniu przydatnych do ich zamrażania [Pos2005]. Istotą procesu jest „odebranie” ciepła z surowca zamrażanego i uzyskanie w jego środku pożądanej temperatury. Ze względu na niską temperaturę właściwego procesu mrożenia i składowania, w produktach mrożonych dobrze są zachowane termolabilne składniki żywności, które przy wyższej temperaturze ulegają rozkładowi [Jar2008].

Zamrażaniu towarzyszy powstanie lodu w tkankach i komórkach, które powoduje niemożliwe do usunięcia uszkodzenia produktów. Z tych względów proces ten jest traktowany jako nieodwracalny. Uszkodzenia spowodowane zamrażaniem zależą od cech

produktu i technologii procesu. Dla wielu produktów (mięso, ryby) opracowano metody zamrażania umożliwiające zachowanie ich naturalnych właściwości w sposób zadowalający. Natomiast zamrażanie innych produktów (owoce, warzywa, kremy, sosy) jest możliwe tylko z zastosowaniem specjalnej obróbki wstępnej, lecz mimo tego ich jakość ulega znacznym zmianom. Zamrażanie powoduje mniejsze (mięso, warzywa) lub większe (owoce) zmiany struktury, ujawniające się po rozmrożeniu. Zamrażanie jest ponadto stosowane jako metoda oddzielania wody od produktu przez jej wymrożenie np. stężenie soków oraz produkcji lodów jadalnych i lodu wodno–konsumpcyjnego [Jas1982].

W nowoczesnej technice mrożenia żywności dysponuje się różnymi metodami i urządzeniami, pozwalającymi na realizację podstawowej zasady, tj. przeprowadzenia szybkiego zamrażania [Pos2005].

Zamrażanie owiewowe

Metoda zamrażania w powietrzu jest najpowszechniej stosowaną metodą zamrażania żywności pomimo tego, że powietrze nie jest najlepszym, spośród stosowanych, medium chłodzącym. Charakteryzuje się bowiem niskim współczynnikiem przewodzenia ciepła λ , a tym samym bardzo małymi współczynnikami wnikania ciepła α , co prowadzi do wydłużenia czasu zamrażania produktu. Pomimo tych wad wyróżnia się wiele zasadniczych zalet przemawiających za stosowaniem tej metody. Technika ta pozwala na zachowanie wysokiego standardu higieny [Gru1999].

Zamrażanie fluidyzacyjne

Zamrażanie fluidyzacyjne stanowi szczególną formę zamrażania owiewowego. Na początku lat 60. ubiegłego wieku wprowadzono do technik zamrażania fluidyzację, która okazała się najskuteczniejszym w rozwiązywaniu wielu problemów związanych z produkcją mrożonej żywności. Metoda pozwoliła na znaczne skrócenie czasu mrożenia, wyeliminowała konieczność rozdzielania zlepionych w bloki mrozonek, a tym samym ograniczyła straty energetyczne. Dzięki wprowadzaniu owoców i warzyw w stan fluidalny, możliwe jest ich mrożenie w stanie sypkim w ciągu paru minut. Taki system nosi nazwę IQF (Individual Quick Freezing), czyli indywidualne szybkie mrożenie [Gru1999, Pos2005].

Zamrażanie kontaktowe

Następuje dzięki stykaniu się produktu z płytami (taśmami, bębniami) zamrażarki, które są oziębiane specjalnym roztworem lub stanowią parownik urządzenia chłodniczego. Dzięki bezpośredniemu kontaktowi produktu, przy dużym współczynniku wnikania ciepła następuje ośmiokrotna redukcja czasu zamrażania w porównaniu z metodą owiewową. Zamrażaniu powinno się poddawać produkty o regularnych, jednolitych wymiarach lub takie, które można zgnieść, aby uzyskać wyrównaną grubość warstwy. Uniemożliwia to powszechne zastosowanie tej metody zamrażania. Wadą jest również uciążliwa i dość pracochłonna obsługa związana z załadunkiem i wyładunkiem produktów [Jab2003].

Zamrażanie immersyjne

Zamrażanie w cieczach nie wrzących (immersyjne) polega na umieszczeniu produktu w roztworze cieczy o niskiej temperaturze. Najczęściej stosowaną cieczą w tej metodzie jest roztwór chlorku sodu. Ponadto wykorzystywane są również roztwory chlorku wapnia,

glicerolu, etanolu i glikolu etylenowego [Jab2003]. Zamrażanie immersyjne charakteryzuje się dużymi współczynnikami wnikania ciepła, a tym samym krótkim czasem zamrażania [Gru1999]. Oprócz chlorku sodu możliwe jest zamrażanie owoców w roztworze cukru. Oba roztwory możliwe są do stosowania w przypadku bezpośredniego styku z żywnością. Natomiast pozostałe, wcześniej wymieniane roztwory, można stosować jedynie w przypadku produktów pakowanych [Jab2003].

Zamrażanie kriogeniczne

Zamrażanie w cieczach wrzących (kriogeniczne) polega na bezpośrednim kontakcie produktu z wrzącymi w bardzo niskich temperaturach cieczami takimi jak: azot $-195,6^{\circ}\text{C}$, dwutlenek węgla $-78,5^{\circ}\text{C}$ oraz powietrze $-191,0^{\circ}\text{C}$ [Jab2003]. Określenie kriogeniczne przyjęte zostało umownie, gdyż sama nazwa prawidłowa jest dla cieczy wrzących w temperaturze poniżej -150°C , czyli azotu. Natomiast dwutlenek węgla, który wraz z azotem wykorzystywany jest w praktyce, został tutaj włączony ze względu na zbliżony charakter procesu [Gru1999]. Zamrażanie w cieczach wrzących charakteryzuje się znacznie skróconym czasem procesu, wynikającym z bardzo dużych współczynników wnikania ciepła oraz dużych wartości czynnej różnicy temperatur [Gru1999].

2.2.2. Zmiany zachodzące w produktach podczas zamrażania

Zmiany fizyczne obejmują zmiany konsystencji (rekrytalizacja), barwy (oparzelina mrozowa) oraz ubytki masy (ususzka). Spowodowane są typowymi dla tej techniki utrwalań przemianami fazowymi. Zmiany strukturalne zamrożonych produktów powodują zwykle niekorzystne zmiany pochodne-utratę turgoru, spadek jędrności, zmiany konsystencji produktów lub niektórych jego elementów, ograniczenie zdolności utrzymywania wody, a w skrajnych przypadkach mechaniczne uszkodzenia tkanek lub zanik pierwotnego kształtu. Zmiany strukturalne mogą również sporadycznie występować w zamrożonych produktach, nie mających budowy tkankowej [Jas2008].

W stanie zamrożenia zachodzą przekształcenia w układzie kryształków lodu, czyli tzw. rekrytalizacja, polegająca na powiększaniu się kryształów większych kosztem drobnych. Wzrost kryształków jest przyspieszony fluktuacją temperatury. Równoległe ze wzrostem kryształków, w owocach mrożonych w cukrze, wytwarza się syropowaty płyn zwany płynem metakrytycznym [Gór2005]. Rekrytalizacja powoduje odwodnienie komórek, ich skurczenie się i zwiększa wyciek oraz osłabia konsystencję po rozmrożeniu. Ponadto duże kryształy niszczą mechanicznie strukturę komórkową, osłabiając konsystencję [Sik2008].

W czasie mrożenia produktów powstają ubytki masy, które powiększają się w czasie długiego składowania. Najmniejsze ubytki odnotowuje się przy szybkim zamrażaniu, przy wolnym natomiast znacznie większe [Bło1986, Pij1973].

Zamrażanie nie wyklucza przebiegu pewnych zmian chemicznych, które zachodzą w czasie zamrażania i przechowywania. Zmiany te mogą być czysto chemiczne lub katalizowane przez enzymy. Zmiany biochemiczne związane są z aktywnością niektórych enzymów tkankowych. Utlenianiu podczas zamrażania owoców zapobiega się przez dodawanie przeciwutleniaczy (np. witaminy C), blanszowanie, które niszczy enzymy na powierzchni owoców, dodawanie cukru. Największe zmiany zachodzą podczas

przygotowywania produktu do zamrażania. Enzymy tkankowe, tak jak i mikroflora, nie są niszczone w czasie mrożenia i po rozmrożeniu, a więc gdy temperatura zwiększy się, działają jeszcze intensywniej [Jas1999].

Przykładem zmian fizykochemicznych, zachodzących w tkance warzyw i owoców jest denaturacja (zniszczenie struktury) białek znajdujących się w komórkach w wyniku zagęszczenia soku komórkowego i wzrostu stężenia rozpuszczonych w nim składników (po wymrożeniu znacznej części wody). Denaturacja białek komórki narusza przepuszczalność błon komórkowych i powoduje po rozmrożeniu nadmierny wyciek soku [Jar1997]. Zmiany chemiczne dotyczą przede wszystkim substancji aromatycznych, barwników, witamin. Tempo reakcji utleniania znacznie wzrasta, jeżeli w środowisku znajdują się enzymy, będące biologicznymi katalizatorami [Sik2008].

Zmiany wywołane działaniem enzymów tkankowych oraz drobnoustrojów polegają głównie na rozkładzie złożonych substancji organicznych, wchodzących w skład produktu na związki prostsze. W wyniku tych oddziaływań następuje zmiana konsystencji, smaku, barwy i zapachu produktu. Enzymy w zależności od ich składu oraz warunków przechowywania produktów wykazują różną aktywność. Temperatury ujemne nie powodują trwałej inaktywacji enzymów, lecz jedynie przejściowe zahamowanie ich aktywności [Bij1999, Gru1999].

Owoce i warzywa zawierają mikroflorę, która wykazuje działalność (tzn. drobnoustroje odżywiają się i rozmnażają), aż do osiągnięcia przez mrozonkę temperatury od -10°C do -18°C , zależnie od rodzaju drobnoustroju. Temperatura -18°C całkowicie wstrzymuje działalność drobnoustrojów, nie powoduje jednak ich zniszczenia. Przy produkcji mrozonek obserwuje się działalność drobnoustrojów przed rozmrożeniem, w trakcie rozmrażania, a szczególnie po rozmrożeniu. Odporność drobnoustrojów na działanie niskich temperatur jest znacznie większa niż wysokich. Część drobnoustrojów obecnych w świeżym produkcie ginie podczas zamrażania, a dalsza część podczas przechowywania w stanie zamrożonym, przy czym proces ten jest bardzo powolny i zróżnicowany (zależy od rodzaju drobnoustrojów, ich składu, właściwości produktu i stosowanej obróbki technologicznej). Na ogół zamrażanie i przechowywanie w stanie zamrożonym powoduje obumarcie od 50 do 90% wyjściowej liczby drobnoustrojów. Szybkie zamrażanie ma większy wpływ na zniszczenie drobnoustrojów niż późniejsze przechowywanie w stanie zamrożonym [Bij1999]. Działalność drobnoustrojów powoduje niekorzystne zmiany w mrożonych owocach w czasie rozmrażania. W procesie mrożenia należy utrzymywać wyjątkową czystość surowca oraz stosować szybki i higieniczny jego przerób.

2.3. Dehydrofreezing

Dehydrofreezing jest to nowoczesna metoda utrwalania żywności, wykorzystująca zalety odwadniania i zamrażania. Do utrwalania żywności wykorzystano ją po raz pierwszy w 1945 roku. Metoda ta polega na wstępnym usunięciu wody z materiału (około 50% ubytek masy) w wyniku odwadniania osmotycznego, a następnie na jego utrwalaniu przez zamrożenie. Odwadnianie osmotyczne pozwala na uniknięcie strat składników termolabilnych oraz niekorzystnych zmian w wyglądzie i teksturze końcowego produktu [Lab1966]. Duży wpływ

na zachowanie podstawowych zalet surowca mają substancje osmotyczne, które działają ochronnie na komórki materiału roślinnego, gdyż utrudniają orientowanie się cząsteczek wody w kierunku sieci krystalicznej. W efekcie można uzyskać produkt zamrożony o zredukowanej masie i objętości oraz korzystnym wyglądem po rozmrożeniu.

Zdaniem Kamińskiej i Lewickiego (2000) skuteczne metody utrwalania żywności prowadzą w kierunku tych zabiegów, podczas których nie następuje niszczenie struktury materiału i zachowane zostają jego wartości odżywcze i sensoryczne. Pozytywne efekty może przynieść połączenie odwadniania osmotycznego z zamrażaniem. Zastosowanie odwadniania osmotycznego, przed procesem zamrażania właściwego, przy użyciu odpowiednich substancji (roztwór cukru lub soli), wpływa korzystnie na zahamowanie zmian enzymatycznych, jak i nieenzymatycznych. Zapobiega destrukcji barwników antocyjanowych oraz m.in. ulatnianiu się części substancji aromatycznych [Kam2005a]. Kamińska i Lewicki (2005) wykazali, że podczas chłodniczego przechowywania jabłek, wstępnie odwodnionych osmotycznie następowało wyrównywanie stężeń zależnie od parametrów odwadniania, czasu przechowywania i temperatury. Dalsze badania wykazały, że zamrożenie i przechowywanie zamrożonych prób jabłek w temperaturze -20 i -35°C nie zahamowało procesów przenoszenia masy. Szybkość przenoszenia masy była jednak znacznie wolniejsza niż w próbach niezamrożonych [Kam2005b]. Odwadnianie osmotyczne stosowane jako obróbka wstępna przed zamrażaniem wpływa na zminimalizowanie uszkodzeń struktury komórkowej owoców [Hux1982]. Częściowe usunięcie wody, poprzedzające mrożenie, prowadzi do koncentracji składników cytoplazmy w komórkach, obniżenia punktu zamarzania surowców, a tym samym do skrócenia czasu trwania procesu i tworzenia jedynie mikrokryształów lodu. Niższy jest także stosunek ilości kryształów lodu do fazy niezamrożonej, czego konsekwencją jest zmniejszenie zmian strukturalnych oraz sensorycznych produktów [For1990, Kam2006b]. Pałacha i Kamińska (2001) na podstawie przeprowadzonych badań dowiedli, że podczas zamrażania materiałów odwodnionych osmotycznie powstają głównie małe kryształy lodu, które nie niszczą struktury, ograniczając tym samym wyciek soku po rozmrożeniu [Pał2001].

Przeprowadzono wiele badań potwierdzających korzystny wpływ częściowego usunięcia wody przez zamrażaniem różnych rodzajów owoców i warzyw. Udowodniono pozytywny wpływ metody dehydrofreezing na jakość zielonego groszku, pomidorów, truskawek, kiwi, jabłek, papai, rambutanu, melona, brzoskwiń, mango oraz wielu innych owoców i warzyw [Bis1991, Cho2011, Sor1999, Kmi2000, Rob1997, Bun2004, Moy2002, Low2009, Der2007, Mar2007, Mul2010]. Badania Bignardiego i in. (2000) wykazały, że melon poddany odwadnianiu osmotycznemu przed zamrażaniem, był wyżej oceniony przez konsumentów niż melon wstępnie wysuszony. Dowiedziono tym samym, że odwadnianie osmotyczne jest odpowiednią obróbką wstępną w technologii produkcji żywności mrożonej najwyższej jakości [Big2000].

Kombinowana metoda utrwalania może być przydatna do zachowania jakości nawet tak delikatnych owoców jak truskawki [Mae1997]. Wyniki badań zostały potwierdzone analizą mikroskopową, przeprowadzoną na truskawkach odwodnionych osmotycznie, zamrożonych i rozmrożonych. Truskawki odwodnione osmotycznie zachowały naturalną strukturę tkankową po rozmrożeniu, podczas gdy w owocach nie poddanych wstępnej obróbce nastąpiło zniszczenie ścian komórkowych. Z jednej strony zanurzanie owoców w stężonych

roztworach cukrów przez 4 h powodowało niewielkie uszkodzenia, jednak z drugiej strony skutkowało zachowaniem struktury tkankowej po rozmrożeniu [Sor1999, Tor2001b]. Odwadnianie osmotyczne w odpowiednio dobranych roztworach może także zapewnić kriochronę komórek podczas zamrażania i przechowywania [Bur1976, Wol1992, Tre1996].

Odwadnianie jabłek w warunkach zmienionego ciśnienia (próżni), przy zastosowaniu moszczu gronowego, doprowadziło do ich wysycenia substancjami kriochronnymi (cukry z roztworu) i kriostabilizującymi (pektyny). Stwierdzono, że taka obróbka umożliwiła ograniczenie zniszczeń wywoływanych przez powstające kryształy lodu [Mar1998]. Podobne wnioski wynikają z badań Vidalessa i in. (2001), dotyczących wstępnego odwadniania osmotycznego truskawek w warunkach próżni i ciśnienia atmosferycznego w roztworach sacharozy i sorbitolu z dodatkiem kwasu askorbinowego. Analiza mikrostruktury po rozmrożeniu wykazała, że owoce o zredukowanej zawartości wody przed mrożeniem, charakteryzowały się najlepiej zachowaną strukturą komórkowo – tkankową [Vid2001].

Utrwalanie metodą dehydrofreezing może wpływać także na zachowanie tekstury owoców, poddanych obróbce cieplnej [Tor2001a, Tor1999]. Obróbka cieplna jest nieunikniona wtedy, gdy owoce stanowią dodatek do innych produktów np. jogurtu. Ponieważ zarówno proces utrwalania owoców w bardzo niskich i bardzo wysokich temperaturach prowadzi do uszkodzeń strukturalnych, odwadnianie osmotyczne stanowi ważny etap wstępnej obróbki, umożliwiający przeciwdziałanie zmianom jakości. Jeżeli odwadnianie poprzedza zamrażanie, przy wyborze roztworu osmotycznego pod uwagę brany jest nie tylko jego koszt czy aktywność wodna, ale także możliwe jego zmiany podczas zamrażalniczego przechowywania, mogące wpływać na końcową jakość rozmrożonego produktu [Tor1995a, Mae1997].

Odwadnianie osmotyczne oprócz poprawy tekstury wpływa również na zachowanie barwy zamrożonych owoców, a także zawartych w nich witamin i związków aromatycznych. Zanurzanie owoców kiwi w różnych roztworach cukrów istotnie wpłynęło na stabilność witaminy C i chlorofilu podczas przechowywania w temperaturze -10°C [Tor1994, Tor2001b]. Również w truskawkach poddanych wstępnemu odwadnianiu, bez względu na rodzaj roztworu, odnotowano lepsze zachowanie antocyjanów niż w owocach jedynie zamrożonych [Tor1995b].

Dermesonlouglou i in. (2006) badali wpływ metody dehydrofreezing na cechy jakości owoców i warzyw. Po 12 miesiącach przechowywania w temperaturze -20°C odwodnione truskawki oraz pomidory cechowały się wyższą zawartością witaminy C w porównaniu z surowcem zamrożonym konwencjonalnie [Der2006].

Z punktu widzenia odwracalności procesu zamrażania niezwykle ważnym parametrem, decydującym o końcowej jakości produktu, jest wielkość wycieku rozmrażalniczego. W owocach utrwalonych metodą dehydrofreezing, zaobserwowano istotne zmniejszenie ubytku masy podczas rozmrażania. Najmniejszy wyciek odnotowano dla owoców odwadnianych przez dłuższy czas (12 h) w roztworach sacharozy i fruktozy. Wynika to z faktu, że wydłużenie czasu odwadniania spowodowało znaczącą redukcję zawartości wody, dzięki czemu ograniczone zostało destrukcyjne działanie zamrażania na komórki. Marani i in. (2007) stwierdzili również, że jakość owoców odwodnionych osmotycznie oraz zamrożonych zależała od ich początkowej struktury tkankowej oraz od parametrów procesu usuwania wody. Przeprowadzone badania dowiodły, że owoce kiwi, brzoskwinie, truskawki i jabłka

utrwalone metodą dehydrofreezing charakteryzowały się zmniejszonym ubytkiem masy po rozmrażaniu w porównaniu z owocami zamrożonymi bez wstępnego usuwania wody [Mar2007].

Moraga i in. (2006) dowiedli, że odwadnianie osmotyczne, poprzedzające zamrażanie, ma istotny wpływ na zmiany zawartości suchej masy oraz wody w rozmrażanych próbach. W truskawkach odwodnionych i przechowywanych w stanie zamrożonym przez 6 miesięcy zaobserwowano stały wzrost zawartości suchej substancji i sacharozy oraz ciągłe zmniejszanie zawartości wody. W zależności od parametrów odwadniania wielkość wycieku rozmrażalniczego podlegała wahaniom podczas przechowywania owoców [Mor2006]. Lowithun i Charoenrein (2009) stwierdzili, że owoce rambutanu odwodnione przed mrożeniem odznaczały się istotnie mniejszym ubytkiem masy po rozmrożeniu w porównaniu z owocami zamrożonymi bez wstępnego procesu usuwania wody. Wielkość tego ubytku jak również zawartość wody i suchej substancji ulegały jednak zmianom podczas 120-dniowego przechowywania zamrażalniczego [Low2009]. Wyniki badań Kmiecik i in. (2000) potwierdzają, że podczas 12-miesięcznego przechowywania truskawek utrwalonych metodą dehydrofreezing nastąpił wzrost zawartości suchej substancji w owocach. Zaobserwowano także nieznaczny spadek całkowitej zawartości cukrów w porównaniu z półproduktem wyjściowym, co może być tłumaczone tworzeniem trwałych połączeń pomiędzy cukrami a innymi związkami znajdującymi się w produkcie [Kmi2000].

Metoda dehydrofreezing ma również korzystny aspekt ekonomiczny. Półprodukt o obniżonej zawartości wody zamraża się krócej, a koszty opakowań i transportu są znacznie niższe, niż przy tradycyjnych metodach produkcji mrożonek [Kam2005b].

2.4. Rozmrażanie

Rozmrażanie produktów jest procesem zmiany stanu zawartej w nich wody i przywrócenie produktom ich własności naturalnych. Rozmrażanie powoduje zmianę kryształków lodu w wodę, która jest wchłaniana przez substancje białkowe. Pełna odwracalność jest jednak niemożliwa ze względu na mniejszą zdolność pęcznienia białek po rozmrożeniu oraz częściowe uszkodzenie komórek. W związku z tym, przy rozmrażaniu zawsze występuje pewien wyciek soków [Gru1999]. W wyniku przemiany fazowej i topnienia kryształów lodu następuje zmiana właściwości fizycznych produktów warunkująca m.in. ich przydatność technologiczną i konsumpcyjną [Wyz2009]. Rozmrażanie często definiowane jest także jako proces odtwarzania wyjściowego stanu jakościowego świeżych produktów żywnościowych, sprzed okresu ich utrwalenia zamrażalniczego [Pos2009].

Szybkość zamrażania oraz rodzaj formujących się kryształów lodu są krytycznymi parametrami warunkującymi zniszczenia tkankowe oraz ubytek masy podczas rozmrażania. Podczas rozmrażania produkty spożywcze narażone są na straty jakości, wywołane przez zmiany fizyczne, chemiczne i mikrobiologiczne. Optymalne warunki rozmrażania powinny być zatem dostosowane do konkretnego produktu [Fen1973, Mar1995]. Obecnie poszukuje się takich metod rozmrażania, które zapewnią najwyższą jakość produktu oraz oszczędność energii [Bin2002].

Najlepsza technologia mrożenia i optymalne warunki przechowywania nie zawsze gwarantują wysoką jakość produktu rozmrożonego. Niewłaściwe postępowanie podczas rozmrażania prowadzi do znacznego obniżenia jakości owoców i warzyw [Pij1973]. Według Postolskiego i Grudy (1999) odpowiednie postępowanie podczas rozmrażania ma na celu:

- eliminowanie lub ograniczenie wycieku soku i strat ważnych w żywieniu składników rozpuszczalnych,
- ograniczenie zmian sensorycznych produktów,
- ograniczenie zmian fizycznych, biochemicznych i mikrobiologicznych w toku procesu.

Zdaniem wymienionych autorów wskazane jest prowadzenie procesu rozmrażania w sposób ciągły, bez dłuższych przestojów rozmrożonego produktu, przy minimalnym zużyciu energii, wody i nakładów pracy [Gru1999].

Podczas rozmrażania dochodzi do wycieku rozmrażalniczego. Na jego wielkość wpływ ma mechanizm oddziaływania kryształków lodu na strukturę komórkową owoców. Zarodki krystalizacyjne powstają przeważnie w przestrzeniach międzykomórkowych, jednak przy szybkim zamrażaniu mogą pojawiać się również wewnątrz komórki. Wraz ze wzrostem prędkości zamrażania i obniżania temperatury, liczba kryształów jest znacznie większa a ich rozmiary mniejsze. Dlatego zbyt wolne zamrażanie powoduje powstawanie niewielkiej liczby ośrodków krystalizacyjnych, a kryształki lodu rosną do rozmiarów większych od rozmiarów komórek. Prowadzi to do zwiększenia wycieku rozmrażalniczego [Pal2001]. Według Kondratowicza i Kawałko (2000) w przypadku wielu delikatnych produktów żywnościowych wielkość wycieku w procesie rozmrażania uważana jest za syntetyczny wskaźnik ogólnej jakości produktu zamrożonego. Przyjmuje się również, że wielkość wycieku podczas rozmrażania w standardowych warunkach może być jedną z miar stopnia uszkodzenia struktury tkanki w procesie zamrażania. W czasie długotrwałego rozmrażania w owocach obserwuje się przede wszystkim znaczne straty witaminy C [Kon2000].

Rozmrażanie półproduktów w warunkach przemysłowych stanowi ważny element procesu technologicznego. Racjonalnie przeprowadzone rozmrażanie pozwala na zachowanie lepszej konsystencji produktu, ogranicza wyciek soku oraz niekorzystne zmiany smaku i zapachu, a także zapobiega nadmiernemu rozwojowi drobnoustrojów w rozmrażanym produkcie. Produkty spożywcze rozmraża się jednak w zasadzie tylko dwiema metodami [Gru1999]:

- metodą ogrzewania powierzchniowego, polegającą na doprowadzeniu ciepła do powierzchni produktu ze środowiska zewnętrznego o wyższej temperaturze,
- metodą polegającą na ogrzewaniu wewnętrznym całej objętości produktu w polu elektrycznym wysokiej częstotliwości przy zastosowaniu ogrzewania dielektrycznego, mikrofalowego lub wykorzystaniu oporu elektrycznego produktów.

Rozmrażanie przez ogrzewanie powierzchniowe można przeprowadzić:

- w powietrzu w temperaturze 0–4°C, rozmrażanie powolne, lub w środowisku parowo-powietrznym w temperaturze 25–40°C, rozmrażanie szybkie,
- w wodzie lub solance w temperaturze 4–20°C przez zanurzenie, w lodzie (bardzo powolne),
- na gorącej metalowej powierzchni (bardzo szybkie).

Rozmrażanie w powietrzu

Metody wykorzystujące jako czynnik rozmrażający powietrze niosą stosunkowo duże ryzyko obniżenia jakości produktu w porównaniu z innymi metodami. Ponadto istnieje większe niebezpieczeństwo rozwoju drobnoustrojów chorobotwórczych. Wyróżnia się wiele typów urządzeń wykorzystujących metodę rozmrażania w powietrzu, w tym tradycyjne komory z konwekcją naturalną oraz unowocześnione, do których należą zautomatyzowane aparaty, których praca prowadzona jest za pomocą elektronicznych urządzeń z zaprogramowaną regulacją temperatury i wilgotności [Gru1999]. Rozmrażanie owiewowe należy prowadzić w sposób ciągły, przy minimalnym zużyciu energii i wody oraz eliminacji ciężkiej, fizycznej pracy [Pos2008a]. W celu przeprowadzenia procesu rozmrażania konieczne jest dostarczenie odpowiedniej ilości energii, która niezbędna jest do roztopienia kryształów lodu oraz wymrożonych roztworów tkankowych [Pos2008b].

Czas rozmrażania jest trudny do określenia ze względu na wpływ wielu czynników zewnętrznych i wewnętrznych, a także skomplikowane kontrolowanie procesu. Duży wpływ na czas rozmrażania produktów ma środowisko, w którym przebiega proces oraz właściwości fizyczne rozmrażanych produktów. Czas procesu maleje wraz ze wzrostem różnicy temperatury pomiędzy powierzchnią produktu i otoczeniem, natężenia ruchu otaczającego medium w stosunku do produktu, oraz wzrostem wilgotności względnej powietrza. Dodatkowo właściwości cieplne produktów (mała przewodność cieplna przez rozmrażane tkanki) oraz fizyczne wymiary produktów oraz rodzaj opakowania wpływają na czas rozmrażania [Pos2008b].

Rozmrażanie może być przeprowadzone w warunkach niekontrolowanych panujących w halach produkcyjnych. Wykorzystuje się naturalny obieg powietrza o temperaturze od 4 do 8°C i wilgotności względnej 90–95%. Proces trwa bardzo długo i wymaga dużych powierzchni produkcyjnych [Zin2008]. W Polsce często jeszcze stosuje się taki sposób rozmrażania. Pozwala on uzyskać produkt charakteryzujący się dobrymi właściwościami sensorycznymi i nieznacznymi zmianami konsystencji i barwy, lecz niesie też duże straty wynikające z ubytku masy (nawet 1-2%), a także wzmacnia rozwój drobnoustrojów. W okresie letnim z racji występowania wyższych temperatur straty produkcyjne są większe [Gru1999, Zin2008]. Według danych Międzynarodowego Instytutu Chłodnictwa proces rozmrażania w kontrolowanych warunkach prowadzony jest w pierwszej fazie w temperaturze niższej niż 20°C, przy prędkości przepływu powietrza 2–3 m/s i wilgotności względnej 85–90%. Gdy temperatura powierzchni przekroczy temperaturę krytyczną i pojawi się ryzyko rozwoju drobnoustrojów, powietrze musi być schłodzone do temperatury 4-5°C, a wilgotność względna obniżona do około 60%, co dwukrotnie przedłuża drugą fazę rozmrażania, ale pozwala na utrzymanie suchej i chłodnej powierzchni [Pos2008a]. Dyrektywy UE określają możliwość zastosowania temperatury powyżej 20°C i wilgotności względnej wyższej niż 90% w początkowej fazie rozmrażania, co obniża ususzkę oraz wyciek soku [Rozporządzenie (WE) nr 852/2004]. Dużą zaletą kontrolowanego rozmrażania jest zmniejszenie wycieku soku do minimum (ubytki masy mniej niż 0,6%) oraz prawidłowy wygląd i stan mikrobiologiczny produktu. Zastosowanie promienników UV ogranicza wzrost i rozwój mikroflory. Wrażliwość drobnoustrojów na działanie promieniowania jest różna w zależności od gatunku. Zależy też od innych czynników jak np. wilgotność powietrza. Ostatecznie jednak można

stwierdzić, że promieniowanie UV pozwala przedłużyć trwałość produktu rozmrożonego [Pos2008a].

Rozmrażanie mikrofalowe

Rozmrażanie mikrofalowe polega na stosowaniu w komorach grzewczych fal elektromagnetycznych o częstotliwości 915, 2450 i 22125 MHz. Fale te są absorbowane przez substancje dielektryczne, do których zalicza się też żywność, powodując efekt grzejny. Płynna woda silnie pochłania fale elektromagnetyczne w dość szerokim zakresie częstotliwości mikrofalowych. Przy częstotliwości 2,45 GHz cząstki wody drgają na tyle szybko, by zapewnić dobre pochłanianie a tym samym i szybkie ogrzewanie, lecz mikrofałe wnikają w głąb tylko na około 2,5 cm (w zależności od zawartości wody w ogrzewanym produkcie) [Kor1991, Ton1993]. Rozmrażanie mikrofalowe charakteryzuje się krótkim czasem procesu, a ponadto ogranicza wielkość ubytku masy, a także wpływa na zmniejszenie zmian chemicznych oraz mikrobiologicznych występujących w rozmrażanym produkcie [Kor1991, Mei1973, Ros1987, Vir1997, Tao1987]. Rozmrażana żywność mniej traci na masie (mniejszy wyciek soku z owoców), a jednocześnie produkty spożywcze są lepszej jakości, ponieważ mają krótszy kontakt z powietrzem w porównaniu z tradycyjnym rozmrażaniem. Zachowanych jest więcej witamin i znacznie wolniej rozwijają się drobnoustroje [Par2007].

Zasadniczym problemem dotyczącym procesu rozmrażania przy zastosowaniu mikrofal jest różnica przenikania i pochłaniania promieniowania przez lód i wodę. Penetracja przez lód jest łatwiejsza. Woda natomiast wykazuje większą absorpcję. W efekcie rozmrożone partie produktu wchłaniają więcej energii, co prowadzi do szybkiego wzrostu ich temperatury. W warstwach powierzchniowych topnienie lodu powoduje wzrost wody wolnej, która staje się izolacją przed przenikaniem promieniowania do dalszych partii produktu. Ostatecznie zmniejsza się efektywność procesu, co może prowadzić nawet do miejscowego zagotowania wody [Par2007]. Właściwości termofizyczne produktów spożywczych, ich nieregularny kształt i niejednorodność dodatkowo komplikują rozmrażanie mikrofalowe i skłaniają do badań, mających na celu optymalizację procesu i konstrukcji urządzeń [Pan1991, Bas1997, Vir1997].

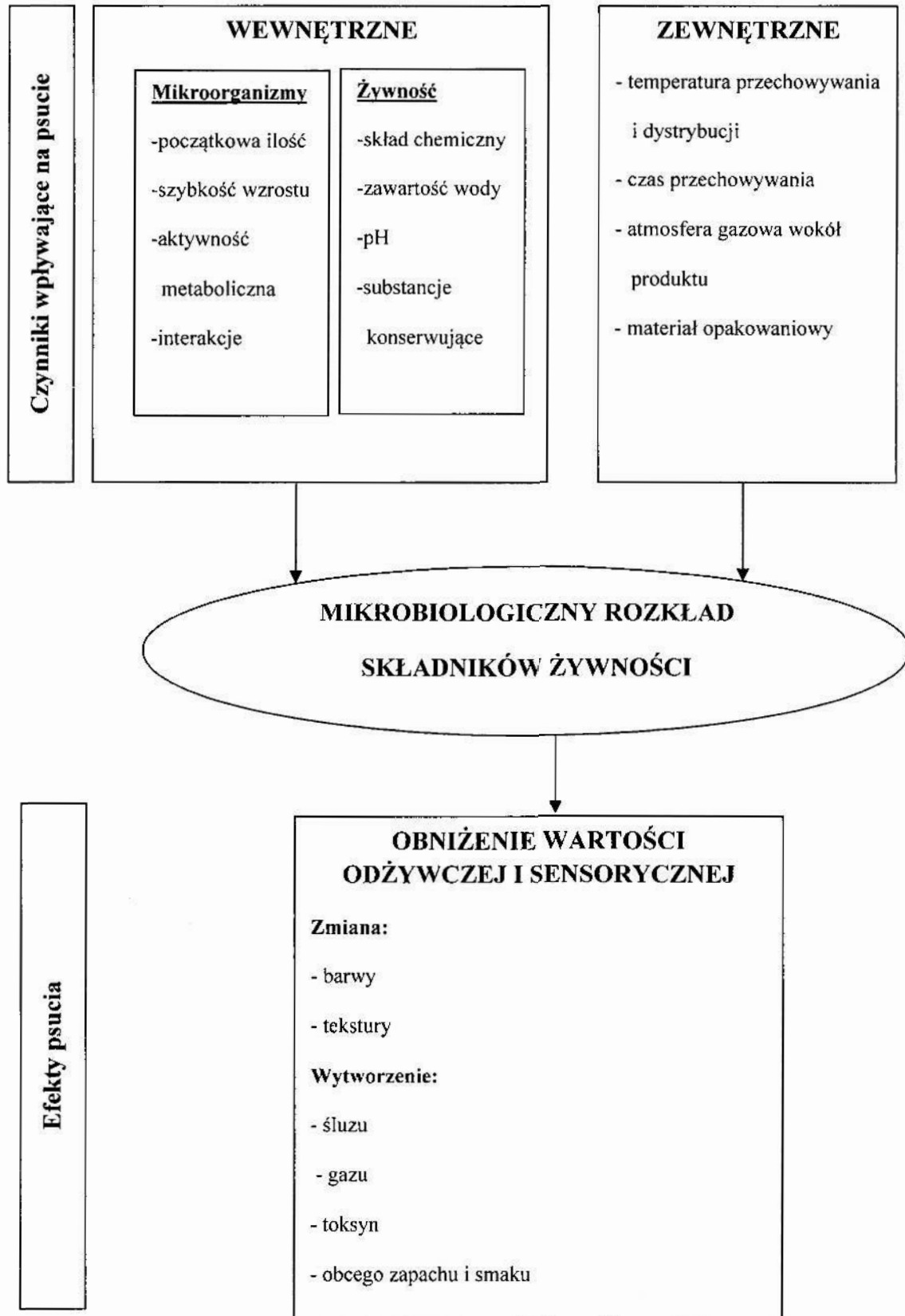
Rozmrażanie próżniowo-parowe

Rozmrażanie próżniowo-parowe jest metodą rozmrażania żywności w atmosferze pary wodnej w warunkach obniżonego ciśnienia. Metoda ta została opracowana w Anglii na początku lat 70-tych zeszłego stulecia przez firmę APV Clark Built i Stację Badawczą Torry w Aberdeen [Kop2009]. Rozmrażany produkt umieszcza się w komorze próżniowej, z której odpompowuje się powietrze. Komora jest połączona z zewnętrznym zbiornikiem wypełnionym wodą lub na dnie komory znajduje się otwarty zbiornik z wodą. W wyniku powstającej próżni, woda zaczyna wrzeć w temperaturze otoczenia (około 20°C). Aby utrzymać wodę w stanie wrzenia musi być ona podgrzewana. Zwykle stosowane jest podgrzewanie parą wodną, czasami przez wodny wymiennik ciepła lub grzałki elektryczne. Powstająca para wodna wypełnia komorę rozmrażalniczą i kondensuje się na powierzchni produktu. Ciepło kondensacji jest przejmowane przez zamrożony produkt powodując jego szybkie rozmrażanie (około 120 g kondensującej wody rozmraża 2 kg zamrożonego produktu) [Jas1974].

Pomimo, że w publikacjach naukowych i podręcznikach akademickich metoda ta wymieniana jest jako jeden z najszybszych sposobów powierzchniowego rozmrażania żywności, to nie znalazła ona na dzień dzisiejszy szerokiego zastosowania [Kop2009, Kop2005, Dia2006, Za11997, Gru1999]. Kopec i in. (2009) podjęli pierwsze próby wykorzystania komory jako narzędzia w procesie rozmrażania truskawek. Ze względu na delikatną strukturę owoców, w stadium dojrzałości konsumpcyjnej, autorom nie udało się osiągnąć zadowalających rezultatów. Dokonując obserwacji procesu rozmrażania próżniowo-parowego stwierdzono, że podczas rozmrażania, w wyniku panującego w komorze podciśnienia, występuje wysysanie powietrza wraz z sokami komórkowymi z rozmrażanych truskawek. Pęcherzyki wysysanego powietrza przechodząc przez film skondensowanej na powierzchni owoców pary wodnej tworzyły specyficzną pianę. Kondensująca para wodna wraz z uwalniającymi się sokami komórkowymi tworzyła znaczny wyciek rozmrażalniczy. Owoce w tym czasie utrzymywały swoją objętość i kształt. W momencie zapowietrzania komory, pod wpływem wzrastającego ciśnienia, nastąpiło gwałtowne zmniejszenie objętości i silna deformacja rozmrażanych truskawek. Efekt ten autorzy określili jako „załamanie struktury” rozmrażanych owoców. Truskawki rozmrażane metodami próżniowymi miały znacznie mniejszą objętość i były mocniej zdeformowane [Kop2009].

2.5. Mikrobiologiczne psucie żywności

Zgodnie z Rozporządzeniem 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady, ustanawiającym ogólne zasady prawa żywnościowego, środek spożywczy jest uważany za niebezpieczny nie tylko wówczas, gdy jest szkodliwy dla zdrowia, ale również, gdy nie nadaje się do spożycia przez ludzi. W tym rozumieniu żywność zepsuta to również żywność niebezpieczna [Rozporządzenie (WE) nr 178/2002]. Psucie żywności może się rozpoczynać zaraz po zbiorze surowca (owoce, warzywa) lub po uboju (zwierzęta rzeźne, drób, ryby). Szacuje się, że pomimo zwiększonej dbałości o zapewnienie właściwych warunków przerobu, przechowywania oraz dystrybucji żywności, około 25% jej globalnej produkcji tracone jest na skutek mikrobiologicznego zepsucia. Charakterystyczną cechą surowców i produktów spożywczych jest ich stosunkowo niska trwałość oraz podatność na działanie mikroorganizmów. Szybkość procesów psucia zależy od wielu czynników związanych bezpośrednio ze składem żywności oraz rodzajem zanieczyszczającej ją mikroflory (tzw. czynniki wewnętrzne), jak również od czynników zewnętrznych, tj. od czasu i sposobu przechowywania oraz od warunków dystrybucji. Efektem mikrobiologicznego rozkładu składników żywności jest obniżenie jej wartości sensorycznej i odżywczej. Mikrobiologiczne psucie żywności jest procesem wieloetapowym, w którym uczestniczy wiele grup drobnoustrojów, kolejno następujących po sobie i przystosowanych do rozkładu różnych substratów. Zjawisko to nosi nazwę sukcesji ekologicznej i polega na tym, że jedna grupa drobnoustrojów przygotowuje warunki do rozwoju innej, co może prowadzić do całkowitego zepsucia danego surowca czy produktu [Lib2008, Jay2005]. Na rysunku 2.3. przedstawiono mikrobiologiczny rozkład składników żywności.



Rys. 2.3. Mikrobiologiczne psucie żywności
 Źródło: [Lib2008]

Wzrost mikroorganizmów w żywności można opisać, podobnie jak w warunkach modelowych, krzywą wzrostu. Ze względu na to, że objawy zepsucia są zazwyczaj widoczne, gdy liczba mikroorganizmów osiąga wartość 10^6 jtk·g⁻¹, trwałość produktu zależy od wyjściowego stopnia zanieczyszczenia oraz od szybkości wzrostu drobnoustrojów. Bardzo ważnym czynnikiem psucia żywności przez drobnoustroje są wytwarzane przez nie enzymy.

Do czynników wewnętrznych determinujących przebieg procesów psucia zalicza się również: skład chemiczny żywności, aktywność wody, pH oraz obecność substancji konserwujących [Lib2008, Jay2005, Rol1999].

Szybkość procesów psucia mikrobiologicznego, jak i jego kierunki są również zależne od wielu czynników zewnętrznych związanych z przechowywaniem i dystrybucją żywności. Przechowywanie żywności w obniżonej temperaturze nie zapobiega psuciu, lecz znacznie spowalnia lub nawet uniemożliwia wzrost mikroorganizmów mezofilnych i termofilnych, stwarzając jednocześnie dogodne warunki dla rozwoju mikroflory psychrotrofowej i psychrofilnej [Lib2008, Jay2005, Rol1999].

2.5.1. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne surowców podstawowych i dodatkowych

Większość surowców spożywczych to mieszanina związków organicznych i nieorganicznych, z których podstawowymi są: białka, tłuszcze, sacharydy, witaminy, a także różne kwasy organiczne, alkohole, estry, aldehydy, ketony, związki cykliczne, aromatyczne i niearomatyczne. Związki te przede wszystkim nadają żywności odpowiednią wartość żywieniową, smak, zapach oraz barwę. Poszczególne surowce spożywcze różnią się rodzajem i ilością składników chemicznych. W surowcach występują drobnoustroje saprofityczne, stanowiące mikroflorę rodzimą oraz mikroflorę naniesioną, pochodzącą z zanieczyszczonego środowiska zewnętrznego [Rol1999]. Surowce roślinne są najczęściej zanieczyszczone mikroflorą pochodzącą z gleby, powietrza, wody, od owadów, gryzoni i innych organizmów żywych. Mikroorganizmy glebowe, zanieczyszczające te surowce, należą głównie do bakterii rodzajów *Bacillus* i *Clostridium*, promieniowców oraz drożdży i pleśni. Im bliżej gleby znajduje się część rośliny, tym większy jest stopień jej zanieczyszczenia. Najbardziej zanieczyszczone są warzywa korzeniowe, najmniej owoce rosnące wysoko na drzewach. Z technologicznego punktu widzenia ważna jest nie tylko ilość, ale i rodzaj mikroorganizmów, które mogą wywoływać psucie surowców lub produktów. Na roślinach oprócz saprofitów, które są zazwyczaj nieszkodliwe dla człowieka, mogą się także znajdować bakterie chorobotwórcze, takie jak: *Listeria monocytogenes*, *Clostridium botulinum*, *Yersinia enterocolitica* ssp. *enterocolitica* i niektóre enteropatogenne szczepy *Escherichia coli* [Lib2008]. Skutkiem rozwoju mikroorganizmów mogą być nie tylko niekorzystne zmiany składu chemicznego surowców, prowadzące nawet do utraty przydatności do spożycia lub przerobu, ale również będące poważnym potencjalnym zagrożeniem dla zdrowia ludzi i zwierząt.

Skład chemiczny świeżych owoców i warzyw jest bardzo różnorodny i zależy głównie od odmiany, stopnia dojrzałości, warunków klimatycznych w czasie wegetacji, a także od warunków transportu i przechowywania. W zależności od rodzaju owoców, wartość pH

wynosi od 3,0 do 5,0. Sacharydy występują w postaci mono- i polisacharydów, głównie glukozy, fruktozy, sacharozy, skrobi i celulozy. Kwasy organiczne, w tym głównie: jabłkowy, cytrynowy, winowy, szczawiowy, salicylowy lub benzoesowy, nadają owocom i warzywom odpowiedni smak.

Na powierzchnię owoców drobnoustroje są przenoszone przez powietrze lub owady; w ich przewodzie pokarmowym pełnią rolę symbiontów. Zanieczyszczenie mikrobiologiczne owoców następuje podczas ich bezpośredniego kontaktu z podłożem (trawa, gleba) w czasie zbiorów. Na owocach oprócz drożdży z rodzaju *Saccharomyces*, *Candida*, *Kloeckera*, *Pichia*, *Cryptococcus* oraz pleśni: *Penicillium*, *Mucor*, *Rhizopus* występują bakterie z rodzajów *Micrococcus* i *Bacillus* oraz pałeczki grupy coli. Mikroflora owoców jest zróżnicowana, do 75% całej populacji stanowią drożdże z rodzajów *Kloeckera*, *Candida* i *Hanseniaspora*, a ponad 87% wszystkich grzybów strzępkowych należy do rodzajów: *Alternaria*, *Aureobasidium* i *Cladosporium*.

W czasie przechowywania owoców rozwój przeważającej części mikroflory bakteryjnej jest naturalnie ograniczony przez niskie pH. Istnieje jednak duże niebezpieczeństwo namnażania się drobnoustrojów acydofilnych. Szczególnie niebezpieczne są acydotermofilne, przetrwalnikujące bakterie z rodzaju *Alicyclobacillus*, występujące powszechnie w surowcu i mogące stanowić zagrożenie dla pasteryzowanych przetworów owoców [Jay2005, Lib2008].

Źródłem zanieczyszczeń mikrobiologicznych w technologii żywności mogą być także surowce dodatkowe, takie jak przyprawy czy cukier. Ich trwałość mikrobiologiczną gwarantuje niska aktywność wody (mniejsza niż 0,6), hamująca rozwój większości drobnoustrojów. Jedynie niewłaściwe przechowywanie, w warunkach zwiększonej wilgotności powietrza (WWP>60%), może spowodować aktywację drobnoustrojów i ich namnożenie. Mikroorganizmy obecne w surowcach dodatkowych mogą stanowić źródło istotnego zanieczyszczenia produktów spożywczych. Rozwój mikroflory może być stymulowany przede wszystkim podwyższoną aktywnością wody wytwarzanego produktu spożywczego oraz jego składem chemicznym. W technologii przetwórstwa owocowego szczególne znaczenie ma dodatek cukru. W krajach Unii Europejskiej nie obowiązują normy wyznaczające dopuszczalny poziom zanieczyszczenia cukru mikroorganizmami. Odbiorcy przemysłowi stawiają jednak często określone wymagania mikrobiologiczne, które ten surowiec powinien spełnić, aby nie zakłócać procesu technologicznego i nie obniżać trwałości produktów końcowych [Lib2008, Jay2005, Rol1999]. W większości krajów w produkcji słodzonych napojów bezalkoholowych obowiązują wymagania jakości mikrobiologicznej cukru ustalone w USA przez producentów napojów typu Coca-cola (National Soft Drink Association). Dopuszczalna liczba drobnoustrojów mezofilnych nie może przekraczać 200 jtk·10 g⁻¹ cukru, natomiast drożdży i pleśni nie powinno być więcej niż po 10 jtk·10 g⁻¹. Dodatkowo niedopuszczalna jest obecność bakterii z rodzaju *Leuconostoc* oraz bakterii chorobotwórczych. Według takich samych kryteriów mikrobiologicznych ocenia się cukier przeznaczony do produkcji syropów, soków owocowych oraz owoców kandyzowanych. W USA opracowano wymagania (zgodnie z wytycznymi International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis–ICUMSA GS 2/3-41) określające dopuszczalną liczbę drobnoustrojów zanieczyszczających cukier przeznaczony do przetwórstwa (tabela 2.1.).

Tabela 2.1. Wymagania mikrobiologiczne cukru przeznaczonego dla przetwórstwa wg ICUMSA GS 2/3-41

Mikroorganizmy	Liczba drobnoustrojów [jtk/10 g]
Drobnoustroje mezofilne ogółem	≤ 200
Osmotolerancyjne drożdże	≤ 10
Osmotolerancyjne grzyby strzępkowe	≤ 10
Przetrwalniki tlenowych bakterii mezofilnych	≤ 150
Przetrwalniki tlenowych bakterii termotolerancyjnych i termofilnych, w tym przetrwalniki bakterii kwaszących	≤ 150 ≤ 75
Przetrwalniki bakterii kwaszących	Liczba prób dodatnich max 2 próby dodatnie na 6 wykonanych (0-2/6)

Zalecenia te są także przestrzegane w krajach europejskich, zarówno przez producentów, jak i odbiorców cukru. Często odbiorcy wymagają dodatkowych badań cukru, np. ilości bakterii wskaźnikowych *Escherichia coli*, czy bakterii chorobotwórczych z rodzaju *Salmonella* i *Staphylococcus*. Podczas produkcji cukru większość drobnoustrojów wprowadzonych wraz z surowcem zostaje zniszczona. Przeżyć mogą tylko ciepłooporne przetrwalniki bakterii. Jednak w końcowych etapach procesu produkcyjnego zwykle następuje wtórne zanieczyszczenie cukru drobnoustrojami zasiedlającymi powierzchnie aparatury oraz mikroorganizmami wprowadzanymi z powietrzem stosowanym do jego chłodzenia i suszenia [Lib2008, Jay2005, Rol1999].

Tabela 2.2. Drobnoustroje zanieczyszczające cukier

Formy drobnoustrojów	Rodzaj/gatunek
Komórki wegetatywne i przetrwalniki bakterii mezofilnych	<i>Leuconostoc mesenteroides</i> <i>Paenibacillus polimyxa</i> <i>Bacillus subtilis</i> <i>Bacillus pumilus</i>
Komórki wegetatywne i przetrwalniki bakterii termofilnych	<i>Geobacillus stearothermophilus</i>
Przetrwalniki bakterii termotolerancyjnych i termoopornych	<i>Bacillus mycoides</i> <i>Bacillus cereus</i> <i>Clostridium sporogenes</i> <i>Clostridium perfringens</i> <i>Clostridium butyricum</i>
Komórki drożdży osmotolerancyjnych	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Zygosaccharomyces rouxii</i>
Zarodniki grzybów strzępkowych osmotolerancyjnych	<i>Aspergillus</i> <i>Penicillium</i> <i>Rhizopus</i> <i>Cladosporium</i>

Mikroflora zanieczyszczająca cukier nie stanowi zagrożenia dla bezpośredniego odbiorcy, pod warunkiem, że nie ma wśród niej drobnoustrojów chorobotwórczych. Cukier może jednak stwarzać problemy jako surowiec w przemyśle spożywczym, zielarskim, farmaceutycznym. Objawy psucia produktów spożywczych spowodowane przez mikroflorę wprowadzoną z cukrem są skutkiem rozwoju określonej grupy drobnoustrojów. W różnego typu wyrobach cukierniczych osmotolerancyjne drożdże przyczyniają się do ich psucia. Zarodniki pleśni w czasie przechowywania tych produktów w warunkach nadmiernej wilgotności mogą powodować pleśnienie [Lib2008, Jay2005, Rol1999, Łan2009].

2.5.2. Wpływ niskich temperatur i ciśnienia osmotycznego na rozwój drobnoustrojów

O przeżywalności drobnoustrojów decyduje w dużym stopniu skład chemiczny zamrożonej żywności. Im będzie ona bardziej bogata w lipidy i białka, które działają ochronnie na komórki, tym ich przeżywalność będzie większa. Ochronnie mogą działać także substancje wewnątrzkomórkowe drobnoustrojów, uwalniające się z komórek uszkodzonych lub martwych. Przeżywalność drobnoustrojów w żywności utrwałonej w niskich temperaturach wynika także z możliwości ich adaptacji do istniejących warunków. Wytwarzane są permeazy oraz lipazy i proteazy o specyficznej aktywności w niskich temperaturach. Zwiększa się grubość błony cytoplazmatycznej, wzrasta zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych w lipidach wchodzących w skład błon, co zabezpiecza je przed krzepnięciem podczas obniżania temperatury. Ponadto mikroflora przeżywiająca proces mrożenia i przechowywania w temperaturze zamrażania z reguły wykazuje wysoką tolerancję na niską aktywność wody środowiska, która jest wynikiem przechodzenia wody z fazy płynnej w stan stały. Redukcja liczebności żywych komórek drobnoustrojów najszybciej przebiega podczas zamrażania i w początkowym okresie przechowywania produktów. W tym czasie giną mikroorganizmy wrażliwe na mroźnię, pozostają tylko odporne. Dalsze zamieranie drobnoustrojów, znacznie jednak spowolnione, następuje podczas przechowywania produktów mrożonych [Maj2001]. Najbardziej odporne na zamrażanie są zarodniki grzybów, a także drożdże. Z mrożonych produktów izolowano psychotrofowe pleśnie należące do rodzajów: *Aureobasidium*, *Geotrichum*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Mucor* oraz drożdże *Candida* i *Saccharomyces*. Najprawdopodobniej u organizmów tych istnieje możliwość korzystania z wody związanej ze strukturami białkowymi, która nie wymraża się całkowicie. Jej ilość jest zależna od rodzaju produktu. Spośród bakterii gram ujemnych wysoką zdolność przetrwania w mrożonej żywności wykazują bakterie rodzajów: *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, a także *Escherichia coli* i *Enterobacter*. Do bakterii gram dodatnich o szczególnej oporności na temperaturę ujemną należą enterokoki fekalne. Również liczne bakterie chorobotwórcze (*Salmonella*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Campylobacter jejuni*) są zdolne do przetrwania w ciągu kilku miesięcy w żywności głęboko zamrożonej [Bea2004, Gei1996]. Obniżenie temperatury poniżej wartości optymalnej powoduje wydłużenie trwania lag fazy i czasu generacji. Czynności życiowe komórki są znacznie spowolnione, dochodzi do zahamowania jej wzrostu lub nawet śmierci. Zahamowane jest również tworzenie toksyn przez niektóre mikroorganizmy. W zamrażalnictwie żywności stosuje się obniżenie temperatury poniżej 0°C. Należy pamiętać, że właściwsze jest tzw. wolne zamarzanie, ponieważ wówczas następuje nieodwracalne niszczenie komórki. W tych warunkach woda wewnątrz komórek krystalizuje, a powstające kryształy lodu niszczą struktury cytoplazmatyczne. Produkty mrożone uznaje się za trwałe pod względem mikrobiologicznym, niekiedy jednak komórki drobnoustrojów ulegają tylko tzw. subletalnemu uszkodzeniu i po rozmrożeniu żywności powraca ich aktywność metaboliczna [Bea2004, Gei1996]. Proces zamrażania żywności powoduje zahamowanie czynności życiowych drobnoustrojów i zmniejszanie ich liczby. Jednak przeżywalność mikroorganizmów w niskiej temperaturze zależy od ich rodzaju, stadium rozwoju, składników produktu zamrażanego, zawartości

substancji ochronnych i przebiegu procesu zamrażania. Wykazano, że najbardziej wrażliwe na zamrażanie są bakterie Gram ujemne, a wiele bakterii Gram dodatnich np. gronkowce lub enterokoki, może przeżywać przechowywanie w niskiej temperaturze w ok. 50% [Maj2001].

Wysokie stężenie substancji rozpuszczonych w środowisku (w żywności są to najczęściej cukier i sól) powoduje odwodnienie komórek bakteryjnych, ponieważ stężenie substancji rozpuszczonych jest w takim przypadku większe na zewnątrz komórki niż w jej wnętrzu i dlatego woda nie przenika do niej swobodnie. Znaczne stężenie cukru w żywności powoduje obniżenie aktywności wodnej i zwiększenie ciśnienia osmotycznego, co działa konserwująco. Wrażliwość mikroorganizmów na cukier obecny w środowisku jest zróżnicowana. Drobnoustroje pod tym względem można podzielić na dwie grupy [Lan2009]:

- osmotolerancyjne – tolerują podwyższone stężenia cukru;
- osmofilne – nie tylko tolerują obecność cukru w środowisku, ale szybciej w nim rosną.

Kordowska-Wiater i in. (2007) oceniali ilość oraz rodzaj drobnoustrojów w zamrożonych warzywach. W badanych surowcach roślinnych nie wykryto obecności pałeczek *Salmonella* spp., natomiast *Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereus*, i *Clostridium Perfringens* wykryto w około 14% prób. Bakterie *Bacillus cereus* występowały w liczbie 101-102 jtk/g, niezagrażającej zdrowiu konsumentów. W większości mrożonych warzyw obecne były bakterie wskazujące na zanieczyszczenie fekalne - bakterie z grupy coli (w 93,6% prób), coli typu fekalnego (83,3% prób), enterokoki (78,2% prób) oraz *E. coli* (w 69,2% prób) [Kor2007]. Mulyawanti i in. (2010) poddali ocenie mikrobiologicznej owoce mango, zamrożone w ciekłym azocie i przechowywane przez 3 miesiące w temperaturze – 30°C. Nawet w tych warunkach zaobserwowano obecność mikroorganizmów. Liczba kolonii była jednak bardzo niska i wynosiła 105 jtk/ml. Pomimo niskiej temperatury wykryto obecność *Cladosporium*, *Sporotrichum*, *Penicillium*, *Monilia* [Mul2010], co potwierdza opinie Kumalaningsih i in. (1995) o możliwości przeżywalności drobnoustrojów nawet w temperaturze –34°C [Kum1995].

Proces rozmrażania istotnie wpływa także na przeżywalność mikroorganizmów. Szybkie rozmrażanie w wysokich temperaturach ogranicza ilość drobnoustrojów, jednakże również wpływa na pogorszenie jakości produktu [Kum1995]. Skupień i Wójcik-Stopczyńska (2005) prowadziły badania nad jakością mrożonych przecierów z truskawek odmiany Elsanta. Badania wykazały, że proces zamrażania spowodował redukcję liczby drobnoustrojów, przy czym w warunkach doświadczenia stopień zmian był uzależniony od grupy mikroorganizmów oraz rodzaju homogenatu. Zmniejszenie ilości bakterii, drożdży i pleśni było zróżnicowane w zależności od rodzaju produktu i dodatku cukru. Po półrocznym zamrażalniczym składowaniu przecieru bez cukru oraz z 5-procentowym dodatkiem cukru ilość bakterii obniżyła się do poziomu 10^2 jtk/g (przeżywalność nie przekraczała 1%), natomiast w produkcie z udziałem 10% cukru redukcja ilości bakterii była mniejsza – do 10^3 jtk/g (przeżywalność wynosiła 3,5%). Podczas dalszych 6 miesięcy przechowywania, zmiany liczby bakterii w homogenacie niesłodzonym oraz z 5-procentowym dodatkiem cukru były z kolei nieznaczne, a w produkcie z 10-procentowym udziałem cukru nastąpiło zmniejszenie ilości bakterii o kolejny rząd w skali logarytmicznej. Po upływie roku we wszystkich zamrożonych homogenatach ogólna liczba bakterii kształtowała się więc na

poziomie 10^2 jtk/g. Przeżywalność drożdży w procesie zamrażania przecierów słodzonych wynosiła 41,2 oraz 40,9%, odpowiednio w wariancie z 5- i 10-procentowym dodatkiem cukru. W homogenacie bez cukru liczba drożdży zmniejszyła się natomiast z $1,54 \times 10^4$ do $4,30 \times 10^3$ jtk/g [Sku2005].

Jakość mikrobiologiczna mrozonek zależy od stanu wyjściowego surowca [Bia1999] oraz od efektywności procesu zamrażania [Maj2001]. Na stopień przeżywalności drobnoustrojów wpływa wiele czynników, a mechanizm ich oddziaływania nie zawsze jest do końca poznany [Gru1999]. Z tego właśnie powodu wyniki ilościowych badań mikrobiologicznych otrzymywane przez badaczy są zróżnicowane, a niekiedy sprzeczne. Stwierdzona w pracy Skupień i Wójcik-Stopczyńskiej (2005) [Sku2005] redukcja liczby bakterii w procesie zamrażania homogenatów truskawkowych była mniejsza niż zaobserwowana przez Steinkę i Stankiewicz (2004) w zamrażanych homogenatach aloesowych [Ste2004]. Redukcja liczby bakterii i drożdży odnotowana w homogenacie bez cukru (odpowiednio do 10,7 i 27,9% stanu początkowego) była natomiast zbliżona do wartości podawanych przez Grudę i Postolskiego (1999) dla zamrażanych malin, jagód i czarnych porzeczek oraz całych, płukanych truskawek [Gru1999]. Także zmniejszenie liczby drobnoustrojów odnotowane w czasie przechowywania zamrożonych homogenatów (niesłodzonego i z 5-procentowym dodatkiem cukru) potwierdza doniesienia badaczy, że w mrożonych owocach, po kilku miesiącach składowania, liczba bakterii, drożdży i pleśni nie przekracza 1,5% wartości wyjściowych. Wykazana lepsza przeżywalność bakterii, pleśni i drożdży w homogenatach z dodatkiem cukru jest zgodna z wynikami badań wskazującymi, że sacharydy zarówno proste, jak i złożone zwiększają odporność komórek mikroorganizmów na zamrażanie [Sku2005].

2.6. Polioptymalizacja

Coraz bardziej powszechne jest przekonanie, że zabiegi optymalizacyjne są celowe, a nawet w obecnych czasach konieczne, ze względu na wzrost globalnej konkurencji, a także konsumpcji i produkcji na świecie. Mimo teoretycznej wiedzy na temat konieczności stosowania optymalizacji w praktyce nadal istnieje wiele przeszkód na tej drodze m.in.:

- Brak znajomości metod;
- Nieadekwatne kryteria; nieuwzględnianie losowości i rozmytości;
- Brak modeli matematycznych kryteriów i ograniczeń;
- Pośpiech w projektowaniu.

Pomimo, że od dłuższego czasu wśród różnych decydentów istnieje świadomość celowości a nawet konieczności optymalizacji, nie znalazła ona powszechnego zastosowania w praktyce. Można sądzić, że główne przeszkody w standardowym stosowaniu (poli-) optymalizacji są następujące:

- Żmudne uruchamianie obliczeń, długotrwałe obliczenia – szczególnie w przypadku optymalizacji dynamicznej lub w przypadku dużej liczby zmiennych decyzyjnych lub w przypadku obiektów ciągłych w przestrzeni;
- Brak modelu matematycznego ograniczeń;
- Konieczność formalizacji ograniczeń (rozmytych);
- Konieczność dekompozycji (w przypadku dużych zadań);

- Brak sformułowania funkcji celu i brak matematycznego modelu funkcji celu;
- W konkretnym przypadku niejednoznaczność (brak zgody) co do celu przedsięwzięcia, stąd brak zgody co do postaci funkcji optymalności;
- Nieanalityczna postać funkcji celu (np. dyskretna), stąd konieczność niegradientowego algorytmu optymalizacji;
- Niezbieżność algorytmu optymalizacji;
- Lokalność rozwiązań;
- Długotrwałe obliczenia;
- Sposób reprezentowania rozwiązania zadania polioptymalizacji;
- Graficzne prezentowanie zbioru rozwiązań zadania polioptymalizacji.

Aby optymalizacja znalazła należne jej miejsce w praktyce, decydent musi zyskać przekonanie, że trud jej przeprowadzenia musi być opłacalny, oraz że poprawne przeprowadzenie optymalizacji nie jest zbyt czasochłonne i kosztowne [Tar2011b]. Wśród środków prowadzących do tego celu należy wymienić:

- Sformułowanie zadania musi być adekwatne do zadania;
- Należy uwzględnić wiele wymagań dotyczących optymalizowanego obiektu – także takich które są trudne do formalizacji matematycznej lub sformułowanie lingwistyczne lub nawet niezdefiniowane ;
- Metody optymalizacji powinny być zrozumiałe, tak aby decydent mógł z zaufaniem wybrać algorytm a potem efektywnie sterować procesem optymalizacji; powinny jednocześnie być łatwe w stosowaniu, czyli zaimplementowane w dostępnych pakietach matematycznych z przyjaznym interfejsem graficznym;
- Zakres optymalizacji powinien być globalny, tzn. powinien obejmować szeroko rozumiane wytwarzanie i eksploatację. To pociąga konieczność zidentyfikowania związków formalnych między kryteriami i zmiennymi decyzyjnymi, co na ogół jest bardzo trudne a nawet praktycznie nieosiągalne. Rozwiązaniem może być model rozmyty, sformułowany intuicyjnie na podstawie wiedzy eksperta [Tar2011a].

2.7. Podsumowanie

W analizie literatury przedstawiono aktualny stan wiedzy w zakresie odwadniania osmotycznego, metody dehydrofreezing oraz rozmrażania, ze szczególnym uwzględnieniem surowców roślinnych. Przedstawiono proces odwadniania, jako metodę wstępnego utrwalania owoców i warzyw. Szczególnie zwrócono uwagę na wpływ osmozy na jakość surowców roślinnych, jak również scharakteryzowano główne czynniki wpływające na efektywność odwadniania. Opisano wpływ kojarzonej metody utrwalania, jaką jest dehydrofreezing, na cechy jakości surowców roślinnych podczas chłodniczego przechowywania oraz sposób w jaki odwadnianie wpływa na przebieg procesu zamrażania. Przedstawiono metody rozmrażania, ze szczególnym uwzględnieniem metody próżniowo-parowej. Scharakteryzowano mikroflorę i możliwości jej rozwoju w zamrożonych owocach i warzywach.

Mimo wielu lat badań nad kojarzonymi metodami utrwalania w literaturze dotyczącej procesu dehydrofreezing niewiele jest informacji na temat utrwalania tą metodą śliwek.

W większości cytowanych wyników badań odwadnianiu osmotycznemu poddawane są owoce o regularnych kształtach (sześciąt, prostopadłościąt, walec), pozbawione części balastowych.

Aktualnie niewiele jest również informacji dotyczących wpływu tej metody na cechy jakości owoców. W głównej mierze badania skupione są przede wszystkim na teksturze, zawartości witamin i substancji aromatycznych, a także na analizie sensorycznej otrzymanych produktów. Wysoka jakość owoców poddanych utrwalaniu związana jest również z metodą rozmrażania oraz z ich czystością mikrobiologiczną.

Aktualnie brak jest także metodyki obliczeń lub systemu eksperckiego doboru optymalnych warunków odwadniania osmotycznego i rozmrażania w aspekcie jakości wyrobu.

Rozdział III

PROBLEM BADAWCZY, HIPOTEZY I CELE PRACY

3.1. Problem badawczy

Na podstawie analizy literatury sformułowano problem badawczy. W dotychczas prowadzonych, krajowych i zagranicznych, pracach badawczych, surowcami poddawany mi utrwalaniu metodą dehydrofreezing, były owoce miękkie lub o regularnych kształtach. Śliwki należą do owoców o nietypowym kształcie i utrwalane są w formie połówek (wydrążona elipsoida) ze skórką. W związku z tym proces odwadniania i rozmrażania takiego materiału roślinnego może przebiegać odmiennie. W pracy podjęto próbę określenia:

- wpływu odwadniania osmotycznego śliwek na wybrane współczynniki wymiany masy i wskaźniki fizykochemiczne;
- wpływu metody rozmrażania odwodnionych osmotycznie owoców na ich jakość i czystość mikrobiologiczną;
- optymalnych parametrów procesów odwadniania osmotycznego, zamrażalniczego przechowywania i metody rozmrażania, z uwzględnieniem zmian badanych cech wytworzonego produktu.

Wymiernym rezultatem przeprowadzonych działań, będzie określenie jakości półproduktu lub produktu, mogącego znaleźć zastosowanie na skalę przemysłową. Możliwość popularyzacji produktów wytwarzanych ze śliwek otworzy nowe kierunki badań. W pracy zidentyfikowane zostaną ewentualne zagrożenia mikrobiologiczne, wynikające z parametrów procesu odwadniania, czasu zamrażalniczego przechowywania oraz sposobu rozmrażania. Badania eksperymentalne pozwolą także na określenie możliwości zastosowania komory próżniowo-parowej do rozmrażania owoców.

3.2. Hipotezy

Przedstawiona analiza aktualnego stanu wiedzy w zakresie tematu pozwoliła na sformułowanie hipotez głównych pracy:

Odwadnianie osmotyczne wpływa na polepszenie cech jakości i zwiększenie bezpieczeństwa mikrobiologicznego zamrażanych śliwek.

Dehydrofreezing i odpowiednio dobrany sposób rozmrażania decydują o ograniczeniu zmian fizyko-chemicznych i mikrobiologicznych w śliwkach.

Postawiono również hipotezy pomocnicze:

Projektowanie wydajnego i taniego procesu utrwalania może być sprowadzone do rozwiązania zadania polioptymalizacyjnego poprzez utworzenie matematycznego opisu

kryteriów jakościowych i kosztowych, bazującego na wielowymiarowych metodach interpolacji wyników eksperymentalnych.

Wykorzystanie wielowymiarowych metryk euklidesowych w analizie zbiorów dopuszczalnych rozwiązań, którymi są nastawy procesów odwadniania osmotycznego, zamrażalniczego przechowywania i rozmrażania, umożliwi wybór jednego, najlepszego rozwiązania stanowiącego kompromis pomiędzy najlepszą jakością produktu a najniższymi kosztami jego wytworzenia.

3.3. Cele pracy

Naukowymi celami głównymi rozprawy są:

1. Określenie wpływu odwadniania osmotycznego śliwek na współczynniki wymiany masy i wybrane wskaźniki jakości.
2. Określenie wpływu zintegrowanej metody utrwalania i sposobu rozmrażania śliwek na następujące wskaźniki jakości produktu:
 - masa suchej substancji,
 - zawartość ekstraktu,
 - wielkość ubytku masy (wycieku rozmrażalniczego),
 - zawartość sacharydów redukujących,
 - czystość mikrobiologiczna.

Wybór wymienionych wskaźników podyktowany był przede wszystkim możliwością dalszego wykorzystania otrzymanego półproduktu lub gotowego produktu. Wskaźniki produktu, otrzymanego według proponowanej technologii, decydują zarówno o jego atrakcyjności sensorycznej w bezpośrednim spożyciu, a także o możliwości jego wykorzystania jako półproduktu w przemyśle cukierniczym i ciastkarskim (bakalie), jako dodatek do mieszanek śniadaniowych, płatków, musli, batoników. Dodatkowo, celem zbadania w jaki sposób proces zamrażania i długotrwałego przechowywania wpływa na jakość produktu, określano wielkość wycieku rozmrażalniczego. Jest on bowiem głównym wskaźnikiem odwracalności procesu zamrażalniczego produktów o budowie tkankowej, a wywołane wyciekami straty składników rozpuszczalnych pogarszają walory odżywcze owoców przechowywanych w formie zamrożonej.

3. Polioptymalizacja procesu utrwalania –dobór optymalnych parametrów procesu odwadniania osmotycznego, przechowywania zamrażalniczego i metody rozmrażania z uwzględnieniem zmian wybranych wskaźników jakości. Zdefiniowanie optymalnych warunków całego toku utrwalania i przechowywania, może w dalszym etapie wpłynąć na ograniczenie zużycia środków utrwalających (substancji osmotycznych) oraz zapotrzebowania na energię, tym samym, stając się bardziej ekonomiczne dla producenta i mniej uciążliwe dla środowiska.

3.4. Zakres pracy

Aby sprawdzić ważność postawionych hipotez głównych i osiągnąć postawiony pierwszy cel zrealizowano sześć następujących etapów:

- Etap 1.** Opracowanie schematów postępowania technologicznego z owocami świeżymi.
- Etap 2.** Przeprowadzenie badań rozpoznawczych, umożliwiających ograniczenie liczby czynników wpływających na proces utrwalania.
- Etap 3.** Opracowanie metody i parametrów procesu odwadniania osmotycznego (na podstawie analizy literatury oraz badań rozpoznawczych).
- Etap 4.** Dobór metody zamrażania i warunków przechowywania zamrażalniczego do odwodnionego osmotycznie produktu.
- Etap 5.** Określenie wpływu parametrów zintegrowanej metody utrwalania i sposobu rozmrażania na wybrane cechy jakości owoców oraz rozwój mikroflory w produkcji.
- Etap 6.** Analiza uzyskanych wyników.

Aby zrealizować cele pomocnicze wykonano następujące etapy:

- Etap 1.** Określenie zmiennych decyzyjnych, kryteriów i ograniczeń.
- Etap 2.** Wybór metody polioptymalizacji.
- Etap 3.** Wczytanie wyników badań eksperymentalnych i ich wielowymiarowa interpolacja.
- Etap 4.** Generowanie zbiorów wartości kryteriów i ich normowanie.
- Etap 5.** Wyznaczenie zbioru rozwiązań niezdominowanych.
- Etap 6.** Analiza otrzymanych wyników.

Rozdział IV

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

4.1. Materiał badawczy

Materiałem badawczym były śliwki odmiany *Węgierka Zwykła* (*Prunus domestica* L.). Badana odmiana śliwek pochodziła z sadu owocowego ze Skierniewic, w którym jest stosowana dobra praktyka sadownicza (metoda integrowanej produkcji). Zbiór owoców odbywał się pod koniec września 2008, 2009 i 2010 roku. Do badań przeznaczono surowiec dojrzały konsumpcyjnie, zdrowy, o zbliżonych wymiarach. Owoce zostały ocenione pod względem jednorodności odmianowej. Cechami całkowicie dyskwalifikującymi były oznaki spleśnienia, sfermentowania, porażenia, a także nadgnicia lub zgnicia.

Surowiec wstępnie umyto, w celu usunięcia zanieczyszczeń organicznych (liście, gałązki, trawa) oraz mineralnych (piasek, ziemia, kamienie), a w pewnym stopniu również i mikroflory powierzchniowej. Ze śliwek tych usunięto szypułki oraz pestki poprzez ręczne drylowanie. Na rys. 4.1. przedstawiono materiał badawczy.



Rys. 4.1. Śliwki odmiany *Węgierka Zwykła*
Źródło: Opracowanie własne

4.2. Obiekt badań

Na rys. 4.2. przedstawiony jest obiekt badań. Wielkościami wejściowymi umożliwiającymi celowe oddziaływanie na obiekt były:

- Stężenie roztworu substancji osmotycznej;
- Czas oddziaływania roztworu na materiał;
- Czas zamrażalniczego przechowywania;
- Metoda rozmrażania.

Wielkościami wyjściowymi poddawanych analizie były:

- Zawartość suchej substancji;
- Zawartość ekstraktu;
- Zawartość sacharydów redukujących;
- Wielkość ubytku masy (wycieku rozmrażalniczego);
- Czystość mikrobiologiczna.

Podczas przeprowadzanych badań parametrami stałymi były:

- Rodzaj materiału roślinnego (śliwki odmiany węgierka);
- Termin zbioru owoców;
- Sad, z którego pochodziły owoce;
- Obróbka wstępna owoców;
- Masa prób zamrażanych;
- Metoda zamrażania;
- Parametry metod rozmrażania;
- Aparatura badawcza;
- Częstotliwość pobierania próbek do badań;
- Metodyka badań.

Głównymi czynnikami zakłócającymi były:

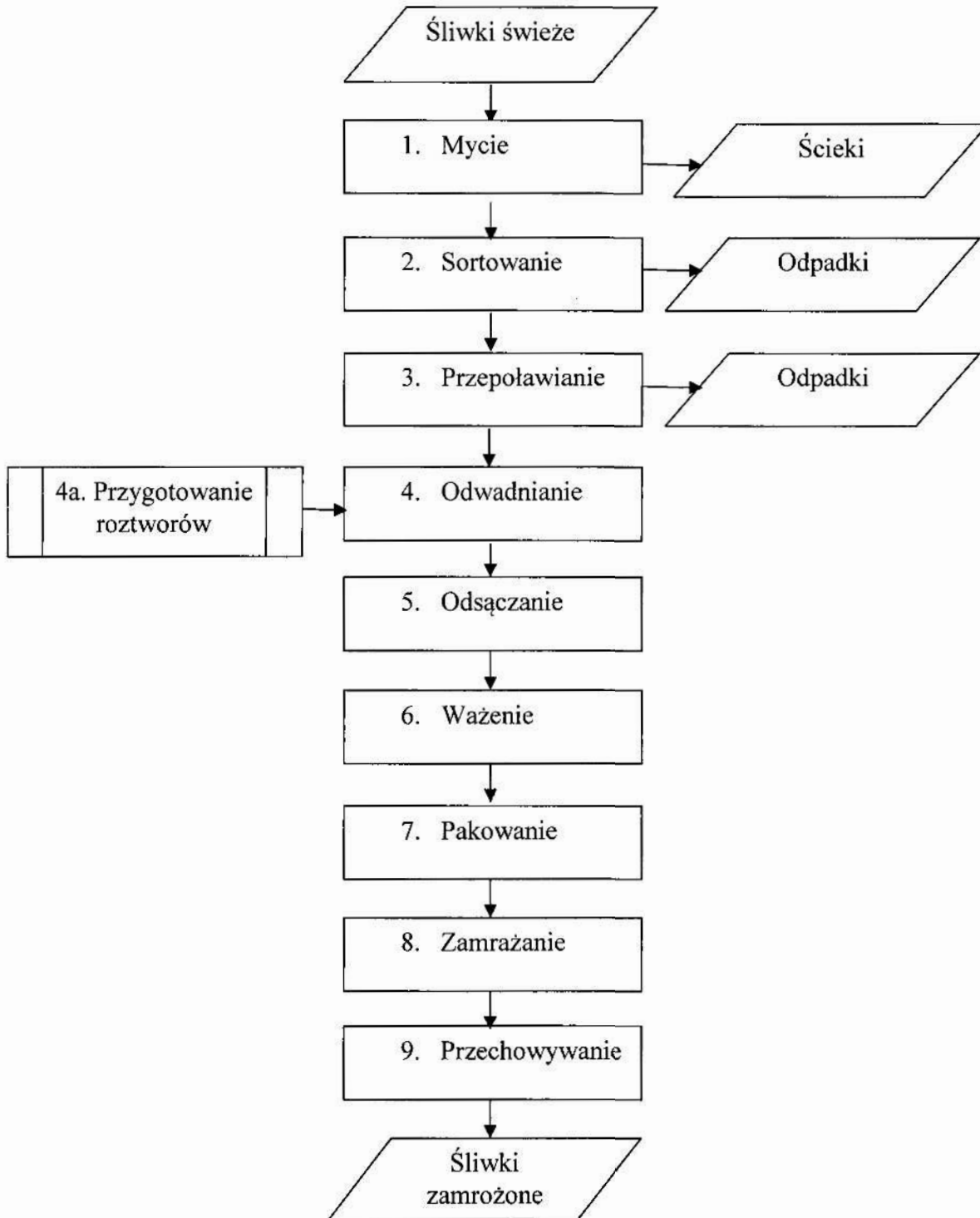
- Temperatura otoczenia;
- Duża niejednorodność materiału próbki (owoce).



Rys. 4.2. Schemat obiektu badań
Źródło: Opracowanie własne

4.3. Schemat technologiczny

Na rysunku 4.3. przedstawiono schemat technologicznego postępowania z owocami.



Rys. 4.3. Schemat technologiczny
Źródło: Opracowanie własne

4.4. Metody badań

4.4.1. Odwadnianie osmotyczne śliwek

Odwadnianie osmotyczne połówek śliwek przeprowadzono w roztworach sacharozy o stężeniach 35, 45, 55 i 65% w czasie 1,5 i 3,0 godziny w temperaturze 20°C. W tym celu przygotowano roztwory o określonych stężeniach, zastosowano odpowiednio naważki cukru, przy założeniu, że 100 g cukru zawiera 98 g sacharozy. Stosunek masy surowca do masy roztworu osmotycznego wynosił 1:4. Odwadnianie prowadzono w łaźni wodnej z wytrząsaniem Elpin + typ 357. Łaźnia została wykorzystana w procesie odwadniania osmotycznego owoców, ze względu na możliwość utrzymania stałej temperatury i ciągłego mieszania owoców zanurzonych w roztworze sacharozy, dzięki czemu następowała intensyfikacja procesów wymiany masy. Po usunięciu wody, owoce zostały odsączone na sicie przez 5 minut, zważone i zapakowane w woreczki foliowe (wykonane z PE). W trakcie procesu odwadniania analizowano następujące wielkości:

- Ubytek wody (WL);
- Przyrost suchej masy (SG);
- Wydajność odwadniania osmotycznego (WL/ SG);
- Szybkość usuwania wody $d WL$;
- Szybkość wnikania substancji osmotycznej $d SG$;

Ubytek wody oraz przyrost suchej masy w owocach odwodnionych osmotycznie wyznaczono na podstawie następujących równań [Pan1999, Kow2009]:

$$WL = \frac{(M_0 - m_0) - (M - m)}{m_0} [\text{g H}_2\text{O/g p.s.m.}] \quad (4.1.)$$

$$SG = \frac{M \cdot m - M_0 \cdot m_0}{M_0 \cdot m_0} [\text{g s.m./g p.s.m.}] \quad (4.2.)$$

gdzie:

M_0 – początkowa masa próbki przed odwadnianiem [g],

M – masa próbki po czasie t odwadniania osmotycznego [g],

m_0 – początkowa zawartość suchej masy [%],

m – zawartość suchej masy po czasie t odwadniania osmotycznego [%],

p.s.m. – początkowa zawartość suchej masy w surowcu [g].

4.4.2. Zamrażanie odwodnionych owoców

Po usunięciu wody, owoce zostały zważone i zapakowane w woreczki foliowe (wykonane z PE), a następnie zamrożone w warunkach konwekcji swobodnej. Masa każdej pojedynczej próby wynosiła 100 ± 2 g. Owoce zamrożono do temperatury -18°C i tak przechowywano przez 6 miesięcy. W procesie zamrażania wykorzystano szufladową zamrażarkę Gorenje F 61300 DW. Ze względu na dużą liczbę prób poddanych mrożeniu zastosowano przełącznik szybkiego zamrażania. Został on włączony 24 godziny przed mrożeniem produktów, a po kolejnych 24 godzinach od umieszczenia owoców – wyłączony.

4.4.3. Rozmrażanie śliwek utrwalonych metodą dehydrofreezing

W równych odstępach czasu (co miesiąc) produkt był rozmrażany trzema metodami:

- Powietrzną w temperaturze 20°C,
- Mikrofalową przy użyciu kuchenki mikrofalowej typ Whirlpool JT 358,
- Próżniowo – parową, z zastosowaniem komory s-p-p, do momentu wskazania przez termoparę temperatury 4°C w centrum termicznym próbki.

W każdej z prób oznaczano zawartość masy suchej substancji, sacharydów redukujących, ekstraktu ogólnego, wielkość ubytku masy oraz czystość mikrobiologiczną.

Rozmrażanie powietrzne

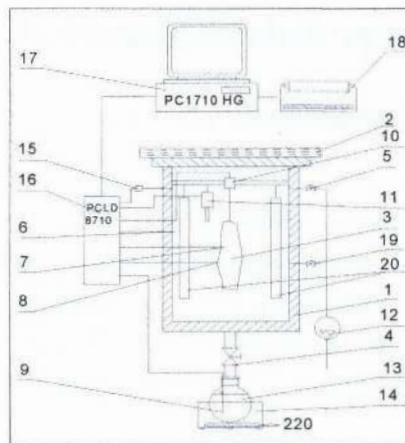
Rozmrażanie w powietrzu przeprowadzono w pomieszczeniu laboratoryjnym przy wilgotności względnej powietrza około 75%, aż do osiągnięcia temperatury około 4°C w centrum termicznym owoców.

Rozmrażanie próżniowo-parowe

Metoda rozmrażania s-p-p wymagała wytworzenia w pierwszym etapie, w komorze rozmrażalniczej próżni rzędu 10 Pa. Jest zakres tzw. próżni średniej. Głównymi elementami stanowiska była próżniowa komora rozmrażalnicza, generator pary oraz pompa próżniowa. Generator pary stanowiła okrągła kolba szklana o pojemności 1000 cm³, umieszczona w laboratoryjnym, elektrycznym płaszczu grzejnym o mocy 400 W. Pompa próżniowa i generator pary były połączone z komorą elastycznymi przewodami próżniowymi poprzez ręczne zawory kulowe. W celu zbadania kinetyki zachodzących zjawisk w czasie procesu rozmrażania, komora wyposażona była w układ pomiarowy, który umożliwiał pomiar i rejestrację następujących wielkości:

- Podciśnienie w komorze w fazie sublimacji,
- Podciśnienie w komorze w fazie zaparowania,
- Temperatura wody w generatorze pary,
- Temperatura na powierzchni próbki,
- Temperatura w centrum geometrycznym próbki,
- Temperatura w komorze,
- Wilgotność względna w komorze.

Schemat stanowiska badawczego wykorzystanego w procesie rozmrażania próżniowo-parowego został przedstawiony na rysunkach 4.4. i 4.5.



Rys. 4.4. Schemat stanowiska badawczego

1 - komora próżniowa, 2 - pokrywa szklana, 3 - badana próbka, 4 - zawór odcinający zbiornik z wodą, 5 - zawór odcinający, 6 - termopara (temp. w komorze), 7 - termopara (temp. w środku próbki), 8 - termopara (temp. na powierzchni próbki), 9 - termopara (temp. wody w zbiorniku), 10 - czujnik indukcyjnościowy zmiany masy, 11 - czujnik wilgotności, 12 - pompa próżniowa BL15P, 13 - zbiornik z wodą, 14 - podgrzewacz, 15 - przetwornik podciśnienia, Peltron, MP211, 16 - terminal zaciskowy, 17 - komputer z kartą pomiarową, 18 - drukarka, 19 - zawór zapowietrzający, 20 - promienniki podczerwieni

Źródło: [Kop2009]



Rys. 4.5. Komora s-p-p – widok ogólny, widok z góry

Źródło: Opracowanie własne

Rozmrażanie mikrofalowe

W celu kontrolowania przebiegu procesu rozmrażania należało wybrać konkretny rodzaj produktu oraz jego dokładną masę. Ze względu na to, że rozmrażane były owoce poddane uprzedniemu odwadnianiu osmotycznemu, na podstawie badań rozpoznawczych stwierdzono, że wymagane ustawienia mocy rozmrażania wynoszą 160W, czasu rozmrażania 360 sekund, natomiast masa próbki była niezmienna i wynosiła 100 ± 2 g. Wykorzystane urządzenie mikrofalowe wyposażone było w system przestrzennej emisji fal w trzech wymiarach 3D oraz Jet Defrost. Ze względu na równomierny obieg powietrza i odpowiednio wyznaczone parametry procesu w żadnej badanej próbce nie obserwowano lokalnego przegrzania.

4.5. Metody badań fizykochemicznych

4.5.1. Oznaczenie zawartości suchej substancji

Badania wykonywano zgodnie z PN-90/A-75101.03 i PB – HŻ – CH/03 Wyd. 2 z dnia 09.07.2009r. Na wstępie przygotowano tygle, które napełniono do połowy uprzednio przemytym piaskiem morskim. Tygle zważono. Do naczynka wagowego odważono około 3 g jednorodnej próbki śliwek z dokładnością do 0,001 g. Następnie całość wymieszano. Próbkę wstawiono do suszarki BF 115 I firmy Binder z wymuszonym obiegiem powietrza. Suszenie prowadzono w temperaturze 104°C do uzyskania stałej masy. Po zakończeniu procesu tygle wstawiono do eksykatora na 60 minut.

Zawartość suchej masy wyrażoną w procentach obliczono ze wzoru:

$$X = (c-a) \cdot 100 / (b-a) [\%] \quad (4.3.)$$

gdzie: a-masa naczynka wagowego z bagietką i piaskiem [g],

b- masa naczynka wagowego z bagietką, piaskiem i odważoną próbką [g],

c- masa naczynka wagowego z bagietką i odważoną próbką po wysuszeniu[g].

4.5.2. Oznaczanie zawartości ekstraktu ogólnego

Badania wykonywano zgodnie z PN-EN 12143:2000 i PN-90/A-75101.02. Metoda polega na pomiarze współczynnika załamania światła badanego roztworu i bezpośrednim odczycie zawartości ekstraktu ze skali cukrowej refraktometru (jako procentowa zawartość). Badania przeprowadzono wykorzystując refraktometr laboratoryjny RL3. Pomiar powinien być dokonywany w określonej temperaturze lub uwzględniać odpowiednie poprawki. Przed właściwym oznaczeniem zawartości ekstraktu, pryzmaty refraktometru zostały przemyte wodą, wykalibrowane oraz wytarte do sucha. Z próbki przeznaczony do badań przeniesiono na suchą tkaninę stylonową niewielką ilość produktu, wyciśnięto sok, a po odrzuceniu kilku pierwszych kropeł umieszczono 2–3 krople na dolnym pryzmacie refraktometru, a następnie dociśnięto pryzmaty. Odczytano na skali procentową zawartość ekstraktu z dokładnością do jednego miejsca po przecinku. W przypadku wykonywania oznaczenia w temperaturze różniącej się od 20°C wprowadzono odpowiednie poprawki. W przypadku temperatury większej od 20°C, na każdy 1°C do odczytanej wartości ekstraktu dodano wartość 0,065. W przypadku temperatury niższej – wartość tą odejmowano na każdy 1°C.

4.5.3. Oznaczenie zawartości sacharydów redukujących

Oznaczanie zawartości sacharydów redukujących metodą Bertranda wykonywano zgodnie z PN-A-75101-07:1990i PB – HŻ – CH/07 Wyd. 2 z dnia 09.07.2009 r. Metoda polega na ilościowej redukcji jonów Cu (II) do Cu (I) przez sacharydy zawierające w cząsteczce wolne grupy redukujące w temperaturze wrzenia. Wytworzone (w reakcji I i II płynu Bertranda z roztworem badanego cukru) jony miedzi (I) – w postaci Cu_2O – ulegają utlenieniu w reakcji z III płynem Bertranda, a jony Fe (III), pochodzące z tego płynu, ulegają redukcji do jonów Fe (II). Ilość jonów Fe (II) oznacza się przez miareczkowanie mianowanym roztworem manganianu (VII) potasu [Kle2003]. Najpierw przygotowano przesącz ze śliwek. W tym celu odważono 25 g rozdrobnionych śliwek z dokładnością do 0,01 g oraz dodano 100 cm³

wody. Całość doprowadzono do wrzenia. Uzyskaną mieszaninę, przenoszono do kolb miarowych o pojemności 250 cm³. Po wymieszaniu całość odstawiano na 15 minut. Następnie roztwór przenoszono do kolb stożkowych o pojemności 250 cm³. Z tak przygotowanego przesącza pobrano 10 cm³, połączono go z 10 cm³ wody destylowanej, 20 cm³ I płynu Bertranda oraz 20 cm³ II płynu Bertranda. Mieszaninę doprowadzono do wrzenia i utrzymano ją w tym stanie przez 3 minuty. Gorące roztwory przemywano kilkakrotnie ciepłą wodą destylowaną. Ciecz z nad osadu dekantowano na lejki, nie dopuszczając do odsłonięcia powierzchni osadu Cu₂O w kolbie. Osad przemywano aż do zniknięcia niebieskiej barwy przesącza. Następnie wydzielony osad rozpuszczano w 20 cm³ III płynu Bertranda i miareczkowano 0,02 M roztworem KMnO₄, do uzyskania jasnoróżowego zabarwienia, utrzymującego się przez 30 sekund. Zawartość cukrów obliczono ze wzorów uwzględniając miano miedziowe:

$$T_{\text{KMnO}_4} = 5 \cdot C_m \cdot M_{\text{Cu}} \text{ [mg Cu / 1 cm}^3 \text{ KMnO}_4\text{]} \quad (4.5.)$$

gdzie:

C_m - stężenie molowe KMnO₄ [mol/dm³],

M_{Cu} - masa molowa miedzi [63,57],

$T_{\text{KMnO}_4} = 6,357 \text{ mg Cu / cm}^3 \text{ KMnO}_4$.

Korzystając z miana miedziowego obliczona następnie liczbę mg miedzi odpowiadającej zużytej do miareczkowania objętości KMnO₄, a następnie zamieniono ją korzystając z odpowiednich tabel na równoważną ilość cukru zawartego w 10 cm³ próby pobranej do oznaczania. Uwzględniając rozcieńczenia, obliczono procentową zawartość cukru w sliwkach odwadnianych osmotycznie.

4.5.4. Oznaczenie ubytku masy – wielkości wycieku rozmrażalniczego

W każdym miesiącu pobierano próby, które poddawano procesowi rozmrażania. Rozmrożony materiał oddzielano od wycieku, a następnie ważono na wadze laboratoryjnej. W ten sposób uzyskiwano masę owoców po rozmrożeniu. Poprzez porównanie masy sliwek przed zamrożeniem i masy po rozmrożeniu możliwe było ustalenie procentowego ubytku masy owoców. W tym celu skorzystano ze wzoru:

$$D = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \cdot 100\% \quad (4.6.)$$

gdzie:

A_1 – masa owoców przed zamrożeniem [g],

A_2 – masa owoców po rozmrożeniu [g].

4.6. Metody badań mikrobiologicznych

4.6.1. Pobieranie prób do badań mikrobiologicznych

Śliwki poddane utrwalaniu przy różnych parametrach procesu i zapakowane w porcje wielkości 10 g rozmrażano trzema metodami. Tuż po rozmrożeniu homogenizowano w homogenizatorze z 90 cm³ jałowej wody destylowanej przez 1 minutę. Następnie po 10 minutach od homogenizacji (czas potrzebny do osadzenia się cząstek stałych zawiesiny) wykonywano rozcieńczenia, które wykorzystano do badania [Jan2003, Bła2010].

4.6.2. Wykonanie posiewów

Próbki wyjściowe śliwek (10 g) po homogenizacji rozcieńczano jałową wodą destylowaną metodą dziesięciokrotną w zakresie od 10^{-1} do 10^{-3} . Ocenę czystości mikrobiologicznej śliwek zhomogenizowanych wykonano stosując posiewy rozcieńczonych próbek metodą wglębną Kocha. Dla każdego rozcieńczenia wykonano posiewy w trzech powtórzeniach. Badania obejmowały:

- Ocenę stopnia zanieczyszczenia śliwek bakteriami i grzybami;
- Analizę mikrobiologiczną cukru białego, który był składnikiem roztworu osmotycznego zgodnie z ICUMSA GS2/3-47 (1998). Sporządzono zawiesinę wyjściową, poprzez dodanie do 10 g rafinowanego cukru białego 90 cm³ i soli fizjologicznej z peptonem K.

W celu oceny czystości mikrobiologicznej środowiska badań skontrolowano:

- powietrze w pomieszczeniach, w których owoce były utrwalane oraz rozmrażane. Czystość mikrobiologiczną powietrza oceniono metodą sedymentacji wg normy PN-89-Z-04111-02 (Ochrona czystości powietrza. Badania mikrobiologiczne Oznaczanie liczby bakterii w powietrzu atmosferycznym (imisja) przy pobieraniu próbek metodą aspiracyjną i sedymentacyjną). Zakres oznaczeń podstawowych dotyczył ogólnej liczby bakterii mezofilnych w 1 m³ powietrza oraz liczby grzybów pleśniowych oraz drożdży. W przypadku zanieczyszczenia grzybami powoływano się na normę PN-89/Z-04111/03.
- wodę (pochodzącą z ujęcia miejskiego). Próbki wody (w ilości 500 cm³) pobierano zgodnie z normą PN-74/C-04620/02, a jej badania prowadzono zgodnie z normami PN-75-C-04615/07 (Woda i ścieki. Badania mikrobiologiczne. Oznaczanie bakterii grupy coli typu kałowego metodą fermentacyjną próbówkową). PN-75-C-04620/02 (Woda i ścieki. Badania mikrobiologiczne. Oznaczanie liczby bakterii metodą płytkową).

Rodzaje podłoży, warunki inkubacji i normy badań podano w tabeli 4.1. Kryterium oceny była liczba form wegetatywnych drobnoustrojów wyrosłych w agarze. Identyfikację wyhodowanych gatunków bakterii wykonano za pomocą analizatora mini API firmy bioMerieux stosując testy API 50 CHB, ID 32 STAPH, ID 32 GN.



Rys. 4.6. Analizator MiniAPI BioMerieux
Źródło: Opracowanie własne

Identyfikację bakterii z rodzaju *Bacillus* wykonano na podstawie obserwacji mikroskopowych. Określono zdolność zabarwienia się wyizolowanych komórek bakterii metodą Grama oraz wykonano barwienie spor metodą Schaeffera – Fultona. Identyfikację grzybów pleśniowych do rodzaju wykonano na podstawie cech makro- i mikroskopowych

uwzględniając takie struktury morfologiczne jak: budowa strzępek, zarodni i zarodników oraz trzonków konidialnych, zespołu konidialnego lub zarodników konidialnych. Przy identyfikacji wyhodowanych drożdży zastosowano test firmy bioMerieux ID 32 C.

Tabela 4.1. Rodzaje zastosowanych podłoży i parametry hodowli

Lp.	Rodzaj podłoża	Parametry inkubacji		Normy badań
1.	Agar odżywczy	37°C / 48 h	Mezofile	PN-EN ISO 4833:2004 +Ap1:2005
2.	Agar odżywczy	20°C / 72 h	Psychrofile	PN-A-75052-05:1990
3.	Agar odżywczy	30°C / 72 h	Przetrwalniki	IFU No. 6, D-I April 1996
4.	Agar PCA	30°C / 48 h	Mezofile tlenowe i beztlenowe	ICUMSA GS2/3-47 (1998)
5.	Agar Camerona	55°C / 48 h	Termofile tlenowe, beztlenowe i przetrwalnikujące	ICUMSA GS2/3-47 (1998)
6.	Agar McClesky - Favillea	37°C / 24 h	Bakterie tworzące śluzę	ICUMSA GS2/3-47 (1998)
7.	Agar VRBG	37°C / 24 h	<i>Enterobacteriaceae</i>	ICUMSA GS2/3-47 (1998)
8.	Podłoże Chapmanna	37°C / 48 h	Gronkowce	PN-EN ISO 6888-3:2004+AC: 2005
9.	Podłoże Endo	44°C / 48 h	<i>Escherichia coli</i>	PN-ISO 7251:2006
10.	Podłoże z zielenią i żółcią brylantową	44°C / 48 h	Bakterie <i>coli</i> typu kałowego	PN-ISO 4831:2007
11.	Podłoże z azydkiem sodowym	37°C / 48 h	Enterokoki kałowe	PN-A-75052-13:1990
13.	Podłoże Palcam	37°C / 24h	<i>Listeria monocytogenes</i>	PN-EN ISO 11290-1:1999 + A1:2005
14.	Agar PDA (glukozowo – ziemniaczany)	30°C / 72 h	Drożdże	PB-HŻ-M/03 Wyd.1 z dnia 10.01.2010 r.
15.	Agar Sabourauda z chloramfenikolem	20°C / 5 dni	Grzyby i drożdże	PB-HŻ-M/03 Wyd.1 z dnia 10.01.2010 r.
16.	Agar YGC	28°C / 72 h	Drożdże osmotolerancyjne	ICUMSA GS2/3-47 (1998)

4.6.3. Ocena ilościowa

Ogólną liczbę drobnoustrojów w badanej próbie (oblicza się jako średnią ważoną, uwzględniając dwa kolejne rozcieńczenia) obliczono według równania:

$$N = \sum C/V(n_1 + 0,1 n_2)d \quad (4.7.)$$

gdzie:

$\sum C$ – suma kolonii na wszystkich płytkach z dwóch kolejnych rozcieńczeń,

V – objętość posiewu nanoszonego na każdą płytkę [ml],

n_1 – liczba płytek z pierwszego liczonego rozcieńczenia,

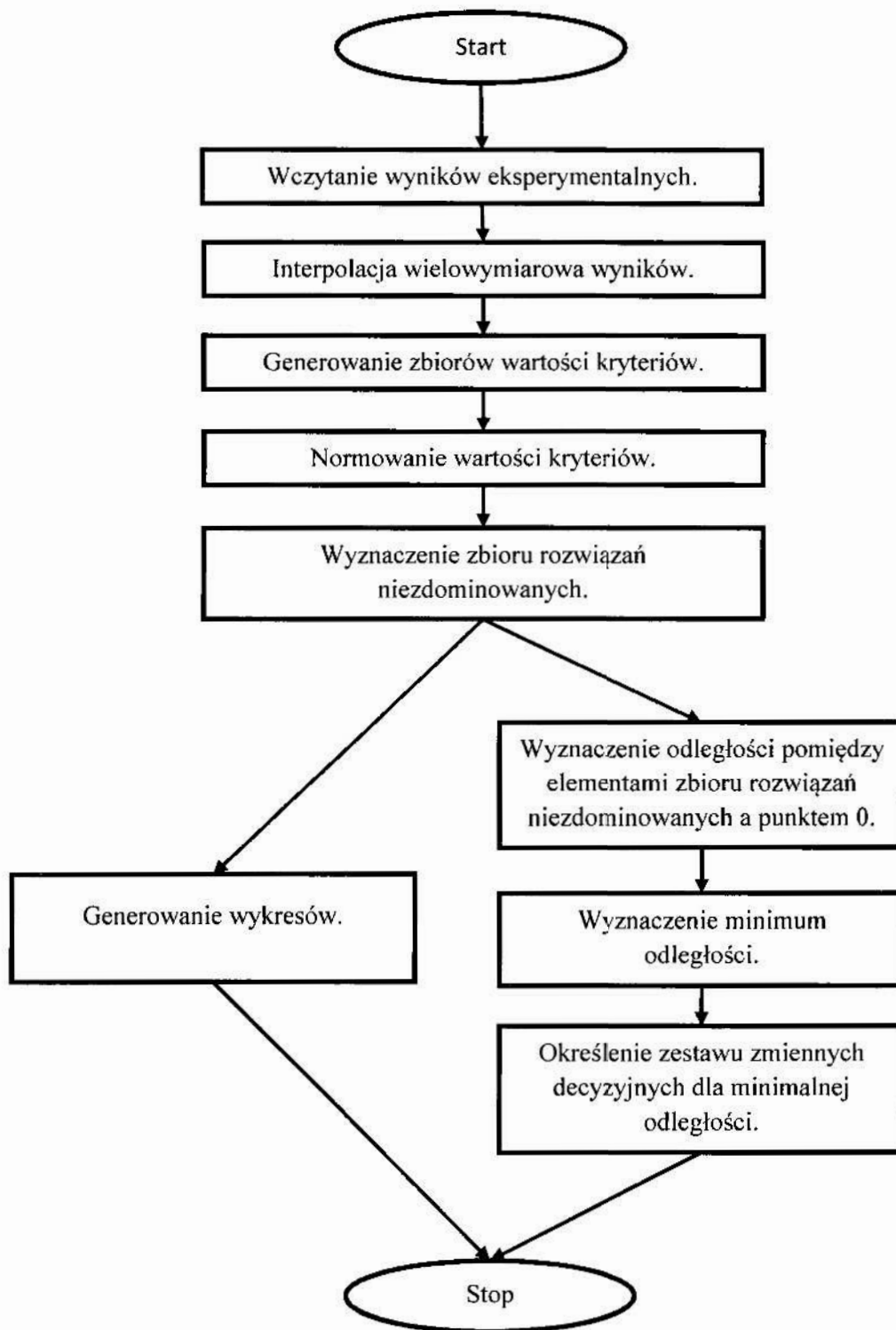
n_2 – liczba płytek z drugiego liczonego rozcieńczenia,

d – wskaźnik rozcieńczenia odpowiadający pierwszemu liczonemu rozcieńczeniu.

Oceniając jakość mikrobiologiczną sliwek, wartości uzyskanych wyników odnoszono do kryteriów mikrobiologicznych, zawartych w Rozporządzeniu Komisji (WE) nr 1441/2007 z dnia 5 grudnia 2007r. w sprawie kryteriów mikrobiologicznych dotyczących środków spożywczych. Kryteria te określają liczbę pobieranych prób oraz dopuszczalne limity zanieczyszczeń mikrobiologicznych w poszczególnych produktach spożywczych.

4.7. Procedura polioptymalizacyjna

Schemat blokowy programu realizującego procedurę polioptymalizacyjną przedstawia rysunek 4.7.



Rys. 4.7. Schemat blokowy algorytmu działania programu
Źródło: Opracowanie własne

4.8. Analiza statystyczna wyników badań

Przed badaniami właściwymi, prezentowanymi w rozprawie, wykonane zostały badania rozpoznawcze, przy wykorzystaniu teorii planowania eksperymentu i programu EPlanner PL. (wersja 1.0.1.). Celem przeprowadzenia badań wstępnych było ograniczenie liczby czynników wejściowych. Dokonano tego przez zbadanie istotności wpływu poszczególnych parametrów sterujących procesem odwadniania. Do badań wstępnych wykorzystany został plan dwupoziomowy połówkowy oraz pełny plan 5-cio poziomowy rotabilny. W badaniach wstępnych sprawdzona została istotność wpływu poszczególnych czynników sterujących procesem: czas odwadniania, stężenie roztworu osmotycznego, rozdrobnienie owoców, temperatura procesu. Korzystając z analizy regresji wyznaczono model liniowy procesu. Analiza istotności członów wyznaczonej funkcji regresji umożliwiła ograniczenie liczby czynników wejściowych sterujących procesem podczas badań właściwych. Z analizy istotności członów równania regresji wynikało, iż do opisanego procesu (obiekty badań) możliwe jest wykorzystanie tylko dwóch zmiennych wejściowych: czas odwadniania oraz stężenie roztworu osmotycznego [Pla2010].

Wszystkie oznaczenia fizykochemiczne oraz mikrobiologiczne wykonywano w trzech powtórzeniach na każdą z trzech prób, a uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej w programie Statistica (wersja 10.0), wykorzystując moduł ANNOVA/MANNOVA. Za pomocą dwuczynnikowej analizy wariancji badano zróżnicowanie wartości poszczególnych wskaźników jakości ze względu na kombinacje zastosowanych parametrów odwadniania. Natomiast przy użyciu trzyczynnikowej analizy wariancji oceniano wpływ trzech czynników – badanej kombinacji, czasu zamrażalniczego przechowywania i metod rozmrażania. Wyznaczono najmniejsze istotne różnice NIR (LSD). Istotność różnic pomiędzy średnimi oznaczono za pomocą półprzedziałów ufności Tukeya dla poziomu istotności $p=0,05$. Do obliczeń wykorzystano program statystyczny Analiza Wariancji Doświadczeń Wersja 2.1 (Uniwersytet Technologiczno – Przyrodniczy w Bydgoszczy, Zakład Ekonomiki Produkcji Rolniczej).

Badania prowadzone były przez trzy lata. Wyniki z poszczególnych lat poddawane były analizie. Łączne ich zestawienie pozwoliło na przeprowadzenie syntezy wyników. Na jej podstawie wyznaczono średnie wartości pomiarów z trzech kolejnych lat. Wartości te zestawione są w formie tabelarycznej. W celu powiązania badanych wskaźników jakości wyznaczono współczynniki korelacji. Poszukiwano zależności pomiędzy badanymi cechami, które byłyby niezależne od sposobów rozmrażania. Do obliczeń wykorzystano program Statistica (wersja 10.0).

Interpolację uzyskanych wyników i polioptymalizację wykonano przy zastosowaniu programu Matlab (wersja 7.0).

V

Rozdział

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

5.1. Wpływ procesu odwadniania osmotycznego śliwek na zmiany współczynników wymiany masy

Owadnianie osmotyczne jest procesem wielokierunkowej wymiany masy, na który wpływa wiele czynników. Kinetyka tego procesu jest z reguły opisywana takimi terminami jak ubytek wody (WL) i przyrost suchej substancji (SG) [Shi2008]. Wraz ze zwiększaniem stężenia roztworu osmotycznego i wydłużeniem czasu procesu odwadniania zmieniają się warunki wymiany masy w kierunku zwiększenia jej intensywności. Wpływa to na zwiększenie obniżenia zawartości wody (WL) i wnikanie substancji osmotycznej (SG) w odwadnianym surowcu roślinnym.

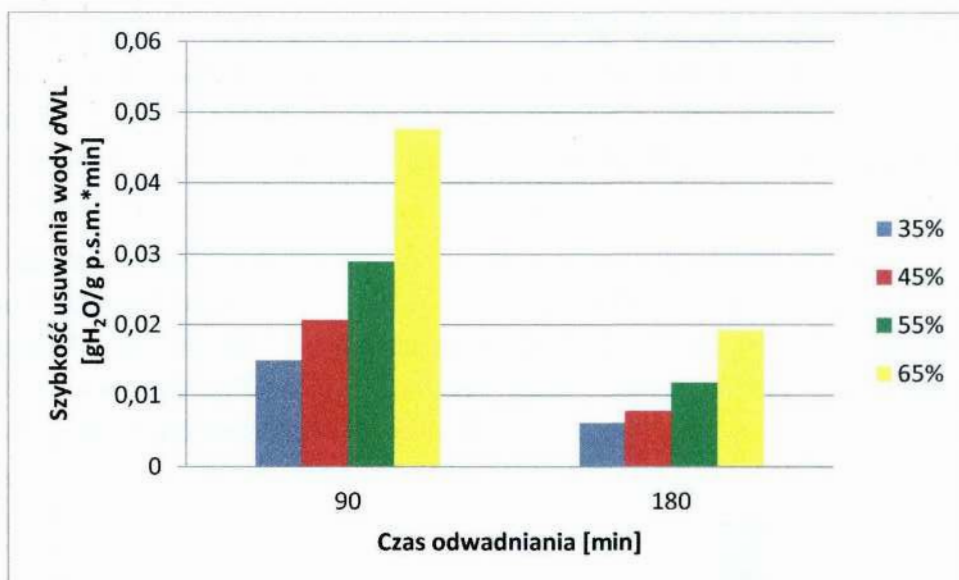
Tabela 5.1. Wartości współczynników wymiany masy w śliwkach odwadnianych osmotycznie w roztworach sacharozy

Stężenie roztworu osmotycznego [%]	WL [g H ₂ O/g p.s.m.]		SG [g s.m./g p.s.m.]		WL/SG		dWL [g H ₂ O/g p.s.m.*min]		dSG [g s.m./g p.s.m.*min]	
	Czas odwadniania [min]		Czas odwadniania [min]		Czas odwadniania [min]		Czas odwadniania [min]		Czas odwadniania [min]	
	90	180	90	180	90	180	90	180	90	180
35	0,90	1,11	0,39	0,48	2,30	2,32	0,015	0,006	0,007	0,003
45	1,24	1,41	0,53	0,60	2,33	2,35	0,021	0,008	0,009	0,003
55	1,74	2,13	0,73	0,88	2,38	2,42	0,029	0,012	0,012	0,005
65	2,86	3,48	1,14	1,35	2,50	2,58	0,048	0,019	0,019	0,008

W śliwkach odwadnianych osmotycznie w roztworze sacharozy wartość współczynników wymiany masy zależała od stężenia roztworu i czasu trwania procesu (tab. 5.1.). Wraz ze wzrostem stężenia roztworu sacharozy i wydłużaniem czasu odwadniania następowało zwiększanie wymienionych wskaźników.

Szybkość usuwania wody (dWL) z odwadnianych śliwek w roztworach sacharozy, bez względu na ich stężenie, charakteryzowała się największymi wartościami przy zastosowaniu krótszego czasu zanurzenia owoców (po 90 minutach) (rys. 5.1.).

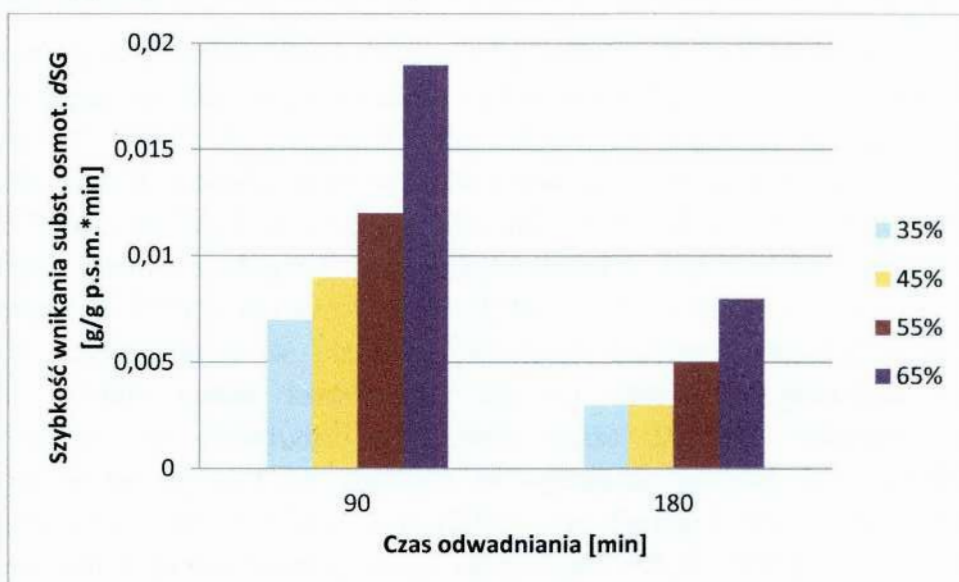
Jednocześnie zaobserwowano znaczący wpływ stężenia roztworu osmotycznego podczas odwadniania śliwek na szybkość usuwania wody (dWL) z badanych owoców. Odwadnianie osmotyczne śliwek przez 90 minut w 65% roztworze sacharozy spowodowało uzyskanie szybkości usuwania wody (dWL) na poziomie 0,048 g H₂O/g p.s.m.·min, a przedłużenie czasu odwadniania owoców do 180 minut wpłynęło na 2,5-krotne obniżenie tego wskaźnika (tab. 5.1., rys. 5.1.).



Rys. 5.1. Wpływ stężenia roztworu sacharozy i czasu procesu na szybkość usuwania wody ze śliwek

Przy zastosowaniu mniejszego, 35% stężenia sacharozy, szybkość usuwania wody (dWL) z odwadnianych przez 90 minut śliwek była znacznie mniejsza i wynosiła $0,0015 \text{ g H}_2\text{O/g p.s.m.}\cdot\text{min}$, zaś w owocach przetrzymywanych przez 180 minut – $0,006 \text{ g H}_2\text{O/g p.s.m.}\cdot\text{min}$. Zauważono, że po dłuższym czasie odwadniania szybkość usuwania wody (dWL) z owoców uległa ponad 2,5-krotnemu obniżeniu. Podobne wyniki uzyskali Chenlo i wsp. (2007), Kowalska (2009), Segui i wsp. (2006) i Singh i in. (2007) [Che2007, Kow2009, Seg2006, Sin2007].

Szybkość wnikania substancji osmotycznej (dSG) do odwadnianych śliwek zależała od stężenia roztworu sacharozy i czasu odwadniania (rys. 5.2.). Największą szybkość wnikania uzyskano stosując 65% roztwór sacharozy.

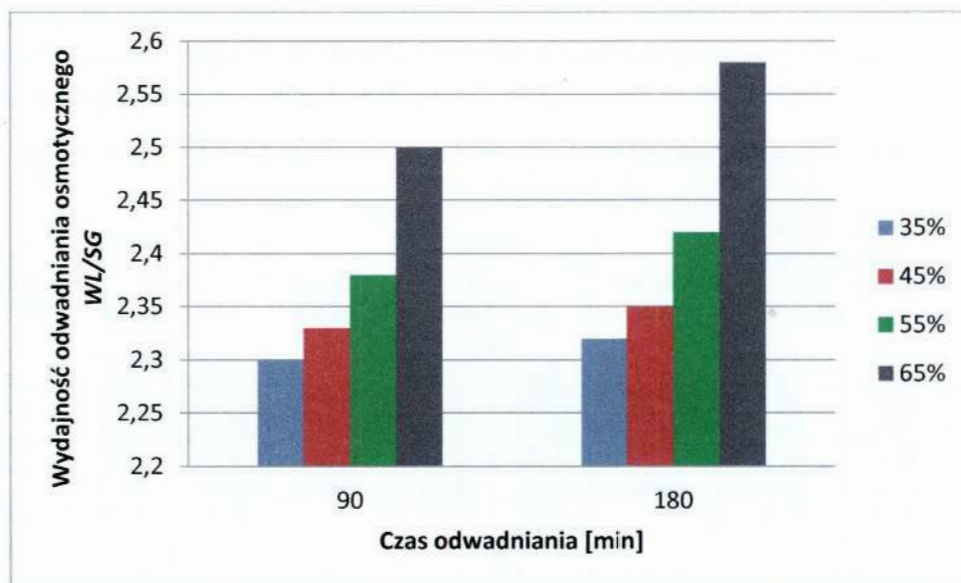


Rys. 5.2. Wpływ stężenia roztworu sacharozy i czasu procesu na szybkość wnikania substancji osmotycznej do śliwek

W przypadku analizowania wpływu stężenia w zakresie 35-65% na szybkość wnikania substancji osmotycznej (dSG) do śliwek, zaobserwowano znaczne zmiany w uzyskanych wartościach tego wskaźnika, tj. od $0,007$ do $0,019 \text{ g/g p.s.m.}\cdot\text{min}$ dla owoców odwadnianych

przez 90 minut i $0,003 - 0,008 \text{ g/g p.s.m.} \cdot \text{min}$, przez 180 minut. Dwukrotne wydłużenie czasu odwadniania osmotycznego śliwek doprowadziło do nawet 3-krotnego zmniejszenia strumienia wnikażącej substancji osmotycznej (tab. 5.1., rys. 5.2.). Podobną zależność uzyskali Pękosławska i Lenart (2009), Sereno i wsp. (2001) i Kowalska (2009) [Pęk2009, Ser2001, Kow2009].

Iloraz ubytku wody i przyrostu masy suchej substancji (WL/SG) jest jednym ze wskaźników stosowanych do oceny efektywności odwadniania osmotycznego. Pożądane jest, aby dochodziło do dużego zmniejszenia zawartości wody przy niewielkim wnikanii substancji osmotycznej. Wysokie wartości tego współczynnika wskazują na dobrą efektywność procesu odwadniania [Kow2003].



Rys. 5.3. Wpływ stężenia roztworu i czasu procesu na efektywność odwadniania osmotycznego śliwek

Najlepszą efektywność odwadniania osmotycznego (WL/SG) uzyskano przy użyciu roztworu sacharozy o stężeniu 65%, a najmniej efektywnie przebiegał proces przy zastosowaniu syropu o stężeniu 35% (tabela 5.1., rys. 5.3.). Po upływie 90 minut wartość ilorazu (WL/SG) w przypadku próbek odwadnianych w 65% roztworze sacharozy wynosiła 2,50, a przy stężeniu 35% – 2,30. Wydłużenie czasu odwadniania do 180 minut wpłynęło na niewielki wzrost współczynnika wydajności odwadniania osmotycznego, odpowiednio dla owoców odwadnianych w 65% roztworze – 2,58, 35% - 2,32. Efektywność procesu (WL/SG) w śliwkach odwadnianych w niższych stężeniach roztworu osmotycznego (35–45%) w zakresie 90-180 minut kształtowała się na zbliżonym poziomie (2,30–2,35). Zaobserwowano, że dwukrotne wydłużenie czasu kontaktu owoców z medium odwadniającym nie wpływa tak znacząco na wydajność procesu, jak stężenie roztworu osmotycznego, co wykazali Mayor i in. (2006) oraz Sereno i wsp. (2001), którzy badali kinetykę odwadniania osmotycznego jabłek i dyni [May2006, Ser2001].

5.2. Wpływ procesu odwadniania osmotycznego śliwek na zmiany wskaźników fizykochemicznych

Każda odmiana charakteryzuje się specyficzną zawartością wody, cukrów, kwasów. Ponadto posiada indywidualne właściwości mechaniczne, strukturę i jędrność miąższu. Cechy te mają wpływ na obniżenie zawartości wody, stopień wnikania substancji osmotycznej oraz właściwości fizyczne i zmiany składu chemicznego odwadnianych osmotycznie śliwek [Bar 2001, Kow2001b]. Produkt końcowy, otrzymany w wyniku odwadniania osmotycznego, charakteryzuje się obniżoną zawartością wody i większą zawartością suchej masy. Wraz z wodą usuwane są z owoców kwasy organiczne i inne niskocząsteczkowe substancje rozpuszczalne w wodzie (związki mineralne, witaminy, barwniki, cukry proste). Natomiast wnikająca do wnętrza tkanki roślinnej substancja osmotyczna przyczynia się do większej koncentracji węglowodanów [Len1981].

Tabela 5.2. Wartość wybranych wskaźników fizykochemicznych śliwek odwodnionych osmotycznie

Stężenie roztworu osmotycznego [%]	Zawartość [%]								
	Suchej masy		Średnia wartość	Ekstraktu		Średnia wartość	Sacharydów redukujących		Średnia wartość
	Czas odwadniania [h]			Czas odwadniania [h]			Czas odwadniania [h]		
	1,5	3,0		1,5	3,0		1,5	3,0	
35	11,65	12,50	12,08	9,00	10,00	9,50	8,90	9,71	9,31
45	13,00	13,70	13,35	10,50	11,27	10,89	10,05	10,78	10,42
55	15,00	16,56	15,78	12,00	13,45	12,73	11,88	13,00	12,44
65	19,50	22,00	20,75	16,00	16,67	16,34	15,73	16,20	15,97
Średnia wartość	14,79	16,19		11,88	12,85		11,64	12,42	
NIR	0,3278		0,4635	0,2138		0,3024	0,2320		0,3280

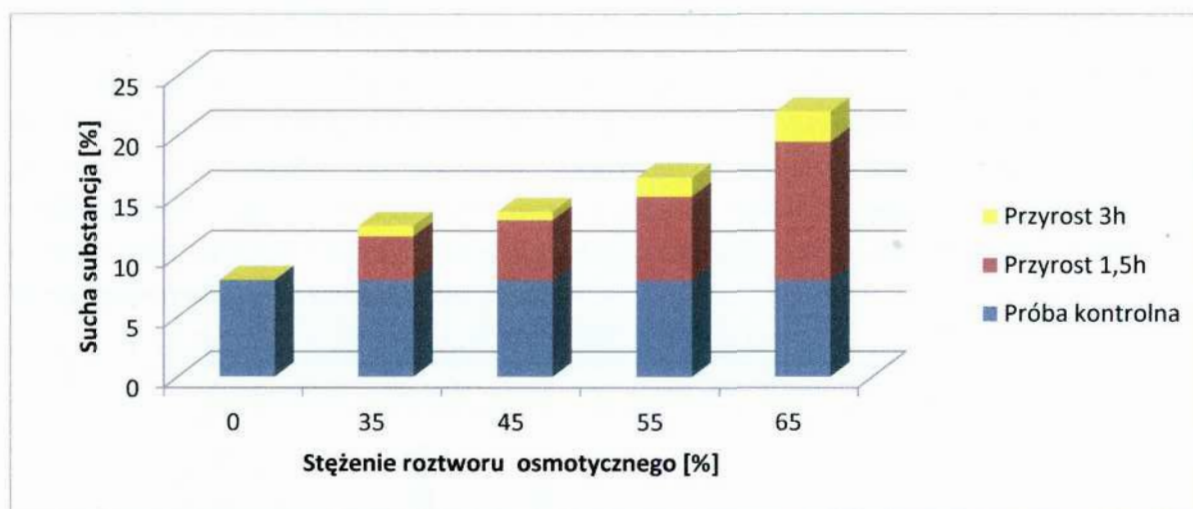
W śliwkach odwadnianych osmotycznie zawartość suchej substancji, ekstraktu i sacharydów redukujących zależały statystycznie istotnie od stężenia roztworu sacharozy oraz od czasu trwania procesu. Wraz ze zwiększaniem stężenia roztworów osmotycznych i wydłużaniem czasu kontaktu owoców z syropem sacharozy zwiększeniu ulegała zawartość wymienionych składników (tabela 5.2.). Przyrost masy suchej substancji, będący wynikiem koncentracji składników ekstraktu oraz wnikaniem substancji osmotycznej, w dużej mierze zależał zarówno od ilości usuwanej wody, jak i wnikającej sacharozy. Podobne wyniki przedstawili Barat i in. (1998), Lazarides i in. (1995) oraz Rastogi i Raghavarao (2004) wykazując, że wyższe stężenie roztworu osmotycznego warunkuje uzyskanie większej siły napędowej procesu. Zwiększone wnikanie substancji osmotycznej do odwadnianego materiału, szczególnie do warstw powierzchniowych, może wpływać negatywnie i prowadzić do wytworzenia bariery utrudniającej wymianę masy pomiędzy tkanką roślinną a roztworem [Bar1998, Laz1995b, Ras2004].

Czynnikiem w największym stopniu wpływającym na wartość badanych cech odwodnionych owoców było stężenie roztworu sacharozy. Największe różnice w składzie fizykochemicznym pomiędzy owocami świeżymi a utwalonymi zanotowano w śliwkach odwadnianych w 65% roztworze sacharozy (tab. 5.3.). Główną siłą napędową wymiany masy w procesie odwadniania osmotycznego stanowi gradient ciśnienia osmotycznego pomiędzy roztworem osmotycznym a sokiem komórkowym tkanki roślinnej, związany ze stężeniem roztworów osmotycznych, co wykazali również Girlando i in. (2003) [Gir2003].

Tabela 5.3. Wpływ odwadniania osmotycznego śliwek na wartość badanych cech w odniesieniu do surowca

Stężenie roztworu osmotycznego [%]	Zawartość [%]					
	Suchej masy		Ekstraktu		Sacharydów redukujących	
	Czas odwadniania [h]		Czas odwadniania [h]		Czas odwadniania [h]	
	1,5	3,0	1,50	3,0	1,5	3,0
35	3,62	4,47	2,80	2,30	1,90	2,71
45	4,97	5,67	4,30	3,57	3,05	3,78
55	6,97	8,53	8,30	5,75	4,88	6,00
65	11,47	13,97	8,30	8,97	8,73	9,20

Wyznaczone zmiany zawartości suchej substancji po odwadnianiu, w stosunku do surowca nie poddanego temu procesowi, wykazały, że zmiany badanego wskaźnika zależały od stężenia roztworu osmotycznego i czasu, przy czym proces ten intensywniej przebiegał w początkowym czasie odwadniania (rys. 5.4.).



Rys. 5.4. Zmiany zawartości suchej substancji w śliwkach odwadnianych osmotycznie w zależności od stężenia roztworu sacharozy i czasu procesu odwadniania

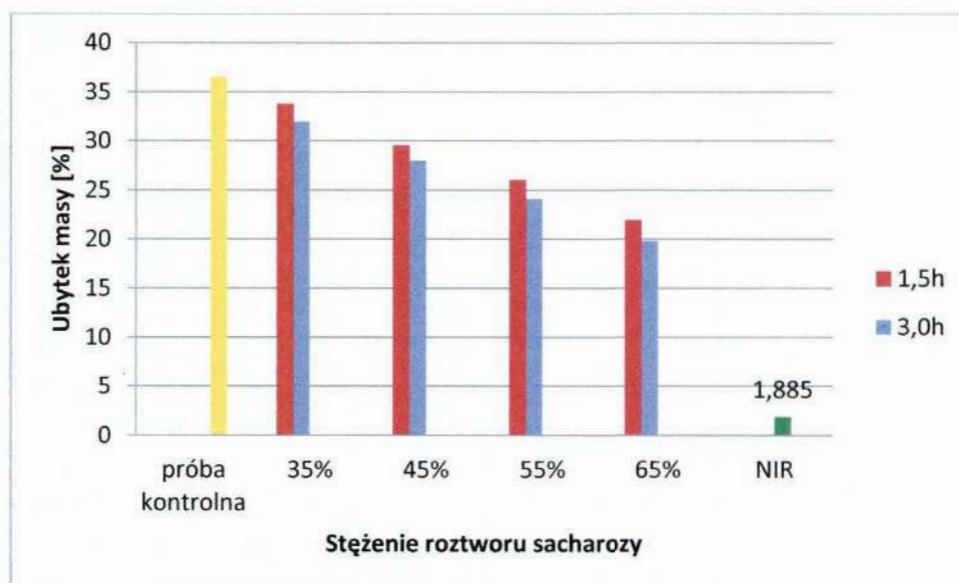
Podobne zależności obserwowano w zmianach zawartości ekstraktu i sacharydów redukujących. Przy zastosowaniu niskiego stężenia roztworu osmotycznego jego wnikanie było nieznaczne, a jego penetracja w materiale roślinnym, ułatwiona niższą lepkością, polegała jedynie na wymywaniu z odwadnianej tkanki owoców cennych, naturalnie występujących składników odżywczych. Dowiedziono, że w bardziej stężonych roztworach wnikanie substancji osmotycznej jest ograniczone nie tylko lepkością, ale dodatkowo sztywnością zewnętrznych warstw komórek tkanki, która zwiększa się z powodu szybkiego zagęszczenia materiału w tych warstwach. Prowadzi to także do zmniejszenia szybkości wymiany masy [Gir2003, Ela2006]. Niskie stężenie roztworu osmotycznego powoduje mały przyrost suchej masy, ekstraktu i sacharydów redukujących, a wysokie jest powodem znacznie większego wnikania substancji osmotycznej do odwadnianych śliwek.

5.3. Wpływ czasu zamrażalniczego przechowywania i metod rozmrażania na wybrane wskaźniki jakości śliwek utrwalonych metodą dehydrofreezing

5.3.1. Wpływ czasu zamrażalniczego przechowywania i metod rozmrażania na wielkość ubytku masy śliwek utrwalonych metodą dehydrofreezing

Wielkość ubytku masy jest miarą wycieku rozmrażalniczego. W czasie rozmrażania owoców ilość wycieku zależy od zdolności resorpcji wody z topniejących kryształów lodu przez tkanki roślinne. Proces ten przebiega w korzystniejszych warunkach niż zwykła rehydratacja, jednak na skutek powstałych w trakcie zamrażania uszkodzeń tkanek, część wody nie ulega związaniu i stanowi wyciek powodujący straty składników [Bia2004].

W tabeli 5.4. zestawiono wyniki oceny tego parametru w zależności od metody rozmrażania śliwek odwadnianych osmotycznie w roztworach sacharozy o różnym stężeniu przez 1,5 i 3,0 godziny. Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że na wielkość ubytku masy rozmrażanych owoców istotnie wpłynęły parametry wstępnej obróbki osmotycznej. Uzyskane wyniki wskazują, że odwadnianie osmotyczne wyraźnie zmniejszało straty masy owoców w trakcie rozmrażania.



Rys. 5.5. Wpływ stężenia roztworu sacharozy i czasu procesu na średni ubytek masy śliwek odwadnianych osmotycznie

Na wielkość ubytku masy główny wpływ miało stężenie roztworu osmotycznego (rys. 5.5.). Przy stężeniu 35% wielkość ubytku kształtowała się na poziomie około 33%. Zwiększenie stężenia roztworu sacharozy do 65% powodowało zmniejszenie badanego wskaźnika o 12%. Wydłużenie czasu odwadniania osmotycznego miało mniejszy wpływ na badaną cechę niż stężenie roztworu, chociaż różnice były istotne statystycznie.

Tabela 5.4. Wpływ zamrażalniczego przechowywania i metod rozmrażania na wielkość ubytku masy śliwek odwadnianych osmotycznie w roztworach sacharozы

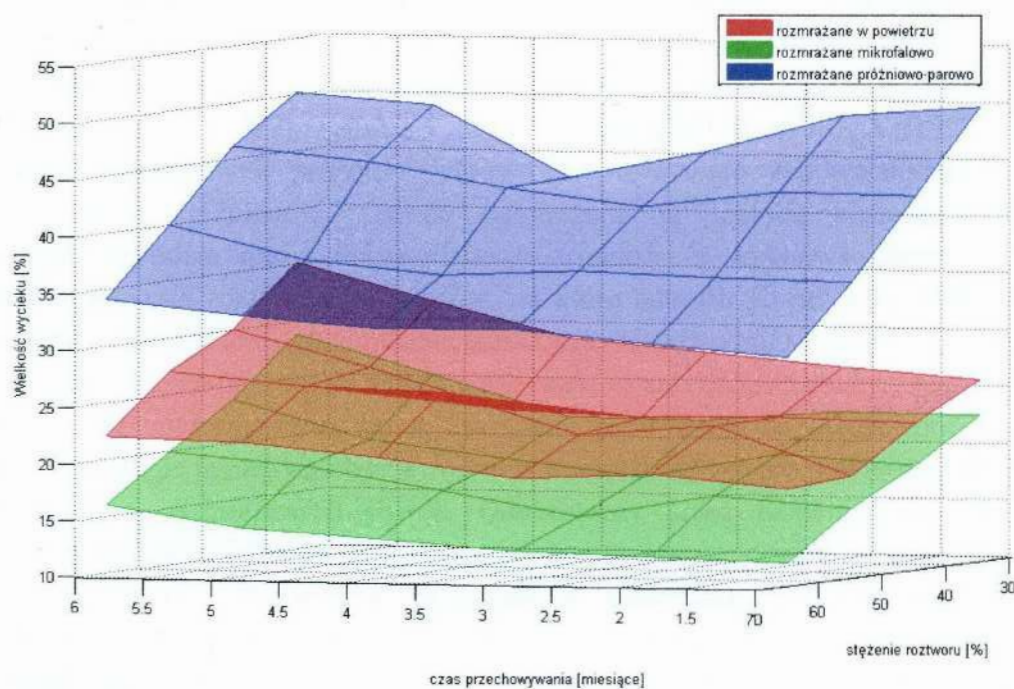
Kombinacja	Metoda rozmrażania																		Wartość średnia				
	Powietrzna						Mikrofalowa						Próżniowo-parowa										
	Czas przechowywania [miesiące]						Czas przechowywania [miesiące]						Czas przechowywania [miesiące]										
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6					
0	27,36	27,58	26,42	32,18	36,29	39,03	31,48	24,24	25,65	23,82	26,85	29,55	32,67	27,13	51,79	52,09	48,01	49,97	51,87	53,02	51,13	36,58	
1	25,97	26,86	27,94	29,03	32,01	35,17	29,50	22,86	22,94	21,98	22,05	25,53	28,86	24,04	49,97	48,98	45,57	43,12	49,29	50,17	47,85	33,80	
2	25,07	25,12	26,92	26,34	29,17	32,11	27,46	21,06	21,12	21,04	21,29	23,12	25,99	22,27	46,56	46,17	44,19	45,01	47,19	48,07	46,20	31,98	
3	22,94	23,18	22,97	23,44	26,89	30,03	24,91	19,22	19,95	17,76	19,13	20,57	23,84	20,08	42,94	43,03	41,54	42,96	45,00	46,12	43,60	29,53	
4	22,45	22,97	23,87	24,29	27,12	30,00	25,12	17,95	18,27	16,01	18,11	19,47	22,28	18,68	38,17	39,03	40,10	39,07	41,18	43,27	40,14	27,98	
5	19,01	23,17	22,19	25,71	25,96	27,04	23,85	16,17	17,01	14,99	17,03	18,97	20,01	17,36	36,01	36,18	36,57	35,98	37,11	39,97	36,97	26,06	
6	19,32	21,83	20,79	22,23	23,77	24,09	22,01	15,24	15,94	14,12	15,92	16,19	18,23	15,94	34,29	33,75	33,03	33,11	34,88	37,83	34,48	24,14	
7	18,62	19,66	19,09	20,71	21,81	22,09	20,33	12,07	12,39	12,67	13,54	14,27	16,07	13,50	30,15	31,07	32,19	32,04	32,94	34,13	32,09	21,97	
8	17,42	17,82	16,86	18,15	19,35	20,63	18,37	11,27	12,01	11,49	12,74	13,17	14,94	12,60	26,39	28,97	26,64	28,15	29,13	31,49	28,46	19,81	
Średnia	22,02	23,13	23,01	24,68	26,93	28,91		17,79	18,36	17,1	18,52	20,09	22,54		39,59	39,92	38,65	38,82	40,95	42,67			
	Wartość średnia						24,78	Wartość średnia						19,07	Wartość średnia						40,10	NIR	1,885
	NIR																		0,6884				
	Wartość średnia						1	2	3	4	5	6	Wartość średnia						NIR0,968				
							26,46	27,14	26,25	27,34	29,33	31,38											

Legenda: 0 – próba kontrolna; 1 – 35%, 1,5h; 2 – 35%, 3,0h; 3 – 45%, 1,5h; 4 – 45%, 3,0h; 5 – 55%, 1,5h; 6 – 55%, 3,0h; 7 – 65%, 1,5h; 8 – 65%, 3,0h. NIR – najmniejsza istotna różnica przy p=0,05.

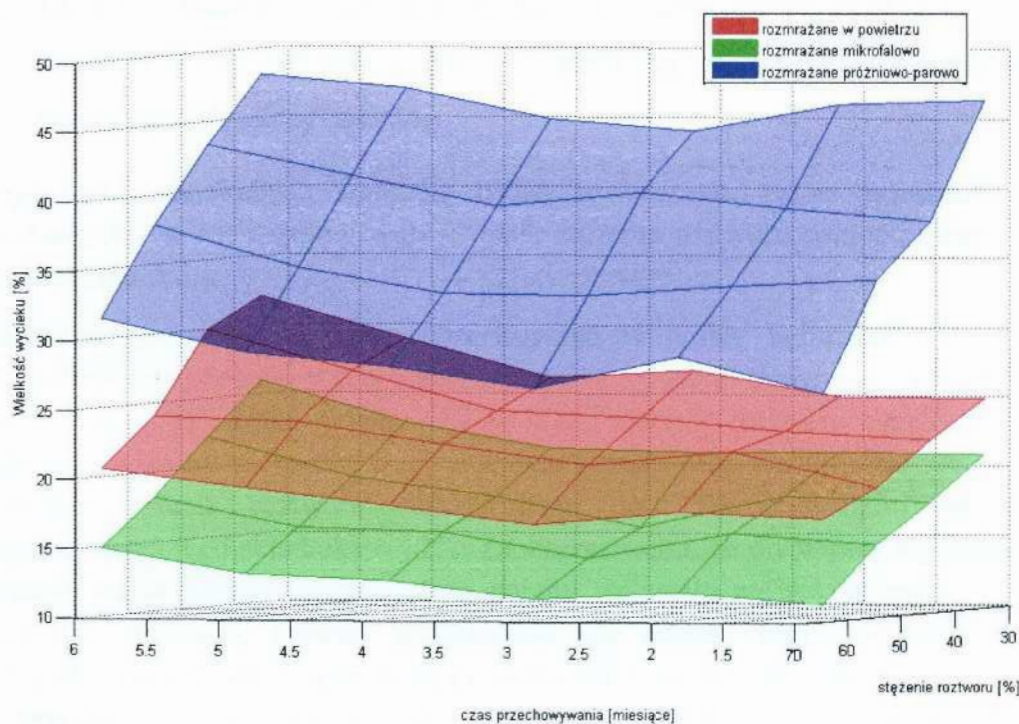
Największy ubytek masy zanotowano w próbie kontrolnej, którą stanowiły owoce nie poddane odwadnianiu osmotycznemu (średnio 36,5%). Zwiększenie parametrów odwadniania osmotycznego prowadziło do znaczącej redukcji ilości wody w owocach, co z kolei skutkowało ograniczeniem destrukcyjnego działania zamrażania na komórki, co wykazali również Marani i in. (2007). Przeprowadzone w pracy badania potwierdziły także stwierdzenia wymienionych badaczy, którzy dowiedli, że jakość owoców odwodnionych osmotycznie jest uzależniona w głównej mierze od parametrów procesu usuwania z nich wody [Mar2007].

Zaobserwowano, że czas zamrażalniczego przechowywania istotnie statystycznie wpłynął na ubytek masy rozmrażanych śliwek. Wielkość ubytku w owocach rozmrażanych po miesiącu przechowywania wynosiła średnio 26,46%. Natomiast po półrocznym przechowywaniu ubytek zwiększył się średnio do 31,38%. Zwiększanie się ubytku masy podczas zamrażalniczego przechowywania może być tłumaczone przekształceniami w układzie kryształów lodu w stanie zamrożenia. Według Górskiej- Warszewicz (2005) wzrost kryształów jest związany z fluktuacją temperatury oraz wytwarzaniem się w owocach mrożonych w cukrze płynu metakrytycznego [Gór2005]. Uzyskane wyniki nie w pełni znajdują odzwierciedlenie w badaniach przeprowadzonych przez Maraga i in. (2006). Wymienieni autorzy obserwowali bowiem, że wielkość wycieku rozmrażalniczego podlegała wahaniom podczas zamrażalniczego przechowywania [Mar2006]. Natomiast otrzymane w pracy wyniki są zgodne z badaniami Błońskiego i in. (1986), w których stwierdzono, że w czasie mrożenia produktów powstają ubytki masy, które powiększają się w czasie długiego składowania [Bło1986].

Na wykresach 5.5. i 5.6. przedstawiono graficznie wielkość wycieku rozmrażalniczego w zależności od sposobu rozmrażania i stężenia roztworu osmotycznego dla dwóch zastosowanych czasów odwadniania (1,5 i 3,0 h). Metoda rozmrażania wpłynęła na wielkość ubytku masy w badanych owocach. Najmniejszy wyciek zanotowano w owocach utrwalonych metodą dehydrofreezing i rozmrażanych mikrofalowo (średnio 19,07%). Zastosowanie tego rodzaju rozmrażania było najkorzystniejsze z punktu widzenia jakości owoców, w porównaniu z metodami powietrzną oraz próżniowo-parową. Wielkość ubytku owoców rozmrażanych w powietrzu była nieco większa niż w owocach rozmrażanych mikrofalowo. Największe różnice w ubytku masy zaobserwowano w śliwkach rozmrażanych próżniowo-parowo (średnio 40,10%).



Rys. 5.6. Wielkość ubytku masy śliwek w zależności od metody rozmrażania, stężenia roztworu osmotycznego i czasu zamrażalniczego przechowywania (czas odwadniania osmotycznego 1,5 h)



Rys. 5.7. Wielkość ubytku masy śliwek w zależności od metody rozmrażania, stężenia roztworu osmotycznego i czasu zamrażalniczego przechowywania (czas odwadniania osmotycznego 3,0 h)

Ze względu na wielkość wycieku rozmrażalniczego, który jest parametrem decydującym o końcowej jakości produktu, największą odwracalność procesu zamrażania zauważono dla owoców rozmrażanych metodą mikrofalową. W śliwkach utrwalonych metodą dehydrofreezing zaobserwowano istotnie mniejszy ubytek masy podczas rozmrażania mikrofalowego, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi przez Marani i in. (2007) oraz Lowithun i Charoenrein (2009) [Low2009, Mar2007]. Korzystny wpływ rozmrażania

mikrofalowego może być tłumaczony znacznym skróceniem czasu trwania procesu, a także równomiernym nagrzewaniem się produktu, w którym wstępnie zredukowano już zawartość wody. Podobne zależności zaobserwowano w badaniach Meisel (1973), Rosenberg i Bogl (1987), Virtanen i in. (1997), Taoukis i in. (1987) [Mei1973, Ros1987, Vir1997, Tao1987]. W śliwkach rozmrażanych próżniowo-parowo nie osiągnięto zadowalających, z punktu widzenia jakości, rezultatów. Owoce rozmrażane tą metodą charakteryzowały się największym ubytkiem masy. Potwierdziło to trudności z wykorzystaniem komory jako narzędzia w procesie rozmrażania owoców, na które natrafili Kopeć i in. (2009). Autorzy zaproponowali tę metodę do rozmrażania truskawek, nieodwodnionych osmotycznie. Jednak tak samo jak w przypadku rozmrażanych truskawek, również śliwki miały znacznie mniejszą objętość i były zdeformowane, co w rezultacie prowadziło do zwiększonego wycieku. Podczas rozmrażania tą metodą obserwowano w komorze wysysanie powietrza wraz z sokami komórkowymi z rozmrażanych śliwek. Odnotowany przez Kopcia i in. (2009) efekt załamania struktury truskawek był również obserwowany podczas próżniowo-parowego rozmrażania śliwek. Pęcherzyki wysysanego powietrza przechodząc przez film skondensowanej na powierzchni owoców pary wodnej tworzyły specyficzną pianę. Kondensująca para wodna wraz z uwalniającymi się sokami komórkowymi tworzyła znaczny wyciek rozmrażalniczy [Kop2009].

5.3.2. Wpływ czasu zamrażalniczego przechowywania i metod rozmrażania na zawartość ekstraktu w śliwkach utrwalonych metodą dehydrofreezing

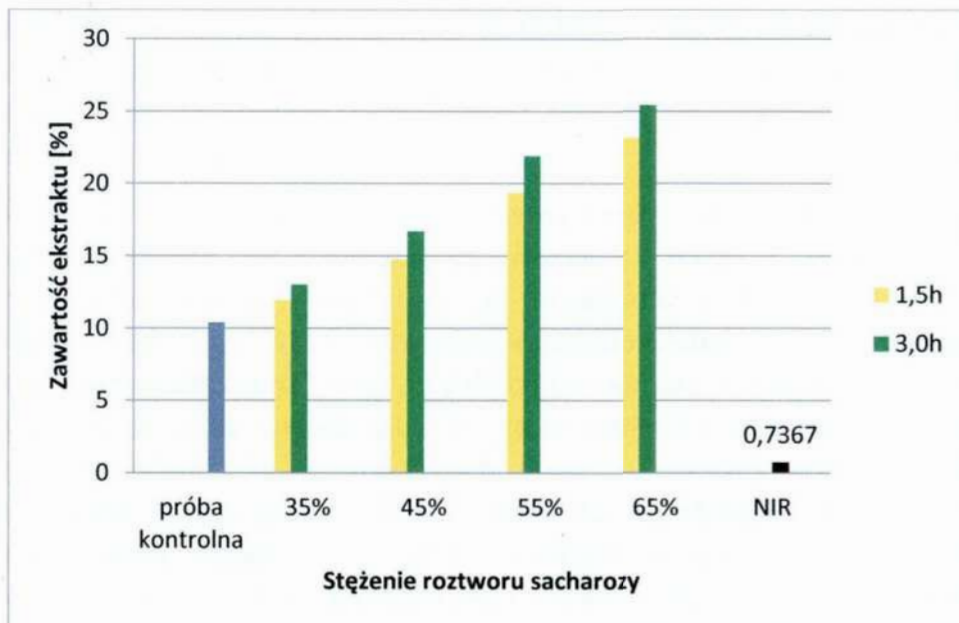
Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że na zawartość ekstraktu w rozmrażanych owocach istotny wpływ miało stężenie roztworu osmotycznego oraz czas odwadniania (tab. 5.5.).

Najmniejszą zawartość ekstraktu obserwowano w próbie kontrolnej owoców, którą stanowiły śliwki nie poddane obróbce osmotycznej przed zamrożeniem (średnio 10,38%). Na wartość badanego wskaźnika główny wpływ miało stężenie roztworu osmotycznego. Przy 65% stężeniu roztworu sacharozy ilość ekstraktu kształtowała się na poziomie około 24%. Zmniejszenie stężenia roztworu osmotycznego do 35% prowadziło do uzyskania zmniejszonej ilości tego składnika o 12%. Zaobserwowano, że dwukrotne wydłużenie czasu odwadniania osmotycznego w mniejszym stopniu wpływało na badaną cechę niż stężenie roztworu osmotycznego, chociaż stwierdzono, że różnice były statystycznie istotne. Parametry procesu odwadniania wpływają bowiem nie tylko na usuwanie wody z owoców ale także związków niskocząsteczkowych. Zgodnie z opinią Beristain i in. (1990), Li i Ramaswamy (2006), Bekele i Ramaswamy (2010) czynniki te w głównej mierze wpływają na ubytek wody i koncentrację składników suchej substancji w mniejszej masie produktu, co pociąga za sobą wzrost zawartości ekstraktu [Ber1990, Li2006, Bek2010].

Tabela 5.5. Wpływ zamrażalniczego przechowywania i metod rozmrażania na zawartość ekstraktu w sliwkach odwadnianych osmotycznie w roztworach sacharozu

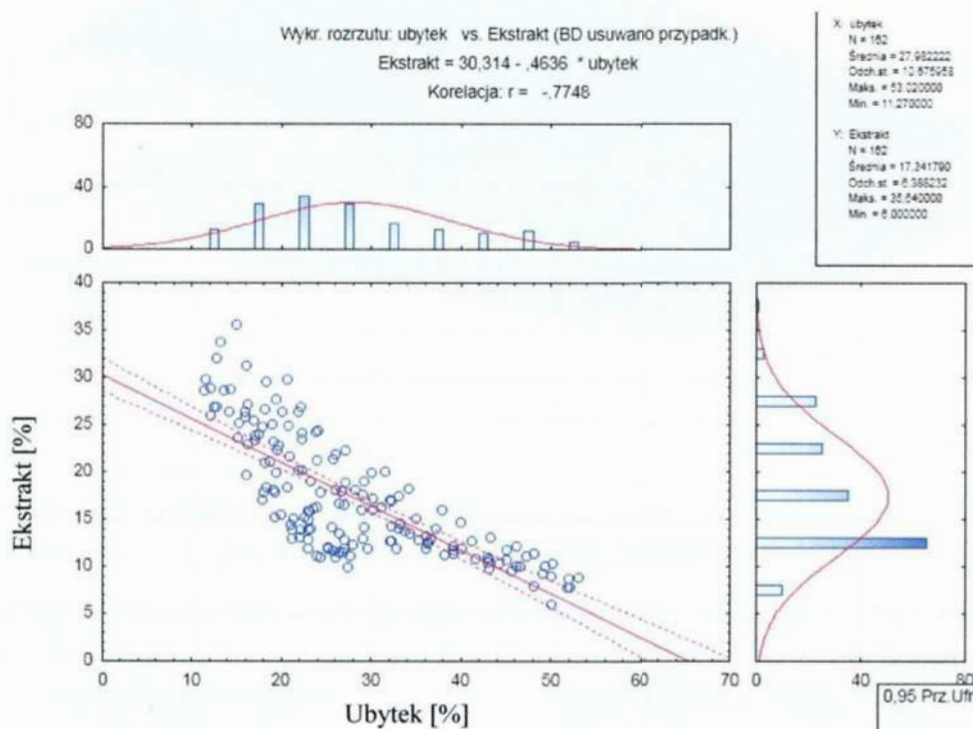
kombinacja	Metoda rozmrażania																		Wartość średnia	
	Powietrzna						Mikrofalowa						Próżniowo-parowa							
	Czas przechowywania [miesiące]						Czas przechowywania [miesiące]						Czas przechowywania [miesiące]							
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6		
0	10,07	11,13	11,63	12,76	12,63	11,44	11,06	11,66	11,13	11,57	12,05	11,94	11,57	7,90	7,96	8,05	6,00	8,87	9,00	10,38
1	11,06	11,99	12,43	13,01	12,76	12,96	12,01	12,94	13,17	13,98	14,17	16,02	13,72	9,07	9,30	9,67	9,94	10,15	10,37	11,95
2	11,96	12,17	12,96	13,56	14,26	14,36	13,07	13,99	14,53	15,11	15,99	18,11	15,13	10,09	10,16	10,4	10,79	11,16	11,46	13,01
3	13,96	14,04	14,96	16,23	16,56	17,26	15,21	15,59	17,10	17,96	18,39	21,29	17,59	10,53	10,76	10,99	11,07	11,89	12,26	14,78
4	15,26	15,96	16,29	17,84	18,92	20,03	17,94	18,49	19,75	21,12	22,34	24,17	20,64	11,36	11,79	11,97	12,19	12,76	13,16	16,74
5	18,13	19,13	20,26	21,42	21,96	22,37	23,09	23,49	23,66	24,00	25,10	26,43	24,30	12,05	12,50	12,99	13,24	14,03	14,79	19,37
6	20,03	20,26	21,66	23,52	24,29	24,47	25,24	25,90	26,44	26,46	27,23	29,68	26,83	13,59	13,79	14,09	14,59	15,18	16,09	21,90
7	21,13	22,89	23,26	25,02	26,46	27,04	26,06	26,99	27,03	28,74	28,83	31,31	28,16	16,09	16,37	16,92	17,06	17,56	18,24	23,17
8	24,13	24,86	25,56	26,72	27,76	29,87	28,74	28,99	29,88	32,13	33,82	35,64	31,53	16,75	17,67	18,01	18,11	19,04	20,17	25,43
Średnia	16,19	16,94	17,67	18,9	19,51	19,98	19,16	19,78	20,3	21,23	21,99	23,84		11,94	12,26	12,57	12,55	13,4	13,95	
	Wartość średnia																		18,20	
	NIR																		0,4253	
	Wartość średnia						Wartość średnia						Wartość średnia							
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	NIR0,6015	
	15,76	16,32	16,84	17,56	18,30	19,26														

Legenda: 0 – próba kontrolna; 1 – 35%, 1,5h; 2 – 35%, 3,0h; 3 – 45%, 1,5h; 4 – 45%, 3,0h; 5 – 55%, 1,5h; 6 – 55%, 3,0h; 7 – 65%, 1,5h; 8 – 65%, 3,0h. NIR – najmniejsza istotna różnica przy p=0,05.



Rys. 5.7. Wpływ stężenia roztworu sacharozy i czasu procesu na średnią zawartość ekstraktu w śliwkach odwadnianych osmotycznie

Stwierdzono, że zwiększenie stężenia roztworu osmotycznego i czasu odwadniania skutkowało istotnym zwiększeniem zawartości ekstraktu. Przeprowadzono badania dowodzą, że zawartość ekstraktu w owocach zależała odwrotnie proporcjonalnie od ubytku masy (rys. 5.8), czego powodem może być fakt, że związki ekstraktowe (rozpuszczalne w wodzie) stanowią przeważającą część wycieku rozmrażalniczego. Lazarides i Mavroudis (1995a) również stwierdzili, że odwodnione owoce charakteryzują się zmniejszonym ubytkiem masy podczas rozmrażania a tym samym większą ilością ekstraktu [Laz1995a].

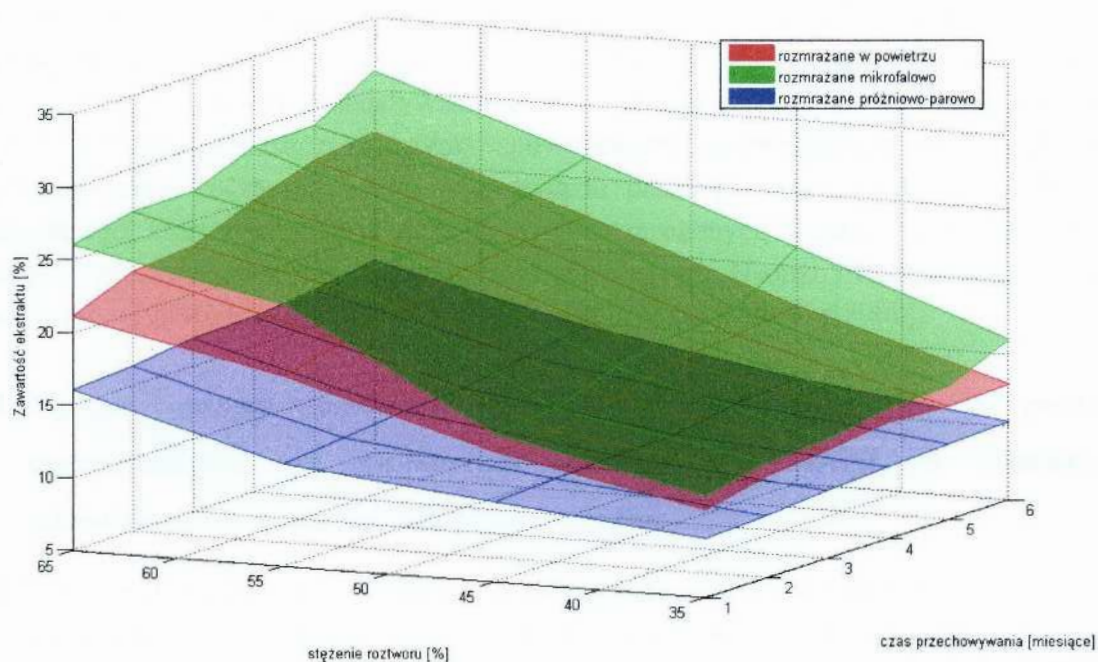


Rys. 5.8. Korelacja pomiędzy wielkością ubytku masy a zawartością ekstraktu w owocach odwodnionych osmotycznie w roztworach sacharozy

Oprócz parametrów procesu usuwania wody na badany wskaźnik jakości mógł mieć wpływ początkowy skład chemiczny owoców oraz ich struktura fizyczna. Zgodnie z opinią Rahmana i Perera (2007) były to czynniki determinujące cały proces odwadniania, a tym samym określające zmiany zawartości ekstraktu [Rah2007].

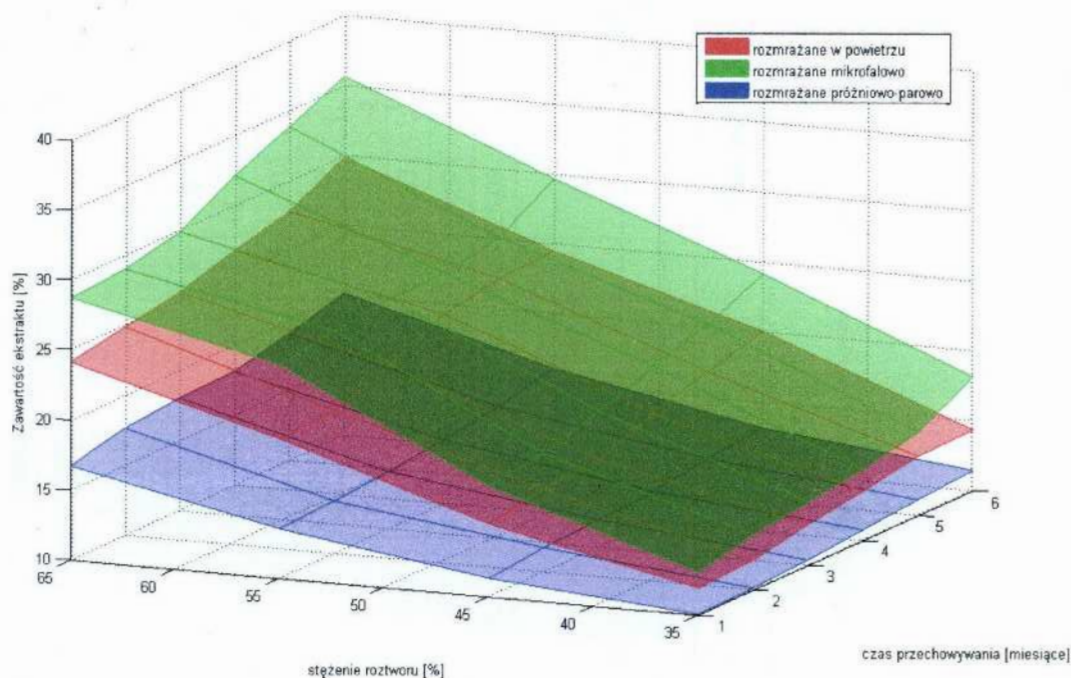
Zanotowano, że czas zamrażalniczego przechowywania miał statystycznie istotny wpływ na zawartość ekstraktu w rozmrażanych owocach. Wraz z wydłużeniem okresu przechowywania zamrażalniczego następowało zwiększanie wartości badanego wskaźnika w śliwkach, ze średnio 15,76% w pierwszym miesiącu do średnio 19,26% w szóstym (tabela 5.5.). Jedną z najpoważniejszych wad produktów mrożonych, w tym szczególnie owoców, jest spadek jędrności oraz wyciek soku w czasie rozmrażania. Towarzyszy temu utrata rozpuszczalnych składników ekstraktowych oraz substancji smakowo-zapachowych. Przyczyną wzrostu zawartości ekstraktu w rozmrażanych śliwkach mogło być mniejsze uszkodzenie struktury tkanki owoców przez tworzące się w trakcie procesu zamrażania i przechowywania kryształy lodu, których ilość i wielkość zależała od ilości dostępnej wody [Kol2008].

Graficzne zestawienie wyników (rys. 5.9.–5.10.) obrazuje w jaki sposób metoda rozmrażania wpłynęła na zawartość ekstraktu w owocach. Stwierdzono, że ze względu na ten parametr jakości najkorzystniejszym sposobem rozmrażania było rozmrażanie mikrofalowe.



Rys. 5.9. Zawartość ekstraktu w śliwkach w zależności od metody rozmrażania, czasu zamrażalniczego przechowywania i stężenia roztworu sacharozy (czas odwadniania osmotycznego 1,5 h)

Metoda rozmrażania istotnie wpływała na wielkość ubytku masy jak również na zawartość ekstraktu. Rozmrażanie próżniowo-parowe prowadziło do uzyskania owoców charakteryzujących się najmniejszą zawartością tego składnika. Występujące w komorze podciśnienie i kondensująca para wodna, prowadziły do ulatniania się z owoców cennych składników ekstraktowych.



Rys. 5.10. Zawartość ekstraktu w śliwkach w zależności od metody rozmrażania, czasu zamrażalniczego przechowywania, stężenia roztworu sacharozy (czas odwadniania osmotycznego 3,0 h)

Próbki rozmrażane w temperaturze pokojowej (20°C) zawierały mniej związków ekstraktowych niż próbki rozmrażane w kuchni mikrofalowej. Związane może to być ze znacznie krótszym okresem oddziaływania tlenu i światła na rozmrażany surowiec oraz większą szybkością procesu rozmrażania spowodowaną powstawaniem energii cieplnej wewnątrz produktu, co mogło ochronić te związki przed procesem utleniania zwłaszcza enzymatycznego, który nasila się w uszkodzonych rozmrożonych tkankach. Zaobserwowane zależności są zbliżone do wyników badań uzyskanych przez Nsonzi i Ramaswamy (1998), Mavroudis i in. (1998b) oraz Kolniak (2008) [Nso1998, Mav1998b, Kol2008].

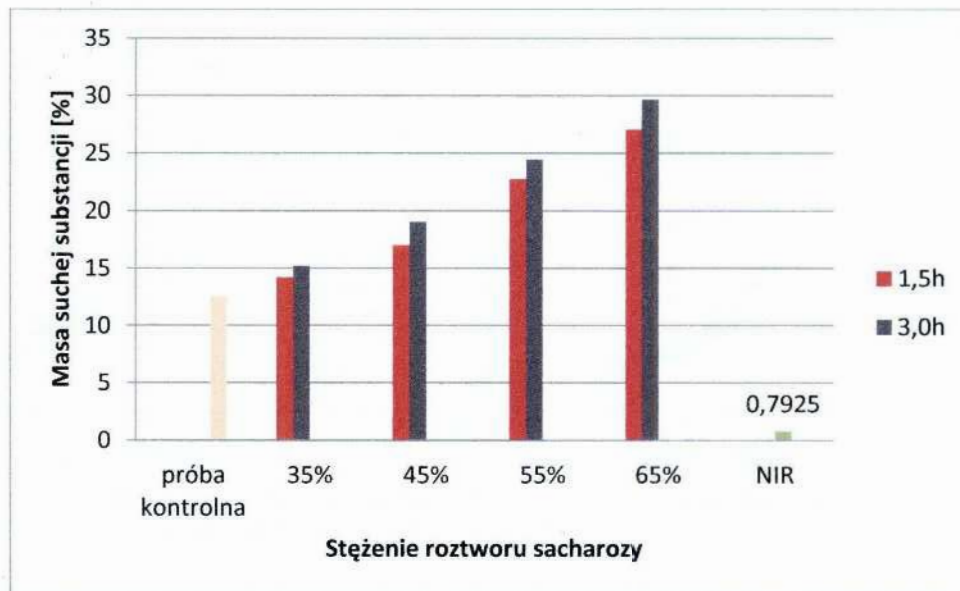
5.3.3. Wpływ czasu zamrażalniczego przechowywania i metod rozmrażania na zawartość suchej substancji w śliwkach utrwalonych metodą dehydrofreezing

Wyniki badań dotyczące zmian zawartości suchej substancji w śliwkach wskazują, że na badany wskaźnik istotny wpływ miały parametry procesu odwadniania osmotycznego. Uzyskane wyniki dowodzą, że wstępna obróbka osmotyczna przyczyniła się do zwiększenia masy suchej substancji owoców w czasie rozmrażania. W tabeli 5.6. zestawiono wyniki oceny tego parametru w zależności od metody rozmrażania śliwek odwadnianych osmotycznie w roztworach sacharozy o różnym stężeniu przez 1,5 i 3,0 godziny.

Tabela 5.6. Wpływ zamrażalniczego przechowywania i metod rozmrażania na zawartość suchej substancji w sliwkach odwadnianych osmotycznie w roztworach sacharozы

Kombinacja	Metoda rozmrażania																		Wartość średnia			
	Powietrzna						Mikrofalowa						Próżniowo-parowa									
	Czas przechowywania [miesiące]						Czas przechowywania [miesiące]						Czas przechowywania [miesiące]									
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6				
0	13,31	14,24	13,20	13,78	14,15	15,58	14,04	10,90	13,68	13,96	12,99	13,03	12,80	12,89	10,03	10,12	10,46	10,93	11,11	11,37	10,67	12,53
1	14,11	14,67	14,93	15,07	15,01	15,04	14,81	13,59	14,00	14,12	14,27	15,02	18,93	14,99	12,11	12,36	12,53	12,68	13,49	13,92	12,85	14,22
2	14,73	14,96	15,29	15,96	16,33	16,89	15,69	14,27	14,94	15,27	16,04	17,54	20,44	16,42	12,73	12,98	13,02	13,77	14,09	14,56	13,53	15,21
3	15,94	16,04	16,54	18,57	18,96	19,89	17,66	16,01	17,27	18,01	19,21	21,19	24,97	19,44	13,01	13,47	13,61	14,02	14,75	15,01	13,98	17,03
4	16,86	17,13	18,24	19,39	20,87	21,49	19,00	18,95	20,01	22,96	24,93	26,04	28,12	23,50	13,79	14,13	14,39	14,94	15,42	15,58	14,71	19,07
5	19,76	20,24	21,19	22,47	22,98	26,74	22,23	25,46	27,88	29,24	31,01	31,61	32,17	29,56	15,04	15,53	16,27	16,89	17,11	17,73	16,43	22,74
6	21,97	22,19	22,99	24,18	26,26	28,86	24,41	27,10	29,30	30,83	32,66	33,11	34,01	31,17	16,67	17,07	17,74	18,04	18,49	18,92	17,82	24,47
7	24,37	25,73	24,23	27,99	29,65	32,41	27,40	28,90	31,15	32,63	34,10	35,00	35,49	32,88	19,65	20,08	20,95	21,22	21,57	22,07	20,92	27,07
8	25,21	26,28	26,01	29,04	34,87	35,78	29,53	30,81	33,74	34,99	36,82	37,45	39,41	35,54	22,09	23,13	23,76	24,75	25,00	25,09	23,97	29,68
Średnia	18,47	19,05	19,18	20,72	22,12	23,63	20,67	22,44	23,56	24,67	25,55	27,37		15,01	15,43	15,86	16,36	16,78	17,14			NIR, 0,7925
	Wartość średnia																		20,53			
	NIR																		0,4575			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	NIR0,6471			
	18,05	18,97	19,53	20,58	21,49	22,71																

Legenda: 0 – próba kontrolna; 1 – 35%, 1,5h; 2 – 35%, 3,0h; 3 – 45%, 1,5h; 4 – 45%, 3,0h; 5 – 55%, 1,5h; 6 – 55%, 3,0h; 7 – 65%, 1,5h; 8 – 65%, 3,0h. NIR – najmniejsza istotna różnica przy p=0,05.

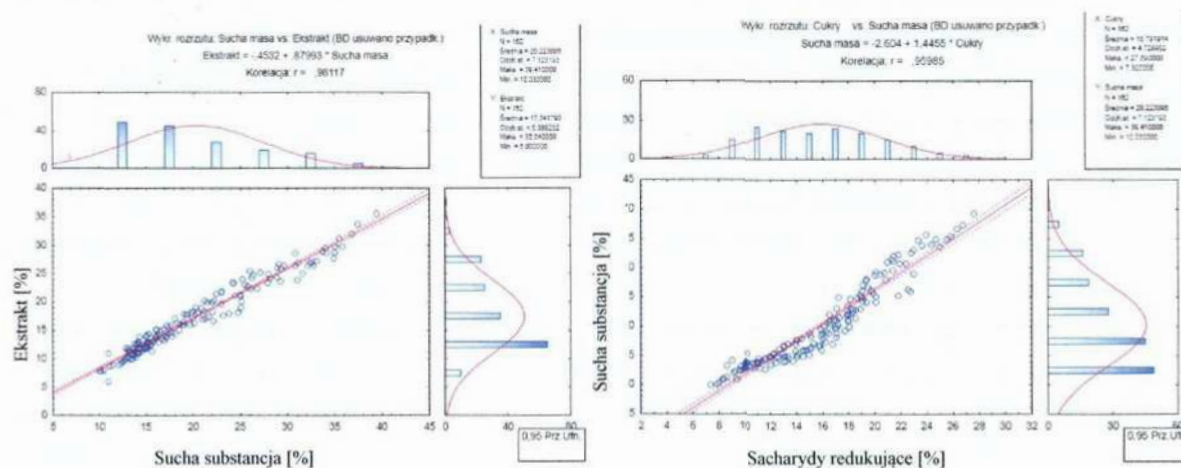


Rys. 5.11. Wpływ stężenia roztworu sacharozy i czasu procesu na średnią zawartość suchej substancji w śliwkach odwadnianych osmotycznie

W głównej mierze na zawartość suchej substancji wpływało stężenie roztworu osmotycznego (rys. 5.11.). Przy stężeniu 35% wartość tego wskaźnika kształtowała się na poziomie około 14,5%. Zwiększenie stężenia roztworu sacharozy do 65% prowadziło do zwiększenia suchej masy o 14%. Choć różnice pomiędzy stężeniem roztworu osmotycznego i czasem odwadniania były statystycznie istotne, zauważono, że czas procesu miał mniejszy wpływ na badaną cechę. Najmniejszą koncentracją suchej substancji cechowały się owoce nie poddane obróbce osmotycznej, stanowiące próbę kontrolną (średnio 12,53%).

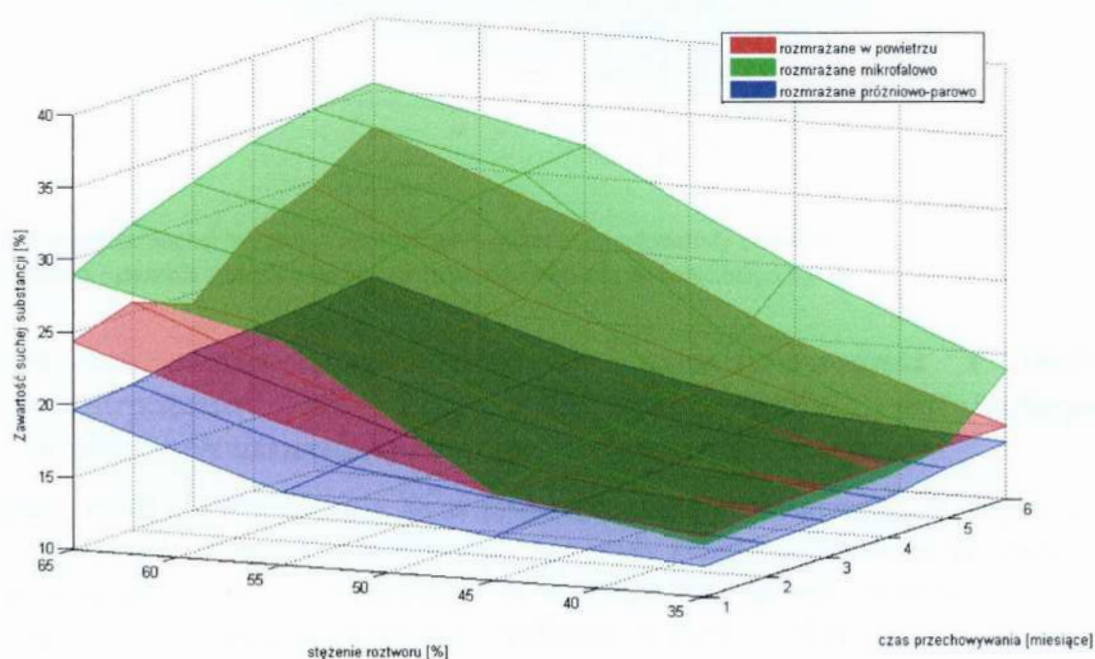
Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że wraz z czasem przechowywania zwiększała się masa suchej substancji w badanych owocach. Po miesiącu przechowywania wartość badanego składnika kształtowała się średnio na poziomie 18,05%. Natomiast po 6 miesiącach odnotowano zwiększoną koncentrację tego składnika w śliwkach (średnio 22,71%). Uzyskane wyniki badań zgodne są z wnioskami przedstawionymi przez Maraga i in. (2006). W truskawkach odwodnionych i przechowywanych w stanie zamrożonym przez 6 miesięcy wymienieni autorzy obserwowali stały wzrost zawartości suchej substancji oraz ciągłe zmniejszanie zawartości wody w trakcie rozmrażania [Mar2006]. Podobne wyniki badań uzyskali Kmieć i in. (2000), którzy podczas 12-miesięcznego przechowywania truskawek utrwalonych metodą dehydrofreezing zaobserwowali zwiększanie zawartości suchej substancji w owocach [Kmi2000].

Wraz ze zwiększaniem się zawartości suchej substancji obserwowano zwiększoną ilość ekstraktu i sacharydów redukujących w utrwalanych owocach (rys. 5.12.). Obserwowane zależności miały wprost proporcjonalny charakter.



Rys. 5.12. Korelacja pomiędzy zawartością suchej substancji a zawartością ekstraktu i sacharydów redukujących w owocach odwodnionych osmotycznie w roztworach sacharozы

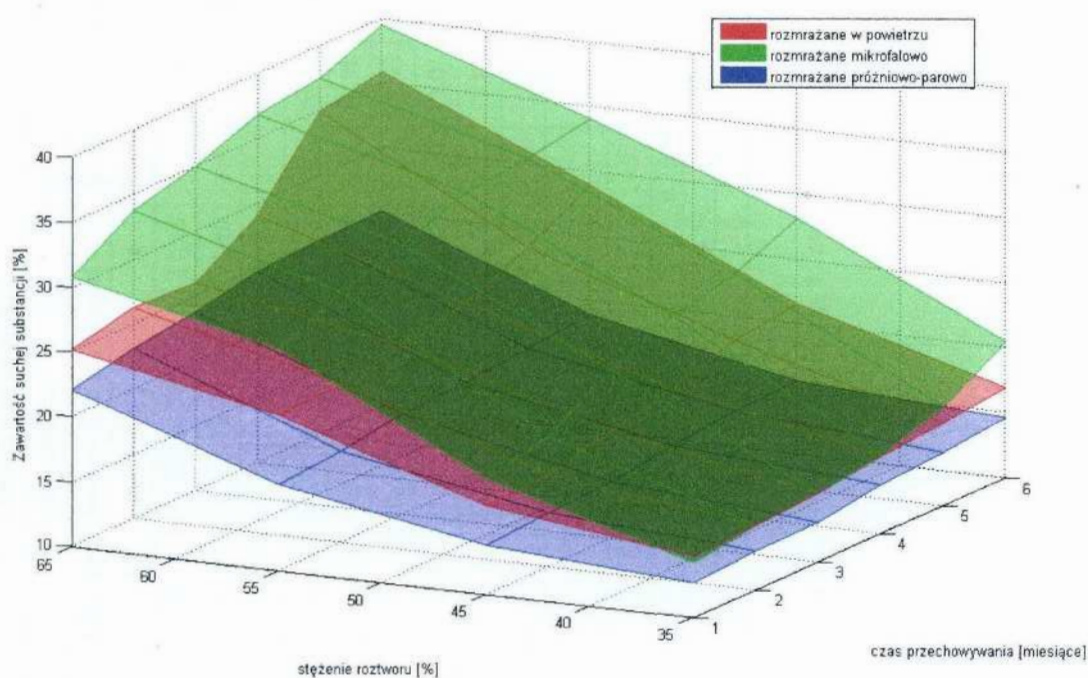
Porównanie wpływu trzech zastosowanych metod rozmrażania na masę suchej substancji w owocach przedstawiono na wykresach 5.13. i 5.14. Metoda rozmrażania istotnie statystycznie wpłynęła na masę suchej substancji w odwodnionych osmotycznie i przechowywanych śliwkach. Największe różnice odnotowano w owocach rozmrażanych metodą próżniowo-parową. Owoce rozmrażane tą metodą charakteryzowały się najniższą wartością badanego wskaźnika jakości (średnio 16,10%) w stosunku do śliwek rozmrażanych w powietrzu (średnio 20,53%) i mikrofalowo (średnio 24,04%). W dostępnej literaturze niewiele jest prac dotyczących wpływu metody rozmrażania owoców wstępnie odwodnionych osmotycznie i przechowywanych w warunkach zamrażalniczych na zmiany masy suchej substancji.



Rys. 5.13. Zawartość suchej substancji w śliwkach w zależności od metody rozmrażania, czas zamrażalniczego przechowywania i stężenia roztworu sacharozы (czas odwadniania osmotycznego 1,5 h)

Zwiększona zawartość suchej substancji podczas rozmrażania mikrofalowego mogła wynikać z natury mikrofal, które działając na produkt wzbudzają intensywne drgania cząstek

polarnych, przede wszystkim wody, czego efektem jest wydzielanie znacznych ilości ciepła oraz jej intensywne parowanie [Suu2000, Kra2004]. Polimery organiczne (pektyny, celulozy, hemicelulozy, białka i ligniny) wchodzące w skład poszczególnych tkanek owocu ułożone są w sposób uporządkowany, tworząc zawiłą strukturę przestrzenną, stabilizowaną m.in. przez słabe wiązania wodorowe. Włókna celulozowe są odpowiedzialne za sztywność oraz odporność na rozerwanie, podczas gdy substancje pektynowe i hemicelulozy za plastyczność i zdolność tkanek do rozciągania [Suu2000, Suu1998]. Uzyskane wyniki wskazują, że na skutek drgań cząstek polarnych i podwyższonej temperatury następowało prawdopodobnie uszkodzenie błon komórkowych (tzw. permeabilizacja) czemu towarzyszyła utrata turgoru przez komórki oraz zwiększenie przestrzeni międzykomórkowych [Pon1995]. Destrukcyjny wpływ na membrany mógł mieć także wzrost ciśnienia w komórkach na skutek gwałtownie zachodzącej w trakcie ogrzewania przemiany fazowej wody w parę [Kra2004].



Rys. 5.14. Zawartość suchej substancji w śliwkach w zależności od metody rozmrażania, czas zamrażalniczego przechowywania i stężenia roztworu sacharozy (czas odwadniania osmotycznego 3,0 h)

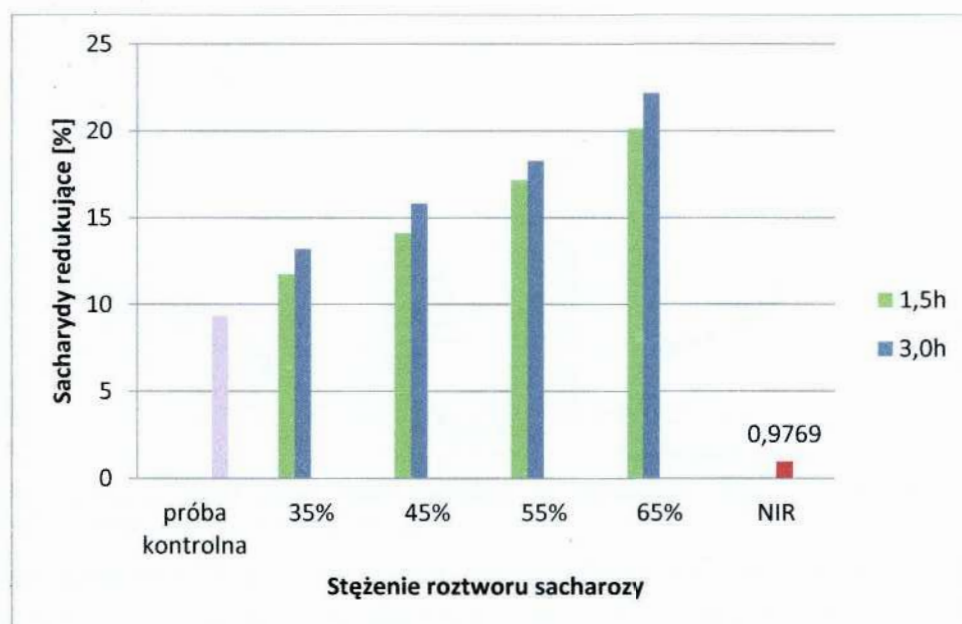
5.3.4. Wpływ czasu zamrażalniczego przechowywania i metod rozmrażania na zawartość sacharydów redukujących w śliwkach utrwalonych metodą dehydrofreezing

Uzyskane wyniki badań wskazują, że na zawartość sacharydów redukujących statystycznie istotny wpływ miały parametry procesu usuwania wody przed zamrażaniem. W tabeli 5.7. zestawiono wyniki oceny tego parametru w zależności od metody rozmrażania śliwek odwadnianych osmotycznie w roztworach sacharozy o różnym stężeniu przez 1,5 i 3,0 godziny. Otrzymane wyniki wyraźnie dowodzą, iż odwadnianie osmotyczne doprowadziło do zwiększenia wartości tego wskaźnika w trakcie rozmrażania (rys. 5.15.).

Tabela 5.7. Wpływ zamrażalniczego przechowywania i metod rozmrażania na zawartość sacharydów redukujących w sliwkach odwadnianych osmotycznie w roztworach sacharozы

kombinacja	Metoda rozmrażania																		Wartość średnia			
	Powietrzna						Mikrofalowa						Próżniowo-parowa									
	Czas przechowywania [miesiące]						Czas przechowywania [miesiące]						Czas przechowywania [miesiące]									
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6				
0	8,54	8,98	9,63	10,02	10,12	10,17	9,58	10,00	10,20	10,78	11,15	11,58	10,50	7,32	7,77	8,00	8,21	8,33	8,59	8,04	9,37	
1	11,02	11,53	12,01	12,57	13,03	13,29	12,24	12,44	13,03	13,74	14,51	14,98	13,45	9,09	9,22	9,55	9,82	10,00	10,12	9,63	11,77	
2	12,46	13,12	14,03	14,46	15,00	15,66	14,12	13,20	14,00	14,97	15,91	16,23	15,14	9,83	10,00	10,12	10,62	10,96	11,06	10,43	13,23	
3	13,88	14,49	15,11	15,85	16,43	17,04	15,47	14,71	15,24	16,00	16,24	17,03	16,07	10,07	10,32	10,76	11,00	11,56	12,00	10,95	14,16	
4	15,77	16,76	17,00	17,66	18,00	18,53	17,29	17,00	18,02	18,52	18,61	19,00	18,41	10,98	11,03	11,57	11,94	12,16	12,96	11,77	15,82	
5	16,96	17,17	17,89	18,29	18,87	19,47	18,11	18,84	19,27	20,69	20,93	21,31	20,41	11,93	12,24	12,67	13,02	13,87	14,03	12,96	17,16	
6	17,83	17,94	18,27	19,32	19,69	20,01	18,84	19,02	20,04	21,91	22,74	22,96	21,71	13,01	13,29	13,94	14,36	15,09	15,99	14,28	18,28	
7	19,04	19,87	20,04	20,83	21,33	21,79	20,48	20,39	21,42	22,78	24,29	24,67	23,22	15,83	16,07	16,47	16,84	17,24	18,11	16,76	20,15	
8	21,75	22,52	22,73	22,97	23,30	23,90	22,86	22,34	24,96	25,49	26,28	26,72	25,56	16,47	17,02	17,93	18,07	19,00	20,03	18,09	22,17	
Średnia	15,25	15,82	16,3	16,89	17,31	17,76		16,31	17,27	18,18	18,84	19,29	19,77	15,01	15,43	15,86	16,36	16,78	17,14			
Wartość średnia						16,55	Wartość średnia						18,27	Wartość średnia						16,10	NIR	0,9769
NIR						0,3559	NIR						0,3559	NIR						0,5033		
Wartość średnia						15,52	16,17	16,78	17,36	17,79	18,22	Wartość średnia						18,22				

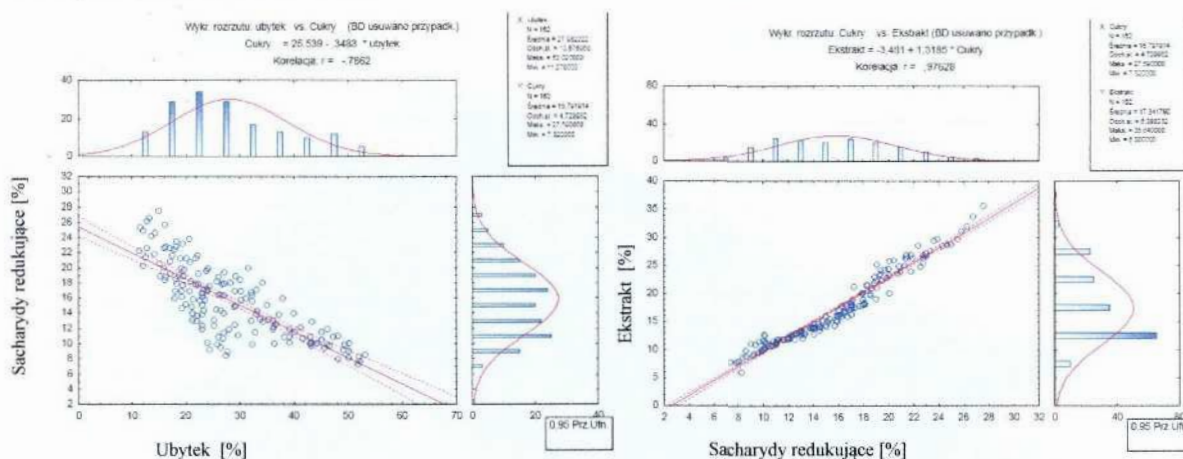
Legenda: 0 – proba kontrolna; 1 – 35%, 1,5h; 2 – 35%, 3,0h; 3 – 45%, 1,5h; 4 – 45%, 3,0h; 5 – 55%, 1,5h; 6 – 55%, 3,0h; 7 – 65%, 1,5h; 8 – 65%, 3,0h. NIR – najmniejsza istotna różnica przy p=0,05.



Rys. 5.15. Wpływ stężenia roztworu sacharozy i czasu procesu na średnią zawartość sacharydów redukujących w śliwkach odwadnianych osmotycznie

Największą zawartością sacharydów redukujących cechowały się owoce odwodnione w 65% roztworze sacharozy (średnio 21%). Najmniejszą koncentrację (średnio 12%) tych związków zanotowano w owocach w 35% roztworze osmotycznym i w próbie kontrolnej (średnio 9,37%). Stwierdzono, że na wartość ocenianego wskaźnika wpływały stężenie roztworów wodnych sacharozy i czas trwania procesu, przy czym pomimo statystycznie istotnych różnic, pierwszy z wymienionych parametrów był głównym czynnikiem różnicującym. Podobne zależności zaobserwowali Moraga i in. (2006), którzy wykazali istotny wpływ odwadniania osmotycznego, poprzedzającego zamrażanie na zmiany zawartości węglowodanów w rozmrażanych próbach [Mor2006]. Zmiana parametrów procesu usuwania wody z tkanek owoców prowadzi bowiem do zwiększenia szybkości wnikania substancji osmotycznej i usuwania wody. Dowiedziono, że zmiana koncentracji sacharydów w owocach jest zależna od ilości wody usuniętej podczas osmozy [Mor2006, Mar2007].

Stwierdzono, że zawartość sacharydów redukujących w tkance owoców była tym wyższa, im mniejszy był ubytek masy podczas rozmrażania (rys. 5.16.), co wynika z tego, że niskocząsteczkowe związki, rozpuszczalne w wodzie, mogą przechodzić do wycieku w trakcie rozmrażania.

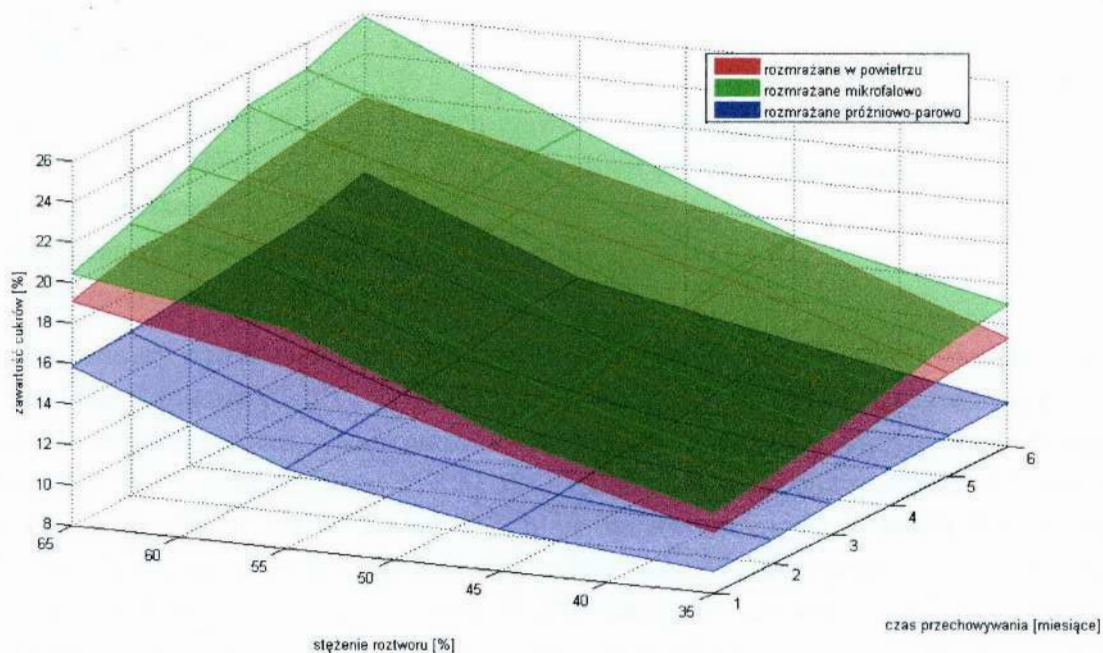


Rys. 5.16. Korelacje pomiędzy ubytkiem masy a zawartością ekstraktu i sacharydów redukujących w owocach odwodnionych osmotycznie w roztworach sacharozy

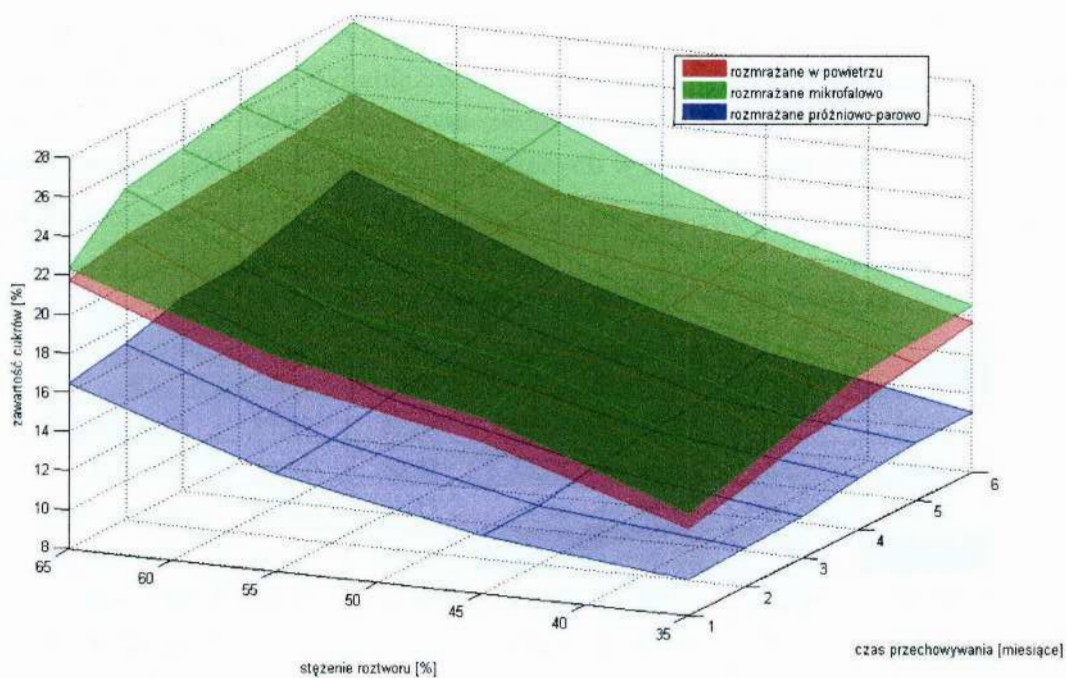
Koncentracja cukrów redukujących w owocach zależała wprost proporcjonalnie od zawartości ekstraktu, co może być tłumaczone faktem, iż związki te są głównym składnikiem ekstraktu w śliwkach.

Na podstawie analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że czas zamrażalniczego przechowywania owoców wpłynął na zawartość sacharydów redukujących, co prawda obserwowane różnice były niewielkie, ale statystycznie istotne. W śliwkach rozmrażanych po miesiącu przechowywania zawartość badanego składnika kształtowała się średnio na poziomie 15,52%. Natomiast po półrocznym przechowywaniu koncentracja tych związków w owocach zwiększyła się do średnio 18,22%. Obserwowane zależności są zgodne z przedstawionymi przez Maraga i in. (2006), którzy zanotowali stały wzrost zawartości sacharydów w truskawkach odwodnionych i przechowywanych w stanie zamrożonym przez 6 miesięcy, czego powodem mogą być ususzka, proces hydrolizy sacharydów a także reakcje chemiczne zachodzące pod wpływem działania enzymów, wykazujących aktywność nawet w ujemnych temperaturach [Mar2006]. Przedstawione wyniki różnią się od uzyskanych przez Kmiecik i in. (2000). Podczas 12-miesięcznego przechowywania truskawek utrwalonych metodą dehydrofreezing badacze zaobserwowali nieznaczny spadek całkowitej zawartości cukrów w porównaniu z półproduktem wyjściowym, co może być tłumaczone tworzeniem trwałych połączeń pomiędzy cukrami a innymi związkami znajdującymi się w produkcie [Kmi2000].

Stwierdzono, że sposób rozmrażania śliwek miał istotny wpływ na zawartość sacharydów redukujących (rys. 5.17. i 5.18.). Owoce rozmrażane w powietrzu oraz próżniowo–parowo charakteryzowały się zbliżoną zawartością cukrów redukujących (średnio 16,55% i 16,10%). Różnice zaobserwowano w owocach rozmrażanych mikrofalowo, w których zawartość sacharydów redukujących kształtowała się średnio na poziomie 18,27%. Podczas rozmrażania w powietrzu i próżniowo–parowego podobna zawartość sacharydów w śliwkach może być związana ze znacznie dłuższym okresem oddziaływania tlenu i światła na rozmrażany surowiec. Większa szybkość procesu rozmrażania mikrofalowego i powstawanie energii cieplnej wewnątrz produktu, mogło przyczynić się do ochrony tych związków przed procesem utleniania zwłaszcza enzymatycznego, który nasila się w uszkodzonych rozmrożonych tkankach. Uzyskane wyniki są zgodne ze spostrzeżeniami Białas i in. (2004) i Kolniak (2008) [Bia2004, Kol2008].



Rys. 5.17. Zawartość sacharydów redukujących w śliwkach w zależności od metody rozmrażania, czasu zamrażalniczego przechowywania i stężenia roztworu osmotycznego (czas odwadniania osmotycznego 1,5 h)



Rys. 5.18. Zawartość sacharydów redukujących w śliwkach w zależności od metody rozmrażania, czasu zamrażalniczego przechowywania i stężenia roztworu osmotycznego (czas odwadniania osmotycznego 3,0 h)

5.4. Przebieg procesu rozmrażania próżniowo-parowego

W celu zbadania kinetyki zachodzących zjawisk w czasie procesu rozmrażania, komora wyposażona była w układ pomiarowy, który umożliwił pomiar i rejestrację zmian w czasie następujących wielkości:

- temperaturę w centrum geometrycznym próbki,
- temperaturę na powierzchni próbki.

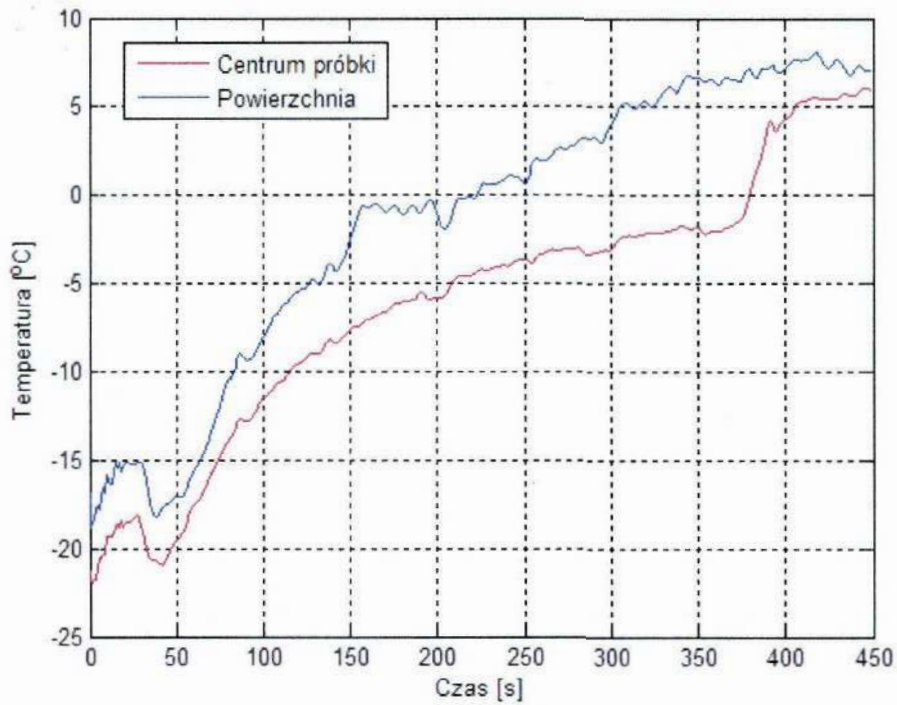
Pomiar temperatury następował przy użyciu termopar typu K (NiCr – NiAl), średnica drutu $d=0,2$ mm, błąd pomiarowy $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Rozmrażanie prowadzono w zakresie tzw. średniej próżni, rzędu 10 Pa. Podczas procesu temperatura wody w generatorze pary utrzymywana była na poziomie ok. 20°C (czujnik temperatury LM 335). Wilgotność względna powietrza w komorze mieściła się w przedziale od 75 do 85% (czujnik wilgotności HIH – 36010 Honeywell). Czujniki zainstalowane na stanowisku zostały podłączone do karty pomiarowej PCI 1710. Przy pomocy środowiska programistycznego LabVIEW dane z czujników były odpowiednio przetwarzane, co umożliwiło ich rejestrację. Graficzne przedstawienie otrzymanych wyników (przebiegów temperatur w funkcji czasu) wykonane zostało w programie Matlab. Dodatkowo dane poddano filtrowaniu za pomocą kaskadowego filtra Butterworth'a, dzięki czemu zostały usunięte szumy i zakłócenia.

Na podstawie utworzonych wykresów i wyników badań fizykochemicznych stwierdzono, że czas rozmrażania owoców był zależny od ilości wody zawartej w owocach. W tabeli 5.8. przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych nad zawartością wody w owocach utrwalonych metodą dehydrofreezing i rozmrażanych w komorze próżniowo-parowej.

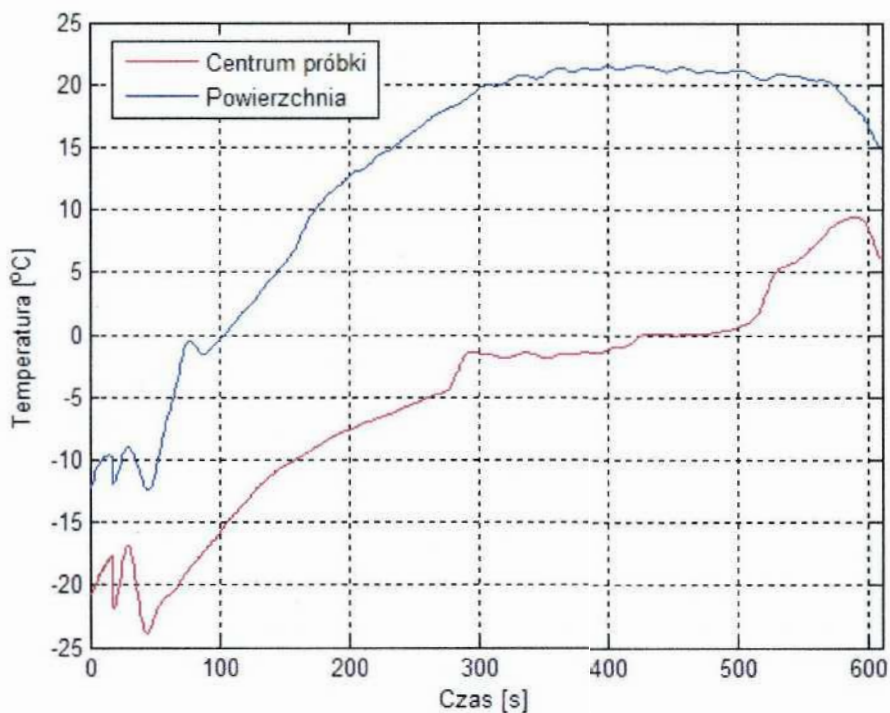
Tabela 5.8. Zawartość wody [%] w owocach utrwalonych metodą dehydrofreezing, rozmrażanych próżniowo-parowo

Badana kombinacja	Czas zamrażalniczego przechowywania [miesiące]					
	1	2	3	4	5	6
0	89,97	89,88	89,54	89,07	88,89	88,63
35%, 1,5h	87,89	87,64	87,47	87,32	86,51	86,08
35%, 3h	87,27	87,02	86,98	86,23	85,91	85,44
45%, 1,5h	86,99	86,53	86,39	85,98	85,25	84,99
45%, 3h	86,21	85,87	85,61	85,06	84,58	84,42
55%, 1,5h	84,96	84,47	83,73	83,11	82,89	82,27
55%, 3h	83,33	82,93	82,26	81,96	81,51	81,08
65%, 1,5h	80,35	79,92	79,05	78,78	78,43	77,93
65%, 3h	77,91	76,87	76,24	75,25	75,00	74,91

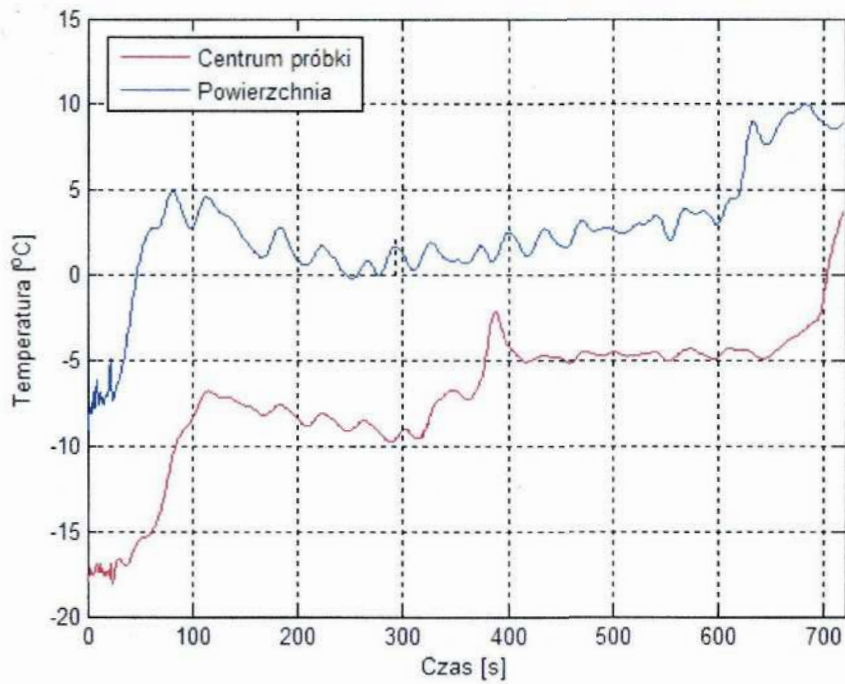
We wszystkich badanych kombinacjach owoców odwodnionych osmotycznie zaobserwowano znaczne skrócenie czasu rozmrażania wraz z czasem przechowywania zamrażalniczego oraz zmniejszeniem zawartości wody. W śliwkach odwodnionych w roztworach sacharozy w zakresie stężeń od 45 do 65% już od trzeciego miesiąca przechowywania następowało skrócenie czasu rozmrażania.



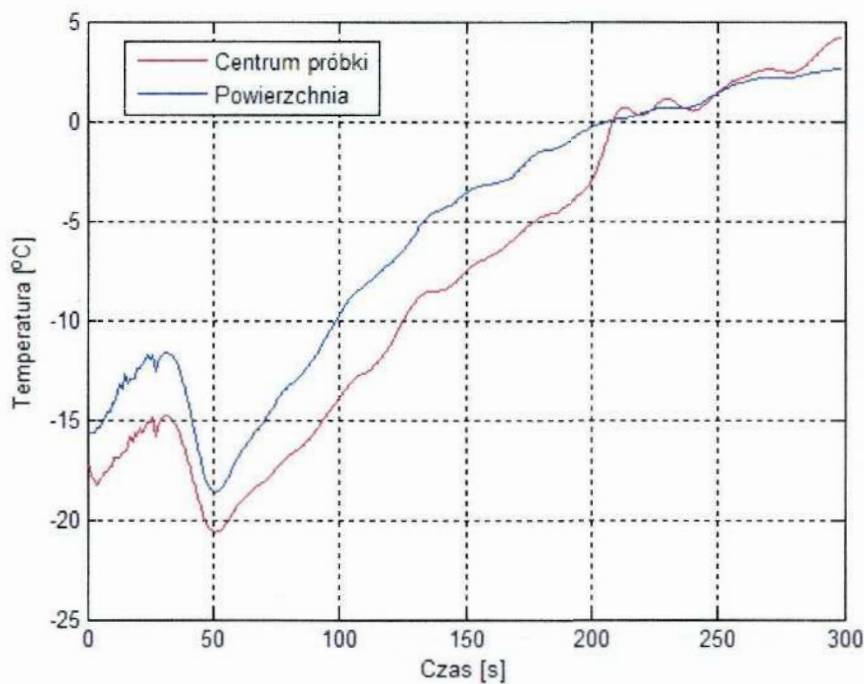
Rys. 5.19. Przebiegi czasowe zmiany temperatur w centrum geometrycznym próbki i na jej powierzchni podczas rozmrażania próżniowo-parowego śliwek nieodwodnionych po 3 miesiącach przechowywania



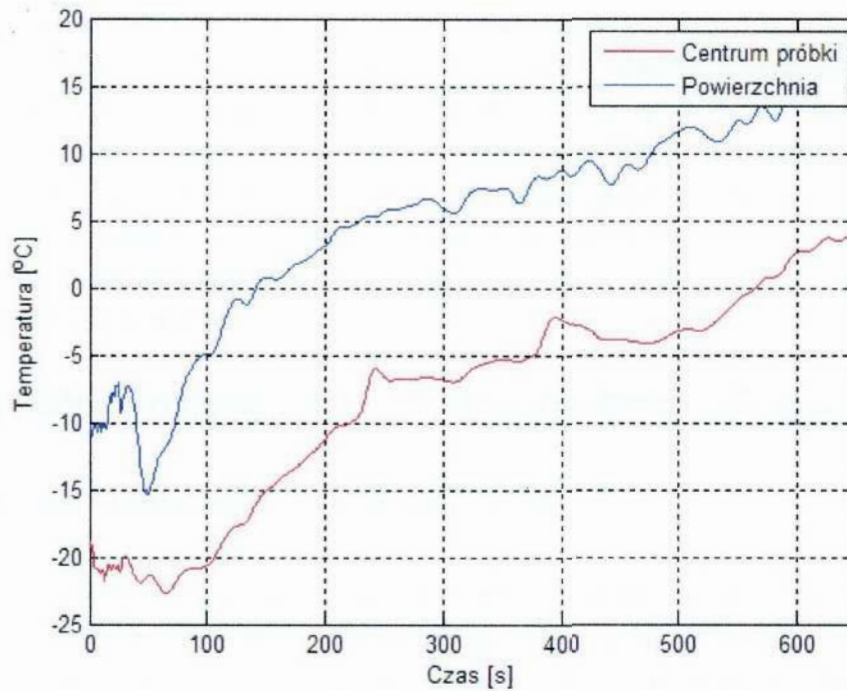
Rys. 5.20. Przebiegi czasowe zmiany temperatur w centrum geometrycznym próbki i na jej powierzchni podczas rozmrażania próżniowo-parowego śliwek nieodwodnionych po 6 miesiącach przechowywania



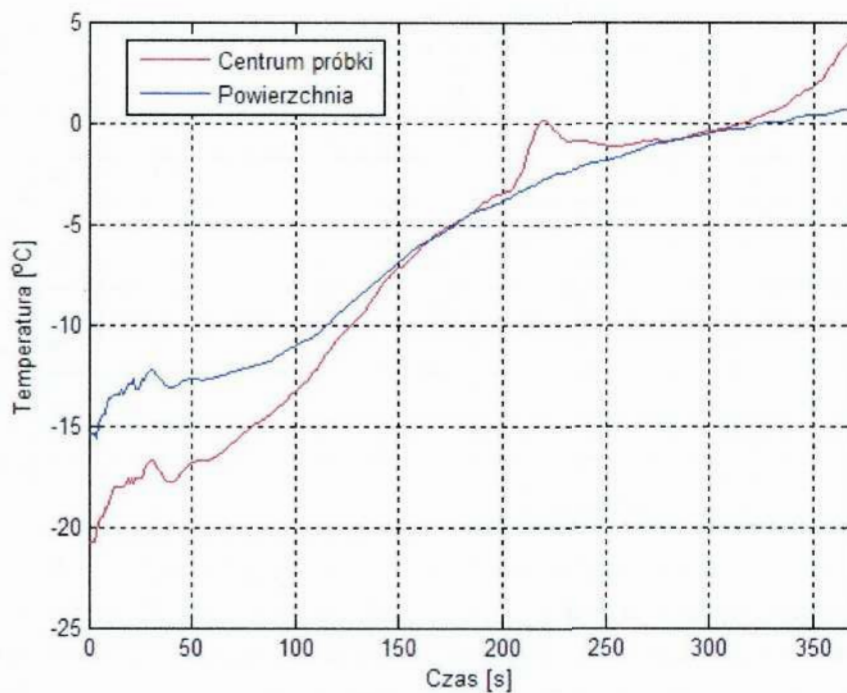
Rys. 5.21. Przebiegi czasowe zmiany temperatur w centrum geometrycznym próbki i na jej powierzchni podczas rozmrażania próżniowo-parowego śliwek odwodnionych przez 3 h w 45% roztworze sacharozy po 3 miesiącach przechowywania zamrażalniczego



Rys. 5.22. Przebiegi czasowe zmiany temperatur w centrum geometrycznym próbki i na jej powierzchni podczas rozmrażania próżniowo-parowego śliwek odwodnionych przez 3 h w 45% roztworze sacharozy po 6 miesiącach przechowywania zamrażalniczego



Rys. 5.23. Przebiegi czasowe zmiany temperatur w centrum geometrycznym próbki i na jej powierzchni podczas rozmrażania próżniowo–parowego śliwek odwodnionych przez 3 h w 65% roztworze sacharozy po 3 miesiącach przechowywania zamrażalniczego



Rys. 5.24. Przebiegi czasowe zmiany temperatur w centrum geometrycznym próbki i na jej powierzchni podczas rozmrażania próżniowo–parowego śliwek odwodnionych przez 3 h w 65% roztworze sacharozy po 6 miesiącach przechowywania zamrażalniczego

Po półrocznym przechowywaniu rozmrażanie owoców przebiegało dwukrotnie szybciej. Jedynie w przypadku śliwek zamrożonych bez uprzedniego odwodnienia obserwowano wydłużenie czasu procesu, ze względu na dużą zawartość wody, która była na zbliżonym

poziomie podczas cyklu zamrażalniczego. Podobną tendencję odnotowano dla owoców, w których podczas wstępnej obróbki zastosowano najniższe stężenie roztworu substancji osmotycznej. Widoczne na wykresach (5.19.-5.24.) wahania temperatury zarówno na powierzchni jak i w centrum próbki spowodowane były wychładzaniem a następnie podgrzewaniem wody w generatorze pary. Zmiana temperatury w centrum geometrycznym jest charakterystyczna dla procesu rozmrażania. Odnotowuje się etap podgrzewania, okres plateau i etap ogrzewania. Uzyskane przebiegi zmian temperatur potwierdzają wyniki uzyskane przez Diakuna i Kopia (2006), Kopia i Diakuna (2007) oraz Kopia i in. (2009) [Dia2006, Kop2007, Kop2009].

5.5. Wyniki ilościowych badań mikrobiologicznych

5.5.1. Ogólna liczba bakterii mezofilnych

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono zmniejszanie się liczby bakterii mezofilnych w badanych próbach owoców wraz z wydłużaniem czasu zamrażalniczego przechowywania (tab. 5.9.-5.11.). Najmniejszą liczbę drobnoustrojów zawierały śliwki odwadniane w 65% roztworze sacharozy przez 1,5 i 3,0 godziny, które rozmrażano mikrofalowo. W owocach tych w czwartym i piątym miesiącu zamrażalniczego przechowywania nie zaobserwowano wzrostu bakterii (tab. 5.9).

Tabela 5.9. Ogólna liczba bakterii mezofilnych w 1 g próbki owoców utrwalonych metodą dehydrofreezing, rozmrażanych mikrofalowo w okresie przechowywania

Badana kombinacja	Ilość [log jtk/g]					
	Czas przechowywania (miesiące)					
	1	2	3	4	5	6
0	2,32	1,78	2,12	1,88	1,65	1,54
35%, 1,5h	1,95	1,56	1,99	1,76	1,60	1,51
35%, 3h	1,90	1,48	1,93	1,70	1,57	1,43
45%, 1,5h	1,85	1,48	1,84	1,41	1,36	1,41
45%, 3h	1,85	1,40	1,81	1,40	1,15	1,38
55%, 1,5h	1,79	1,30	1,71	1,30	0,90	1,30
55%, 3h	1,78	0,90	1,54	1,23	0,78	1,00
65%, 1,5h	1,74	0,85	1,48	0,70	0,78	0,70
65%, 3h	1,6	0,78	1,3	brak wzrostu	brak wzrostu	0,48

Najwięcej bakterii po półrocznym przechowywaniu odnotowano w próbach owoców nie poddanych wstępnej obróbce osmotycznej, przy czym ich ogólna liczba była najwyższa w próbach badanych po rozmrożeniu próżniowo-parowym (tab. 5.10.). Śliwki zamrożone konwencjonalnie odznaczały się ponad dziesięciokrotnie większą ilością bakterii po półrocznym przechowywaniu w stosunku do owoców wstępnie odwodnionych w 65% roztworze sacharozy. Zauważono również, że w owocach poddanych łagodnej obróbce osmotycznej (niskie stężenia) liczba drobnoustrojów była zbliżona do obserwowanej w śliwkach zamrożonych konwencjonalnie. Zaobserwowano, że czas odwadniania nie wpływał tak znacząco na różnice w ilości bakterii w rozmrażanych owocach jak długość

zamrażalniczego przechowywania czy stężenie zastosowanych roztworów osmotycznych. (tab. 5.9-5.11).

Tabela 5.10. Ogólna liczba bakterii mezofilnych w 1 g próbki owoców utrwalonych metodą dehydrofreezing, rozmrażanych próżniowo-parowo w okresie przechowywania

Badana kombinacja	Ilość [log jtk/g]					
	Czas przechowywania (miesiąc)					
	1	2	3	4	5	6
0	2,56	2,29	2,24	2,20	2,05	1,99
35%, 1,5h	2,43	2,11	2,14	2,10	2,00	1,92
35%, 3h	2,29	2,15	2,15	2,05	1,96	1,89
45%, 1,5h	2,18	2,12	2,11	2,00	1,93	1,79
45%, 3h	2,15	2,08	2,08	1,96	1,89	1,78
55%, 1,5h	2,09	2,00	2,02	1,94	1,79	1,72
55%, 3h	1,96	1,90	1,94	1,86	1,75	1,67
65%, 1,5h	2,00	1,80	1,87	1,79	1,6	1,59
65%, 3h	1,94	1,72	1,83	1,74	1,63	1,56

We wszystkich badanych kombinacjach (tab. 5.9.-5.11.) w trzecim miesiącu przechowywania zaobserwowano nieznaczny wzrost liczby bakterii mezofilnych, a najwyższą wartość stwierdzono w próbach badanych po rozmrożeniu w powietrzu (tab. 5.11). W następnych miesiącach liczba ta ulegała systematycznemu obniżaniu.

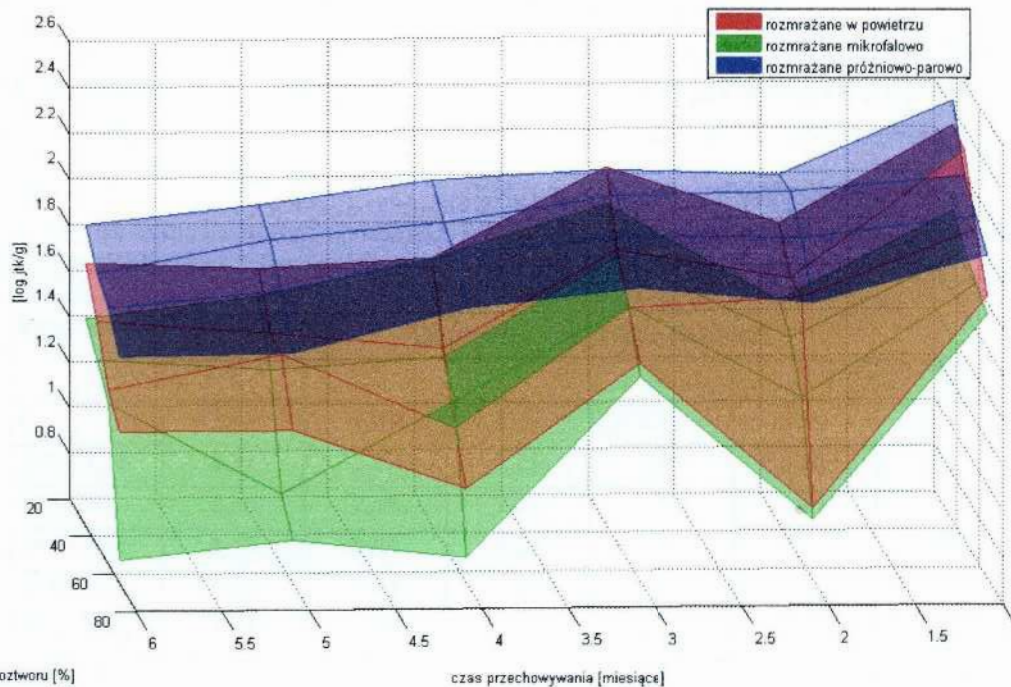
Tabela 5.11. Ogólna liczba bakterii mezofilnych w 1 g próbki owoców utrwalonych metodą dehydrofreezing, rozmrażanych w powietrzu w okresie przechowywania

Badana kombinacja	Ilość [log jtk/g]					
	Czas przechowywania (miesiąc)					
	1	2	3	4	5	6
0	2,36	2,08	2,40	2,18	1,78	1,96
35%, 1,5h	2,32	1,90	2,15	1,76	1,72	1,75
35%, 3h	2,31	1,75	1,91	1,70	1,61	1,66
45%, 1,5h	2,29	1,74	1,87	1,45	1,52	1,58
45%, 3h	2,18	1,74	1,77	1,26	1,51	1,38
55%, 1,5h	2,03	1,74	1,70	1,18	1,51	1,36
55%, 3h	1,96	1,38	1,65	1,04	1,46	1,34
65%, 1,5h	1,82	0,90	1,54	1,00	1,26	1,26
65%, 3h	1,80	0,78	1,18	0,70	1,08	1,23

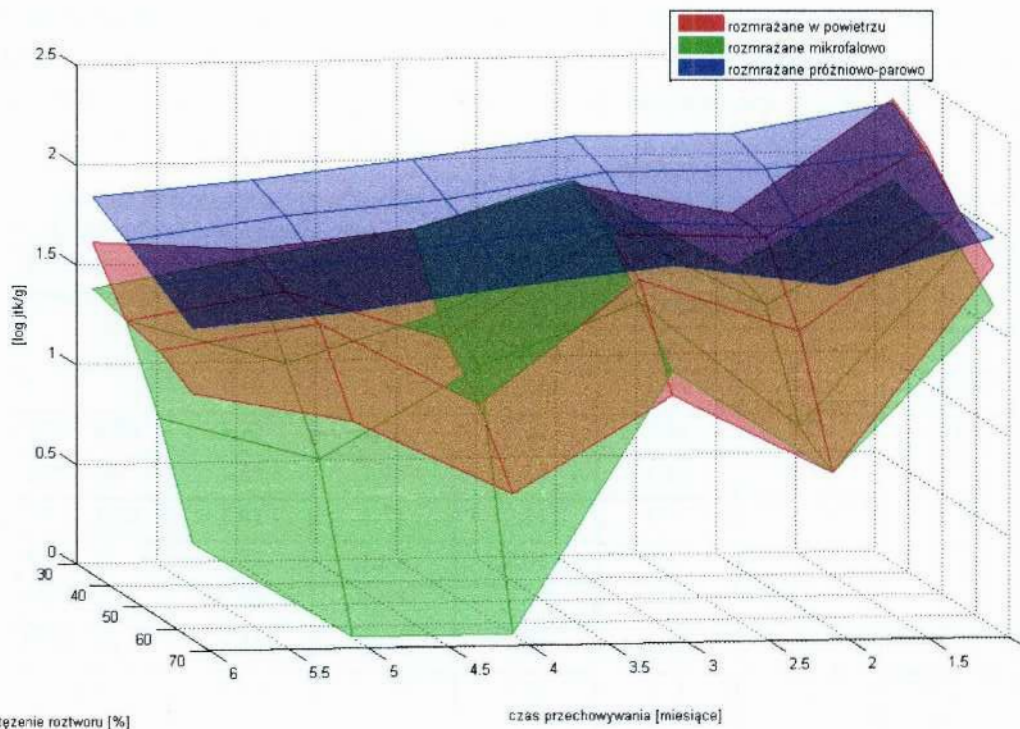
Na wykresach (rys. 5.25, 5.26) zilustrowano wyniki badań dotyczące zmiany ogólnej liczby bakterii mezofilnych w zależności od metody rozmrażania. Sposób rozmrażania należał do głównych czynników determinujących redukcję ilości bakterii w owocach.

Najkorzystniejszym z punktu widzenia czystości mikrobiologicznej, a tym samym jakości produktu, było rozmrażanie mikrofalowe i to zarówno przy czasie odwadniania osmotycznego 1,5 h i 3,0 h. Podobne wyniki uzyskano w przypadku zastosowania rozmrażania w powietrzu. Największą ogólną liczbę bakterii zawierały owoce rozmrażane w komorze próżniowo-parowej. Po półrocznym przechowywaniu śliwki odwodnione w roztworze o najwyższym założonym w doświadczeniu stężeniu i rozmrożone mikrofalowo odznaczały się ponad dziesięciokrotnie mniejszą ogólną liczbą bakterii mezofilnych w porównaniu z owocami

rozrożonymi próżniowo-parowo. Sterylizujące działanie mikrofal wpłynęło na poziom czystości mikrobiologicznej. Natomiast w metodzie próżniowo-parowej trudne do wyeliminowania były zagrożenia wynikające z możliwości utrzymania komory w pełnej czystości (konstrukcja urządzenia) jak również podczas montażu wszystkich czujników i termopar.



Rys. 5.25. Ogólna liczba bakterii mezofilnych w odwadnianych śliwkach w zależności od stężenia roztworów osmotycznych, czasu zamrażalniczego przechowywania i metody rozmrażania (czas odwadniania osmotycznego 1,5 h)



Rys. 5.26. Ogólna liczba bakterii mezofilnych w odwadnianych śliwkach w zależności od stężenia roztworów sacharozy, czasu zamrażalniczego przechowywania i metody rozmrażania (czas odwadniania osmotycznego 3,0 h)

Zaobserwowano zatem, że czynnikami wpływającymi na wartość ogólnej liczby bakterii mezofilnych były metoda rozmrażania, czas zamrażalniczego przechowywania oraz stężenie zastosowanych roztworów osmotycznych.

5.5.2. Ogólna liczba bakterii psychrofilnych

Ogólna liczba bakterii psychrofilnych w badanych owocach po sześciomiesięcznym zamrażalniczym przechowywaniu uległa redukcji (tab. 5.12.-5.14.). Najwyższe wartości liczby drobnoustrojów psychrofilnych stwierdzono w śliwkach mrożonych konwencjonalnie bez przeprowadzonego procesu odwadniania osmotycznego i poddanych badaniu po rozmrożeniu próżniowo-parowym (tab. 5.12.).

Tabela 5.12. Ogólna liczba bakterii psychrofilnych w 1 g próbki owoców utrwalonych metodą dehydrofreezing, rozmrażanych próżniowo-parowo w okresie przechowywania

Badana kombinacja	Ilość [log jtk/g]					
	Czas przechowywania (miesiąc)					
	1	2	3	4	5	6
0	2,47	2,38	2,32	2,15	2,20	2,15
35%, 1,5h	2,31	2,28	2,26	2,10	1,88	1,85
35%, 3h	2,26	2,18	2,14	2,05	1,88	1,76
45%, 1,5h	2,19	2,09	2,08	2,07	1,88	1,75
45%, 3h	2,07	2,00	2,00	1,96	1,85	1,73
55%, 1,5h	1,97	1,99	1,90	1,90	1,79	1,67
55%, 3h	1,79	1,91	1,88	1,83	1,60	1,41
65%, 1,5h	1,61	1,73	1,67	1,62	1,46	1,28
65%, 3h	1,54	1,48	1,63	1,52	1,36	1,20

W śliwkach odwodnionych w roztworze o stężeniu 65%, przez trzy godziny nastąpiło największe, siedmiokrotne zmniejszenie ilości drobnoustrojów po całym cyklu przechowywalniczym, przy czym najniższe wartości zaobserwowano w śliwkach badanych po procesie mikrofalowego rozmrażania (tab. 5.13.).

Tabela 5.13. Ogólna liczba bakterii psychrofilnych w 1 g próbki owoców utrwalonych metodą dehydrofreezing, rozmrażanych mikrofalowo w okresie przechowywania

Badana kombinacja	Ilość [log jtk/g]					
	Czas przechowywania (miesiąc)					
	1	2	3	4	5	6
0	2,10	1,81	2,26	1,96	1,90	1,40
35%, 1,5h	1,72	1,86	2,22	1,88	1,79	0,90
35%, 3h	1,83	1,75	2,16	1,81	1,73	0,78
45%, 1,5h	1,81	1,71	2,11	1,73	1,66	0,60
45%, 3h	1,32	1,63	2,04	1,67	1,58	0,60
55%, 1,5h	1,28	1,57	2,04	1,54	1,34	0,30
55%, 3h	1,43	1,49	1,86	1,48	1,26	0,30
65%, 1,5h	1,43	1,48	1,83	1,30	1,23	brak wzrostu
65%, 3h	1,08	0,85	1,63	1,00	1,18	brak wzrostu

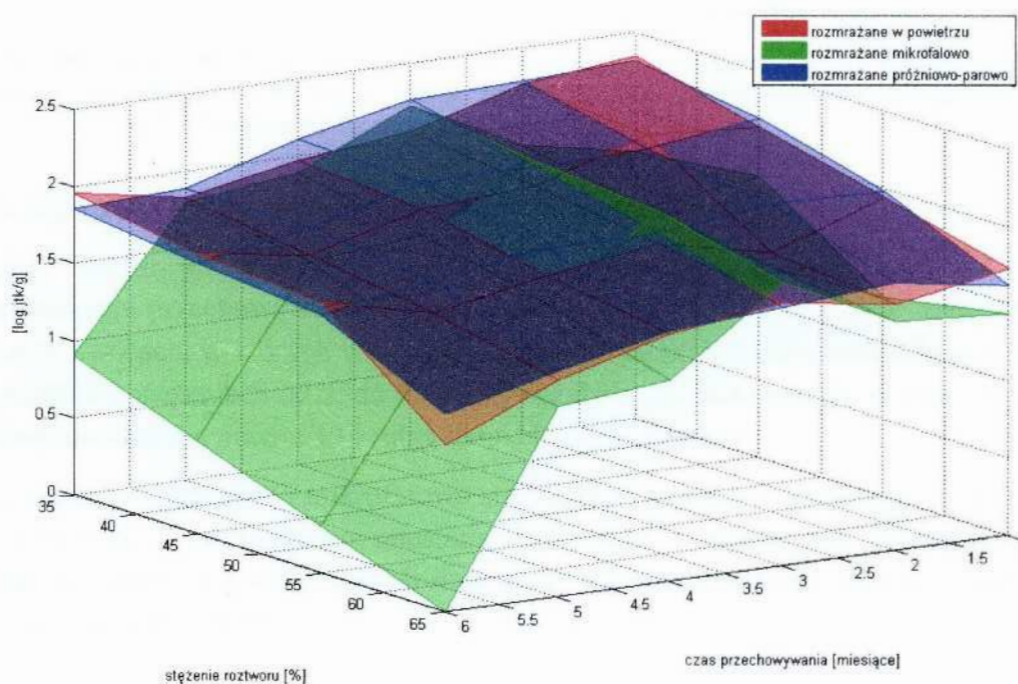
Czystość mikrobiologiczna owoców zamrożonych bez wstępnego usuwania wody oraz owoców odwodnionych w roztworach o najniższym, 35% stężeniu była zbliżona (tab. 5.14.).

Tabela 5.14. Ogólna liczba bakterii psychrofilnych w 1 g próbki owoców utrwalonych metodą dehydrofreezing, rozmrażanych w powietrzu w okresie przechowywania

Badana kombinacja	Ilość [log jtk/g]					
	Czas przechowywania (miesiąc)					
	1	2	3	4	5	6
0	2,38	2,30	2,08	2,04	1,90	2,02
35%, 1,5h	2,34	2,26	2,05	1,96	1,82	1,95
35%, 3h	2,18	2,22	1,97	1,94	1,74	1,94
45%, 1,5h	2,13	2,18	1,95	1,90	1,70	1,81
45%, 3h	2,01	1,93	1,95	1,86	1,68	1,81
55%, 1,5h	1,93	1,67	1,83	1,72	1,58	1,75
55%, 3h	1,83	1,60	1,77	1,63	1,54	1,23
65%, 1,5h	1,72	1,59	1,70	1,60	1,40	1,08
65%, 3h	1,62	1,49	1,67	1,43	1,38	0,78

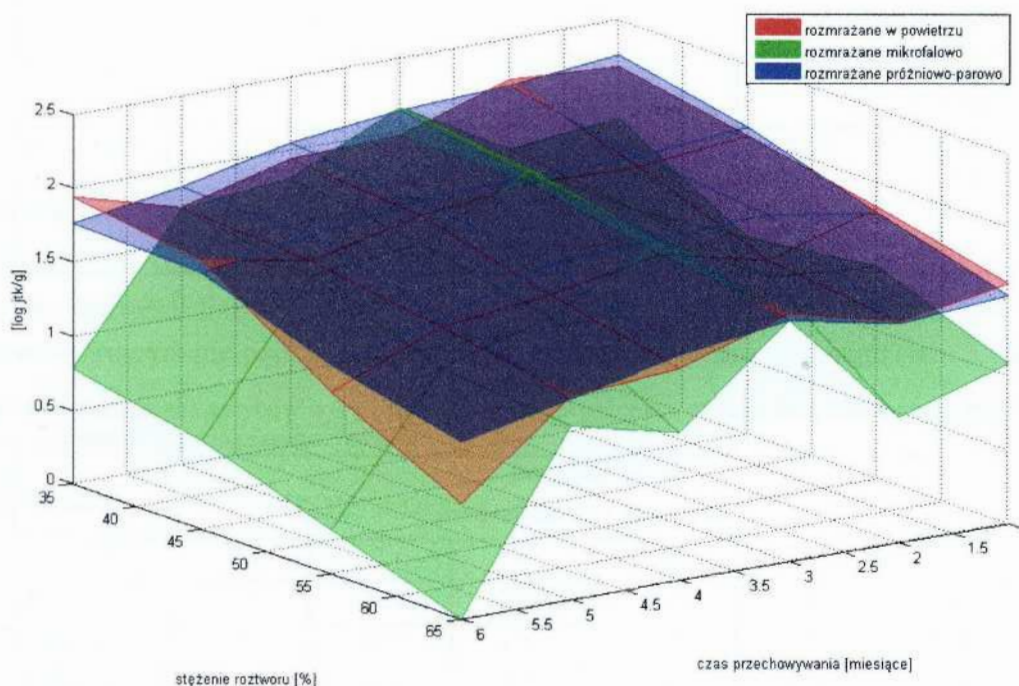
Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wydłużenie czasu odwadniania osmotycznego i zwiększenie stężenia syropów skutkowało zmniejszoną ilością bakterii psychrofilnych po rozmrażaniu.

Na wykresach (rys. 5.27., 5.28.) porównano wyniki badań nad ogólną liczbą bakterii psychrofilnych w zależności od sposobu rozmrażania. Największą czystością mikrobiologiczną charakteryzowały się owoce rozmrażane metodą mikrofalową, w których wstępnie usunięto wodę w roztworach o stężeniu sacharozy wynoszącym 65%.



Rys. 5.27. Ogólna liczba bakterii psychrofilnych w śliwkach odwadnianych w roztworach sacharozy w zależności od metody rozmrażania, czasu zamrażalniczego przechowywania i stężenia roztworu osmotycznego (czas odwadniania osmotycznego 1,5 h)

Pojedyncze bakterie zaobserwowano jedynie w śliwkach odwodnionych w roztworach o stężeniach 45 i 55%. Oddziaływanie mikrofal i zamrażalnicze przechowywanie doprowadziło do uzyskania produktu niemal w pełni pozbawionego bakterii psychrofilnych. Nawet w próbach, w których wstępnie nie usunięto wody przed zamrożeniem zaobserwowano ponad 5-krotną redukcję liczby drobnoustrojów. Badane owoce po rozmrożeniu w powietrzu i próżniowo-parowym charakteryzowały się zblizoną czystością mikrobiologiczną, przy czym najniższą liczbę drobnoustrojów psychrofilnych stwierdzono w śliwkach po okresie sześciomiesięcznego przechowywania zamrażalniczego.



Rys. 5.28. Ogólna liczba bakterii psychrofilnych w śliwkach odwadnianych w roztworach sacharozy w zależności od metody rozmrażania, czasu zamrażalniczego przechowywania i stężenia roztworu osmotycznego (czas odwadniania osmotycznego 3,0 h)

5.5.3. Ogólna liczba grzybów pleśniowych i drożdży

Ogólna liczba grzybów pleśniowych i drożdży w badanym materiale podczas zamrażalniczego przechowywania uległa redukcji (tab. 5.15.-5.17.). Nie zaobserwowano grzybów w owocach, w których wstępnie usunięto wodę podczas odwadniania w roztworach osmotycznych o stężeniach od 55 do 65%, bez względu na czas obróbki. Natomiast w próbie kontrolnej zanotowano prawie 30-krotną redukcję ilości grzybów.

W owocach rozmrażanych mikrofalowo stwierdzono najmniejszą liczbę grzybów w czasie przechowywania, a od trzeciego miesiąca w śliwkach wstępnie odwodnionych (w 65% roztworze sacharozy przez 1,5 i 3,0 h oraz w 55% roztworze przez 3 h) nie obserwowano wzrostu grzybów (tab. 5.15.).

Tabela 5.15. Ogólna liczba grzybów w 1 g próbki owoców utrwalonych metodą dehydrofreezing, rozmrażanych mikrofalowo w okresie przechowywania

Badana kombinacja	Ilość [log jtk/g]					
	Czas przechowywania (miesiąc)					
	1	2	3	4	5	6
0	2,38	2,08	1,72	1,65	1,61	1,08
35%, 1,5h	2,02	1,99	1,51	1,48	1,41	1,04
35%, 3h	1,83	1,85	1,49	1,30	1,30	0,78
45%, 1,5h	1,78	1,81	1,41	1,18	1,26	0,70
45%, 3h	1,78	1,76	1,30	1,18	1,04	0,48
55%, 1,5h	1,72	1,66	1,18	0,70	1,00	0,30
55%, 3h	1,65	1,53	0,30	Brak wzrostu	0,85	Brak wzrostu
65%, 1,5h	1,57	1,32	Brak wzrostu	Brak wzrostu	0,60	Brak wzrostu
65%, 3h	1,34	1,08	Brak wzrostu	Brak wzrostu	Brak wzrostu	Brak wzrostu

Najwyższe wartości liczby grzybów stwierdzono w śliwkach badanych po rozmrożeniu próżniowo-parowym nie poddanych procesowi odwadniania osmotycznego (tab. 5.16.).

Tabela 5.16. Ogólna liczba grzybów w 1 g próbki owoców utrwalonych metodą dehydrofreezing, rozmrażanych próżniowo-parowo w okresie przechowywania

Badana kombinacja	Ilość [log jtk/g]					
	Czas przechowywania (miesiąc)					
	1	2	3	4	5	6
0	2,43	2,02	2,11	1,88	1,85	1,46
35%, 1,5h	2,30	2,00	1,81	1,77	0,95	0,90
35%, 3h	2,25	1,96	1,71	1,67	0,78	0,90
45%, 1,5h	2,18	1,95	1,68	1,49	0,78	0,78
45%, 3h	2,14	1,91	1,59	1,43	0,7	0,78
55%, 1,5h	2,12	1,89	Brak wzrostu	0,30	0,85	0,70
55%, 3h	2,05	1,79	1,15	Brak wzrostu	0,70	0,70
65%, 1,5h	2,00	1,74	0,70	Brak wzrostu	0,30	Brak wzrostu
65%, 3h	1,87	1,38	Brak wzrostu	Brak wzrostu	Brak wzrostu	Brak wzrostu

Owoce odwodnione w syropach o stężeniach od 35 do 55% odznaczały się podobną i znikomą ilością grzybów bez względu na zastosowaną metodę rozmrażania (tab. 5.17.).

Tabela 5.17. Ogólna liczba grzybów w 1 g próbki owoców utrwalonych metodą dehydrofreezing, rozmrażanych w powietrzu w okresie przechowywania

Badana kombinacja	Ilość [log jtk/g]					
	Czas przechowywania (miesiąc)					
	1	2	3	4	5	6
0	2,51	2,11	2,10	2,04	1,89	1,04
35%, 1,5h	2,45	1,95	1,81	1,86	1,52	0,78
35%, 3h	2,41	1,91	1,54	1,73	1,18	0,78
45%, 1,5h	2,39	1,77	1,49	1,70	1,15	0,70
45%, 3h	2,28	1,72	1,46	1,66	1,00	0,30
55%, 1,5h	2,07	1,70	1,43	1,64	0,90	Brak wzrostu
55%, 3h	2,06	1,64	1,40	1,41	0,85	Brak wzrostu
65%, 1,5h	1,95	1,54	1,40	0,78	Brak wzrostu	Brak wzrostu
65%, 3h	1,75	1,32	1,30	0,30	Brak wzrostu	Brak wzrostu

Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań zaobserwowano, że liczba grzybów w próbach owoców była na zbliżonym i bardzo niskim poziomie bez względu na zastosowaną metodę rozmrażania. Zauważono również, że owoce odwadniane w roztworach o wysokich stężeniach cechował brak wzrostu grzybów już po drugim lub trzecim miesiącu zamrażalniczego przechowywania.

5.5.4. Podsumowanie badań ilościowych

Stwierdzona w trakcie badań śliwek redukcja liczebności komórek drobnoustrojów (zarówno bakterii, jak i grzybów) podczas przechowywania zamrażalniczego jest charakterystyczna dla tego procesu. Zbliżone wyniki badań uzyskali Majczyna i Białasiewicz (2001), którzy również zaobserwowali, że zamieranie drobnoustrojów (znacznie jednak spowolnione), następuje podczas przechowywania produktów mrożonych. Częściowa przeżywalność drobnoustrojów związana jest z tym, że u mikroorganizmów istnieje możliwość korzystania z wody związanej ze strukturami białkowymi, która nie wymraża się całkowicie [Maj2001]. Uzyskane wyniki w badaniach własnych potwierdziły także analizy Beales (2004). Wykazano w nich, że owoce, w których wstępnie zredukowano zawartość wody podczas odwadniania osmotycznego charakteryzowały się większą czystością mikrobiologiczną, czyli ilość wody występującej w zamrożonym produkcie determinuje możliwość przeżycia drobnoustrojów. W opinii Beales (2004) w produktach mrożonych komórki drobnoustrojów mogą ulegać tzw. subletalnemu uszkodzeniu i w zależności od sposobu i warunków prowadzenia procesu rozmrożenia żywności powraca ich aktywność metaboliczna [Bea2004].

Odnotowana w próbach odwadnianych i zamrożonych śliwek ogólna liczba bakterii była na bardzo niskim poziomie w porównaniu z badaniami Mulyawanti i in. (2010), którzy badali czystość mikrobiologiczną owoców mango, zamrożonych w ciekłym azocie i przechowywanych przez 3 miesiące w temperaturze -30°C i stwierdzili obecność mikroflory pomimo zastosowanych parametrów przechowywania [Mul2010].

Wykonane badania dowiodły również, że proces rozmrażania miał istotny wpływ na ilość przeżywających w produkcji bakterii. Podobnie jak w przypadku analiz wykonanych przez Kumalaningsih i Hidayat (1995) zauważono, że szybkie rozmrażanie mikrofalowe ogranicza liczbę drobnoustrojów [Kum1995].

Natomiast analiza wyników badań była sprzeczna z wynikami uzyskanymi przez Skupień i Wójcik-Stopczyńską (2005). Badania wymienionych autorek nad jakością mrożonych przecierów z truskawek odmiany Elsanta wykazały, że zmniejszenie ilości bakterii, drożdży i pleśni było zróżnicowane, ale bardziej efektywne w przecierach niesłodzonych. Po całym cyklu zamrażalniczego przechowywania Skupień i Wójcik-Stopczyńska (2005) stwierdziły, że we wszystkich zamrożonych homogenatach ogólna liczba bakterii była zbliżona i kształtowała się na poziomie 10^2 jtk/g. Uzyskane wyniki badań dotyczące liczby grzybów również nie znajdują odzwierciedlenia w badaniach wymienionych autorów. Odnotowały one bowiem, że po rocznym składowaniu zamrożonych przecierów pojedyncze grzyby pleśniowe pozostały tylko w homogenatach słodzonych [Sku2005].

W dostępnej literaturze zaznacza się, że jakość mikrobiologiczna mrożonek i przeżywalność drobnoustrojów zależą od bardzo dużej liczby czynników, a mechanizm ich oddziaływania nie zawsze jest do końca poznany. Dlatego wyniki otrzymany przez badaczy są zróżnicowane, a niekiedy sprzeczne. Stwierdzona w pracy Skupień i Wójcik-Stopczyńskiej (2005) [Sku2005] redukcja liczby bakterii w zamrożonych homogenatach truskawkowych była mniejsza niż zaobserwowana w przedstawionych badaniach i w badaniach przeprowadzonych przez Steinkę i Stankiewicz (2004) w zamrażanych homogenatach aloesowych [Ste2004]. Redukcja liczby bakterii i grzybów w śliwkach nie poddanych wstępnemu odwadnianiu osmotycznemu (próby kontrolne) była na poziomie zbliżonym do wartości podawanych przez Grudę i Postolskiego (1999) dla zamrażanych malin, jagód i czarnych porzeczek oraz całych, płukanych truskawek [Gru1999]. Zaobserwowane zmniejszenie liczby mikroorganizmów w czasie zamrażalniczego składowania odwodnionych osmotycznie owoców potwierdzają doniesienia tych badaczy, że w mrożonych owocach, po kilku miesiącach składowania, liczba bakterii, drożdży i pleśni nie przekracza 1,5% wartości wyjściowych. Natomiast przedstawione wyniki badań są sprzeczne z opinią tych badaczy, którzy wykazali lepszą przeżywalność bakterii i grzybów w homogenatach z dodatkiem cukru [Sku2005].

5.6. Wyniki jakościowych badań mikrobiologicznych

Surowce i produkty żywnościowe stanowią nie tylko źródło niezbędnych składników odżywczych. Są także doskonałym podłożem dla rozwoju mikroflory bakteryjnej, pleśni i drożdży, które powodują nie tylko psucie się żywności, ale także zatrucia pokarmowe.

Ryzyko związane z zagrożeniami mikrobiologicznymi ma podstawowe znaczenie dla zdrowia konsumenta, zależy od rodzaju i liczby mikroorganizmów lub ilości produkowanych przez drobnoustroje toksyn [Szw2007].

Przeprowadzone badania jakościowe mikroflory śliwek wykazały obecność przede wszystkim bakterii z rodzaju *Bacillus*. W niemal wszystkich przypadkach stanowiły one około 75% ogólnej liczby bakterii. W przypadku prób kontrolnych, które zostały zamrożone

bez wstępnego usunięcia wody, w ostatnim szóstym miesiącu przechowywania odnotowano obecność bakterii z rodzaju *Bacillus cereus*. *B. cereus* jest patogenem, który dość często występuje w glebie jako saprofit i łatwo zanieczyszcza produkty żywnościowe, szczególnie pochodzenia roślinnego. Wytwarza on dwa typy toksyn odpowiedzialnych za wymioty i biegunki. Jednak tego rodzaju reakcje pojawiają się, jeśli zanieczyszczenie przez *B. cereus* wynosi 105–107 komórek·g⁻¹ [Gra1997]. Zwykle zatrucia pokarmowe powodowane przez *B. cereus* nie podlegają rejestracji, gdyż są stosunkowo łagodne, krótkie i rzadko mają poważniejszy przebieg [Gra1997]. W przeprowadzonych badaniach laseczkę tę wykryto jedynie w próbach kontrolnych, a jej liczba na poziomie 2–5 jtk·g⁻¹, nie stanowi zagrożenia dla konsumentów, gdyż udowodniono [Gra1997], że dopiero zanieczyszczenie rzędu 10³ jtk·g⁻¹ może być ryzykowne. *Bacillus* to bakterie, które w niekorzystnych warunkach przechodzą w stan spoczynku, tworząc spory (przetrwalniki). Spory są wytrzymałe na bardzo niskie temperatury oraz na brak wody i dopiero w sprzyjających warunkach rozwijają się ponownie. Liczba wykrytych bakterii była zależna od metody rozmrażania sliwek i w przypadku mikrofalowego ich rozmrażania była najniższa.

Kordowska-Wiater i in. (2007) przeprowadzali także ocenę jakościową drobnoustrojów w zamrożonych warzywach. W ich badaniach surowców roślinnych, tak jak w sliwkach utrwalonych metodą dehydrofreezing, nie wykryto obecności pałeczek *Salmonella* spp., natomiast bakterie *B. cereus* i *S. aureus* występowały w większej ilości niż w owocach, tj. średnio na poziomie 10¹-10² jtk·g⁻¹ [Kor2007].

Wśród mikroorganizmów, które zanieczyszczają surowce i produkty przeznaczone do zamrażania są drobnoustroje określane umownie jako psychrofile (zimnolubne) i psychotrofy (zimno tolerancyjne), które preferują warunki obniżonej temperatury [Pio2005]. Są to zarówno drobnoustroje chorobotwórcze odpowiadające za jakość zdrowotną żywności, jak i saprofityczne, rozkładające podstawowe składniki żywności – odpowiedzialne za jakość sensoryczną produktów. Zgodnie z Rozporządzeniem 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady, obie te cechy stanowią o ostatecznym bezpieczeństwie żywności i są przedmiotem analizy ryzyka.

We wszystkich badanych kombinacjach owoców stwierdzono obecność bakterii *Staphylococcus xylosum*. Z streptokoków zidentyfikowano *Streptococcus mitis*. Wykryto również naturalnie występującą na surowcach roślinnych mikroflorę, a mianowicie *Leuconostoc* sp., *Lactobacillus* sp. Zidentyfikowano także *Micrococcus luteus*, należące do grupy bakterii Gram-dodatnich. Jednak powszechnie bakterie te uważane są za niechorobotwórcze. Obecność tych drobnoustrojów tłumaczy wyniki badań przedstawione przez Beales (2004) i Geiges (1996). Stwierdzili, oni, że bakterie gram dodatnie należą do grupy drobnoustrojów o szczególnej oporności na ujemną temperaturę i są zdolne do przeżycia w ciągu kilku miesięcy w żywności głęboko zamrożonej [Bea2004, Gei1996].

Wśród zidentyfikowanych pleśni dominowały rodzaje *Alternaria*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Rhizopus*, *Mucor* oraz *Fusarium* i *Cladosporium*. Mikroorganizmy te stanowią najliczniejszą grupę w atmosferze (nawet do 20000 jtk/m³) [Stę1999]. Uzyskane wyniki również można odnieść do badań Beales (2004) i Geiges (1996), którzy potwierdzają, że najbardziej odporne na zamrażanie są zarodniki grzybów, a także drożdże. Wymienieni autorzy izolowali z mrożonych produktów psychotrofowe pleśnie należące do rodzajów: *Aureobasidium*,

Geotrichum, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Mucor* oraz drożdże *Candida* i *Saccharomyces* [Bea2004, Gei1996]. Podobne rodzaje mikroorganizmów zidentyfikowali Mulyawanti i in. (2010) w owocach mango. Pomimo niskiej temperatury wykryto w nich obecność *Cladosporium*, *Sporotrichum*, *Penicillium*, *Monilia* [Mul2010], co potwierdza opinie Kumalaningsih i in. (1995) o możliwości przeżywalności drobnoustrojów nawet w temperaturze -34°C [Kum1995].

Skład mikroflory występującej na powierzchni owoców uzależniony jest od skażenia powietrza w sadzie oraz gatunku badanej rośliny. Generalnie przeważają grzyby strzępkowe (rodzaje *Cladosporium*, *Alternaria*, *Fusarium*, *Epicoccum*) i organizmy drożdżopodobne (rodzaj *Aureobasidium*), a ich liczba kształtuje się w granicach 500-10000 jtk na cm^2 powierzchni [Dav1974, Buc1998]. Często w posiewach pojawiają się również szczepy drożdżowe, zarówno niefermentujące (rodzaj *Rhodotorula*), jak i fermentujące.

Głównym źródłem zanieczyszczeń mikrobiologicznych owoców śliwy mogą być warunki panujące w sadzie, miejsce lokalizacji, skład powietrza i wody, a także obecność owadów, przenoszących drobnoustroje (w ich organizmie pełnią rolę symbiontów) [Mor1995]. Skażenie mikrobiologiczne owoców, następuje także podczas ich bezpośredniego kontaktu z podłożem w czasie zbiorów. Jednakże przeprowadzone badania dowiodły, że znaczna część mikroflory znajdującej się na owocach może zostać usunięta w wyniku prawidłowej obróbki wstępnej.

W badania własnych wykazano również obecność drożdży, wśród których dominowały rodzaje *Saccharomyces*, *Rhodotorula*, *Zygosaccharomyces*. Nie stwierdzono obecności drożdży z rodzajów *Pichia* i *Candida*, których rozwój prowadzić może do zmian sensorycznych gotowego produktu. Wśród zidentyfikowanych drożdży na szczególną uwagę zasługują te z rodzaju *Zygosaccharomyces*, należące do grupy osmofilnych, które rozwijają się szybciej w wysokich stężeniach cukrów. Obecność ich w śliwkach odwadnianych w roztworach sacharozy o najwyższym zastosowanym stężeniu jest na to dowodem, ale połączenie odwadniania osmotycznego z zamrażaniem wpłynęło na ograniczenie ich liczebności.

W każdym przypadku badań mikrobiologicznych za słuszne uważa się badanie powietrza w pomieszczeniu laboratoryjnym. Czyste środowisko badań jest świadectwem, że wykryte drobnoustroje stanowią jedynie mikroflorę badanego produktu. Badania czystości mikrobiologicznej pomieszczeń laboratoryjnych nie wykryły obecności drobnoustrojów. Również w wodzie z wodociągów miejskich, użytej do mycia owoców nie wykryto żadnych mikroorganizmów. W celu wyeliminowania wpływu surowca dodatkowego jakim jest cukier na rozwój mikroflory w produkcie wykonano odpowiednie analizy. Rafinowany cukier biały spełniał wymagania mikrobiologiczne stawiane przez producentów napojów bezalkoholowych (National Soft Drink Association, USA) i producentów konserw (National Canners Association, USA). Nie stwierdzono obecności bakterii mezofilnych, termofilnych przetrwalnikujących, drożdży i pleśni czy bakterii tworzących śluzę i chorobotwórczych.

5.7. Polioptymalizacja procesu odwadniania osmotycznego

Obiektem badań były połówki śliwek poddawane odwadnianiu osmotycznemu w roztworach sacharozy. Celem polioptymalizacji było określenie nastaw procesu, przy których uzyskać można produkt najwyższej jakości przy jednoczesnej minimalizacji kosztów.

Kryteria optymalizacji podzielono na dwie grupy: kryteria związane z jakością produktu i kryteria związane z kosztem jego wytworzenia.

Pierwszym z kryteriów jakości była zawartość ekstraktu k_1 . Ekstrakt z definicji jest to suma wszystkich związków rozpuszczalnych i nietlotnych do temperatury 100°C zawartych w produkcie. Przyjęto, iż optymalna wartość tego kryterium powinna być jak największa. Drugim z kryteriów była zawartość sacharydów redukujących k_2 . Przyjęto, iż powinna być ona jak najwyższa. Trzecim z kryteriów była zawartość suchej substancji w produkcie k_3 . Zawartość suchej masy związana jest z ilością wody w produkcie, co bezpośrednio przekłada się na jego trwałość. Zawartość suchej masy powinna być zatem jak największa bowiem wtedy otrzymuje się najbardziej trwały produkt [Bar2011, Pla2009a, Pla2009b]. Ostatnim z kryteriów jakości był współczynnik intensywności odwadniania osmotycznego k_4 . Iloraz ubytku wody i przyrostu masy suchej substancji (WL/SG) jest jednym ze wskaźników stosowanych do oceny efektywności odwadniania osmotycznego. Pożądane jest, aby dochodziło do dużego zmniejszenia zawartości wody, a wysokie wartości tego współczynnika wskazują na dobrą efektywność procesu odwadniania [Kow2003].

Przechodząc do kryteriów kosztowych jako pierwsze należy wymienić koszty związane z czasem odwadniania osmotycznego. Oczywistym faktem jest, iż czas odwadniania powinien być jak najkrótszy. Jest on bowiem bezpośrednio połączony z czasem wytworzenia produktu. Kolejne kryterium dotyczy kosztów samego roztworu osmotycznego. Koszty te powinny być jak najniższe. Nie wprowadzone zostały żadne oznaczenia symboliczne tych kryteriów, ponieważ są one bezpośrednio powiązane z odpowiednimi pojedynczymi zmiennymi decyzyjnymi [Bar2011, Pla2009a, Pla2009b].

Jako zbiór zmiennych decyzyjnych został wybrany zbiór nastaw procesu odwadniania. Do zbioru tego zaliczamy:

- czas odwadniania osmotycznego x_1 ,
- stężenie roztworu osmotycznego x_2 .

Ograniczenia nałożone na zmienne decyzyjne:

$$x_1 \in \langle 1,5 ; 3,0 \rangle [h] \quad (5.1.)$$

$$x_2 \in \langle 0,35 ; 0,65 \rangle \quad (5.2.)$$

Skalarne kryterium optymalizacji jest postaci:

$$f_{cel} = w_{og} \cdot f_{jakość} + (1 - w_{og}) \cdot f_{koszty} \quad (5.3.)$$

Składa się ono z dwóch członów. Pierwszy z nich reprezentuje kryteria jakości:

$$f_{jakość} = \sum_{i=1}^4 w_{j_i} \cdot f_{cel_i} \quad (5.4.)$$

Drugi człon reprezentuje kryteria kosztowe:

$$f_{koszty} = \sum_{i=5}^6 w_{k_i} \cdot f_{cel_i} \quad (5.5.)$$

gdzie:

$$f_{cel_i} = \frac{k_i \max - k_i(x_1, x_2)}{k_i \max - k_i \min} \quad \text{dla } i = 1, 2, 3, 4 \quad (5.6.)$$

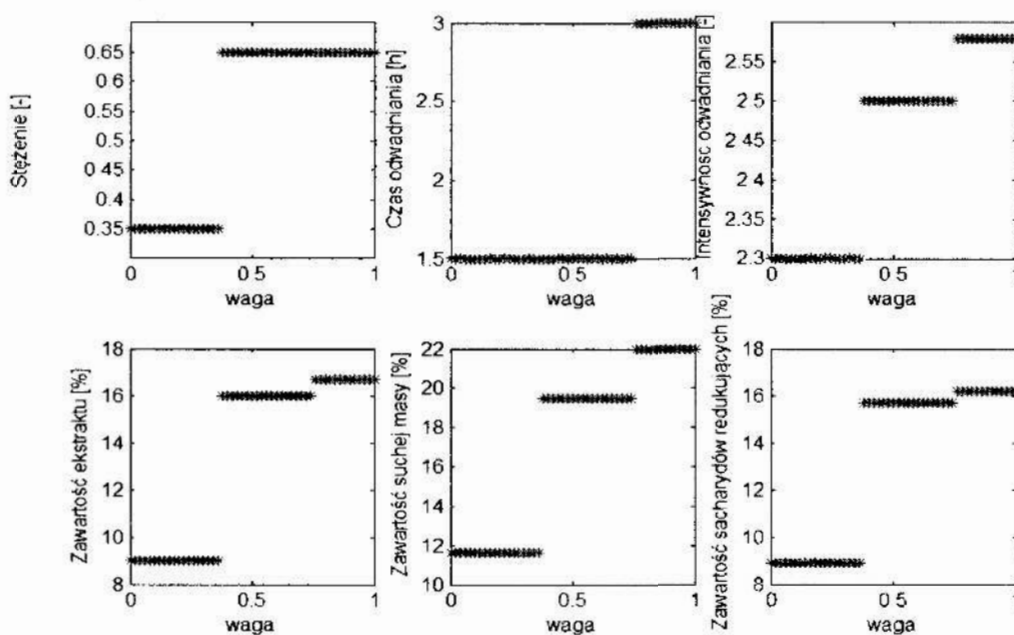
$$f_{cel_i} = \frac{x_i - x_i \min}{x_i \max - x_i \min} \quad \text{dla } i = 1, 2 \quad (5.7.)$$

$$\sum_{i=1}^4 w_{j_i} = 1 \quad (5.8.)$$

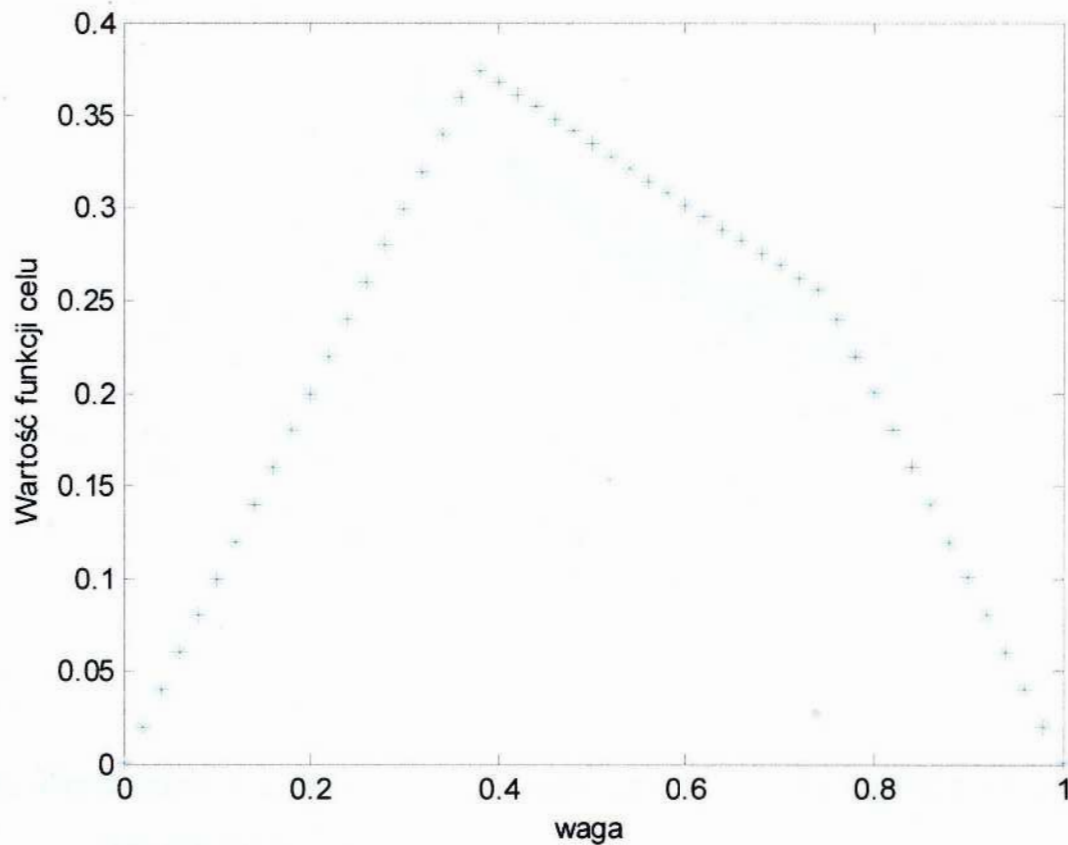
$$\sum_{i=5}^6 w_{k_i} = 1 \quad (5.9.)$$

$$w_{og} \in \langle 0; 1 \rangle \quad (5.10.)$$

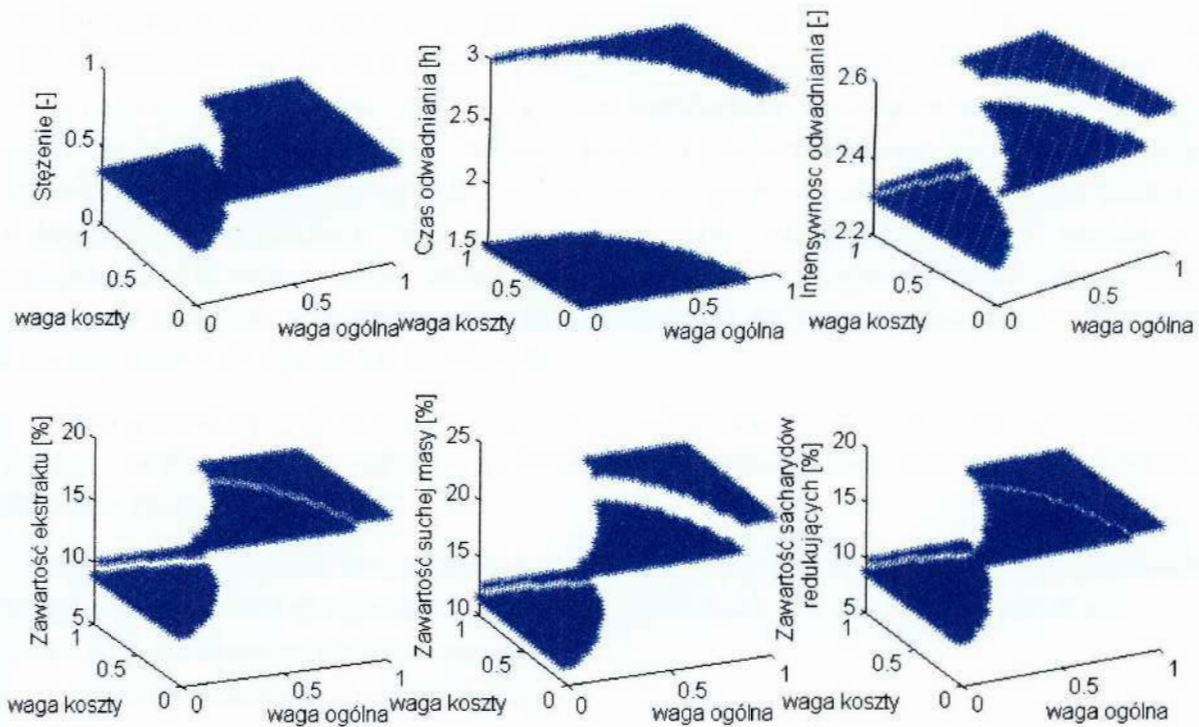
Idea funkcji celu polegała na minimalizowaniu różnicy pomiędzy oczekiwanymi wartościami kryteriów, a wartością tych kryteriów otrzymanych na podstawie eksperymentalnych wyników. Funkcja $f_{jakość}$ wyraża odległość pomiędzy punktem $(k_{1_o}, k_{2_o}, k_{3_o}, k_{4_o})$, a punktem (k_1, k_2, k_3, k_4) leżącym na hiperpowierzchni dopuszczalnych wartości kryteriów. Funkcja f_{koszty} wyraża odległość pomiędzy punktem o współrzędnych (x_{1min}, x_{2min}) , a punktem (x_1, x_2) należącym do przestrzeni zmiennych decyzyjnych. Poszukiwane minimum funkcji celu zostało wyznaczone przy pomocy programu Matlab.



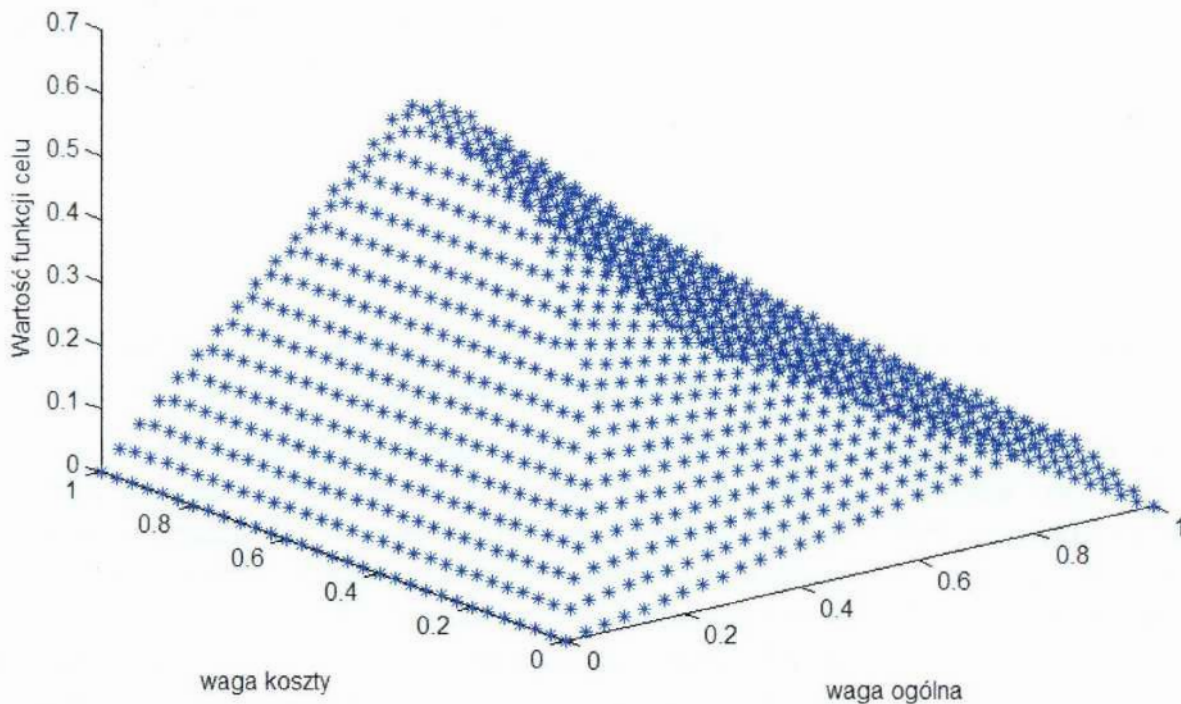
Rys. 5.29. Zależności kryteriów jakościowych i kosztowych w funkcji wagi ogólnej



Rys. 5.30. Zależność wartości głównej funkcji celu w funkcji wagi ogólnej



Rys. 5.31. Zależność kryteriów jakościowych i kosztowych w funkcji wagi ogólnej i wagi kosztów



Rys. 5.32. Zależność wartości funkcji celu w funkcji wagi ogólnej i wagi kosztów.

5.8. Polioptymalizacja procesów dehydrofreezing i rozmrażania

W rozprawie doktorskiej na podstawie wyników badań eksperymentalnych przeprowadzony został proces polioptymalizacji, który doprowadził nie tylko do znalezienia zbioru wariantów niezdominowanych (polioptymalnych), ale umożliwił także zapoznanie się z kontekstem zadania, tzn. jaki wpływ na rozwiązania optymalne mają ograniczenia, pozostałe kryteria. Jej celem było znalezienie rozwiązania najlepszego ze względu na kilka kryteriów jednocześnie. W przypadku tej pracy kryteria były skonfliktowane (jakość produktu i koszt jego wykonania), więc niemożliwym było znalezienie jednego rozwiązania najlepszego. Określony został zbiór rozwiązań kompromisowych (Pareto–optymalnych) a następnie został on przedstawiony w formie możliwej do oceny i arbitralnego dokonania wyboru rozwiązania [Tar2009, Tar2011b].

Celem procedury polioptymalizacyjnej było określenie nastaw procesu, przy których uzyskać można produkt najwyższej jakości przy jednoczesnej minimalizacji kosztów [Bar2011, Pla2009a, Pla2009b].

Jako zbiór zmiennych decyzyjnych został wybrany zbiór nastaw procesu odwadniania i przechowywania śliwek oraz sposób (metoda) rozmrażania. Do zbioru tego zaliczono:

- stężenie roztworu osmotycznego x_1 ,
- czas odwadniania osmotycznego x_2 ,
- czas przechowywania zamrażalniczego x_3 ,
- metoda rozmrażania x_4 .

Matematyczna postać zbioru zmiennych decyzyjnych jest postaci:

$$D = x_1 \times x_2 \times x_3 \times x_4 \quad (5.11.)$$

Ograniczenia nałożone na zmienne decyzyjne:

$$x_1 \in \langle 1,5 ; 3,0 \rangle [h] \quad (5.12.)$$

$$x_2 \in \langle 0,35 ; 0,65 \rangle \quad (5.13.)$$

$$x_3 \in \langle 0 ; 6 \rangle [\text{mies.}] \quad (5.14.)$$

$$x_4 \in \{1, 2, 3\} \quad (5.15.)$$

Wartości zmiennej x_4 określają metodę rozmrażania w następujący sposób: 1-rozmrażanie w powietrzu, 2-rozmrażanie za pomocą mikrofal, 3-rozmrażanie w komorze.

Kryteria optymalizacji podzielono na dwie grupy: kryteria związane z jakością produktu i kryteria związane z kosztem jego wytworzenia. Pierwszym z kryteriów jakości była zawartość ekstraktu K_1 . Przyjęto iż optymalna wartość tego kryterium powinna być jak największa. Drugim z kryteriów, którego wartość była maksymalizowana była zawartość sacharydów redukujących K_2 . Trzecim z kryteriów była zawartość suchej masy w produkcie K_3 . Zawartość suchej masy powinna być jak największa. Ostatnim z kryteriów jakości była wielkość wycieku rozmrażalniczego K_4 . Wielkość wycieku rozmrażalniczego jest bezpośrednią informacją o stopniu zniszczenia struktur komórkowych produktu po rozmrożeniu, z tego powodu powinna być minimalna [Bar2011, Pla2009a, Pla2009b].

Przechodząc do kryteriów kosztowych jako pierwsze należy wymienić koszty roztworu osmotycznego K_5 . Koszty te powinny być jak najniższe. Kolejnym kryterium były koszty związane z czasem odwadniania osmotycznego K_6 . Obiektywnym stwierdzeniem jest, iż czas odwadniania powinien być jak najkrótszy. Jest on bowiem bezpośrednio połączony z czasem wytworzenia produktu. Ostatnim kryterium był zysk związany z przechowywaniem produktu K_7 , z oczywistych przyczyn powinien być on jak najwyższy. Wartości tych kryteriów są bezpośrednio powiązane z odpowiednimi pojedynczymi zmiennymi decyzyjnymi w następujący sposób

$$K_5 = x_1, K_6 = x_2, K_7 = x_3 \quad (5.16.)$$

Wartości wszystkich kryteriów decyzyjnych dla ustalonego zbioru zmiennych decyzyjnych D zostały ustalone za pomocą metody wielowymiarowej interpolacji wyników eksperymentalnych.

Zadanie polioptymalizacyjne polega na określeniu zbioru rozwiązań w zbiorze D dla kryteriów decyzyjnych spełniających warunki:

$$K_1 \rightarrow \max, K_2 \rightarrow \max, K_3 \rightarrow \max, K_4 \rightarrow \min, K_5 \rightarrow \min, K_6 \rightarrow \min, K_7 \rightarrow \max. \quad (5.17.)$$

Dla ułatwienia rozwiązywania tego zadania kryteria decyzyjne zostały przeskalowane do zmiennych bezwymiarowych i unormowane w następujący sposób:

$$K_i^{(n)} = \frac{K_i^{\max} - K_i}{K_i^{\max} - K_i^{\min}} \quad i = 1,2,3,7 \quad K_i^{(n)} \in \langle 0 ; 1 \rangle \quad (5.18.)$$

$$K_i^{(n)} = \frac{K_i - K_i^{\min}}{K_i^{\max} - K_i^{\min}} \quad i = 4,5,6 \quad K_i^{(n)} \in \langle 0 ; 1 \rangle \quad (5.19.)$$

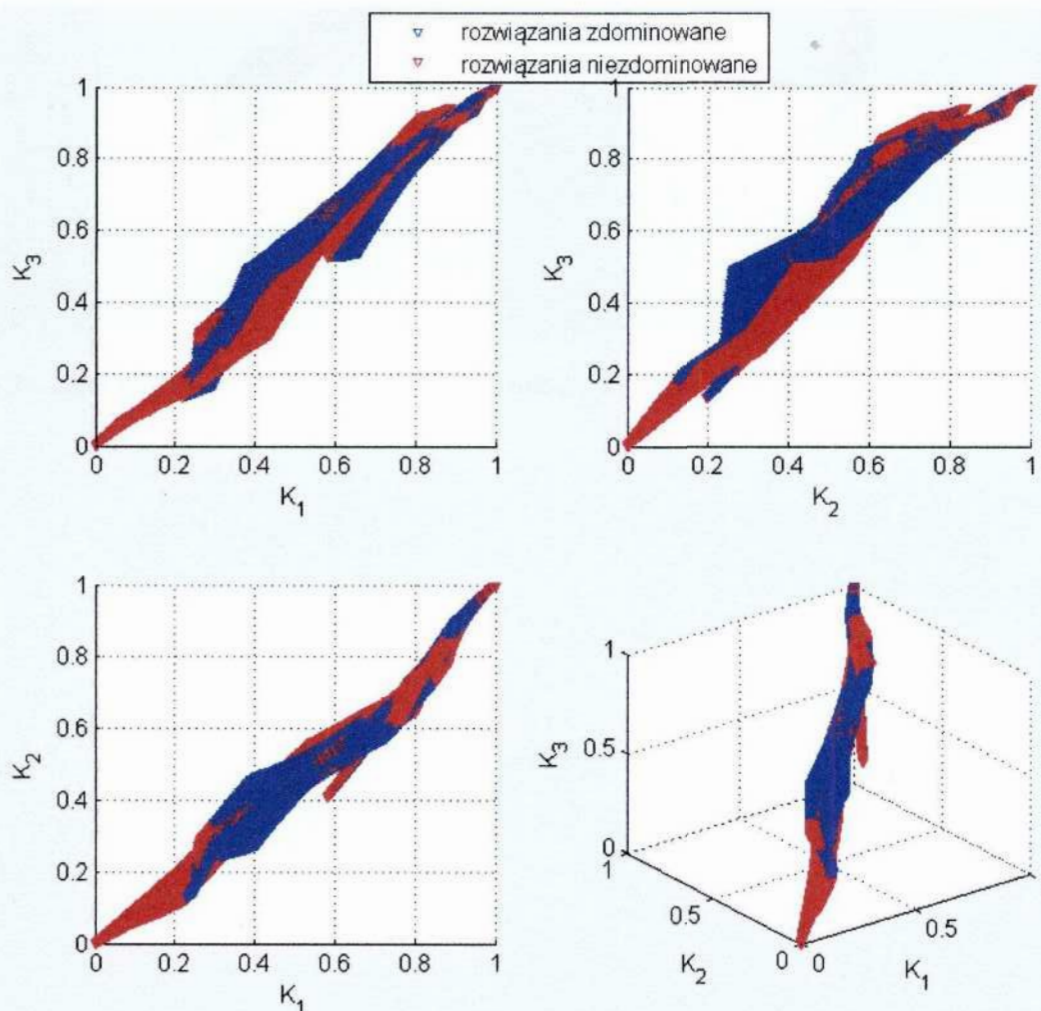
gdzie K_i^{\min} i K_i^{\max} oznaczają odpowiednio najmniejszą i największą wartość kryteriów dla analizowanego zbioru zmiennych decyzyjnych D . W dalszej części rozdziału używane będą wyłącznie unormowane kryteria decyzyjne z opuszczonym górnym indeksem (n) przy K . W następnym kroku wprowadzono relację dominacji pomiędzy dwoma, dowolnymi wektorami zmiennych decyzyjnych $X=[x_1, x_2, x_3, x_4]$ i $X'=[x_1', x_2', x_3', x_4']$ należącymi do zbioru D postaci:

$$X \succ X' \Leftrightarrow X - X' \in C \quad C = \{(a_1; a_2; a_3; a_4) \in R^4 : a_1, a_2, a_3, a_4 \geq 0\} \quad (5.20.)$$

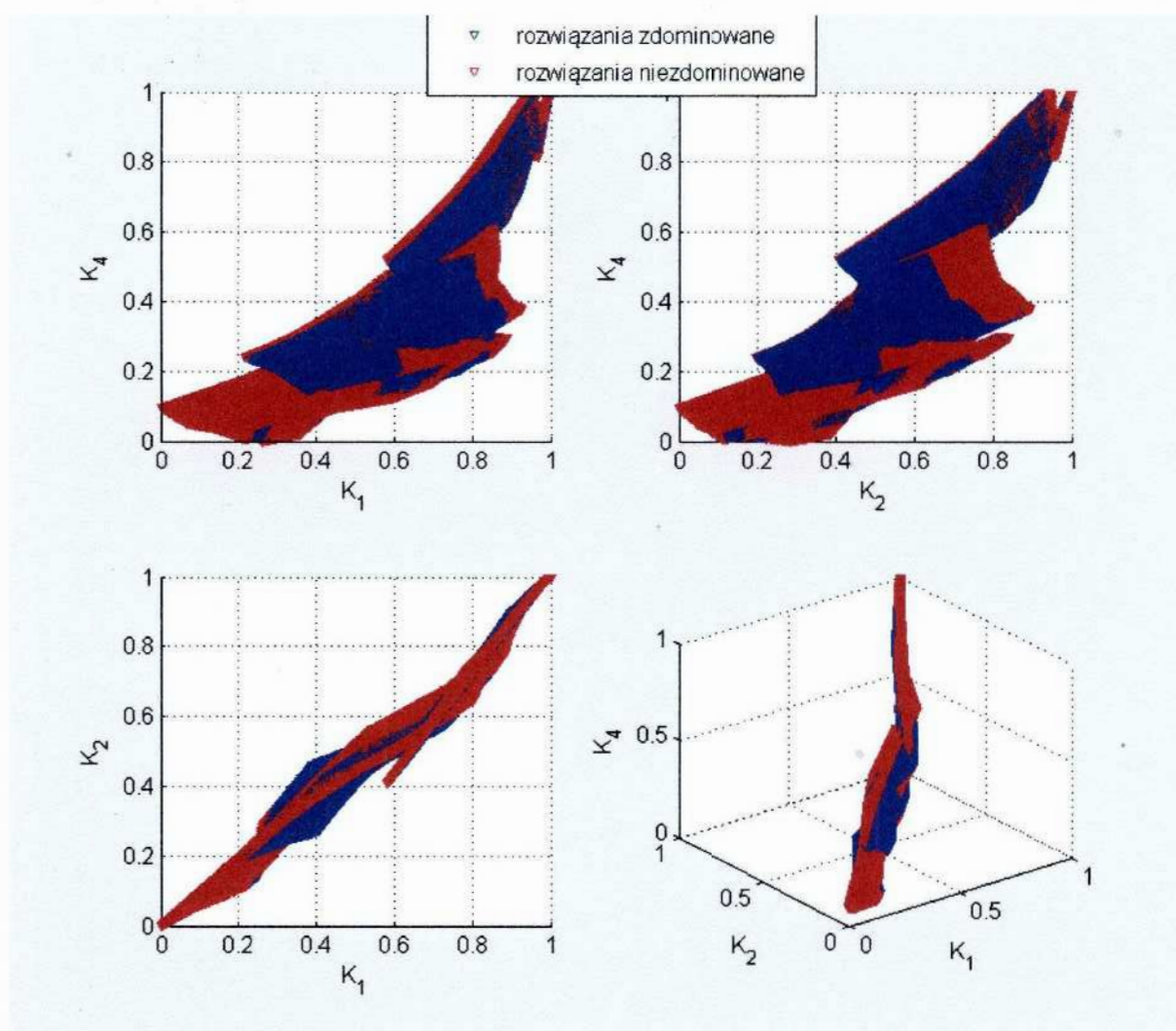
Jeśli przyjmiemy, że $K=[K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6, K_7]$ będzie dowolnym wektorem w przestrzeni kryteriów decyzyjnych, wtedy rozwiązanie X^* nazywamy optymalnym w sensie Pareto, jeżeli dla każdego rozwiązania dopuszczalnego X prawdziwa jest implikacja:

$$K(X^*) \succ K(X) \Rightarrow K(X^*) = K(X) \quad (5.21.)$$

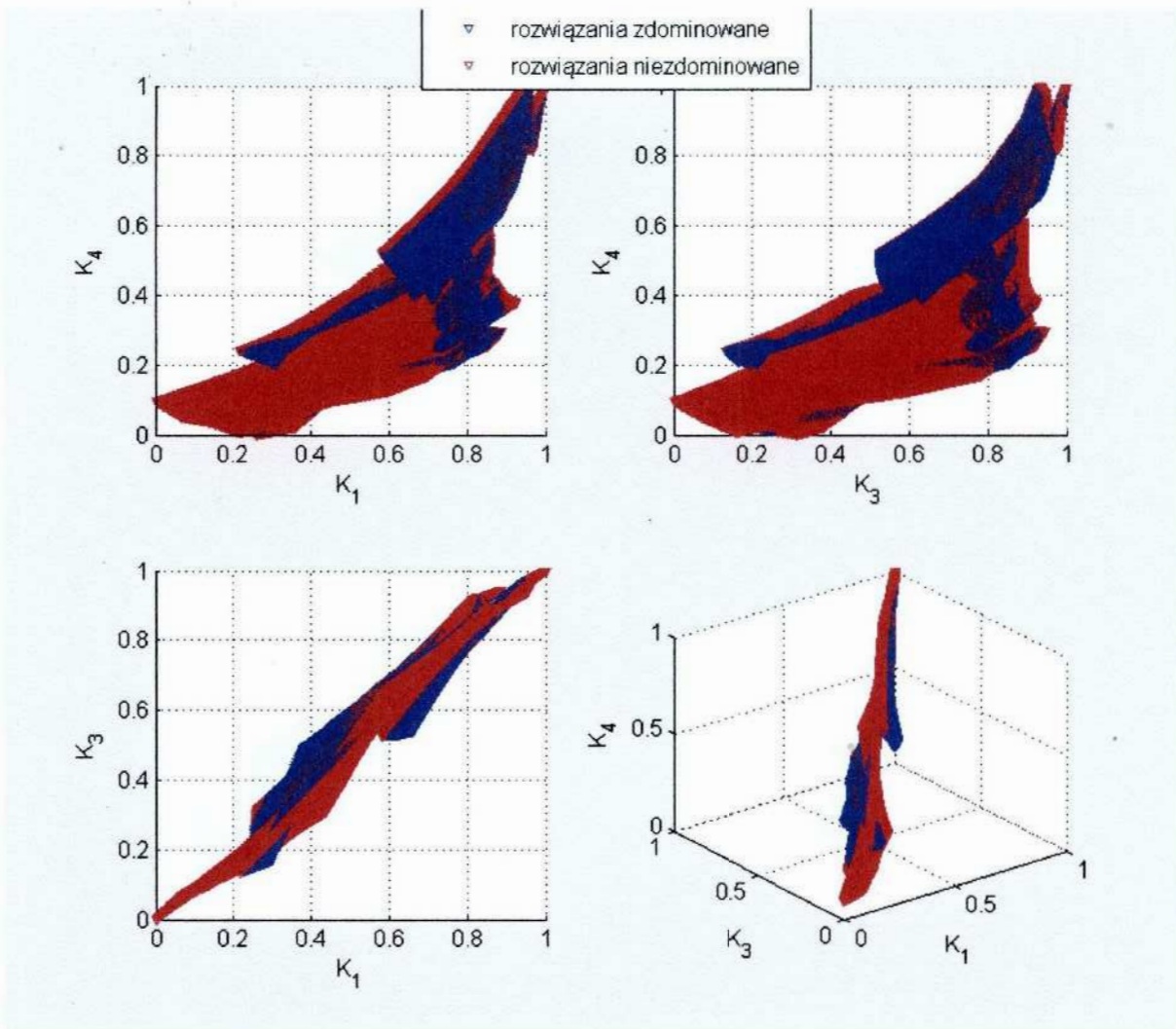
Zbiór wszystkich możliwych rozwiązań optymalnych w sensie Pareto, nazywamy również zbiorem rozwiązań niezdominowanych (Pareto optymalnych). Zbiory wszystkich rozwiązań dopuszczalnych dla rozważanego zadania polioptymalizacyjnego przedstawiają rysunki 5.33.-5.43.



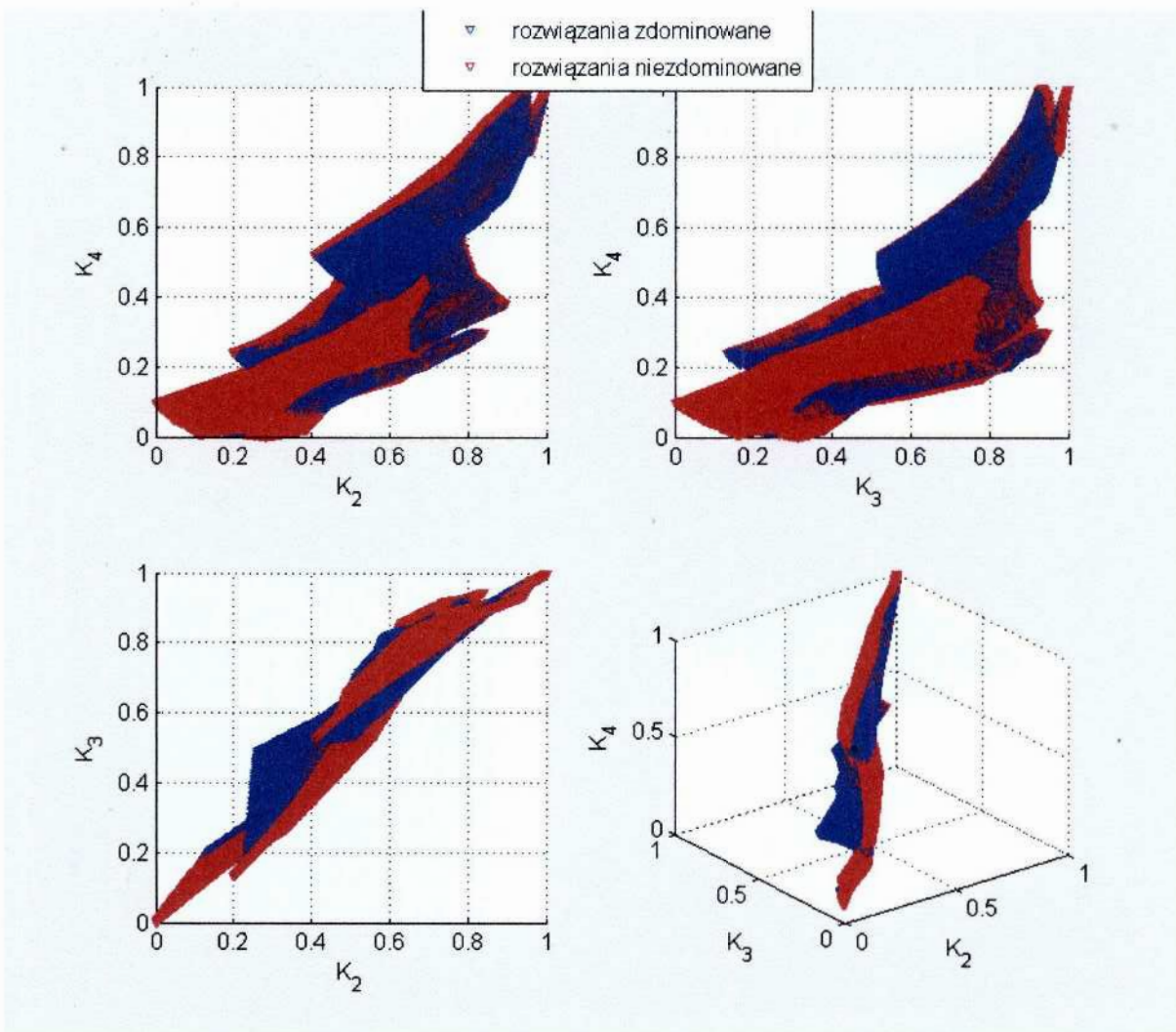
Rys. 5.33. Zbiór rozwiązań dopuszczalnych – rzut na osie K_1, K_2 i K_3 .



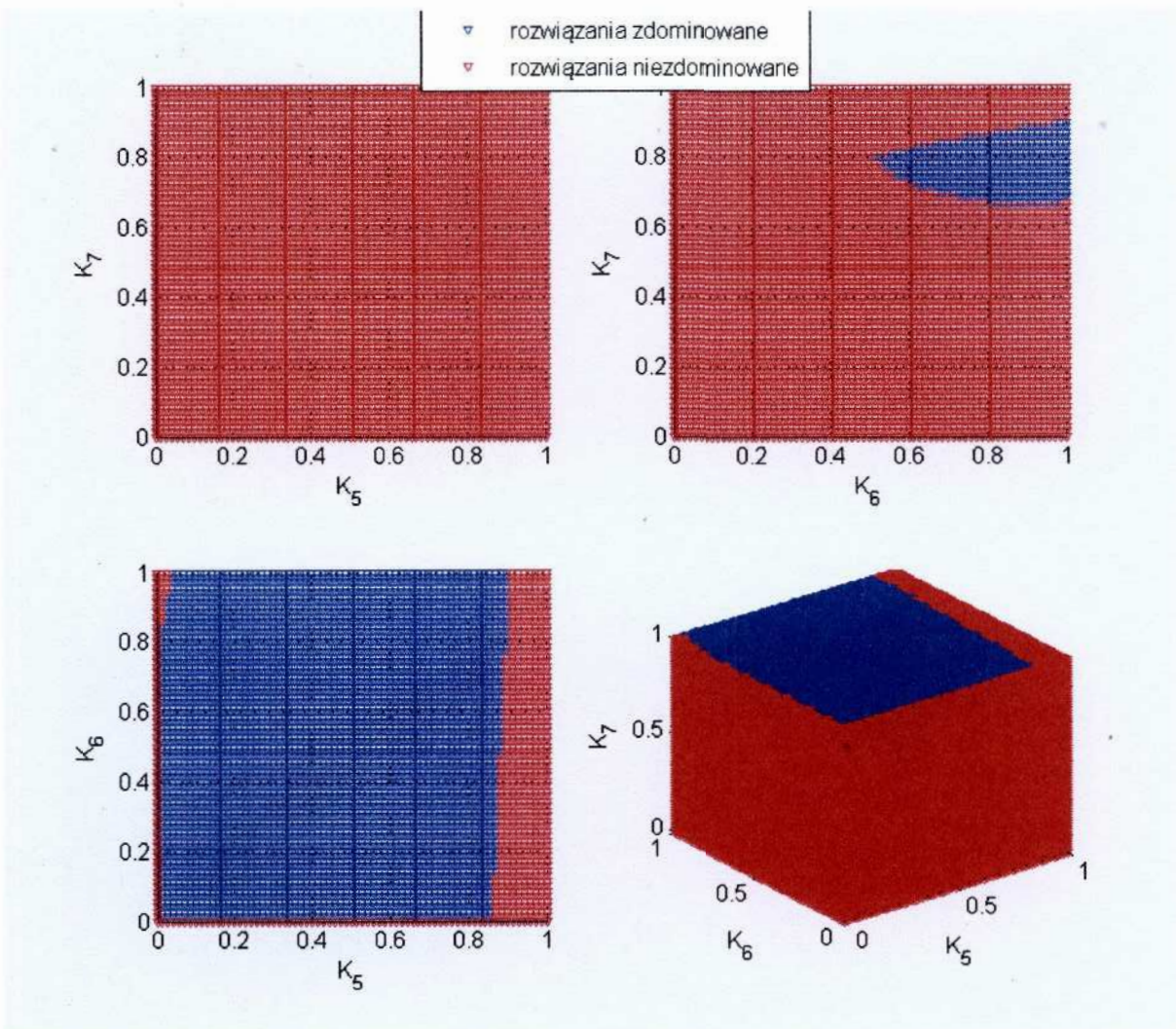
Rys. 5.34. Zbiór rozwiązań dopuszczalnych – rzut na osie K_1 , K_2 i K_4 .



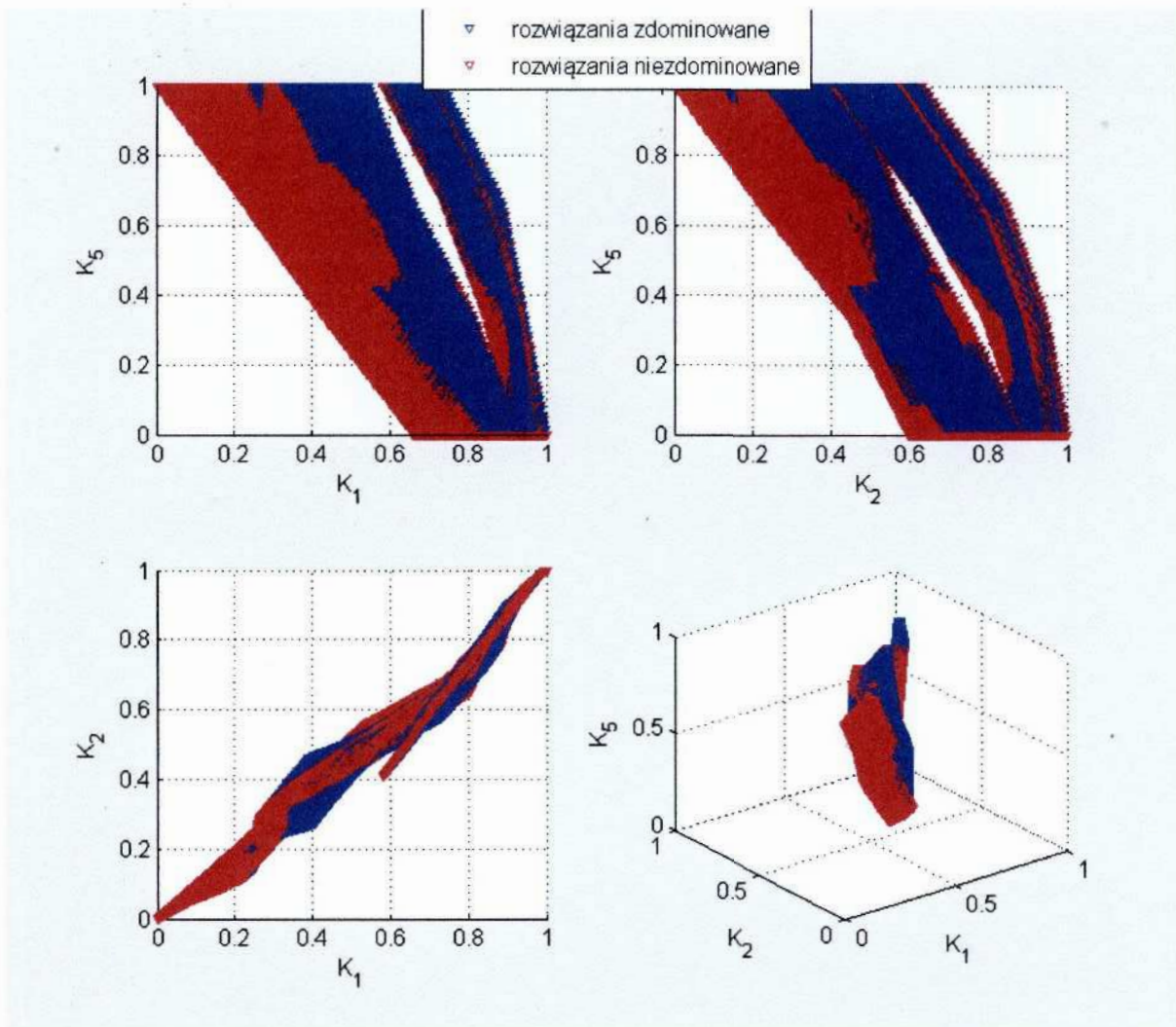
Rys. 5.35. Zbiór rozwiązań dopuszczalnych – rzut na osie K_1 , K_3 i K_4 .



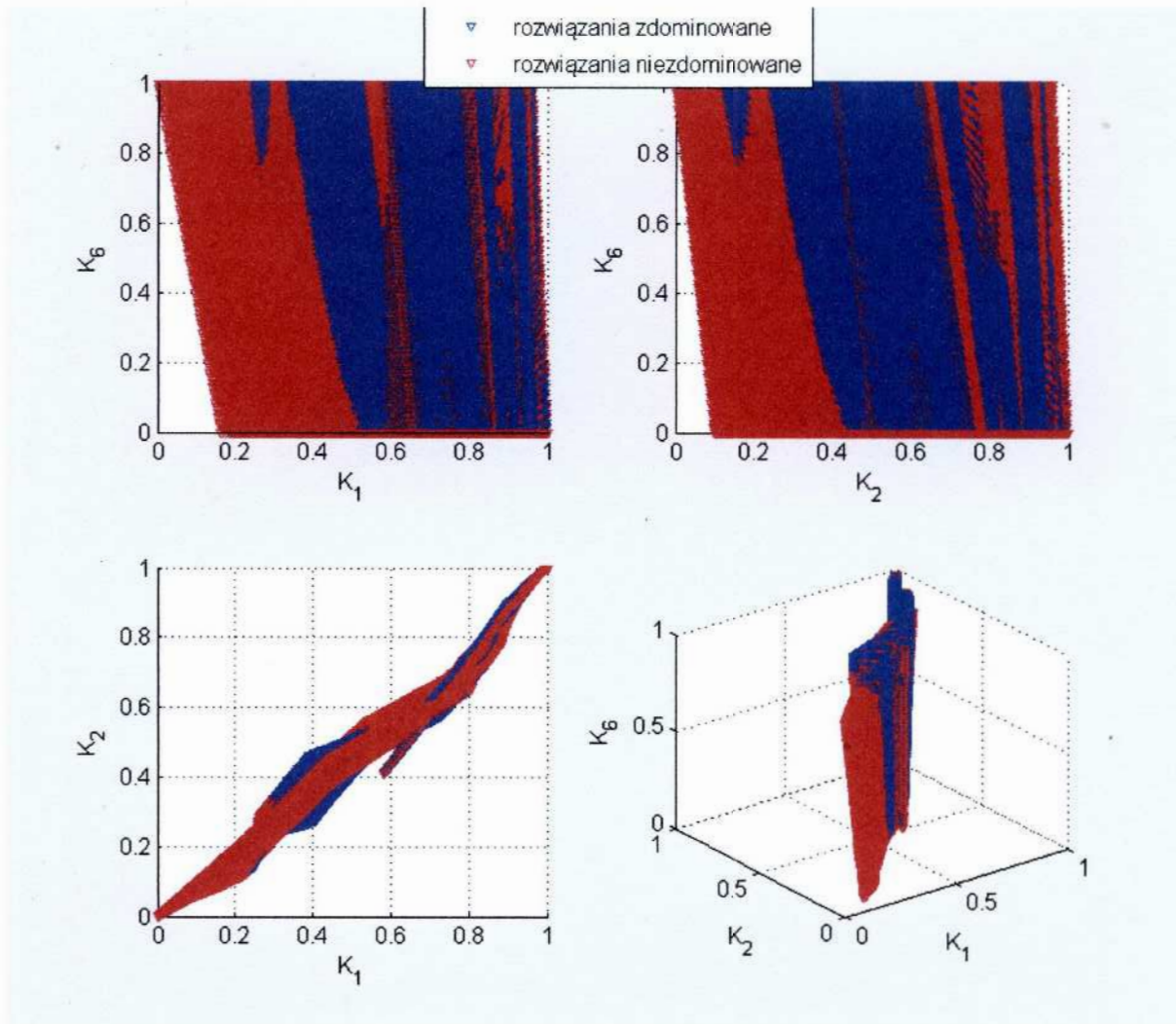
Rys. 5.36. Zbiór rozwiązań dopuszczalnych – rzut na osie K_2 , K_3 i K_4 .



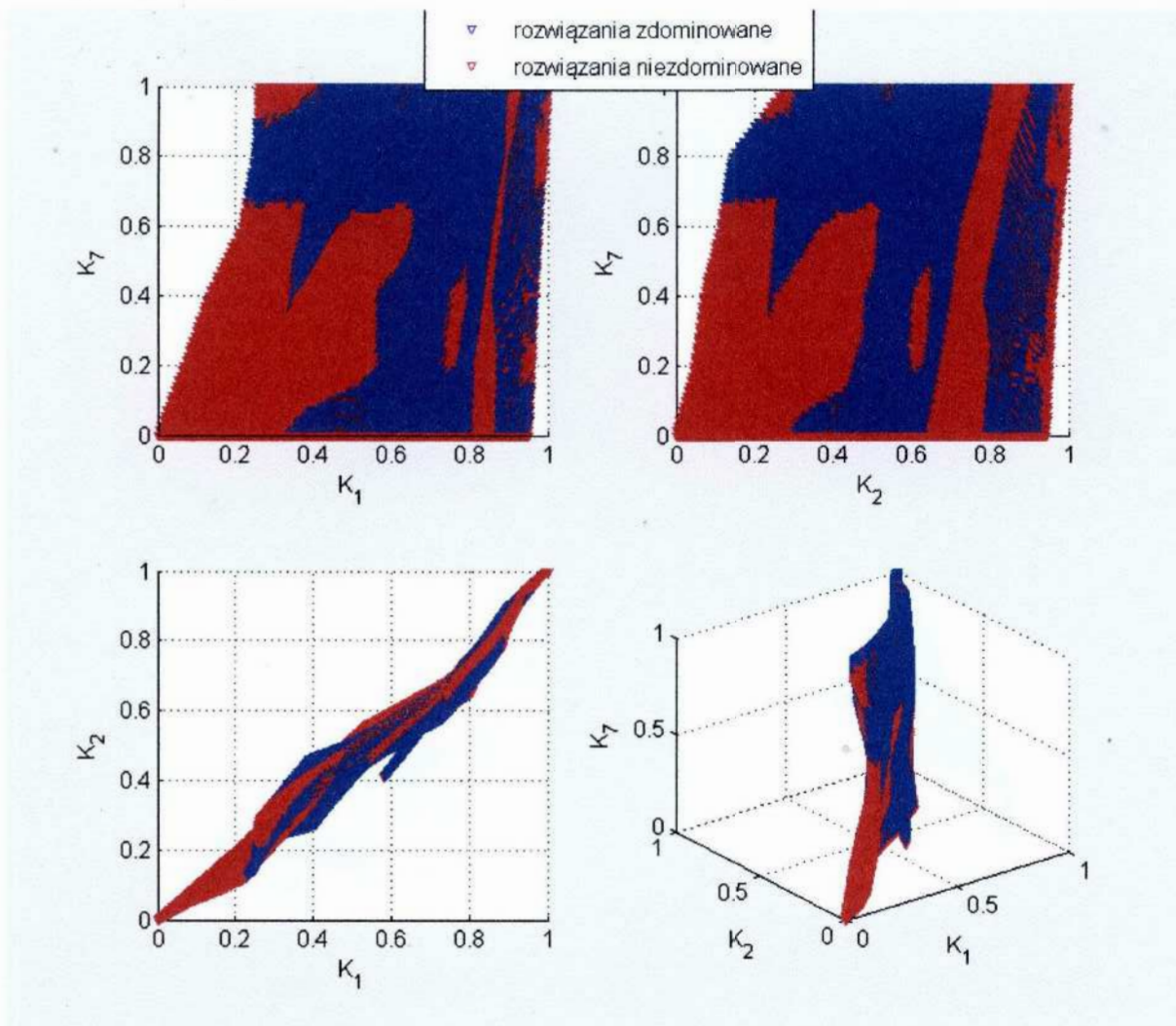
Rys. 5.37. Zbiór rozwiązań dopuszczalnych – rzut na osie K_5 , K_6 i K_7 .



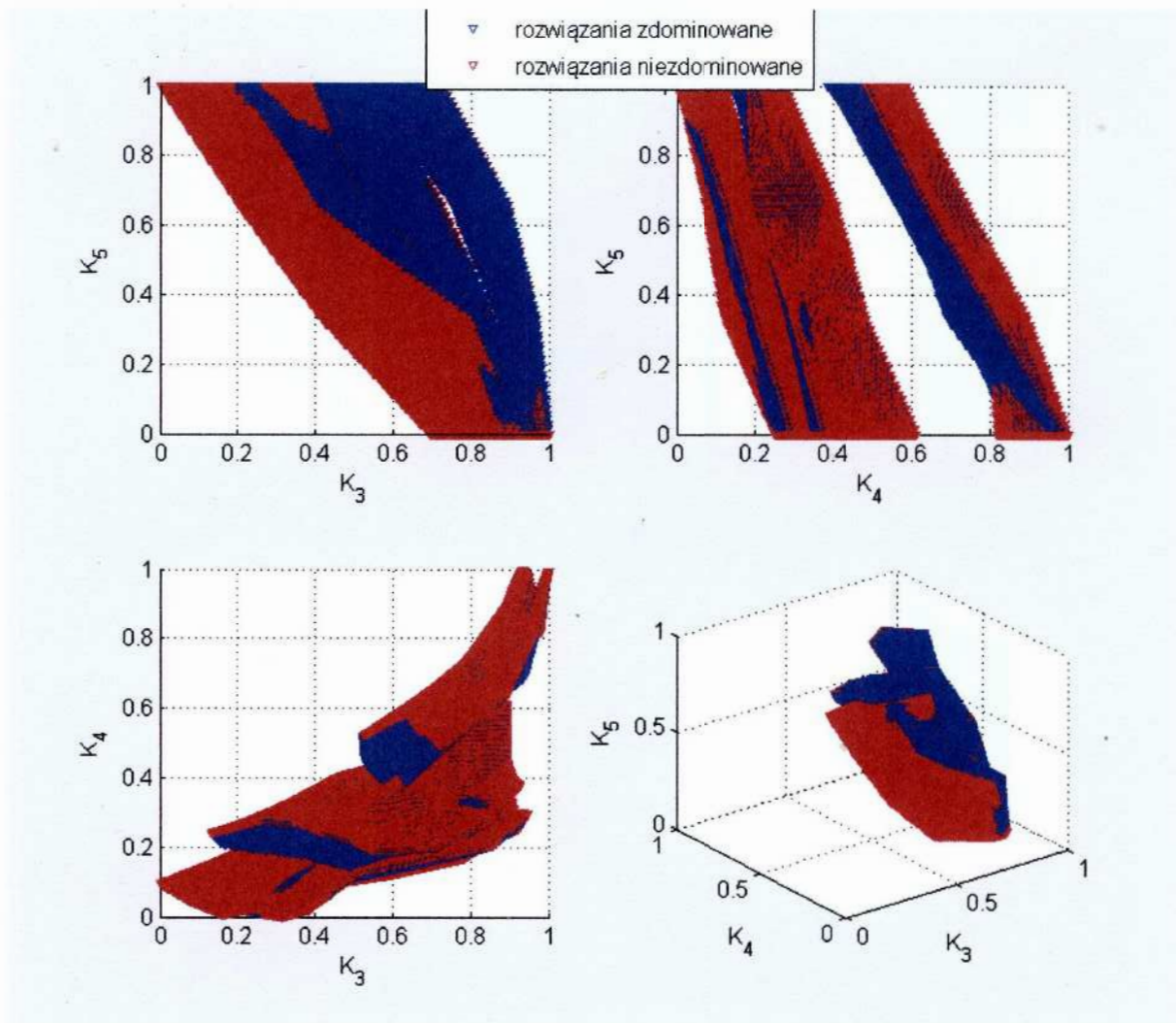
Rys. 5.38. Zbiór rozwiązań dopuszczalnych – rzut na osie K_1 , K_2 i K_5 .

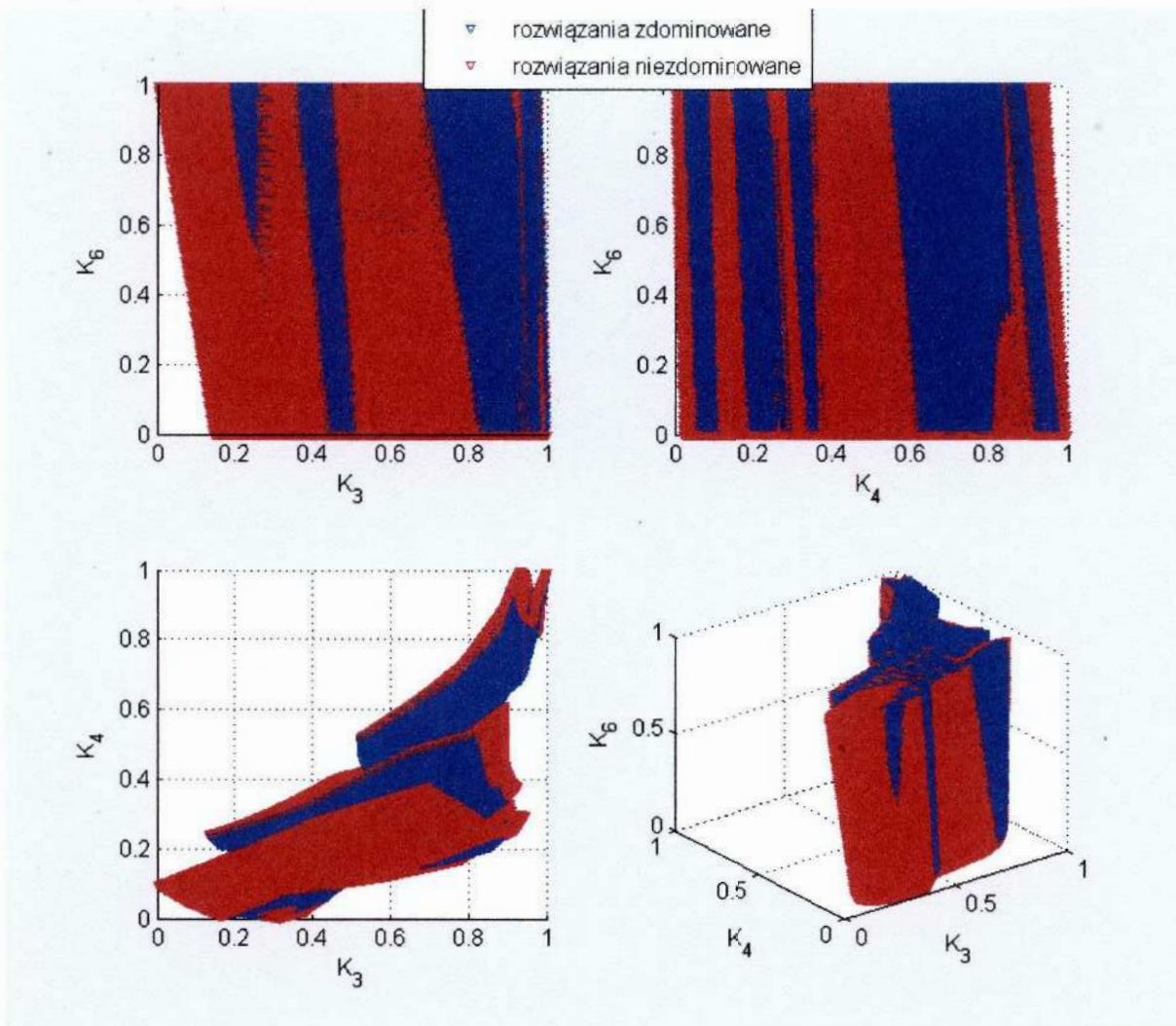


Rys. 5.39. Zbiór rozwiązań dopuszczalnych – rzut na osie K_1 , K_2 i K_6 .

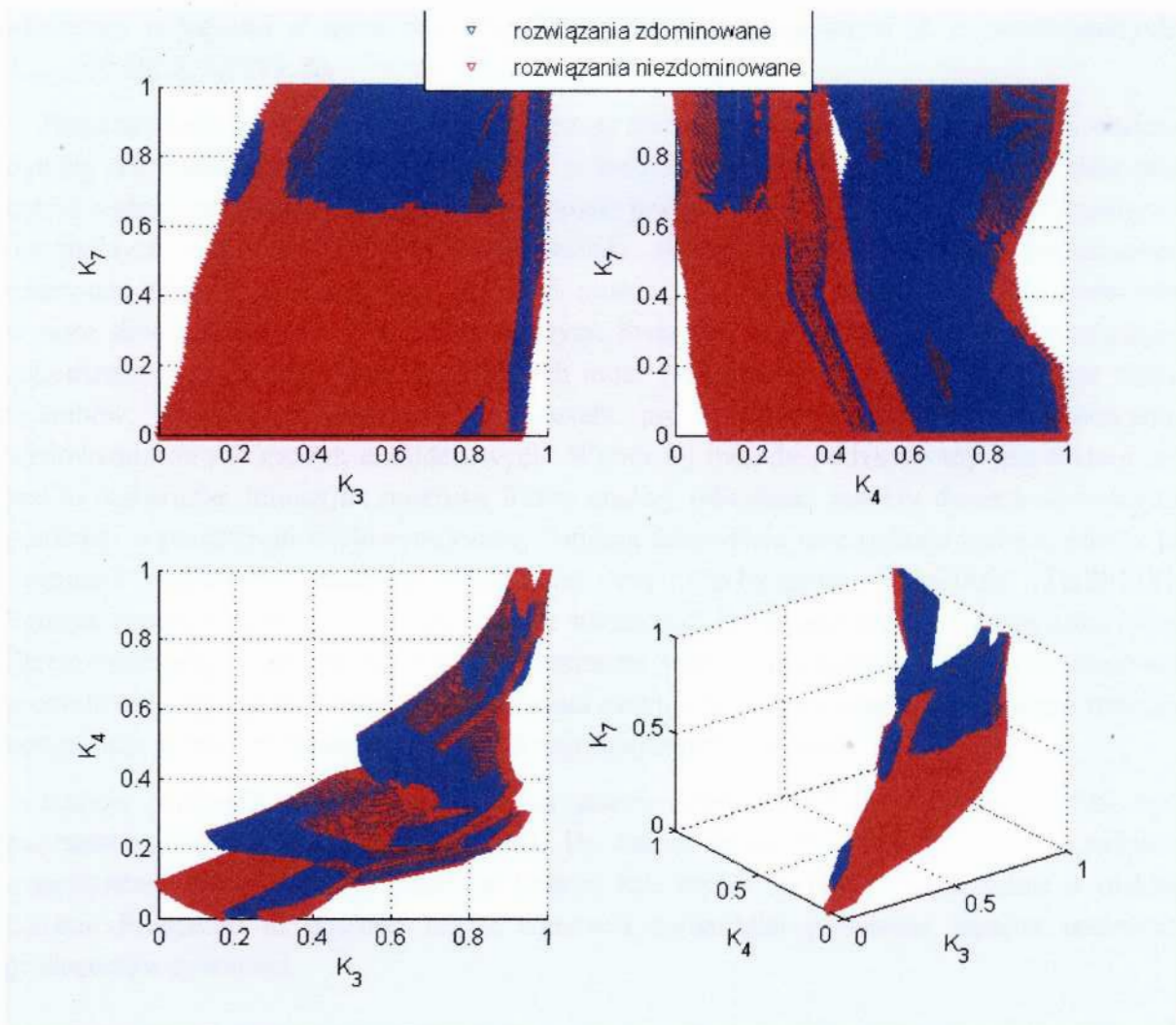


Rys. 5.40. Zbiór rozwiązań dopuszczalnych – rzut na osie K_1 , K_2 i K_7 .

Rys. 5.41. Zbiór rozwiązań dopuszczalnych – rzut na osie K_3 , K_4 i K_5 .



Rys. 5.42. Zbiór rozwiązań dopuszczalnych – rzut na osie K_3 , K_4 i K_6 .



Rys. 5.43. Zbiór rozwiązań dopuszczalnych – rzut na osie K_3 , K_4 i K_7 .

W celu analizy zbioru rozwiązań niezdominowanych wprowadzono w przestrzeni unormowanych kryteriów decyzyjnych metrykę euklidesową postaci:

$$d(K_0, K) = \sqrt{\sum_{i=1}^7 K_i^2} \quad (5.22.)$$

gdzie $K_0 = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$ jest początkiem układu współrzędnych.

Minimum odległości d danej wzorem (5.22.) odpowiada punktowi X o współrzędnych: $X_{\text{opt}_1} = (0,5471; 1,6714; 6; 2)$. Otrzymane rozwiązanie można traktować jako rozwiązanie najlepsze z otrzymanego zbioru Pareto pod względem równomiernego zadośćuczynienia wszystkim kryteriom. Celowym jest również zbadanie zbioru rozwiązań optymalnych z punktu widzenia kryteriów jakościowych. W tym celu zmodyfikowany wzór (5.22.) przyjmuje postać:

$$d(K_0, K) = \sqrt{\sum_{i=1}^4 K_i^2} \quad (5.23.)$$

gdzie $K_0 = (0, 0, 0, 0)$ jest początkiem układu współrzędnych.

Minimum odległości d dalej wzorem (5.23.) odpowiada punktowi X o współrzędnych: $X_{\text{opt}_2}=(0,65; 3; 5,7143; 2)$.

Przedstawione na rysunkach 5.33.-5.43. rzuty zbioru rozwiązań dopuszczalnych świadczą o dużej złożoności rozważanego zbioru, co w bezpośredni sposób utrudnia jego analizę pod kątem wyboru rozwiązań najlepszych. W sposób jawny pokazane zostało, iż zbiór rozwiązań optymalnych jest bardzo liczny oraz posiada skomplikowaną strukturę geometryczną (czerwone punkty na rysunkach). Analiza zbioru rozwiązań optymalnych jest zadaniem wysoce skomplikowanym i niejednoznacznym. Świadczy o tym fakt, iż wybór rozwiązania najlepszego spośród rozwiązań optymalnych może zostać dokonany na nieskończenie wiele sposobów. Niemniej jednak podjęta została próba jego analizy przy zastosowaniu wielowymiarowych metryk euklidesowych. Wybór tej metody podyktowany jest faktem, że jest to najbardziej intuicyjna możliwa forma analizy odległości między dwoma dowolnymi punktami w przestrzeni wielowymiarowej. Istnieją oczywiście inne rodzaje metryk, należy tu wymienić chociażby metrykę Manhattan czy Czebyszewa [Kus2009, Tar2011b]. Podsumowując otrzymane rezultaty można stwierdzić, iż metoda analizy zbioru rozwiązań Pareto-optymalnych oparta na badaniu minimum wielowymiarowej metryki euklidesowej pozwala na wytypowanie jednego rozwiązania optymalnego stanowiącego swoistego rodzaju kompromis pomiędzy najlepszą jakością a najmniejszymi kosztami.

Istnieją przypadki, dla których analiza zbioru rozwiązań optymalnych nie musi być prowadzona w zmatematyzowany sposób. Do takich przypadków należy wybór produktu o najwyższej jakości bez względu na koszty, lub wybór najtańszego produktu o niskiej jakości. Przypadki te bowiem ciągle stanowią najbardziej popularne skrajne podejścia producentów żywności.

Rozdział VI

ZAKOŃCZENIE

6.1. Podsumowanie

Badania eksperymentalne oraz polioptymalizacja pozwoliły określić najkorzystniejsze warunki utrwalania i zamrażalniczego magazynowania śliwek, a tym samym mogą być wskazówką dla producentów żywności uwzględniającą nie tylko jakość ale i bezpieczeństwo zdrowotne produktu. Analiza wyników badań pozwoli na podjęcie współpracy z producentami artykułów spożywczych, której celem będą działania zmierzające do modyfikacji wytwarzania produktów lub półproduktów, wdrażania nowych technologii utrwalania oraz opracowywania warunków (parametrów) produkcji zmniejszających ryzyko zagrożenia mikrobiologicznego. Analiza wyników badań będzie dodatkowo wpływała na czynniki ekonomiczne oraz ekologiczne związane z przetwórstwem surowców pochodzenia roślinnego. Zdefiniowanie optymalnych warunków procesu utrwalania wpływa na ograniczenie zużycia środków utrwalających (optymalne stężenie roztworu sacharozy) oraz zapotrzebowania na energię (optymalne czas odwadniania osmotycznego, przechowywania i metoda rozmrażania).

Przedstawione w pracy, innowacyjne w odniesieniu do zagadnień inżynierii rolniczej rozwiązania (schemat postępowania i algorytm procedury polioptymalizacyjnej) mogą w prosty sposób zostać przeniesione na inne surowce roślinne utrwalane metodą dehydrofreezing [Bar 2011], jak również na inne technologie utrwalania produktów rolno-spożywczych. Wymagane będzie jedynie określenie adekwatnych do rozpatrywanego problemu kryteriów i zmiennych decyzyjnych. Poszukiwanie nowych rozwiązań w zakresie optymalizacji jest wysoce pożądane.

6.2. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań wysunięto następujące wnioski:

1. Parametry procesu odwadniania osmotycznego miały istotny wpływ na współczynniki wymiany masy i wskaźniki fizykochemiczne owoców – wraz ze zwiększeniem stężenia roztworu osmotycznego i wydłużeniem czasu procesu obserwowano zwiększenie badanych wielkości.
2. Niezależnie od metody rozmrażania i czasu zamrażalniczego przechowywania największy ubytek masy oraz najmniejszą masę suchej substancji, zawartość ekstraktu i sacharydów redukujących zanotowano w próbie kontrolnej, którą stanowiły owoce nie poddane odwadnianiu osmotycznemu.

3. Wstępna obróbka osmotyczna, czas zamrażalniczego przechowywania oraz metoda rozmrażania istotnie wpłynęły na wielkość ubytku masy, zawartość ekstraktu, sacharydów redukujących i masę suchej substancji w śliwkach.
 - a) Zwiększenie stężenia roztworu osmotycznego i czasu odwadniania powodowało ograniczenie strat masy owoców. Wydłużenie czasu zamrażalniczego przechowywania powodowało zwiększenie masy suchej substancji, ekstraktu i cukrów redukujących.
 - b) Owoce rozmrażane metodą mikrofalową i w powietrzu charakteryzowały się zbliżoną zawartością badanych cech, natomiast metoda rozmrażania parowo-próżniowa powodowała największy ubytek masy, ekstraktu i sacharydów redukujących.
4. Stężenie roztworu osmotycznego, czas zamrażalniczego przechowywania i metody rozmrażania wpłynęły na czystość mikrobiologiczną sliwek. Śliwki odwadniane osmotycznie w roztworach sacharozy o najwyższym stężeniu cechowała największa redukcja liczby drobnoustrojów. Zaobserwowano stałe zmniejszanie ogólnej liczby bakterii psychrofilnych, mezofilnych, grzybów pleśniowych i drożdży podczas zamrażalniczego przechowywania owoców. Owoce rozmrażane metodą mikrofalową odznaczały się najlepszą czystością mikrobiologiczną, ze względu na sterylizujące działanie mikrofal.
5. Dla przyjętego skalarnego kryterium optymalizacji pokazana została jawna zależność pomiędzy jakością, a kosztami produktu. Wykazano, iż połączenie liniowej addytywnej funkcji skalaryzującej z metrykami euklidesowymi z przestrzeni wielowymiarowych, daje możliwość sterowania odległościami pomiędzy punktami tych przestrzeni w kilku przestrzeniach jednocześnie.
6. Przedstawiony w pracy algorytm polioptymalizacji oraz aplikacja w programie Matlab umożliwiły wyznaczenie zbioru niezdominowanych wartości zmiennych decyzyjnych w badanym procesie. Metoda analizy zbioru rozwiązań Pareto-optymalnych oparta na badaniu minimum wielowymiarowej metryki euklidesowej pozwala na wytypowanie jednego rozwiązania optymalnego stanowiącego swoistego rodzaju kompromis pomiędzy najlepszą jakością a najmniejszymi kosztami.

Przedstawione powyżej wnioski dowodzą słuszność hipotez pracy. W świetle powyższego można stwierdzić, że praca została wykonana zgodnie z założeniami oraz że hipotezy zostały sprawdzone.

6.2. Wnioski do dalszych badań

Istnieje wiele prac, które przedstawiają wyniki badań procesu odwadniania owoców i warzyw i stosowanych w nich sposobów matematycznego opisu, dotyczącego wymiany masy. Wielu autorów do przewidywania wpływu temperatury i czasu na wymianę masy podczas odwadniania stosowało modele matematyczne w postaci wielomianu drugiego stopnia. Innym sposobem było przedstawienie funkcji badanych czynników oraz ich wzajemnej interakcji lub zastosowanie modelu LDR (Logistic Dose Response), uwzględniającego stały wymiar odwadnianego materiału. Jak dotąd nieliczni badacze wykorzystywali modele bazujące na prawie Ficka, ale z uwzględnieniem stałego efektywnego

współczynnika dyfuzji, a do opisu danych eksperymentalnych ubytku wody stosowano model Azuara, natomiast do przyrostu suchej masy model Magee. Jednakże dotychczas używane i prezentowane modele miały w wielu przypadkach charakter czysto empiryczny. Należy pamiętać, że model komputerowy stworzony na podstawie modelu fizycznego (lista zjawisk) i modelu matematycznego, a także wyników eksperymentalnych może być przydatny do projektowania i kontrolowania określonych operacji na skalę przemysłową. Zatem istnieje potrzeba znalezienia (stworzenia) matematycznego opisu wymiany masy tkanki roślinnej ze względu na specyfikę jej właściwości pod względem wymiany masy podczas odwadniania osmotycznego różnych rodzajów owoców.

Spodziewanym wymiernym efektem dalszej pracy będzie stworzenie modelu matematycznego opartego na paradygmatach przyrodniczych, oraz połączenie tego modelu z modelami statystycznymi utworzonymi w oparciu o dane eksperymentalne. Utworzone modele wykorzystane zostaną również w procesie polioptymalizacji sterowania procesami odwadniania osmotycznego oraz stanowiąc będą komponenty systemu eksperckiego wspomagającego proces dostosowywania technologii dehydrofreezing do indywidualnych potrzeb producenta. Upowszechnienie otrzymanych rezultatów z pewnością przyczyni się do rozwoju interdyscyplinarnych nauk matematyczno-przyrodniczych.

SPIS LITERATURY

1. [Agn2005] Agnelli M.E., Marani C.M., Mascheroni R.H.: 2005. *Modelling of heat and mass transfer during (osmo)dehydrofreezing of fruits*. Journal of Food Engineering, 69: 415–424.
2. [All2009] Allali H., Marchal L., Vorobiev E.: 2009. *Effect of Blanching by Ohmic Heating on the Osmotic Dehydration Behavior of Apple Cubes*. Drying Technology, 27(6): 739-746.
3. [Ash2001] *Ashrae Handbook of Fundamentals*, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2001 Atlanta (Chapter 19).
4. [Bar2001] Barat J.M., Chiralt A., Fito P.: 2001. *Modeling of simultaneous mass transfer and structural changes in fruit tissues*. Journal of Food Engineering, 49 (2/3): 77-85.
5. [Bar1998] Barat J.M., Chiralt A., Fito P.: 1998. *Equilibrium in cellular food osmotic solution systems as related to structure*. Journal of Food Science, 63(5):836-840.
6. [Bar2011] Bartosik P., Plawgo A., Kukielka L.: 2011. *Optymalizacja statyczna procesu odwadniania osmotycznego i przechowywania truskawek*. Inżynieria Rolnicza, 5 (130): 15-21.
7. [Bas1997] Basak T., Ayappa K. G.: 1997. *Analysis of microwave thawing of slabs with effective heat capacity method*. AIChE Journal, 43(7): 1662–1674.
8. [Bea2004] Beales N.: 2004. *Adaptation of microorganisms to cold temperatures, weak acid preservatives, low pH, and osmotic stress: a review*. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 3: 1–20.
9. [Bek2010] Bekele Y., Ramaswamy H.: 2010. *Going beyond conventional osmotic dehydration for quality advantage and energy savings*. Ethiopian Journal of Applied Science and Technology 1(1): 1-15.
10. [Ber1990] Beristain C.E., Azuara R.C., Garcia H.S.: 1990. *Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple rings*. International Journal of Food Science and Technology, 25: 575.
11. [Bia2004] Białas W., Modzelewska A., Grajek W., Jankowski T.: 2004. *Wpływ powłoki maltodekstrynowej na ubytki masy i jędrność rozmrożonych truskawek (Fragaria Ananassa)*. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 4 (41): 41–51.
12. [Bia1999] Białasiewicz D., Królasik J.: 1999. *Wpływ procesu technologicznego na jakość mikrobiologiczną mrożonej fasoli szparagowej*. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 4 (21): 96-104.
13. [Big2000] Bignardi B., Loscazo R., Masterly A., Torreggiani D.: *Partial removal of water before freezing to obtain high quality frozen cantaloupe melon balls*. In: Poster presented final congress “Osmotic treatment in food processing” EU-FAIR concerted action CT96-1118. “Improvement of overall food quality by application of osmotic treatments in conventional and new processes”. 23-24.06.2000. Karlsruhe, Germany.
14. [Bij1999] Bijak B.: *Surowce i technologia żywności*, WSiP, Warszawa 1999.

15. [Bin2002] Bing Li, Da-Wen Sun.: 2002. *Novel methods for rapid freezing and thawing of foods – a review*. Journal of Food Engineering, 54: 175-182.
16. [Bis1991] Biswal R.N., Bozorgmehr K., Tompkins F.D., Liu X.: 1991. *Osmotic concentration of green beans prior to freezing*. Journal of Food Science, 56(4): 1008 – 1011.
17. [Bła2010] Błażej S., Gientka I.: *Wybrane zagadnienia z mikrobiologii żywności*. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2010.
18. [Bło1986] Błoński Z., Jędrzejczak A., Wąsowicz L.: 1986. *Ubytki naturalne zamrożonych owoców i warzyw powstające podczas ich przechowywania*. Chłodnictwo, XXI, 5: 19–22.
19. [Bol1983] Bolin H.R., Huxsoll C.C., Jackson R., Nig K.C.: 1983. *Effect of osmotic agents and concentration on fruit quality*. Journal of Food Science, 48: 202–205.
20. [Buc1998] Buck W.J., Lachance M.A., Traquair J.A.: 1998. *Microflora of peach bark: population dynamics and composition*. Canadian Journal of Botany, 76: 345-354.
21. [Bun2004] Bunger A., Moyano P.C., Vega R.E., Guerrero P., Osorio F.: 2004. *Osmotic dehydration and freezing as combined processes on apple preservation*. Food Science and Technology International, 10(3): 163–170.
22. [Bur1976] Burke M.J., Gusta L.V., Qu Amme H.A., Weiser C.J., Li P.H.: 1976. *Freezing and injury in plants*. Annual Review of Plant Physiology, 27: 507–528.
23. [Cam1992] Camirand W., Krochta J.M., Pavlath A.E., Wong D., Cole M.E.: 1992. *Properties of some edible carbohydrate polymer coatings for potential use in osmotic dehydration*. Carbohydrate Polymers, 17: 39–49.
24. [Cer1999] Cerkwoniak M., Lenart A.: 1999. *Wpływ rodzaju substancji osmotycznej na zmiany temperatury i czasu suszenia konwekcyjnego jabłek*. Zeszyty Problemowe Postępów i Nauk, Politechnika Łódzka, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 825 (25): 9-18.
25. [Che2007] Chenlo F., Moreira R., Fernández-Herrero C., Vázquez G.: 2007. *Osmotic dehydration of chestnut with sucrose: Mass transfer processes and global kinetics modelling*. Journal of Food Engineering, 78: 765-774.
26. [Chi1999] Chiralt A., Fito P., Andre´S A., Barat J.M., Martinez-Monzo J., Martinez-Navarrete N.: 1999. *Vacuum impregnation: a tool in minimally processing of foods*. pp. 341–356. In F. AR. Oliveira, and JC. Oliveira (eds.), Processing of foods: Quality optimization and process assessment Boca Raton, FL: CRC Press.
27. [Chi2001] Chiralt A., Martínez-Navarrete N., Martínez- Monzo J., Talens P., Moraga G., Ayala A., Fito P.: 2001. *Changes in mechanical properties throughout osmotic processes cryoprotectant effect*. Journal of Food Engineering, 49: 129-135.
28. [Chi2005] Chiralt A., Talens P.: 2005. *Physical and chemical changes induced by osmotic dehydration in plant tissues*. Journal of Food Engineering, 67: 167–177.

29. [Cho2011] Chottanom P., Srisa-Ard M.: 2011. *Osmotic dehydration as a factor in freezing of tomato*. American Journal of Food Technology, 6(6): 483–491.
30. [Con1981] Contreras J.E., Smyrl T.G.: 1981. *An evaluation of osmotic concentration of apple rings using corn solids solutions*. Canadian Institute of Food Technology Journal, 14: 310.
31. [Dav1974] Davenport R. R.: 1974. *Microecology of yeasts and yeast-like organisms associated with an English vineyard*. Vitis, 13: 123-130.
32. [Dąb1999] Dąbrowska R., Lenart A.: 1999. *Kinetyka odwadniania osmotycznego jabłek pokrytych blonami z pektyny niskometylowanej*. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, 821: 19-30.
33. [Der2006] Dermesonlouoglou E., Taoukis P.: 2006. *Osmodehydrofreezing of sensitive fruit and vegetable: effect on quality characteristics and shelf life*. <http://dx.doi.org/10.1051/IUFoST:20060910>.
34. [Der2007] Dermesonlouoglou E., Giannakourou M., Taoukis P.: 2007. *Kinetic modelling of the quality of frozen watermelon tissue: effect of the osmotic dehydration as a pre-treatment*. International Journal of Food Science and Technology, 42: 790–798.
35. [Dia2004] Diakun J., Kopeć A.: 2004. *Koncepcja rozmrażania próżniowo – parowego produktów spożywczych z wykorzystaniem sublimacji*. XI konferencja naukowo – techniczna BEMS. Wydawnictwo uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin.
36. [Dia2006] Diakun J., Kopeć A.: 2006. *Porównanie procesu rozmrażania mięsa metodami próżniowo-parową i sublimacyjno-próżniowo-parową*. Inżynieria Rolnicza, 7 (82): 73-81.
37. [Dix1976] Dixon G.M., Jen J.J., Paynter V.A.: 1976. *Tasty apple slices result from combined osmotic-dehydration and vacuum-drying process*. Food Product Development, 10(7): 60–64.
38. [Dor1993] Dornenburg, H, Knorr, D.: 1993. *Cellular permeabilization of cultured plant tissues by high electric field pulses or ultra-high pressure for the recovery of secondary metabolites*. Food Biotechnology, 7(1): 35-48.
39. [Dor1998] Dornenburg H., Knorr D.: 1998. *Monitoring the impact of high pressure processing on the biosynthesis of plant metabolites using plant cell cultures*. Trends in Food Science and Technology, 9(10): 355–361.
40. [Ela2006] El-Aouar A.A., Moreira Azoubel P., Barbosa Jr. J.L., Xidieh Murr F.E.: 2006. *Influence of the osmotic agent on the osmotic dehydration of papaya (Carica papaya L.)*. Journal of Food Engineering, 75: 267-274.
41. [Erl2001] Erle U., Schubert H.: 2001. *Combined osmotic and microwave-vacuum dehydration of apples and strawberries*. Journal of Food Engineering, 49: 193-199.
42. [Esc2000] Escriche I., Chiralt A., Moreno J., Serra J.A.: 2000. *Influence of blanching-osmotic dehydration treatments on volatile fraction of strawberries*. Journal of Food Science, 65: 107.

43. [Fen1973] Fennema O. R., Powrie W.D., Marth E. H.: *Low temperature preservation of foods and living matter*. New York, USA, 1973.
44. [Fik1986] Fik M., Macura R.: 1986. *Zmiany jakości mrożonek owocowych podczas składowania chłodniczego*. *Chłodnictwo XXI*, 8: 13–15.
45. [Fit1994a] Fito P., Andres A., Pastor R., Chiralt A.: 1994a. *Vacuum osmotic dehydration of fruits*. In: Singh, R. P. and Oliveira, F.A. R. (Eds.), *Minimal Processing of Foods and Process Optimization*. An Interface. Boca Raton, FL: CRC Press, pp. 107–122.
46. [Fit1994b] FITO, P.: 1994b. *Modelling of vacuum osmotic dehydration of food*. *Journal of Food Engineering*, 22: 313–328.
47. [For1990] Forni E., Torreggiani D., Crivelli G., Maestrelli A., Bertolo G., Santelli F.: 1990. *Influence of osmosis time on the quality of dehydrofrozen kiwifruit*. *Acta Horticulturae*, 282: 425–434.
48. [Gar1989] Garrote R.L., Bertone R.A.: 1989. *Osmotic concentration at low temperature of frozen strawberry halves; Effect of glycerol, glucose and sucrose solution on exudates loss during thawing*. *Food Science and Technology*, 22: 264–267.
49. [Gei1996] Geiges O.: 1996. *Microbial processes in frozen food*. *Advances in Space Research*, 18(12): 109–118.
50. [Gir2003] Girlando G., Talens P., Fito P., Chiralt A.: 2003. *Influence of sucrose solution concentration on kinetics and yield during osmotic dehydration of mango*. *Journal of Food Engineering*, 58: 33–43.
51. [Gór2005] Górńska- Warsewicz H.: 2005. *Rozwój rynku żywności mrożonej*. *Przemysł Spożywczy*, 59: 2–5.
52. [Gra1997] Granum P.E., Lund T.: 1997. *Bacillus cereus and its food poisoning toxins*. *FEMS Microbiology Letters*, 157: 223–228.
53. [Gru1999] Gruda Z., Postolski J.: *Zamrażanie Żywności*, WNT, Warszawa, 1999.
54. [Hux1982] Huxsoll C.C.: 1982. *Reducing the refrigeration load by partial concentration of food prior to freezing*. *Food Technology*, 5: 98–102.
55. [Ish1993] Ishikawa M., Nara H.: 1993. *Osmotic dehydration of food by semi permeable membrane coating*. pp. 73– 77. In Singh, RP and Wirakartakusuman, MA. (eds.). *Advances in Food Engineering*. London: CRC Press.
56. [Isl1982] Islam M.N., Flink J.N.: 1982. *Dehydration of potato II. Osmotic concentration and its effect on air drying behaviour*. *Journal of Food Technology*, 17: 387.
57. [Jab2003] Jabłocka J., Niewiadomska A., *Podstawy Przetwarzania Żywności*, Wydawnictwo eMPi2, Poznań 2003.
58. [Jan2003] Jankiewicz M., Kędzior Z.: *Metody pomiarów i kontroli jakości w przemyśle spożywczym i biotechnologii*. Wydawnictwo Akademii Rolniczej im. A. Cieszkowskiego, Poznań 2003.

59. [Jar1994] Jarczyk A., Witter M., Matusek D.: 1994. *Charakterystyka składu chemicznego i tekstury wybranych owoców odwadnianych osmotycznie i utrwalanych różnymi metodami*. Przemysł Fermentacyjny i Owocowo–Warzywny, 9(22): 22-27.
60. [Jar1997] Jarczyk A., Berdowski J.: *Przetwórstwo owoców i warzyw*. WSiP, Warszawa 1997.
61. [Jar2008] Jarczyk A., Dłużewska E.: *Wybrane zagadnienia z ogólnej technologii żywności*. SGGW, Warszawa 2008.
62. [Jas1974] Jason A. C.: *Thawing frozen fish*. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Torry Research Station, HMSO Press, Edinburgh 1974.
63. [Jas1982] Jastrzębski W.: *Wyposażenie techniczne zakładów gastronomicznych*. WSiP, Warszawa 1982.
64. [Jay2005] Jay J.M., Loessner M.J., Golden D.A.: *Modern food microbiology*. Springer, 2005.
65. [Kam2005a] Kamińska A., Lewicki P.P.: 2005. *Ruch masy w żelach modelowych i jabłkach odwadnianych osmotycznie, zamrożonych i przechowywanych*. Inżynieria Rolnicza, 9: 167–173
66. [Kam2005b] Kamińska A., Lewicki P.P., 2005. *Metoda dehydrofreezing (D–F) – znaczenie i przyszłość*. Przemysł Spożywczy, 9: 12–15.
67. [Kam2006a] Kamińska A., Lewicki P.P.: 2006. *Metoda dehydrofreezing*. Chłódnictwo XLI, 10: 38–42.
68. [Kam2006b] Kamińska A. Lewicki P.P.: 2006. *Wpływ wstępnej obróbki osmotycznej na przebieg procesów zamrażania i rozmrażania jabłek*. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2(47): 101–107.
69. [Kho2007] Khoi M.R., Hesari J.: 2007. *Osmotic dehydration kinetics of apricot using sucrose solution*. Journal of Food Engineering, 78: 1355-1360.
70. [Kle2003] Klepacka M.: *Analiza Żywności. Skrypt do ćwiczeń*. SGGW, Warszawa, 2003.
71. [Kmi2000] Kmiecik W., Jaworska G., Lisiewska Z.: 2000. *Effect of sucrose, L-ascorbic acid and pectin on the quality of frozen strawberries*. Electronic Journal of Polish Agricultural Universities, Food Science and Technology, Vol. 3, Issue 2.
72. [Kol2008] Kolniak J.: 2008. *Wpływ sposobu zamrażania, rozmrażania oraz dodatków kriochronnych na zawartość polifenoli ogółem, antocyjanów i pojemność przeciwutleniającą mrożonek truskawkowych*. Żywność. Nauka. Technologia, Jakość, 5(60): 135–148.
73. [Kon2000] Kondratowicz J., Kawałko P.: 2000. *Wykorzystanie niskich temperatur w konserwacji produktów żywnościowych*. Chłódnictwo, XXXV, 6: 32–36.
74. [Kon2006] Konopacka D.: 2006. *Produkcja suszu wiśniowego z wykorzystaniem technologii odwadniania osmotycznego*. Przemysł Fermentacyjny i Owocowo–Warzywny, 11: 12–15.

75. [Kop2005] Kopeć A., Diakun J.: 2005. *Kinetyka zmian masy i temperatury w procesie sublimacyjno-parowo-próżniowego rozmrażania mięsa*. Inżynieria Rolnicza, 11 (71): 251-258.
76. [Kop2009] Kopeć A., Diakun J., Milewski T.: 2009. *Rozmrażanie truskawek metodą próżniowo-parową*. Inżynieria Rolnicza, 2(111): 83–89.
77. [Kor1991] Korczak J., Pikul J.: *Kuchenka mikrofalowa*. PWRiL, Poznań 1991.
78. [Kor2007] Kordowska- Wiater M., Janas P., Sosnowska B., Waśko A., Nowak A., Kluza B.: 2007. *Występowanie bakterii patogennych oraz drobnoustrojów wskaźnikowych zanieczyszczenia fekalnego w mrożonych warzywach*. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2 (51): 134–144.
79. [Kow1999] Kowalska H., Lenart A.: 1999. *Kinetyka odwadniania osmotycznego jabłek i marchwi w wybranych parametrach procesu*. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 821(25): 55–61.
80. [Kow2000] Kowalska H., Lenart A., Janowicz M.: 2000. *Wymiana masy w czasie odwadniania osmotycznego truskawek i wiśni*. Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej – BEMS'2000, Opole, Mechanika, 254(60): 135-142.
81. [Kow2001a] Kowalska H. Lenart A.: 2001. *Wpływ zamrażania na odwadnianie osmotyczne wybranych owoców*. XXXII Sesja Naukowa KTiChŻ PAN- Technologia żywności a oczekiwania konsumentów, Warszawa, 124-128.
82. [Kow2001b] Kowalska H., Lenart A.: 2001. *Mass exchange during osmotic pretreatment of vegetables*. Journal of Food Engineering, 49 (2/3): 137-140.
83. [Kow2005] Kowalska H., Lenart A.: 2005. *Zmiany struktury tkanki roślinnej wywołane odwadnianiem osmotycznym*. Inżynieria Rolnicza, 9: 187–195.
84. [Kow2009] Kowalska H.: 2009. *Wpływ stężenia roztworu, temperatury i czasu procesu na odwadnianie osmotyczne jabłek*. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 1 (62): 73–85.
85. [Kra2004] Kratchanowa M., Pavlova E., Panchev I.: 2004. *The effect of microwave heating of fresh orange peels on fruit tissue and quality of extracted pectin*. Carbohydrate Polymers, 56: 181-185.
86. [Kum1995] Kumalaningsih S., Dan N. Hidayat.: 1995. *Mikrobiologi Hasil Pertanian*. IKIP Malang, Malang.
87. [Kus2009] Kusiak J., Danielewska-Tulecka A., Oprocha P.: *Optymalizacja –wybrane metody z przykładami zastosowań*. Wydawnictwo PWN, Warszawa 2009.
88. [Lab1966] Labelle R. L., Moyer J. C.: 1966. *Dehydrofreezing of red tart cherries*. Food Technology, 20: 105-106.
89. [Laz1995a] Lazarides H.N., Mavroudis N.: 1995. *Freeze/ thaw effect on mass transfer rates during osmotic dehydration*. Journal of Food Science, 60(4): 826–829.

90. [Laz1995b] Lazarides H.N., Katsanidis E., Nickolaidis A.: 1995. *Mass transfer kinetics during osmotic preconcentration aiming at minimal solid uptake*. J. Food Eng., 25: 151-166.
91. [Laz2001] Lazarides H.N.: 2001. *Reasons and possibilities to control solids uptake during osmotic treatment of fruits and vegetables*. pp. 33-42. In Fito, P, Chiralt, A, Barat, JM Spiess, WEL and Behsnilian D (eds.), *Osmotic dehydration and vacuum impregnation: Applications in food industries USA*: Technomic Publ. Co.
92. [Len1981] Lenart A., Lewicki P.P.: 1981. *Dyfuzja wody w tkance jabłka podczas osmotycznego odwadniania*. Zeszyty Naukowe. Technologia rolno-spożywcza, 243: 223-235.
93. [Len1984] Lenart A., Flink J.M.: 1984. *Osmotic concentration of potato. I. Criteria for the end-point of the osmosis process*. Journal of Food Technology, 19(1): 45.
94. [Len1996] Lenart A., Lewicki P.P.: 1996. *Owoce i warzywa utrwalane sposobem osmotycznie – owiewowym*. Przemysł Spożywczy, 8(7): 112-115.
95. [Ler1985] Lerici C.R., Pinnavaia G., Rosa M.D., Bartolucci L.: 1985. *Osmotic dehydration of fruit: influence of osmotic agents on drying behavior and product quality*. Journal of Food Science, 50: 1217-1219.
96. [Lew1984] Lewicki P.P., Lenart A., Pakua W.: 1984. *Influence of artificial semi-permeable membranes on the process of osmotic dehydration of apples*. Food Technology and Nutrition, 16: 17-24.
97. [Li2006] Li H.P., Ramaswamy H.S.: 2006. *Osmotic dehydration of apple cylinders: I. Conventional batch processing conditions*. Drying Technology, 24(5): 619-630.
98. [Lib2008] Libudzisz Z., Kowal K., Żakowska Z.: *Mikrobiologia techniczna. Mikroorganizmy w biotechnologii, ochronie środowiska i produkcji żywności*. Tom 2. PWN, Warszawa 2008.
99. [Low2009] Lowithun N., Charoenrein S.: 2009. *Influence of osmodehydrofreezing with different sugars on the quality of frozen rambutan*. International Journal of Food Science and Technology, 44: 2183-2188.
100. [Łan2009] Łaniewska – Trokenheim Ł.: *Mikrobiologia w towaroznawstwie żywności*. Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko – Mazurskiego w Olsztynie, Olsztyn 2009.
101. [Mad2000] Madyniak R., Lenart A.: 2000. *Wpływ błon pektynowych na kinetykę odwadniania osmotycznego*. Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej, Mechanika, 60: 143-148.
102. [Mae1997] Maestrelli A., Giallonardo G., Forni E., Torregiani D.: 1997. *Dehydrofreezing of sliced strawberries: a combined technique for improving texture*. In Jowitt R. (Ed.), *Engineering and food*, ICEF, Sheffield, UK, Academic Press, 7(2): F37-40.
103. [Mae2001] Maestrelli A., Lo Scalzo R., Lupi D., Bertolo G., Torregiani D.: 2001. *Partial removal of water before freezing: Cultivar and pre-treatments as quality factors*

- of frozen muskmelons (Cucumismelo, cv reticulates Naud.). Journal of Food Engineering, 49: 255.*
104. [Maj2001] Majczynya D., Białasiewicz D.: 2001. *Przeżywalność drobnoustrojów w niskich temperaturach.* Chłodnictwo 36 (5): 45-48.
105. [Mar2007] Marani C.M., Agnelli M.E., Mascheroni R.H.: 2007. *Osmo-frozen fruit: mass transfer and quality evaluation.* Journal of Food Engineering, 79: 1122-1130.
106. [Mar1995] Marcel D., Kalichevsky M. T., Knorr D., Lillford P.J.: 1995. *Potential food applications of high-pressure effects on ice-water transitions.* Trends in Food Science and Technology, 6: 253–258.
107. [Mar1998] Martinez-Monzo J., Martinez-Navarette N., Chiralt A., Fito P.: 1998. *Mechanical and structural changes in apple (Var. Granny Smith) due to vacuum impregnation with cryoprotectants.* Journal of Food Science, 3: 499–503.
108. [Mat2002] Matuszek A., Meresz P.: 2002. *Modelling of sugar transfer during osmotic dehydration of carrots.* Periodica Polytechnica. Chemical Engineering, 1 – 2: 83–92.
109. [Mat2006] Matuska M., Lenart A., Lazarides H.N.: 2006. *On the use of edible coatings to monitor osmotic dehydration kinetics for minimal solids uptake.* Journal of Food Engineering, 72: 85–91.
110. [Mav1998a] Mavroudis N.E., Gekas V., Sjöholm I.: 1998a. *Osmotic dehydration of apples. Effects of agitation and raw material characteristics.* Journal of Food Engineering, 35: 191–209.
111. [Mav1998b] Mavroudis N.E., Gekas V., Sjöholm I.: 1998b. *Osmotic dehydration of apples. Shrinkage phenomena and the significance of the initial structure on mass transfer rates.* Journal of Food Engineering, 38: 101–123.
112. [Mei1973] Meisel N.: 1973. *Microwave applications to food processing and food systems in Europe.* Journal of Microwave Power, 8(2): 143–146.
113. [Mor2006] Moraga G., Martinez-Navarrette N., Chiralt A.: 2006. *Compositional changes of strawberry due to dehydration, cold storage and freezing-thawing processes.* Journal of Food Processing and Preservation, 30: 458–474.
114. [Mor1995] Morais P.B., Martins M. B., Klaczko L. B., Medonca-Hagler L. C., Hagler A. H.: 1995. *Yeasts succession in the Amazon Fruit Parahancornia amapa as resource partitioning among Drosophila spp.* Applied and Environmental Microbiology, 61 (12): 4251-4257.
115. [Mor2003] Moreira R., Sereno A.M.: 2003. *Evaluation of mass transfer coefficients and volumetric shrinkage during osmotic dehydration of apple using sucrose solutions in static and non-static conditions.* Journal of Food Engineering, 57: 25-31.
116. [Mor2000] Moreno J., Chiralt A., Escriche I., Serra J.A.: 2000. *Effect of blanching/osmotic dehydration combined methods on quality and stability of minimally processed strawberries.* Food Research International, 33: 609–616.

117. [Moy1978] Moy J.H., Lau N.B.H., Dollar A.M.: 1978. *Effects of sucrose and acids on osmotic-dehydration of tropical fruits*. Journal of Food Processing and Preservation, 2: 131.
118. [Moy2002] Moyano P.C., Vega R.E., Bungler A., Garretton J., Osorio F.A.: 2002. *Effect of combined process of osmotic dehydration and freezing on papaya preservation*. Food Science and Technology International, 8(5): 295–302.
119. [Mul2010] Mulyawanti I., Dewandari K.T., Yulianingsi H.: 2010. *Effects of freezing and storage periods on characteristics of frozen sliced arumanis mango*. Indonesian Journal of Agriculture, 3(1): 32-38.
120. [Niel1994] Niesteruk R.: *Właściwości termofizyczne żywności*. Część II, Białystok 1994.
121. [Nso1998] Nsonzi F., Ramaswamy H.S.:1998. *Quality evaluation of osmo-convective dried blueberries*. Drying Technology, 16(3-5): 705-723.
122. [Ogo2001] Ogonek A., Lenart A.: 2001. *Odwadnianie osmotyczne truskawek*. XXXII Sesja Naukowa KTiChŻ PAN, Technologia żywności a oczekiwania konsumentów, Warszawa, 201-208.
123. [Ogo2003] Ogonek A., Lenart A.: 2003. *Wpływ powłok jadalnych na kinetykę osmotycznego odwadniania mrożonych truskawek*. XXXIV Sesja Naukowa KTiChŻ PAN- Jakość polskiej żywności w przededniu integracji Polski i UE, Wrocław, P I 90: 151-156.
124. [Pal2001] Palich P., Puksza T.: 2001. *Zmiany wielkości wycieku rozmrażalniczego owoców mrożonych*. Chłodnictwo, XXXVI, 1: 42-44.
125. [Pał2001] Pałacha Z., Kamińska A.: 2001. *Wpływ wstępnej obróbki osmotycznej na przebieg procesu zamrażania jabłek*. Chłodnictwo, 36(3): 44-47.
126. [Pan1999] Panagiotou N.M., Karathanos V.T., Maroulis Z.B.: 1999. *Effect of osmotic agent on osmotic dehydration of fruits*. Drying Technology, 17: 175–189.
127. [Pan1991] Pangrle B.J., Ayappa K.G., Davis H.T., Davis E.A., Gordon J.: 1991. *Microwave thawing of cylinders*. AIChE Journal, 37(12): 1789–1800.
128. [Par2007] Parosa R.: 2007. *Mikrofałe w przemyśle spożywczym*. Przemysł Spożywczy, 1: 16.
129. [Pij1973] Pijanowski E., Mrożewski S., Horubała A., Jarczyk A.: *Technologia produktów owocowych i warzywnych*. PWRiL, Warszawa 1973.
130. [Pij2004] Pijanowski E., Dłużewski M., Dłużewska A., Jarczyk A.: *Ogólna Technologia Żywności*. Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 2004.
131. [Pio2005] Piotrowska M., Nowak A.: 2005. *Drobnoustroje w produktach spożywczych mrożonych i przechowywanych w warunkach chłodniczych*. Chłodnictwo 12: 50-52.
132. [Pio1999] Piotrowski D., Lenart A., Domański J., Kubik M.: 1999. *Kinetyka suszenia osmotyczno- konwekcyjnego jabłek pokrytych błonami jadalnymi*. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, 821: 113-120.

133. [Pla2009a] Plawgo A., Szparaga Ł., Bartosik P., Kubiak M. S.: 2009. *Static optimization of osmotic dehydration and storage process of previously frozen plums*. Rozdział w monografii w języku angielskim. W. Kopeć, M. Korzeniowska. Food Technology Operations. New Vistas. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego, Wrocław, 233–241.
134. [Pla2009b] Plawgo A., Szparaga Ł., Bartosik P.: 2009. *Optymalizacja statyczna procesu odwadniania osmotycznego i przechowywania śliwek*. Rozdział w monografii. W. Tarnowski, T. Kiczowski. Polioptymalizacja i Komputerowe Wspomaganie Projektowania. Wydawnictwo Uczelniane PK. Koszalin, tom VII, 97-105.
135. [Pla2010] Plawgo A., Zgórska K.: 2010. *Identyfikacja obiektu badań z wykorzystaniem teorii planowania eksperymentu*. Materiały VI Konferencji Studentów i Młodych Pracowników Nauki Wydziału Mechanicznego. Wydawnictwo Uczelniane PK Koszalin, 257–267.
136. [Pon1995] Ponne C. T., Bartels P. V.: 1995. *Interaction of electromagnetic energy with biological material – relation to food processing*. Radiation Physics and Chemistry, 4 (45): 591–607.
137. [Pon1973] Ponting J.P.: 1973. *Osmotic dehydration of fruits-recent modifications and applications*. Process Biochemistry, 8: 18.
138. [Pos2005] Postolski J.: 2005. *Przemysłowe procesy zamrażania*. Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna, 3: 112–114.
139. [Pos2008a] Postolski J.: 2008. *Prawie wszystko o technologii chłodniczej żywności Wykorzystanie mrożonej żywności. Teoretyczne podstawy procesu rozmrażania*. Technika chłodnicza i klimatyzacyjna, 10: 428-433.
140. [Pos2008b] Postolski J.: 2008. *Prawie wszystko o technologii chłodniczej żywności Przemysłowe techniki utrwalania żywności. Osiągnięcia i perspektywy dalszego rozwoju*. Technika chłodnicza i klimatyzacyjna, 6-7: 347-349.
141. [Pos2009] Postolski J.: 2009. *Prawie wszystko o technologii chłodniczej żywności. Wykorzystanie mrożonej żywności. Odwracalność zmian jakościowych*. Technika chłodnicza i klimatyzacyjna, 2: 66-71.
142. [Rah2007] Rahman M.S., Perera C.O.: 2007. *Drying and Food Preservation*. pp.412. InRahman M.S., Handbook of food preservation, 2nd ed., CRC Press.
143. [Ras2000] Rastogi N.K., Angersbach A., Niranjana K., Knorr D.: 2000. *Rehydration kinetics of high pressure pretreated and osmotic dehydrated pineapple*. Journal of Food Science, 65(5): 838–841.
144. [Ras1994] Rastogi N.K., Raghavarao K.: 1994. *Effect of temperature and concentration on osmotic dehydration of coconut*. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 27: 564–567.
145. [Ras1997] Rastogi N.K., Raghavarao K.: 1997. *Water and solute diffusion coefficients of carrot as a function of temperature and concentration during osmotic dehydration*. Journal of Food Engineering, 34: 429-440.

146. [Ras1999] Rastogi N.K., Eshtiaghi M.N., Knorr D.: 1999. *Accelerated mass transfer during osmotic dehydration of high intensity electrical field pulse pretreated carrots*. Journal of Food Science, 64: 1020.
147. [Ras2004] Rastogi N.K., Raghavarao K.: 2004. *Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple: considering Fickian diffusion in cubical configuration*. Food Science and Technology, 37: 43-47.
148. [Rob1997] Robbers M., Singh R.P., Cunha L.M.: 1997. *Osmotic-convective dehydrofreezing process for drying kiwifruit*. Journal of Food Science, 62(5): 1039-1047.
149. [Rol1999] Roller S.: 1999. *Physiology of food spoilage organisms*. International Journal of Food Microbiology, 50: 151-153.
150. [Ros1987] Rosenberg U., Bogl W.: 1987. *Microwave thawing, drying, and baking in the food industry*. Food Technology, 6: 85-91.
151. [Shi2008] Shi J.: 2008. *Osmotic Dehydration of Foods*. pp. 275-295. In Hui, YH Clary, C, Farid, MM, Fasina, OO, Noomhorm, A, Welte-Chanes J. (eds.), Food Drying Science and Technology: Microbiology, Chemistry, Applications, DES tech Publications, Inc. Pennsylvania, U.S.A.
152. [Shi1994] Shi X.Q., Maupoey P.F.: 1994. *Mass transfer in vacuum osmotic dehydration of fruits: a mathematical model approach*. Food Science and Technology, 27: 67-72.
153. [Shi1995] Shi X.Q., Fito P. Chiralt A.: 1995. *Influence of vacuum treatment on mass transfer during osmotic dehydration of fruits*. Food Research Intitute, 28(5): 445-454.
154. [Sik2008] Sikorski Z. E.: *Chemia żywności*. WNT, Warszawa 2008.
155. [Sim1997] Simal S., Deya E., Frau M., Rossello C.: 1997. *Simple modelling of air drying curves of fresh and osmotically predehydrated apple cubes*. Journal of Food Engineering, 33: 139-150.
156. [Sit2001] Sitkiewicz I.: 2001. *Wpływ obróbki enzymatycznej na efektywność osmotycznego odwadniania oraz właściwości mechaniczne truskawek odwadnianych osmotycznie*. XXXII Sesja Naukowa KTChŻ PAN- Technologia żywności a oczekiwania konsumentów, Warszawa, 1-6.
157. [Sku2005] Skupień K., Wójcik-Stopczyńska B.: 2005. *Ocena jakości przecierów z truskawek odmiany Elsanta*. Acta Scientium Polonorum, Technologia Alimentaria, 4(2): 25-35.
158. [Sor1999] Sormani A., Maffi D., Bertolo G., Torreggiani D.: 1999. *Textural and structural changes of dehydrofreeze- thawed strawberry slices: effect of different dehydration pretreatments*. Food Science and Technology International, 5(6): 479-485.
159. [Ste2004] Steinka I., Stankiewicz J.: 2004. *Ocena wpływu mrożenia aloesu na mikroflorę pozyskiwanej pulpy*. Postępy Mikrobiologii Suplement, 43: 499.

160. [Stę1999] Stępańska D., Harmata K., Kasprzyk I., Myszkowska D., Stach A.: 1999. *Occurrence of airborne Cladosporium and Alternaria spores in Southern and Central Poland in 1995-1996*. *Aerobiologia*, 15: 39–47.
161. [Suu1998] Suutarinen J., Änäkäinen L., Autio K.: 1998. *Comparison of light microscopy and spatially resolved Fourier transform infrared (FT-IR) microscopy in the examination of cell wall components of strawberries*. *Lebensmittel-Wissenschaft Und Technologie*, 31: 595–601.
162. [Suu2000] Suutarinen J., Heiska K., Moss P., Autio K.: 2000. *The effect of calcium chloride and sucrose prefreezing treatments on the structure of strawberry tissue*. *Lebensmittel-Wissenschaft Und Technologie*, 33: 89–102.
163. [Szw2007] Szwejda J., Czapski J.: 2007. *Warzywa minimalnie przetworzone a skażenie mikrobiologiczne*. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 5: 21–23.
164. [Tai2003] Taiwo K.A., Eshtiaghi M.N., Ade-Omowaye B.I.O., Knorr D.: 2003. *Osmotic dehydration of strawberry halves: influence of osmotic agents and pretreatment methods on mass transfer and product characteristics*. *International Journal of Food Science and Technology*, 38: 693–707.
165. [Tao1987] Taoukis P., Davis E.A., Davis H.T., Gordon J., Takmon Y.: 1987. *Mathematical modelling of microwave thawing by the modified isotherm migration method*. *Journal of Food Science*, 52(2): 455–463.
166. [Tar2009] Tarnowski W.: *Optymalizacja i polioptymalizacja w mechatronice*. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2009.
167. [Tar2011a] Tarnowski W.: 2011a. *Optymalizacja ku praktyce*. Polioptymalizacja i komputerowe wspomaganie projektowania. Pod redakcją: Tarnowski W., Kiczkowski T., Tom IX, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, 70–76, Koszalin.
168. [Tar2011b] Tarnowski W.: 2011b. *Optymalizacja i polioptymalizacja w technice*. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2011.
169. [Ted2002] Tedjo W., Taiwo K.A., Eshtiaghi M.N., Knorr D.: 2002. *Comparison of pretreatment methods on water and solid diffusion kinetics of osmotically dehydrated mangos*. *Journal of Food Engineering*, 53: 133–142.
170. [Ton1993] Tong C.H., Lentz R.R., Lund D. B.: 1993. *A microwave oven with variable continuous power and a feedback temperature controller*. *Biotechnology Progress*, 9: 488–496.
171. [Tor1993] Torreggiani D.: 1993. *Osmotic dehydration in fruit and vegetable processing*. *Food Research Institute*, 26: 59–68.
172. [Tor1994] Torreggiani D., Forni E., Pelliccioni L.: 1994. *Modificazione della temperatura di transizione vetrosamediante disidratazione osmotica e stabilita al congelamento del colore di kiwi*. In Poretta S. (Ed.), *Ricerche e innovazioni nell'industria alimentare*, First CISETA, Pinerolo, Italy, Chiriotti Editori, 1: 621–630.
173. [Tor1995a] Torreggiani D.: 1995. *Technological aspects of osmotic dehydration in foods*. In Barbosa-Canovas G.V., Welti-Chanes J. (Ed.), *Food preservation by moisture*

- control: fundamentals and applications, ISOPOW PRACTICUM, Lancaster PA, USA: Technomic Publishing, 2: 315–321.
174. [Tor1995b] Torreggiani D., Forni E., Maestrelli A., Bertolo G., Genna A.: 1995b. *Modification of glass transition temperature by osmotic dehydration and color stability of strawberry during frozen storage*. In Proceedings of 19th international congress of refrigeration. The Hague, The Netherlands, 20-25.08.1995, 1: 315–321.
175. [Tor1999] Torreggiani D., Giallonardo G., Rondo Broveto B., Bertolo G.: 1999. *Impiegodelladeidrocongelazione per ilmiglioramento qualitativo di semilavorati di albicocca in pezzi per yogurt*. In S. Porretta (Ed.), *Ricerche e innovazioninell'industriaalimentare*, fourth CISETA, Italy, 4: 700–708.
176. [Tor2001a] Torreggiani D., Rondo Broveto B., Maestrelli A., Bertolo G.: 2001. *High quality strawberry ingredients by partial dehydration before freezing*. In Proceedings of the 20th international congress of refrigeration, Sydney, Australia, 19–24.09.1999, in press.
177. [Tor2001b] Torreggiani D., Bertolo G.: 2001. *Osmotic pre-treatments in fruit processing: chemical physical and structural effects*. *Journal of Food Engineering*, 49: 247–253.
178. [Tor2010] Tortoe C.: 2010. *A review of osmodehydration for food industry*. *African Journal of Food Science*, 4(6): 303–324.
179. [Tou1989] Toupin C.J., Le Maguer M.: 1989. *Osmotically-induced mass transfer in plant storage tissues: A mathematical model. Part II*. *Journal of Food Engineering*, 10: 97-121.
180. [Tre1996] Tregunno N.B., Goff H.D.: 1996. *Osmodehydrofreezing of apples: structural and textural effects*. *Food Research International*, 29: 471–479.
181. [Vid2001] Vidales S., Alzamora S.M., Bertolo G., Torreggiani D.: 2001. *Thermal and structural changes of frozen strawberries using vacuum and atmospheric impregnation with cryoprotectants*. In J. – Chanes (Ed), *Engineering and food for 21st century*, ICEF8. Lancaster, PA (USA): Technomic Publishing, in press.
182. [Vir1997] Virtanen A. J., Goedeken D. L., Tong, C. H.: 1997. *Microwave assisted thawing of model frozen foods using feed-back temperature control and surface cooling*. *Journal of Food Science*, 62(1): 150–154.
183. [Wol1992] Wolfe J., Bryant G.: 1992. *Physical principles of membrane damage due to dehydration and freezing*. In Karalis T.K. (Ed.), *Mechanics of swelling*, NATO ASI Series H64, Berlin, Germany, Springer, 205–224.
184. [Won1994] Wong W.S., Tillin S., Hudson J.S., Pavlath E.: 1994. *Gas exchange in cut apples with bilayer coatings*. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 10(42): 2278–2285.
185. [Wyż2009] Wyżykowska K.: *Jakość i trwałość produktów rozmrożonych*. Wydział Mechaniczny Politechniki Gdańskiej, SiUChKI, Gdańsk 2009; (www.mech.pg.gda.pl).
186. [Zal1997] Zalewski S.: *Podstawy technologii gastronomicznej*. WNT, Warszawa 1997.

187. [Zin2008] Zina M. i In.: *Utrwalanie i przechowywanie żywności*. Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego, Rzeszów 2008.
188. PN-90/A-75101.03 Przetwory owocowe i warzywne. Oznaczanie zawartości suchej masy metodą wagową.
189. PN-EN 12143:2000 Soki owocowe i warzywne. Oznaczanie zawartości substancji rozpuszczalnych metodą refraktometryczną.
190. PN-90/A-75101.02 Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych – Oznaczanie zawartości ekstraktu ogólnego.
191. PN-A-75101-07:1990 Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych – Oznaczanie zawartości cukrów i ekstraktu.
192. PN-89-Z-04111/02.1989 Ochrona czystości powietrza. Badania mikrobiologiczne. Oznaczanie liczby bakterii w powietrzu atmosferycznym przy pobieraniu próbek metodą aspiracyjną i sedymentacyjną.
193. PN-77/C-04615.07 Woda i ścieki – Badania mikrobiologiczne – Oznaczanie bakterii grupy coli typu kałowego (fekalnego) metodą fermentacyjną probówkową.
194. PN-75/C-04620/02 Woda i ścieki. Badania mikrobiologiczne. Oznaczanie liczby bakterii metodą płytkową.
195. PN-74/C-04620/02 Woda i ścieki. Pobieranie próbek. Pobieranie próbek wód powierzchniowych do analizy fizycznej i chemicznej oraz bakteriologicznej.
196. PN-EN-ISO 4833:2004+Ap1:2005 Mikrobiologia żywności i pasz. Horyzontalna metoda oznaczania liczby drobnoustrojów. Metoda płytkowa w temperaturze 30 stopni C.
197. PN-A-75052-05:1990 Przetwory owocowe, warzywne i warzywno-mięsne. Metody badań mikrobiologicznych. Oznaczanie obecności i liczby drobnoustrojów tlenowych mezofilnych i psychrofilnych.
198. PN-EN-ISO 6888-3:2004+AC:2005 Mikrobiologia żywności i pasz. Horyzontalna metoda oznaczania liczby gronkowców koagulazo-dodatnich (*Staphylococcus aureus* i innych gatunków) Część 3: Wykrywanie obecności i oznaczanie małych liczb metodą NPL.
199. PN-ISO 7251:2006 Mikrobiologia żywności i pasz. Horyzontalna metoda wykrywania obecności i oznaczania liczby przypuszczalnych *Escherichia coli*. Metoda najbardziej prawdopodobnej liczby.
200. PN-ISO 4831:2007 Mikrobiologia żywności i pasz. Horyzontalna metoda wykrywania i oznaczania liczby bakterii z grupy *coli*. Metoda najbardziej prawdopodobnej liczby.
201. PN-A-75052-13:1990 Przetwory owocowe, warzywne i warzywno-mięsne. Metody badań mikrobiologicznych. Oznaczanie obecności *enterokoków*.
202. PN-EN-ISO 11290-1:1999+A1:2005 Mikrobiologia żywności i pasz. Horyzontalna metoda wykrywania obecności i oznaczania liczby *Listeria monocytogenes*. Metoda wykrywania obecności (Zmiana A1).

203. PB-HŻ-CH/03 Wyd. 2 z dnia 09.07.2009 r. Produkty spożywcze. Oznaczanie zawartości wody lub suchej masy.
204. PB-HŻ-CH/07 Wyd. 2 z dnia 09.07.2009 r. Produkty spożywcze. Oznaczanie zawartości cukrów.
205. PB-HŻ-M/03 Wyd.1 z dnia 10.01.2010 r. Ogólne zasady oznaczania drożdży i pleśni.
206. IFU No. 6, D-I April 1996 Oznaczanie liczby tlenowych mezofilnych bakterii przetrwalnikujących (mezofilne tlenowe gatunki *Bacillus*).
207. Wytyczne International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis – ICUMSA GS, *określające dopuszczalną liczbę drobnoustrojów zanieczyszczających cukier przeznaczony do przetwórstwa*: Sanofi SDP 07/1:1993, AOAC 2000 (976.30), GS 2/3 - 47 ICUMSA:1998, GS 2/3 - 43 ICUMSA:1998, GS 2/3 - 41 ICUMSA:1998.
208. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1441/2007 z dnia 5 grudnia 2007 r. w sprawie kryteriów mikrobiologicznych dotyczących środków spożywczych.
209. Rozporządzenie (WE) nr 852/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie higieny środków spożywczych.
210. Rozporządzenie (WE) nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady ustanawiające ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołujące Europejski Urząd ds. bezpieczeństwa żywności oraz ustanawiające procedury w zakresie bezpieczeństwa żywności.
211. www.wikipedia.pl
212. www.wiem.onet.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono aktualny stan wiedzy w zakresie odwadniania osmotycznego, metody dehydrofreezing oraz rozmrażania, ze szczególnym uwzględnieniem surowców roślinnych. Przedstawiono korzyści i problemy wynikające z rozwiązania zadania polioptymalizacyjnego.

Celem głównym rozprawy było określenie wpływu odwadniania osmotycznego śliwek na współczynniki wymiany masy oraz wybrane wskaźniki jakości. Dodatkowo określenie wpływu zintegrowanej metody utrwalania i sposobu rozmrażania śliwek na następujące wskaźniki jakości produktu: masa suchej substancji, zawartość ekstraktu, wielkość ubytku masy, zawartość sacharydów redukujących, czystość mikrobiologiczna. Wybór wymienionych cech podyktowany był przede wszystkim możliwością dalszego wykorzystania otrzymanego półproduktu lub gotowego produktu.

Celem pomocniczym była polioptymalizacja procesu utrwalania– dobór optymalnych parametrów procesu odwadniania osmotycznego, przechowywania zamrażalniczego i metody rozmrażania z uwzględnieniem zmian wybranych wskaźników jakości. Zdefiniowanie optymalnych warunków całego toku utrwalania i przechowywania, może w dalszym etapie wpłynąć na ograniczenie zużycia substancji osmotycznych oraz zapotrzebowania na energię, tym samym, stając się bardziej ekonomiczne dla producenta i mniej uciążliwe dla środowiska.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że stężenie sacharozy w zakresie 35–65% i czas odwadniania osmotycznego śliwek od 90 do 180 minut istotnie statystycznie wpływały na ubytek wody, przyrost suchej masy, szybkość usuwania wody i wnikania substancji osmotycznej oraz efektywność procesu.

Najlepszą efektywność odwadniania osmotycznego śliwek uzyskano przy zastosowaniu 65% roztworu sacharozy. Wydajność procesu dla owoców odwadnianych w niższych stężeniach roztworu osmotycznego (35–45%) w zakresie 90–180 minut kształtowała się na zbliżonym poziomie (2,30–2,35).

Stężenie roztworu sacharozy oraz czas odwadniania osmotycznego miały istotny wpływ na zawartość suchej substancji, ekstraktu i sacharydów redukujących w śliwkach – wraz ze zwiększeniem stężenia roztworu osmotycznego i wydłużeniem czasu procesu obserwowano zwiększenie zawartości wymienionych składników. Wykazano istotny wpływ wstępnej obróbki osmotycznej śliwek przed zamrażaniem na badane wskaźniki jakości rozmrażanych owoców.

Stężenie roztworu osmotycznego miało istotny wpływ na wielkość ubytku masy rozmrażanych śliwek. Przy zastosowaniu 65% stężenia roztworu sacharozy wielkość wycieku kształtowała się na poziomie około 21%, natomiast zmniejszenie stężenia roztworu skutkowało zwiększeniem wartości tego wskaźnika. Czas odwadniania osmotycznego prób owoców miał mniejszy wpływ na ubytek masy w porównaniu ze stężeniem roztworu sacharozy.

Wykazano, że czas zamrażalniczego przechowywania odwodnionych śliwek istotnie statystycznie wpłynął na wielkość ubytku masy, przy czym największe różnice zanotowano po 6 miesiącach przechowywania.

Metoda rozmrażania istotnie wpłynęła na wielkość ubytku masy badanych owoców. Najmniejszy wyciek zanotowano w owocach utrwalonych metodą dehydrofreezing, rozmrażanych mikrofalowo (średnio 19,07%), a nieco większy przy zastosowaniu rozmrażania w powietrzu (średnio 24,78%). Rozmrażanie owoców próżniowo – parowo powodowało największe ubytki masy (średnio 40,10%).

Niezależnie od metody rozmrażania i czasu zamrażalniczego przechowywania największy ubytek masy zanotowano w próbie kontrolnej, którą stanowiły owoce nie poddane odwadnianiu osmotycznemu (średnio 36,50%).

Parametry wstępnej obróbki osmotycznej, czas zamrażalniczego przechowywania oraz metoda rozmrażania istotnie wpłynęły na zawartość ekstraktu, sacharydów redukujących i masę suchej substancji w śliwkach. Wydłużenie czasu zamrażalniczego przechowywania prowadziło do zwiększenia wartości wymienionych wskaźników. Owoce rozmrażane metodą mikrofalową i w powietrzu charakteryzowały się zbliżoną zawartością badanych cech, bez względu na parametry odwadniania osmotycznego.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że metody mikrofalowa i próżniowo-parowa należały do najszybszych metod rozmrażania. Największy negatywny wpływ na wybrane wskaźniki jakości produktu, zarówno fizykochemiczne jak i mikrobiologiczne miała metoda rozmrażania próżniowo-parowego. Sposób ten może być wykorzystywany jedynie w przypadku, gdy w technologii produkcji wykorzystywane będą rozmrożone owoce wraz z wyciekami rozmrażalniczym.

Czas rozmrażania próżniowo – parowego owoców był zależny od ilości zawartej w nich wody. W śliwkach odwadnianych w roztworach sacharozy w zakresie stężeń 45–65% już od trzeciego miesiąca zamrażalniczego przechowywania nastąpiło skrócenie czasu procesu. Po 6 miesiącach przechowywania rozmrażanie tych owoców przebiegało 2–krotnie szybciej niż prób kontrolnych.

Analiza wyników wykazała, że stężenie roztworu osmotycznego, czas zamrażalniczego przechowywania i metody rozmrażania wpłynęły na czystość mikrobiologiczną śliwek. Zaobserwowano stałe zmniejszanie ogólnej liczby bakterii psychrofilnych, mezofilnych, grzybów i drożdży podczas zamrażalniczego przechowywania owoców. Śliwki odwadniane osmotycznie w roztworach sacharozy o najwyższym stężeniu cechowała największa redukcja liczby drobnoustrojów. Owoce odwodnione osmotycznie, rozmrażane metodą mikrofalową odznaczały się najlepszą czystością mikrobiologiczną, ze względu na sterylizujące działanie mikrofal.

Opracowane algorytm optymalizacji oraz aplikacja w programie Matlab umożliwiają wyznaczenie zbioru optymalnych wartości zmiennych decyzyjnych w badanym procesie odwadniania osmotycznego

Dla przyjętego skalarnego kryterium optymalizacji pokazana została jawna zależność pomiędzy jakością, a kosztami produktu.

Wykazano, iż połączenie liniowej addytywnej funkcji skalaryzującej z metrykami euklidesowymi z przestrzeni wielowymiarowych, daje możliwość sterowania odległościami pomiędzy punktami tych przestrzeni w kilku przestrzeniach jednocześnie.

Przedstawiony w pracy algorytm polioptymalizacji oraz aplikacja w programie Matlab umożliwiły wyznaczenie zbioru niezdominowanych wartości zmiennych decyzyjnych w badanym procesie. Metoda analizy zbioru rozwiązań Pareto-optimalnych oparta na badaniu minimum wielowymiarowej metryki euklidesowej pozwala na wytypowanie jednego rozwiązania optymalnego stanowiącego swoistego rodzaju kompromis pomiędzy najlepszą jakością a najmniejszymi kosztami.

SUMMARY

The doctor's thesis presents the current state of knowledge in the osmotic dehydration, dehydrofreezing method and thawing, with particular consideration to plant materials. The advantages and problems connected with polioptimization task solving were shown.

The scientific goal of the thesis was determination the influence of osmotic dehydration of plums on the mass exchange coefficients and chosen quality features. Additionally determination the influence of an integrated method of preservation and thawing method of plums on the following product quality indicators: the weight of dry matter, extract content, size of drip loss, the contents of reducing saccharides, microbiological purity. Selection of these indicators was first of all dictated by the possibility of further use of the obtained semi- or finished product.

The auxiliary aim of the dissertation was polioptimization of preservation process-selection of optimal parameters of osmotic dehydration, freezing storage, and thawing method, taking into account the changes of selected quality indicators. Defining the optimal conditions for the whole course of preservation and storage, may impact a later stage on consumption limitation of osmotic substances and energy demand, thus, becoming more economical for the producer and less burdensome to the environment.

The obtained results showed that the concentration of sucrose in the range 35-65% and the time of osmotic dehydration of plums from 90 to 180 minutes significantly affected the water loss, increase in solid gain, rate of water removal and penetration of osmotic substance and process efficiency.

The best efficiency of osmotic dehydration of plums were obtained using 65% sucrose solution. Efficiency of the process for dehydrated fruits at lower concentrations the osmotic solution (35-45%) in the range 90-180 minutes was at a similar level (2,30–2,35).

The concentration of sucrose solution and osmotic dehydration time had a significant influence on the content of dry matter, extract and reducing saccharides in plums - together with an increase in the osmotic solution concentration and the increase in the duration of the process, increases the content of these components. It was found that plums osmotic pretreatment before freezing had a significant influence on the investigated quality features of thawed fruit.

Osmotic solution concentration had a significant impact on the size of the weight loss thawed plums. Using the 65% sucrose solution concentration drip loss stood at around 21%, while reducing the concentration of the solution resulted in increasing the value of this indicator. The time of osmotic dehydration of fruit samples had less effect on weight loss in comparison with the concentration of sucrose solution.

It was shown that frozen storage time of dehydrated plums significantly affected the amount of mass loss, however the largest differences were observed after 6 months of storage.

Thawing method significantly affected the size of the weight loss of investigated fruit. The smallest drip loss was observed in the fruits preserved dehydrofreezing method, thawed in microwave (average 19,07%) and slightly larger in thawed in the air (average 24,78%). Vacuum - steam defrosting of fruit resulted in the greatest weight loss (average 40,10%).

Regardless of the method of thawing and frozen storage time, the greatest weight loss was observed in the control sample, which were the fruit not subjected to osmotic dehydration (average 36,50%).

Osmotic pretreatment parameters, the time of frozen storage and thawing method significantly affected the content of the extract, reducing saccharides and solid gain in plums. The elongation of frozen storage led to an increase in the value of these indicators. Fruit thawed by microwave and air were characterized by a similar content of investigated indicators, regardless of the parameters of osmotic dehydration.

Based on the investigations it was found that the method of microwave and vacuum- steam were among the fastest methods of thawing. The biggest negative impact on selected product quality indicators, both physicochemical and microbiological, had the vacuum-steam defrosting method. This method may be used only if in the production technology will be used the thawed fruit with drip loss.

The time of vacuum - steam fruit defrosting was dependent on the amount of water they contain. In the plums dehydrated in sucrose solutions in the concentration range 45 - 65%, from the third month of freezing storage, the shortening of the thawing process was observed. After 6 months storage the thawing of this fruit proceeded twice faster than control samples.

Analysis of results showed that the osmotic solution concentration, time of frozen storage and thawing methods affected on microbiological purity of plums. There was a steady reduction of the total number of psychrophilic bacteria, mesophilic bacteria, fungi and yeast during frozen storage of fruit. Plums osmotically dehydrated in sucrose solutions with the highest concentrations were characterized by the greatest reduction in the number of microorganisms. Osmotically dehydrated fruits, defrosted microwave method exhibited the best microbiological purity, due to the sterilizing effect of microwaves.

Formulated optimization algorithm and computer application in Matlab program allow to determine optimal set of decision variables in investigated osmotic dehydration process.

For the defined scalar optimization criterion an explicit dependence between quality and cost of the product was shown.

It was demonstrated that coupling linear additive scalar function with multidimensional, Euclidean metrics, enable to control the distance between points from different spaces simultaneously.

The polyoptimization algorithm presented in this work and application in Matlab possible to determine the set of non dominated values of decision variables in the analyzed process. The method of analysis of Pareto-optimal solutions set based on a minimum study of multidimensional Euclidean metric allows to predict the optimal solution which is a kind of compromise between the best product quality and the least cost of producing it.