

Politechnika Koszalińska
Wydział Mechaniczny
Katedra Inżynierii Spożywczej i Tworzyw Sztucznych

mgr inż. Adam Kopec

Rozprawa doktorska

**Badania właściwości eksploatacyjnych komory
próżniowej z zewnętrznym generatorem pary
w procesie rozmrażania mięsa**

Promotor

dr hab. inż. Jarosław Diakun, profesor PK

Koszalin 2006

SPIS TREŚCI

Zestawienie stosowanych oznaczeń, indeksów i skrótów	4
1. Wstęp	6
2. Proces i techniki rozmrażania	8
2.1 Rozmrażanie żywności	8
2.2 Przemysłowe techniki rozmrażania	10
2.2.1 Metody rozmrażania z ogrzewaniem powierzchniowym	10
2.2.2 Metody rozmrażania z ogrzewaniem wewnętrznym	12
2.3 Rozmrażanie próżniowo - parowe	14
3. Mięso i procesy w nim zachodzące podczas zamrażania i rozmrażania	26
3.1 Budowa tkanki mięsnej	26
3.2 Zamrażanie wody i roztworów	29
3.3 Przemiany w mięsie podczas zamrażania i rozmrażania	31
3.4 Ocena jakości mięsa rozmrażanego	34
3.5 Wyciek rozmrażalniczy	36
4. Sublimacja i właściwości materiałów liofilizowanych	39
5. Koncepcja rozmrażania sublimacyjno – próżniowo – parowego, teza, cel i zakres pracy	45
6. Stanowisko badawcze	49
6.1 Opis stanowiska badawczego	49
6.2 Opis układu pomiarowo – rejestrującego	51
6.3 Czujniki pomiarowe	53
6.4 Tory pomiarowe i rejestracja wielkości mierzonych oraz ich precyzja	56
7. Obiekt, plan i metodyka badań	58
7.1 Obiekt badań	58
7.2 Plan badań	59
7.3 Metodyka badań	61
7.4 Określenie błędów pomiarowych	62
8. Badania eksploatacyjne komory próżniowej (I etap badań)	65
8.1 Czas uzyskiwania wymaganej próżni i szczelność komory	65
8.2 Zaparowanie pustej komory bez podgrzewania wody w generatorze pary z otwartym zaworem pompy	68
8.3 Zaparowanie pustej komory bez podgrzewania wody w generatorze pary z zamkniętym zaworem pompy	71
8.4 Zaparowanie pustej komory z podgrzewaniem wody w generatorze pary z zamkniętym zaworem pompy	73
8.5 Próba sublimacji	75
8.6 Próba rozmrażania	78
8.7 Podsumowanie I etapu badań	83

9. Badanie warunków rozmrażania sublimacyjno-próżniowo-parowego	84
9.1 Określenie intensywności ciepła dostarczanego do produktu podczas etapu sublimacji (II etap badań)	84
9.1.1 Warunki i plan badań	84
9.1.2 Wyniki i ich analiza	85
9.1.3 Podsumowanie II etapu badań	90
9.2 Określenie stopnia odwodnienia sublimacyjnego (III etap badań)	91
9.2.1 Warunki i plan badań	93
9.2.2 Wyniki i ich analiza	94
9.2.3 Podsumowanie III etapu badań	100
9.3 Rozmrażanie s-p-p dla wybranych stopni odwodnienia (IV etap badań)	102
9.3.1 Warunki i plan badań	102
9.3.2 Wyniki i ich analiza	103
9.3.3 Podsumowanie IV etapu badań	109
9.4 Ocena próbki mięsa rozmrażanej metodą s-p-p	110
10. Weryfikacja mechanizmu powstawania i budowy struktury porowatej	112
11. Podsumowanie i wnioski	116
12. Literatura	119

Zestawienie stosowanych oznaczeń, indeksów i skrótów:

Oznaczenia

- a - wartość szacowana (nieznana)
- α - poziom istotności
- c_m - ciepło właściwe mięsa $2,85 \frac{kJ}{kg \cdot K}$
- c_p - ciepło właściwe pary wodnej $1,86 \frac{kJ}{kg \cdot K}$
- E_p - energia dostarczona przez promienniki podczerwieni, kJ
- E_s - energia zużyta na sublimację lodu, kJ
- F_c - całkowita powierzchnia przekroju próbki, mm^2
- F_r - powierzchnia rozmrożonego przekroju próbki, mm^2
- F_z - powierzchnia zamrożonego przekroju próbki, mm^2
- m_l - masa lodu, kg
- m_m - masa mięsa, kg
- m_{ls} - masa odsublimowanego lodu, kg
- m_p - masa pary, kg
- m_1 - masa próbki zamrożonej, kg
- m_2 - masa próbki rozmrożonej, kg
- n - ilość pomiarów w serii
- P - prawdopodobieństwo
- P_p - sumaryczna moc promienników, kW lub W
- P_s - moc sublimacji, W
- p - ciśnienie bezwzględne, Pa
- p_m - ciśnienie pary wodnej nad powierzchnią materiału, Pa
- Q_m - ciepło pobrane przez mięso, kJ
- Q_p - ciepło oddane przez parę, kJ
- Q_s - ciepło skraplania (kondensacji), kJ
- Q_t - ciepło topnienia, kJ
- R - stopień rehydratacji, %
- r_s - ciepło skraplania pary wodnej, $2260 kJ/kg$
- r_{sub} - ciepło sublimacji $2800 kJ/kg$
- r_t - ciepło topnienia lodu, $335 kJ/kg$
- S_o - stopień odwodnienia sublimacyjnego, %
- S_r - stopień rozmrożenia, %
- T_c - temperatura w centrum próbki, $^{\circ}C$
- $T_{c,max}$ - maksymalna temperatura w centrum próbki uzyskana w procesie rozmrażania, $^{\circ}C$
- T_k - temperatura w komorze rozmrażalniczej (próżniowej), $^{\circ}C$
- T_p - temperatura na powierzchni próbki, $^{\circ}C$
- T_w - temperatura wody w generatorze pary, $^{\circ}C$
- ΔT - przyrost temperatury, K lub $^{\circ}C$
- ΔT_{kr} - zakres temperatury, w której zachodzi przemiana fazowa lodu w wodę, K lub $^{\circ}C$
- ΔT_m - przyrost temperatury rozmrażanej próbki (mięsa), K lub $^{\circ}C$
- ΔT_p - przyrost temperatury pary wodnej, K lub $^{\circ}C$

- t_h - czas rehydratacji, *s* lub *min*
- t_r - czas rozmrażania, *s* lub *min*
- t_s - czas sublimacji, *s* lub *min*
- $t_{\alpha, n-1}$ - współczynnik rozkładu t-Studenta, zależny od poziomu istotności α i ilości pomiarów n
- U - ubytek masy, % lub *g*
- W - masa skroplin i wycieku rozmrażalniczego, % lub *g*
- w_p - współczynnik przemiany fazowej lodu w wodę
- Δ - połowa przedziału ufności stanowiąca maksymalny błąd szacunku, niepewność rozszerzoną
- Δ^* - graniczna wartość błędu wielkości mierzonej pośrednio
- Δ' - graniczna wartość błędu cząstkowego
- η_s - sprawność sublimacji, %
- σ_{n-1} - odchylenie standardowe
- x_i - wartość pojedynczego pomiaru w serii
- \bar{x} - średnia arytmetyczna z serii pomiarów

Indeksy

- $\acute{s}r$ – dotyczy wartości średniej (arytmetycznej)
- w – dotyczy wartości względnej w odniesieniu do masy próbki
- wag – dotyczy pomiaru masy z wykorzystaniem wagi

Skróty

- p-p – rozmrażanie próżniowo-parowe
- s-p-p – rozmrażanie sublimacyjno próżniowo-parowe

1. Wstęp

Zapoczątkowany wiele lat temu rozwój zamrażalnictwa produktów spożywczych, który stanowi obecnie podstawową metodę konserwacji i przechowywania żywności spowodował, że proces rozmrażania odgrywa ważną rolę. Obserwujemy powstawanie i doskonalenie różnych sposobów, i konstrukcji urządzeń do rozmrażania, co związane jest z prowadzeniem wielu prac badawczo-rozwojowych w tym zakresie.

Zamrażanie polega na obniżeniu temperatury produktów zamrażanych znacznie poniżej punktów krioskopowych soków tkankowych przez co następuje wymrożenie znacznej ilości wody (ok. 70%). W tym stanie produkt poddaje się składowaniu zamrażalnierzemu z reguły w temperaturze poniżej -18°C . Zalety żywności utrwalanej przez zamrażanie odnoszą się do takich cech produktów jak: smak, zapach, barwa czy tekstura.

Każdy zamrożony produkt w pewnym momencie zostaje poddany operacji rozmrażania. Rozmrażanie stanowi proces odwrotny do zamrażania polegający na rozmrożeniu kryształów lodu w rozmrażanych produktach. Rozmrażanie, zwane rzadziej restytucją polega na doprowadzaniu do zamrożonego produktu potrzebnej ilości ciepła w celu przejścia wymrożonej wody do stanu cieczy i uzyskania określonej temperatury w produkcie.

Pod względem cech jakościowych rozmrożony produkt powinien być w maksymalnym stopniu zbliżony do produktu wyjściowego przed zamrożeniem. Dąży się do odtworzenia początkowej struktury histologicznej.

W zależności od rodzaju zamrożonego produktu oraz określonych innych okoliczności i wymogów, od stanu surowca przed zamrożeniem, sposobu zamrażania i składowania chłodniczego dobierane są odpowiednie metody rozmrażania mające na uwadze uzyskanie wysokiej jakości produktu rozmrażanego. Wybór odpowiedniej metody rozmrażania jest trudny ponieważ uwzględnione winny być różnorodne ważne czynniki: rodzaj produktu, czy produkt powinien być całkowicie rozmrożony, koszty główne z wliczeniem kosztów składowania produktu w zakładzie, dostępność pary i gorącej wody, paliwo, konserwacja i koszty eksploatacyjne, higiena, łatwość mycia i czyszczenia, szybkość operacji, elastyczność i zdolność urozmaicenia produkcji.

Istnieje wiele metod rozmrażania jednak cały czas trwają poszukiwania nowych realizacji tego procesu, zarówno poprzez modernizację stosowanych już metod jak również poprzez tworzenie nowych.

W ten nurt badań wpisuje się niniejsza praca, która obejmuje badania nad nowym sposobem rozmrażania, który może być traktowany jako istotna modyfikacja stosowanego już sposobu próżniowo-parowego. Przedstawione sposoby polegają na rozmrażaniu produktu kondensującą się parą wodną w podciśnieniu.

W przedstawionym w pracy nowym procesie rozmrażania wyróżnić należy dwa etapy: etap częściowego odwodnienia sublimacyjnego i etap rozmrażania próżniowo-parowego.

W pracy wyróżnić można trzy części. W pierwszej obejmującej rozdziały od 2 do 5 przedstawiono rozpoznanie literaturowe uzasadniające przyjętą koncepcję procesu rozmrażania i tezę pracy. W drugiej części w rozdziałach od 6 do 8 przedstawiono oryginalną konstrukcję stanowiska badawczego, która odwzorowuje model rzeczywisty rozmrażania próżniowego z zewnętrznym generatorem pary. W tej części pracy stanowisko to było obiektem badań w celu określenia ważniejszych jego charakterystyk nazywanych własnościami eksploatacyjnymi komory próżniowej. W trzeciej części pracy, w rozdziałach od 9 do 11, przeprowadzono badania mające na celu udowodnienie sformułowanej w pracy tezy dotyczącej procesu rozmrażania według zmodyfikowanej metody nazwanej rozmrażaniem sublimacyjno-próżniowo-parowym (s-p-p).

Przedstawione stanowisko umożliwia realizację szeregu innych badań dotyczących procesu rozmrażania sublimacyjno-próżniowo-parowego, jak również procesów, w których wymagane jest uzyskanie próżni (np.: suszenie sublimacyjne czy schładzanie próżniowe).

2. Proces i techniki rozmrażania

2.1 Rozmrażanie żywności

Rozmrażanie jest procesem odwrotnym do zamrażania a więc polega na doprowadzeniu do zamrożonego produktu potrzebnej ilości ciepła w celu uzyskania wymaganej temperatury w produkcji. Głównym celem tego procesu jest doprowadzenie rozmrażanych produktów do stanu przydatnego do dalszego wykorzystania, w stopniu maksymalnie zbliżonym do stanu naturalnego produktu przed zamrożeniem [17].

Ważnym parametrem świadczącym o poprawności procesu rozmrażania jest wyciek rozmrażalniczy. Ilość wycieku zależy od stopnia resorpcji wody jaka uwalnia się podczas rozmrażania w wyniku topnienia kryształów lodu. Z reguły cała woda nigdy nie jest wchłaniana, w wyniku czego powstaje wyciek zawierający w sobie wiele ważnych substancji odżywczych i wpływający na pogorszenie właściwości sensorycznych produktu [5, 17, 34, 53].

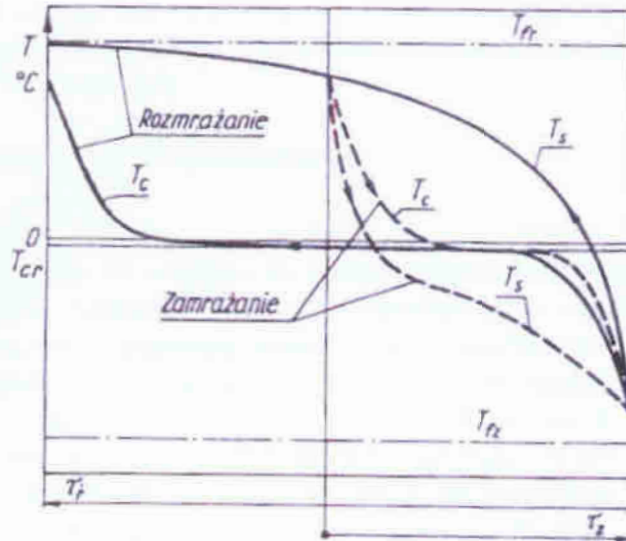
Wraz ze zmianami fizycznymi rozmrażanego produktu zachodzą zwykle również procesy chemiczne, biochemiczne i mikrobiologiczne oraz będące ich następstwem zmiany cech sensorycznych.

Zmiany chemiczne, zwłaszcza substancji białkowych, następują w wyniku kontaktu ze stężonymi roztworami tkankowymi. Intensywność procesów biochemicznych zależy od kierunku zmian (agregacji lub dezagregacji) systemów enzymatycznych oraz uwolnienia się enzymów ze struktur komórkowych. Od stopnia uszkodzenia tych struktur, a także od temperatury i odczynu środowiska zależy również szybkość procesów mikrobiologicznych. W warunkach poprawnie prowadzonego procesu rozmrażania nie osiąga się temperatury rozwoju mezofilnej mikroflory saprofitycznej, stanowiącej główną przyczynę psucia się żywności. Negatywny wpływ na produkt mają również drobnoustroje psychrofilne [7, 17].

Wymogi produkcji przemysłowej określają potrzeby realizacji procesu rozmrażania, najkorzystniej w sposób ciągły, bez dłuższych przestojów rozmrażanego produktu, przy jak najmniejszym wycieku rozmrażalniczym, możliwie niskim zużyciu energii, wody i robocizny, a także spełniający wymogi utrzymania wysokiego poziomu higieny produkcji.

Według źródeł literaturowych [17] teoretyczny przebieg krzywych zamrażania i rozmrażania tego samego produktu przy tych samych różnicach temperatur przedstawiono na rys. 2.1, a doświadczalne krzywe tych dwóch procesów na rys. 2.2. W procesie zamrażania ciepło jest doprowadzane do produktu przez powiększającą się grubość zamrożonej warstwy zewnętrznej, natomiast przy rozmrażaniu ciepło jest doprowadzane przez warstwę rozmrożoną. Współczynnik przewodzenia ciepła λ_z produktu zamrożonego jest 2 do 2,5 razy większy niż produktu rozmrożonego λ_r . Stąd też wynika znacznie dłuższy czas rozmrażania w porównaniu do zamrażania tego samego produktu w porównywalnych warunkach realizacji obu procesów. Na skutek tego podczas rozmrażania istnieje znacznie większa różnica temperatur między powierzchnią produktu T_s i jego centrum T_c . Stąd też wynika niebezpieczeństwo przegrzania produktu przy zbyt intensywnym ogrzewaniu. Różnice między

współczynnikami przewodzenia występują tylko przy transporcie ciepła przez konwekcję i przewodzenie. W nowoczesnej technice rozmrażania stosuje się również inne metody, jak rozmrażanie w polu elektromagnetycznym, gdy produkt jest ogrzewany jednocześnie w całej masie i przewodzenie ciepła praktycznie nie istnieje [17].

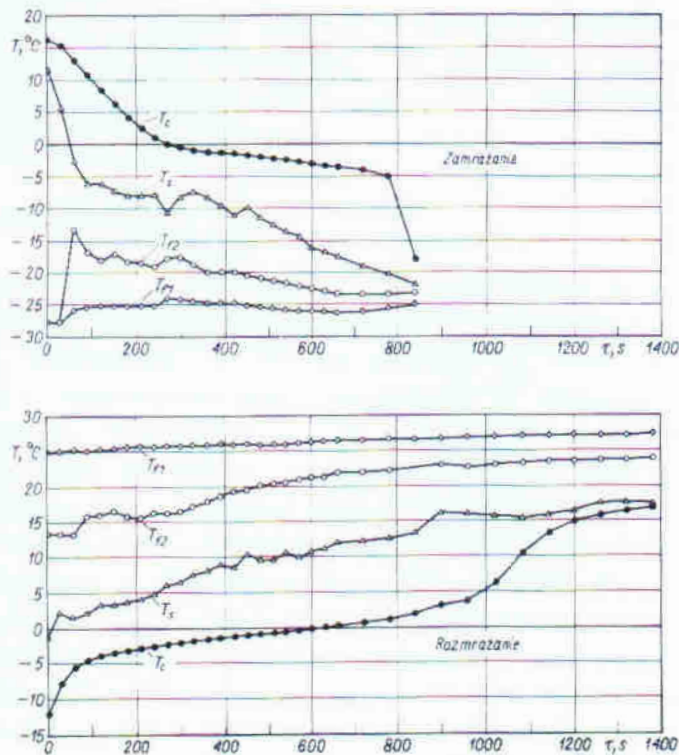


Rys. 2.1. Teoretyczny przebieg krzywych zamrażania i rozmrażania tego samego produktu przy tych samych różnicach temperatur (Δ_{cr}) [17].

T_{fz} – temperatura medium w procesie zamrażania, τ_z – czas zamrażania

T_{fr} – temperatura medium w procesie rozmrażania, τ_r – czas rozmrażania,

T_s – temperatura na powierzchni produktu, T_c – temperatura w centrum produktu



Rys. 2.2. Komputerowe wykresy doświadczalnych krzywych zamrażania i rozmrażania rzodkiewki $d = 25\text{mm}$, przy zbliżonych różnicach temperatur ($\Delta_{cr} = T_{cr} - T_f$) [17]

Podobnie jak w przypadku zamrażania proces rozmrażania dzieli się trzy fazy:

faza I – podgrzewanie produktu od temperatury składowania do temperatury -5°C ,

faza II – właściwe rozmrażanie, czyli topnienie podstawowej masy wymrożonej wody,

faza III – podgrzewanie rozmrożonego produktu do założonej temperatury końcowej.

Podział ten należy przyjąć jako umowny ponieważ wymienione procesy zająają się na siebie w poszczególnych fazach. Np. przykład w mięsie już w pierwszej fazie następuje topnienie ok. 20-30% lodu [17].

2.2 Przemysłowe techniki rozmrażania

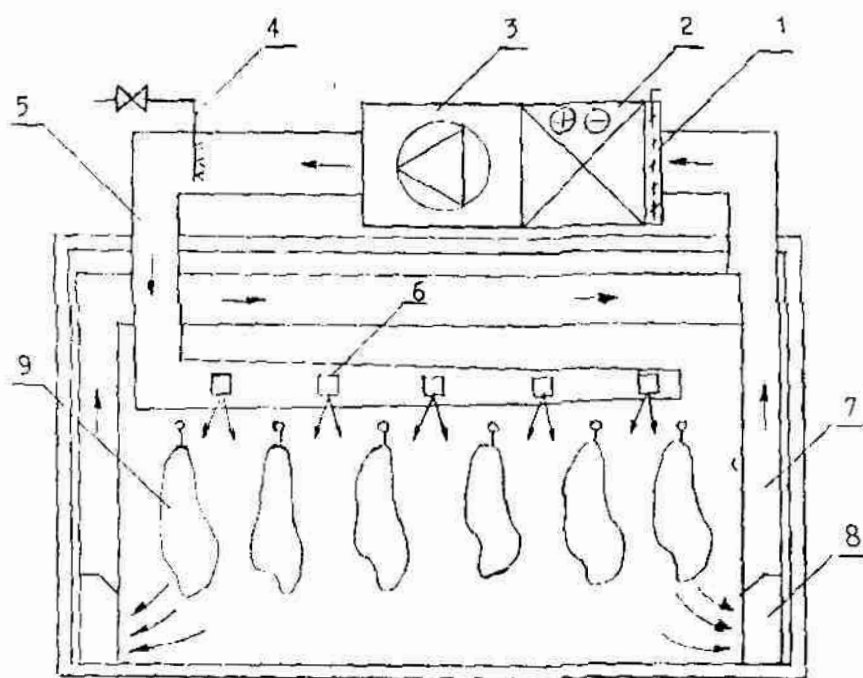
Powstałe dotychczas sposoby i urządzenia do rozmrażania można sklasyfikować według wielu kryteriów. Ze względu na rodzaj środowiska rozmrażania rozróżniane są sposoby i urządzenia: wodne lub w solance (zanurzeniowe i zroszeniowe), powietrzne, próżniowo-parowe, pod ciśnieniem, elektryczne, mikrofalowe, wodno-ultradźwiękowe i inne. Ze względu na organizację procesu rozmrażania: o działaniu ciągłym i o działaniu okresowym. Według kryterium konstrukcji: wannowe, szafowe, komorowe, tunelowe, rotorowe, membranowe, zmechanizowane i niezmechanizowane. Ze względu na rodzaj środków transportowych: przenośnikowe: taśmowe, siatkowe i łańcuchowe, wózkowe, kontenerowe, grawitacyjne. Według sposobu nagrzewania: powierzchniowe z naturalną i wymuszoną cyrkulacją i wewnętrzne (objętościowe) [4].

2.2.1 Metody rozmrażania z ogrzewaniem powierzchniowym

Przy zastosowaniu metod ogrzewania powierzchniowego czas rozmrażania maleje wraz ze zmniejszeniem rozmiarów produktu, wzrostem przewodnictwa cieplnego po rozmrożeniu, wzrostem różnicy temperatur pomiędzy produktem i otoczeniem oraz wzrostem natężenia ruchu otaczającego środowiska. Czas rozmrażania wzrasta zasadniczo, gdy produkt znajduje się w opakowaniu, stąd wszędzie gdzie to możliwe opakowania uprzednio należy usunąć.

Rozmrażanie w powietrzu

Wyróżnić można wiele typów urządzeń do rozmrażania w powietrzu, od prostych komór z konwekcją naturalną do skomplikowanych aparatów z automatyczną regulacją temperatury i wilgotności. W Polsce półtusze są często rozmrażane w halach produkcyjnych w niekontrolowanych warunkach. W warunkach tych może dojść do znacznego rozwoju drobnoustrojów na powierzchni produktów oraz znacznych ubytków masy. Dąży się jednak do poprawy sytuacji czego przykładem może być technologia rozmrażania surowców mięsnych opracowana przez Instytut Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego, Oddział w Poznaniu i wdrożona w Przedsiębiorstwie Przemysłu Mięsnego w Koszalinie (rys. 2.3). Metoda ta przewiduje dwuetapowe prowadzenie procesu rozmrażania z zamkniętym obiegiem powietrza. W pierwszym etapie następuje właściwe rozmrażanie w temperaturze $14-16^{\circ}\text{C}$ i wilgotności względnej ok. 95%. W drugim etapie osusza się powierzchnię i schładza powierzchniowo surowiec w temperaturze $6-10^{\circ}\text{C}$ i wilgotności względnej powietrza 75-80%. Rozmrażanie od -21°C do -1°C w najgłębszym miejscu trwa w przypadku półtuszy wieprzowych 24h a wołowych 36h. Mięso drobne w blokach lub na paletach rozmraża się od 24 do 35 h [28].



Rys. 2.3. Schemat komory rozmrażania w PPM w Koszalinie

1- regulowana przysłona, 2- nagrzewnico-chłodnica, 3- wentylator, 4 - nawilżacz parowy, 5- główny kanał nawiewowy, 6 - wzdłużne kanały nawiewowe z dyszami wylotowymi, 7 - kanały powrotne, 8 - wloty powietrza do kanałów powrotnych, 9 - rozmrażany surowiec mięsny [28]

Pomimo ewidentnych postępów tradycyjna technologia rozmrażania w powietrzu nadal wykazuje wiele istotnych wad, jak długi czas procesu, duże zapotrzebowanie miejsca, ubytki masy powodowane wyciekami, zagrożenie zmianami mikrobiologicznymi i sensorycznymi na przegrzanych powierzchniach produktów [17, 25].

Rozmrażanie w cieczach

Metoda ta jest powszechnie stosowana do rozmrażania ryb całych lub w blokach. Medium rozmrażającym jest najczęściej woda, a niekiedy 5% roztwór soli kuchennej. Rozmrażanie w cieczach jest przeprowadzane przez zanurzenie rozmrażanego produktu w specjalnych zbiornikach lub poprzez natrysk (rozmrażanie immersyjne). Urządzenia do rozmrażania w wodzie mają niewielką przepustowość (czas rozmrażania 2-9 h zależny jest od wielkości ryb lub bloków), pracują okresowo i są pracochłonne w obsłudze. W urządzeniach do pracy ciągłej stosowane są przenośniki, rzadziej rotory. W celu intensyfikacji wymiany ciepła do wody doprowadzane jest sprężone powietrze bądź stosowane są mieszalniki, a niekiedy również wibratory [4]. Rozmrażanie immersyjne jest bardziej skomplikowane ale daje lepsze wyniki. Bardzo duże znaczenie ma tutaj mikrobiologiczna czystość wody, co jest osiągnięte przez stosowanie odpowiedniej obróbki cieczy obiegowej w układzie zamkniętym lub wskutek stałej wymiany wody w przepływie otwartym. W celu uzyskania optymalnego efektu cieplnego ważne jest zapewnienie równomierności zraszania produktu przy jak najmniejszym zużyciu wody. Rozmrażanie w wodzie elementów tusz zwierząt rzeźnych może być realizowane po zabezpieczeniu ich woreczkami eliminującymi bezpośredni kontakt powierzchni mięsa z cieczą [17].

Rozmrażanie próżniowo-parowe

Rozmrażanie próżniowo-parowe zostanie dokładnie omówione w rozdziale 2.2

Rozmrażanie kontaktowe

Produkty o regularnych kształtach zamrażane kontaktowo mogą być również w podobny sposób rozmrażane. W metodzie tej stosuje się urządzenia podobne do wielopłytkowych rozmrażalni kontaktowych. Temperatura cieczy krążącej w płytach w przypadku rozmrażania produktów zwierzęcych nie powinna przekraczać 20°C. Rozmrażanie produktów płynnych lub półpłynnych można prowadzić w temperaturach do 40°C pod warunkiem, że roztopiony produkt będzie w sposób ciągły wypływać z przestrzeni między płytowej [17, 25].

2.2.2 Metody rozmrażania z ogrzewaniem wewnętrznym

W metodach tych są wykorzystywane właściwości dielektryczne mrożonej żywności, która absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne i przekształca je w ciepło, co powoduje wzrost temperatury wewnętrznej produktu. Mechanizmy tych przemian energetycznych są wielorakie i polegają m.in. na przewodnictwie jonowym, rotacji dipolarnej, zjawiskach elektrostrykcji, piezoelektryczności i rezonansu ferromagnetycznego. Ilość ciepła wytworzona podczas rozmrażania w dużym stopniu zależy od charakterystyki elektrycznej produktów [17]. Do zalet tych metod należy zaliczyć przede wszystkim: dużą równomierność nagrzewania masy produktu, krótki czas rozmrażania, możliwość zautomatyzowania procesu oraz możliwość spełnienia wymagań higienicznych [62]. Wadami zaś są: duże zużycie energii [4] oraz możliwość wystąpienia przegrzewania powierzchni rozmrażanego produktu [52, 64, 59].

Rozmrażanie mikrofalowe

Metoda ta polega na stosowaniu w komorach grzewczych fal elektromagnetycznych o częstotliwości $f = 915, 2450$ i 22125 Hz. Fale te są absorbowane przez substancje dielektryczne, do których zalicza się również żywność, powodując efekt grzejny. Urządzenia do mikrofalowego rozmrażania są wyposażone w generatory przekształcające energię elektryczną w mikrofalową. Energia ta jest wprowadzana do przestrzeni roboczej specjalną „anteną” [17].

Rozmrażanie dielektryczne

W metodzie tej (zwanej również rozmrażaniem mikrofalowym lub pojemnościowym) pole elektromagnetyczne jest wytwarzane przez elektrody otaczające produkt lecz nie są z nim w bezpośredniej styczności. Częstotliwość fal wytworzonych przez takie pole wynosi 27 – 100 MHz. Metoda jest stosowana rzadziej niż rozmrażanie mikrofalowe [17, 65].

Rozmrażanie opornościowe

Metoda polega na przepuszczaniu prądu elektrycznego przez rozmrażany produkt, umieszczony pomiędzy elektrodami. Zwykle produkt jest lekko podgrzewany w celu

uzyskania dobrego styku i właściwego przepływu prądu w początkowej fazie procesu. Metoda znalazła dotychczas zastosowanie do rozmrażania małych bloków filetów rybnych [17].

Tabela 2.1. Charakterystyka wybranych urządzeń do rozmrażania ryb [4, 12, 56]

Rodzaj urządzenia do rozmrażania	Prędkość rozmrażania [kg/h]	Przepustowość na jednostkę zajmowanej powierzchni [kg/h/m ²]	Zużycie energii [kWh/t]	Zużycie pary [kg/t]	Zużycie wody [m ³ /t]	Stopień wykorzystania energii
Wodne zanurzeniowe (w wodzie nieruchomej)	0,45-0,63	35,8	11,1	-	2,9-4,3	0,44-0,51
Wodne zanurzeniowe (intensywny ruch wody)	0,93-1,38	43,9-49,2	22,7	288	1,9-4,6	0,28-0,42
Zroszeniowe	0,82-1,60	34,8-38,2	6,7-14	167-285	60-75 (5,8-7,7) ^a	0,16-0,19
Powietrzne	0,9-1,1	16,7-26,6	16	-	0,1	0,25-0,29
Próżniowo-parowe	0,8-2,4	82-90	9 (90,7) ^b	145	4,3-5,2	0,60-0,65
Mikrofalowe	3,48	15,917,2	120-150	-	5,4-5,6	0,39-0,49
Elektryczne	2,85	51	140-190	-	8,33-15	0,3-0,4

a - z recykulacją wody, b - z elektryczną wytwornicą pary

W ocenie istniejących sposobów i urządzeń do rozmrażania surowców żywnościowych najważniejsze znaczenie mają: względy technologiczne – jakość, następnie koszty energii, zużycie wody i pary, wielkość zajmowanej powierzchni produkcyjnej, ceny urządzeń i pracochłonność obsługi. W tabeli 2.1 przedstawiono charakterystyki techniczne siedmiu przemysłowych urządzeń do rozmrażania ryb o zbliżonej przepustowości 0,5 –1 t/h [56]. Szeroki zakres podanych wskaźników wiąże się z wieloma czynnikami, np. ryby drobne nie poddane podprasowaniu rozmrażają się 1,5 –2-krotnie szybciej niż podprasowane lub bloki ryb dużych.

Z analizy istniejących urządzeń do rozmrażania, dokonywanych przez różnych autorów, wynika, że żadna z nich nie zadawała w pełni wymogów stawianych przez przedsiębiorstwa. Potrzeby małych i dużych przedsiębiorstw z pewnością nie zabezpieczy jeden uniwersalny sposób i jedno urządzenie, gdyż są one bardzo zróżnicowane. Dlatego nadal trwa proces doskonalenia istniejących sposobów rozmrażania produktów żywnościowych [17].

2.3 Rozmrażanie próżniowo-parowe

Pierwsza wzmianka o rozmrażaniu próżniowo-parowym pojawiła się w Polsce w 1971. W artykule pt.: *Metody i urządzenia do rozmrażania surowców rybnych* znajdujemy krótką wzmiankę o nowej metodzie rozmrażania, wprowadzonej przez angielską firmę Clark Builit Ltd., która została nazwana przez autorów rozmrażaniem termiczno-próżniowym [49]. Proces ten polega na wytworzeniu próżni w urządzeniu rozmrażającym, a następnie na wprowadzeniu do niego pary pod kontrolowanym ciśnieniem. Podczas rozprzestrzeniania się pary jej temperatura spada do określonego doświadczalnie poziomu nie powodując uszkodzeń tkanki mięśniowej ryb, jednocześnie następuje skraplanie się jej równomiernie na powierzchni materiału, niezależnie od jego kształtu i rozmiaru. Nie zachodzą wówczas procesy utleniania tłuszczów ani też zmiany w barwie mięsa, zapachu i smaku. Wewnątrz urządzenia znajduje się wyłącznie para wodna, co pozwala na wchłanianie przez tkankę dostatecznej ilości wody. Rozmrażanie przebiega szybko, w dobrych warunkach sanitarnych a straty substancji odżywczych są minimalne [49, 61].

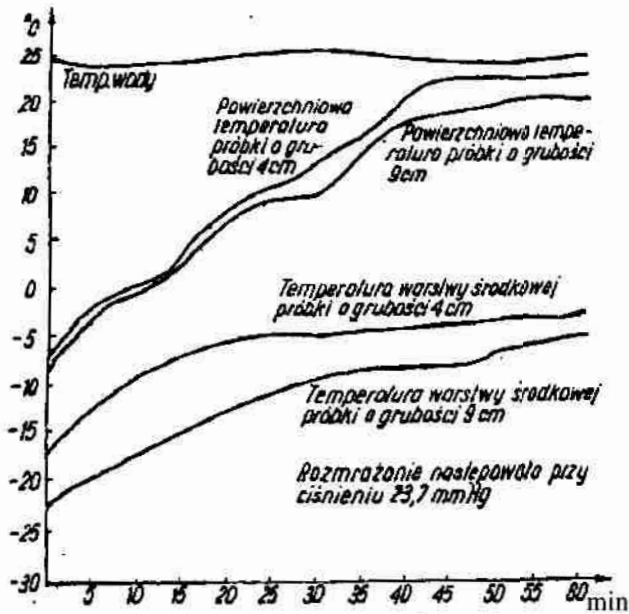
Doświadczalne wyniki rozmrażania próżniowego niektórych produktów wg Everingtona [10] zawiera tablica 2.2.

Tablica 2.2. Doświadczalne wyniki rozmrażania próżniowo-parowego niektórych produktów spożywczych [10]

Produkt	Grubość bloku [mm]	Masa bloku [kg]	Temperatura pary wodnej [°C]	Czas rozmrażania [min]	Uwagi
Dorsze	100	45	20	270	Około 80% tuszek w stanie odpowiednim do filetowania
Słedzie	50	28	25	85	-
Płastugi	50	27	25	75	-
Truskawki	70	12	30	25	4% przyrost masy, gotowe do przecierania
Maliny	70	12	25	45	5% przyrost masy
Wołowina	90	31	25	60	4,5% przyrost masy, gotowe do cięcia przy -5°C
Kiełbasa wieprzowa	przekrój 121 mm ²	4	15	24	7,5% przyrost masy

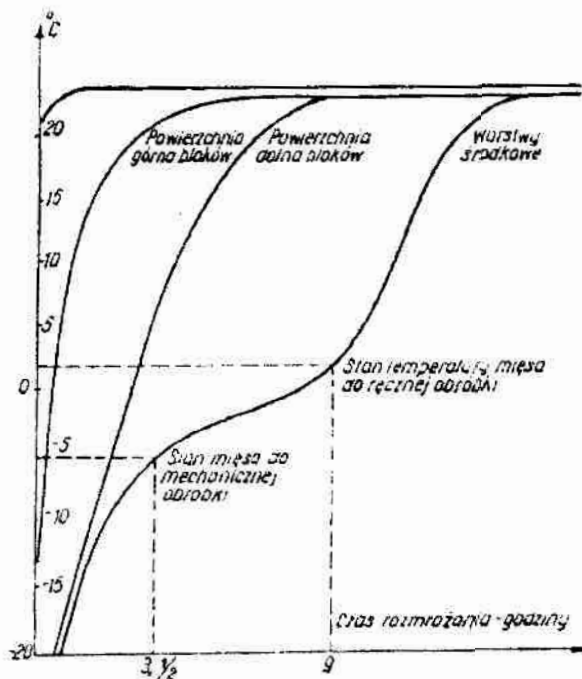
Ryby rozmrażane metodą próżniowo-parową oceniono jako prawidłowo rozmrożone, o dobrej jakości. Produkty te, mrożone w formie bloków, umożliwiają uregulowanie pracy urządzenia wg stałych parametrów. Po wymyciu i odkazaniu urządzenie mogło być użyte do rozmrażania innych produktów.

Przebieg rozmrażania próżniowo-parowego bloków mięsa wołowego o grubości 4 cm i 9 cm przedstawia rys. 2.4. Proces przeprowadzono przy ciśnieniu 3167 Pa i odpowiednio temperaturze wody 25°C.



Rys. 2.4. Próbné rozmrażanie bloków mięsa wołowego [10]

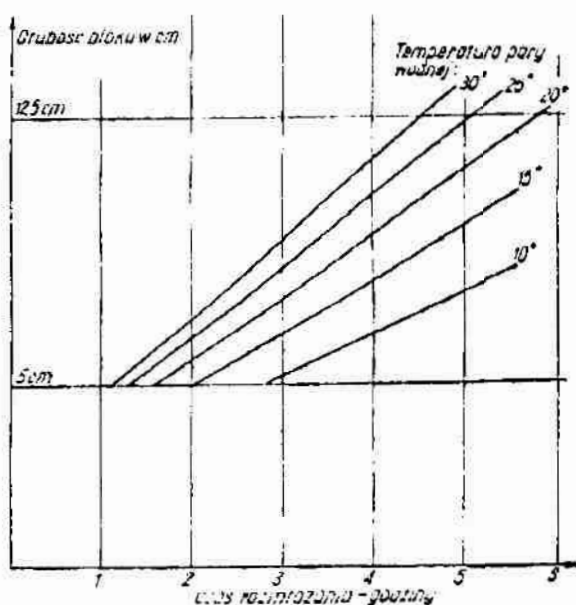
Przeprowadzono szereg prób rozmrażania próżniowo-parowego mięsa wołowego w blokach po 25 kg o grubości 14 cm uzyskując po dziewięciu godzinach temperaturę bloku 2°C. Zauważono, że powierzchnia górna bloków szybciej ulega rozmrożeniu niż dolna rys. 2.5 [10, 11].



Rys. 2.5. Przebieg rozmrażania próżnio-parowego bloków mięsa wołowego o wymiarach 60x35x14 cm [10]

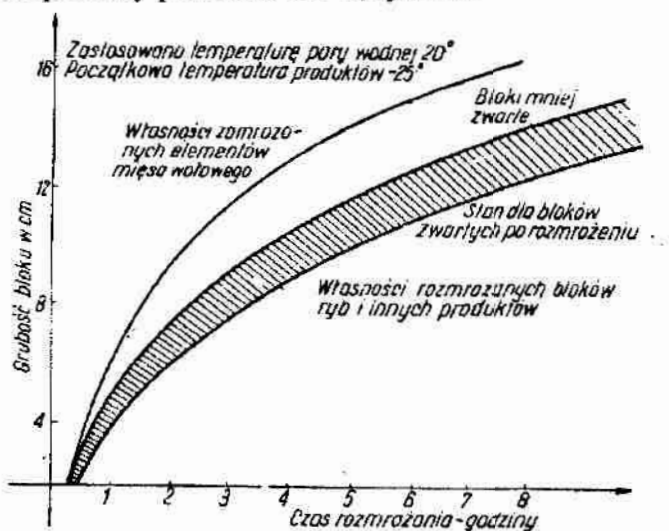
Seria próbnych rozmrożeń metodą próżniową mięsa wołowego w blokach o grubości 50 mm, dla temperatury wody od 27 do 7°C, wykazała całkowity brak ubytków masy w przypadku gdy mięso świeże zamrożono w aparacie stykowym i następnie bezpośrednio po tym rozmrożono.

Doświadczalne rozmrażanie próbek mięsa wołowego o różnych okresach przechowywania w stanie zamrożonym, którego pełne dane pozysku nie były znane, wykazało ubytki masy od 2 do 12%. Stwierdzono, iż ubytek ten w warunkach porównywalnych zależy od czasu przechowywania. Ci sami badacze przedstawili również zależność pomiędzy czasem rozmrażania a grubością bloku produktu dla poszczególnych wybranych temperatur pary wodnej rys. 2.6 [10, 11].



Rys. 2.6. Zależność czasu rozmrażania od grubości bloku i temperatury pary wodnej [61]

Podali oni również praktyczny diagram do określenia czasu rozmrażania próżniowo-parowego w zależności od grubości i zwartości bloku dla temperatury pary wodnej 25°C i początkowej temperatury produktu -25°C, rys. 2.7.



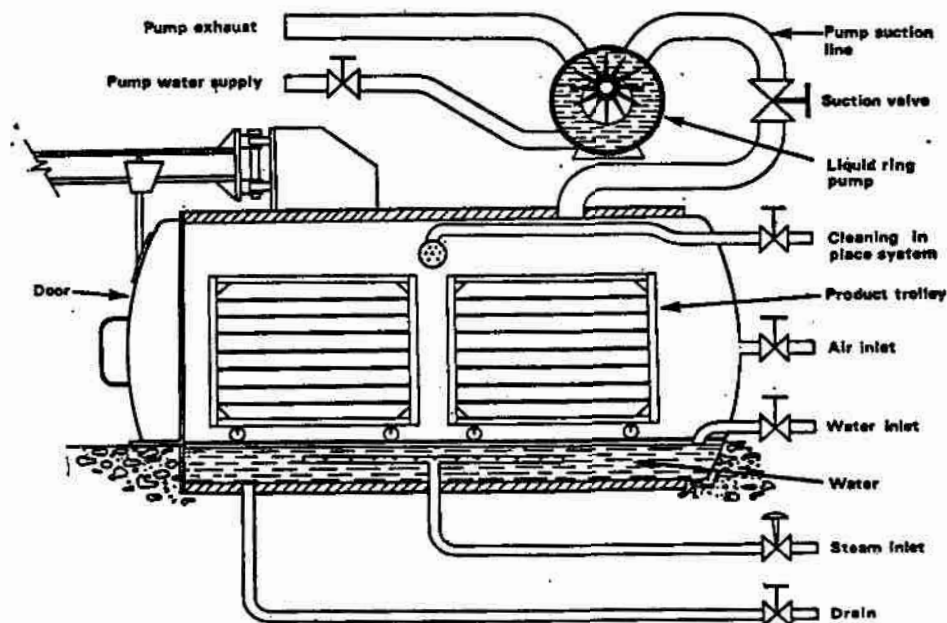
Rys. 2.7. Wpływ grubości produktu na czas rozmrażania [61]

Dane przedstawione na wykresie rys. 2.8 dotyczą mięsa chudego. Tłuszcz charakteryzuje się niższymi własnościami przewodzenia ciepła dlatego dla określenia czasu rozmrażania mięsa tłustego należy uwzględnić poprawkę.

Jeśli operacja rozmrażania poprzedza bezpośrednio gotowanie mięsa, można urządzenie rozmrażalni dostosować do następnego procesu gotowania w parze wodnej, utrzymując ciśnienie około 5000 hPa. Ten sposób obróbki termicznej zamrożonego mięsa daje liczne korzyści robocizny i przyczynia się do poprawy jakości. Urządzenie pozwala również przeprowadzić po gotowaniu proces szybkiego schładzania produktu. Dla bloku mięsa o grubości 5 cm można obniżyć temperaturę od 115°C do 26°C w ciągu 60 min.

W 1973 roku Bykowski [5] przedstawia już więcej szczegółów odnośnie tej metody rozmrażania. Autorzy podają (za tym samym źródłem: angielska firma Clark-Built (Williams) Ltd), że zostaje tu wykorzystane ciepło kondensacji pary wodnej skraplającej się na powierzchni produktu. Rozmrażanie odbywa się w cylindrycznych komorach, do których po uzyskaniu próżni (ciśnienie 667 Pa lub niższe), wprowadza się parę pod odpowiednim ciśnieniem. Para rozprężając się obniża swą temperaturę do wymaganej wartości i równomiernie skraplając się na zimnej powierzchni, dostarcza ciepło do produktu. Stwierdzono również, że czas rozmrażania bloków ryb o grubości 10 cm wynosi 3h, a urządzenie działa periodycznie i jest w dużym stopniu zautomatyzowane. Jednocześnie wyjaśniono, że konieczność utrzymywania próżni w komorach wyklucza możliwość przystosowania urządzenia do pracy systemem ciągłym.

W roku 1974 Janson [24] przedstawił odmienny sposób działania urządzenia do próżniowego rozmrażania (rys. 2.8) i jednocześnie podał nową nazwę przeprowadzanego w nim procesu: „rozmrażanie próżniowe” („Vacuum Thawing”).



Rys. 2.8. Schemat profesjonalnego urządzenia do rozmrażania próżniowo-parowego wg Torry Research Station [24]

Zastosowanie do wytworzenia próżni pompy z pierścieniem wodnym oraz obecność wody w komorze sugeruje, że ciśnienie przy którym odbywa się proces rozmrażania wynosi około 2000 Pa. Para wodna generuje się z wody znajdującej się w płaskim zbiorniku umieszczonym na dnie komory. W celu utrzymania wrzenia wody

o temperaturze 18°C jest ona okresowo podgrzewana parą wodną lub elektrycznie. Jason podaje, że do rozmrożenia 2 kg ryby potrzeba 120 g wody skraplającej się na ich powierzchni. Czas rozmrażania bloków ryb o grubości 50 mm wynosi 75 min. Rozmrażanie metodą próżniową jest równie szybkie jak rozmrażanie w szybkim strumieniu powietrza lub w wodzie. Para wytworzona z wody znajdującej się w zbiorniku na dnie komory, kondensuje na powierzchni bloków rybnych w czystym stanie, uniemożliwiając zakażenia bakteriologiczne. Podczas rozmrażania nie wytwarza się żaden zapach, a cała operacja jest higieniczna.

Zmieniony sposób rozmrażania próżniowo-parowego, opisany również przez Jasona, polega na wprowadzeniu do komory łaźni wodnej. Ogrzewanie wody realizowane jest za pomocą wtrysku pary poniżej poziomu odkrytego zbiornika wody w formie tacy w komorze hermetyzowanej. Uzyskuje się w ten sposób korzystne warunki do kontroli działania i regulacji procesu przy pomocy termostatu. Możliwe jest również zainstalowanie grzejników elektrycznych zanurzonych w wodzie lub węzownicy z gorącą wodą, jednak metoda bezpośredniego wprowadzania pary do wody jest najbardziej ekonomiczna. Zbiornik z wodą umieszczony jest w dolnej części cylindrycznej komory położonej poziomo, a nad zbiornik z wodą wprowadzany jest produkt rozmieszczony na stojakach lub zawieszony na szynie. Komora ma konstrukcję stalową i posiada izolację termiczną (rys. 2.8) [24].

Według D. Everingtona [11] czynności obsługi urządzenia obejmują: napełnienie dolnej łaźni wodą do określonego poziomu, wprowadzenie produktu rozmieszczonego na tacach ażurowych lub zawieszzonego na hakach do komory, zamknięcie drzwi, ustawienie termostatu w określonym zakresie temperatury rozmrażania, uruchomienie przyrządu zegarowego kontrolującego czas rozmrażania, uruchomienie cyklu rozmrażania. W zaprojektowanym urządzeniu następujące czynności przebiegają automatycznie: uruchomienie pompy próżniowej i uruchomienie dopływu pary do łaźni wodnej. Zatrzymanie się pompy próżniowej jest sygnalizowane akustycznie. Po zakończeniu cyklu rozmrażania wprowadza się do komory powietrze atmosferyczne, otwiera drzwi, usuwa rozmrożony produkt, a także rozpoczyna działanie programowany układ wykonujący mycie urządzenia (płukanie, rozpylanie roztworu detergentowego, mycie, odkażanie komory).

Badania nad rozmrażaniem próżniowo-parowym prowadzono również w byłym Związku Radzieckim (ZSRR). W roku 1987 rosyjski badacz Stiefanowski [56] opisał proces rozmrażania próżniowo-parowego oraz przedstawił nowe rozwiązanie instalacji dostarczającej parę. Możliwości sposobu sprawdzano podczas rozmrażania całych ryb, filetów rybnych, krewetek, a także mięsa, owoców i warzyw.

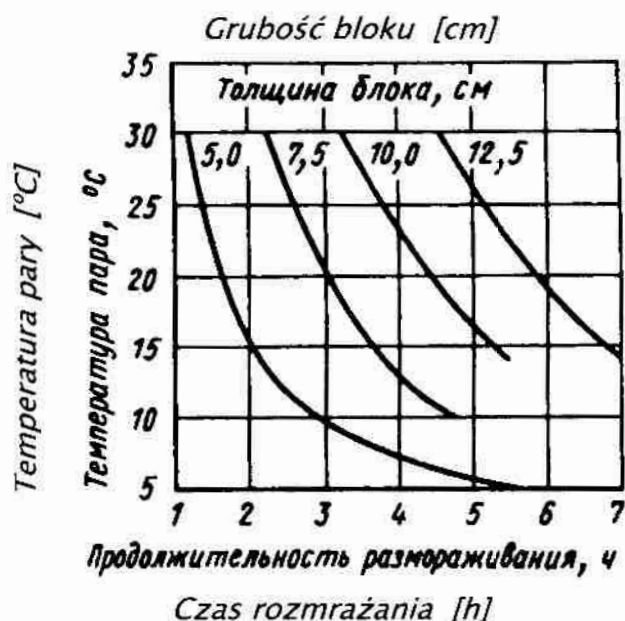
Szerokie zastosowanie na skalę przemysłową metoda ta znalazła w Danii do rozmrażania bloków filetów odskórowanego dorsza, w Kanadzie techniką tą rozmraża się bloki filetów śledziowych, natomiast w Holandii i południowej Afryce bloki oczyszczonych z pancerza krewetek i ryb. Jako zalety tego sposobu rozmrażania Stiefanowski wymienia: wykluczenie możliwości zarażenia bakteriologicznego produktu, które może być znaczne przy rozmrażaniu w wodzie i możliwość wykorzystania urządzenia w innych procesach technologicznych (np.: gotowanie, sterylizacja itp.).

W tabeli 2.3 przedstawiono wyniki badań otrzymanych podczas rozmrażania próżniowo-parowego wybranych produktów pochodzenia morskiego

Tabela 2.3. Przemysłowe dane rozmrażania próżniowo-parowego wg [57]

Produkt w blokach	Wymiary [mm]	Masa [kg]	Temperatura [°C]			Czas rozmrażania [min]
			Pary	Produktu		
				początkowa	końcowa	
Krewetki oczyszczone	215x170x40	1,14	18	-20	0	75
	240x210x60	2,28	18	-20	0	100
	300x150x65	2,28	18	-20	0	100
Morszczuk cały	610x406x102	20	18	-20	0	300
	560x480x56	12	18	-22	-1,5	120
Filet śledzia	485x280x45	7	18	-15	0	120
Filet dorsza (bez skóry)	485x250x60	7,5	20	-15	0	165
Dorsz cały	1070x535x115	50,5	18,5	-20	-1	270
Sardynka	130 (grubość)	-	18	-24	-1	390

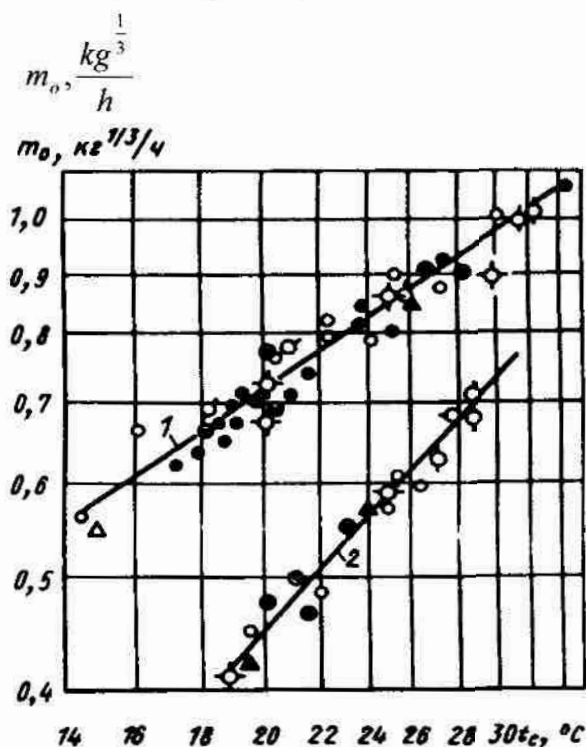
W oparciu o dane otrzymane przez Everington'a w latach 1971-72, oraz na podstawie własnych doświadczeń Stiefanowskij przedstawił zależność czasu rozmrażania próżniowo-parowego od temperatury pary dla różnych grubości bloków rybnych (rys. 2.9).



Rys. 2.9. Zależność czasu rozmrażania parowo-próżniowego od temperatury kondensacji pary dla różnych grubości bloków rybnych [58]

Stwierdził, że przy rozmrażaniu próżniowo-parowym masa zamrożonej części ryby zmniejsza się w czasie wg prawa pierwiastka trzeciego stopnia i w rezultacie zależność $M^{1/3} - \tau$ jest liniowa. Na rys. 2.10 przedstawiono dane szybkości rozmrażania

potwierdzające ogólne kinetyczne prawo dla różnych rodzajów ryb i parametrów rozmrażania próżniowo-parowego (krzywa 1).



Rys. 2.10. Zależność szybkości rozmrażania od temperatury medium przy rozmrażaniu próżniowo-parowym (1) i zanurzeniowym w wodzie (2) [57]

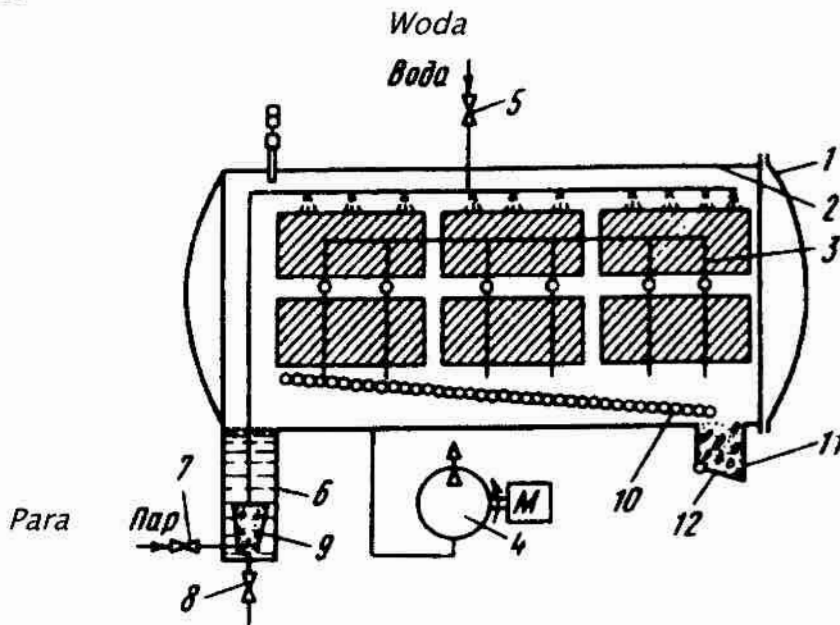
Dla porównania przedstawiono również zależność szybkości zanurzeniowego rozmrażania ryb w warunkach swobodnego przepływu wody (krzywa 2). Z wykresu wynika, że rozmrażanie ryby metodą próżniowo-parową do uzyskania temperatury 20°C przebiega 1,6 razy szybciej niż w wodzie. Przy obliczaniu czasu rozmrażania należy bezwzględnie zwrócić uwagę na warunki i możliwość rozpadania się bloków w trakcie odtajania. Czas rozmrażania zależy od cech konstrukcyjnych pojemników i gęstości bloków przy nieziennej ich grubości. Bloki opierając się na drążkach rozmrażają się szybciej niż ułożone na tacach o perforowanej powierzchni.

W celu podwyższenia efektywności procesu Garłatow i Stiefanowski zastosowali do rozmrażania strugę cieczeniowo-parową oraz wprowadzili do urządzenia układ powodujący ciągłe vibracje rozmrażanych bloków. Struga cieczeniowo-parowa dobrze rozpuszcza lód sklejący ryby w blokach oraz wymywa chłodny kondensat z porów między rybami jak również powoduje hydromechaniczne naruszenie bloków. Vibracje powodują szybsze odrywanie się pojedynczych ryb przez co zwiększa się powierzchnia wymiany ciepła. Taki sposób prowadzenia procesu zapewnia intensyfikację rozmrażania bloków rybnych średnich rozmiarów. Jednocześnie stwierdzono, że tak prowadzone rozmrażanie próżniowo-parowe nie pozwala efektywnie rozmrażać ryb małych rozmiarów. Związane jest to z nierównomiernym przebiegiem procesu w produkcie co w efekcie prowadzi do niecałkowitego rozmrożenia i mechanicznych uszkodzeń ryb na skutek vibracji. [13, 57].

Stefanowski zwraca uwagę, że znane dotychczas sposoby i urządzenia do rozmrażania produktów spożywczych przy pomocy kondensującej się pary bądź za pomocą strugi parowo-cieczowej w podciśnieniu nie biorą pod uwagę wyładunku tej części produktu, który uległ rozmrożeniu, czyli powierzchniowej warstwy bloku. Przetrzywanie w komorze rozmrożonego produktu obniża w efekcie jego jakość. W celu poprawienia jakości produktu oraz efektywności podczas rozmrażania drobnych ryb przeprowadzono próby podczas których stwierdzono, że w czasie rozmrażania tuszki rybne nieznacznie zmieniają swój kształt – pęcznieją. Zastosowanie okresowego podwyższania ciśnienia (do atmosferycznego) powoduje, że pojedyncze małe ryby zmniejszają swoją objętość, co w efekcie prowadzi do swobodnego rozpadania się bloków [57].

Pozwoliło to na realizowanie rozmrażania bloków ryb w trybie cyklicznym. Po rozmrożeniu warstwy powierzchniowej (o grubości 1-2 ryby) komorę urządzenia rozmrażającego doprowadza się do ciśnienia atmosferycznego, a bloki w tym czasie poddaje się krótkotrwałym wibracjom. Rozmrożona część produktu osypuje się i zostaje usunięta z urządzenia. Następnie cykl rozmrażania parowo-próżniowego powtarza się. Bloki zamrożonych ryb o grubości 65-70 mm wymagają od 2 do 3 cykli rozmrażania. Okresowe obniżanie podciśnienia i wibracje pomagają w rozdrobnieniu bloku i wykluczają wysypywanie zmrożonych kawałków bloku (kilku ryb). Całkowity czas procesu rozmrażania skraca się o 10-15% w porównaniu ze znanym sposobem rozmrażania parowo-próżniowym. Skrócenie czasu przebywania w komorze urządzenia rozmrożonego produktu podwyższa jego jakość.

Schemat oraz zasadę działania komory rozmrażalniczej, w której przeprowadza się parowo-próżniowy proces rozmrażania bloków ryb niewielkich rozmiarów ilustruje rys. 2.11.



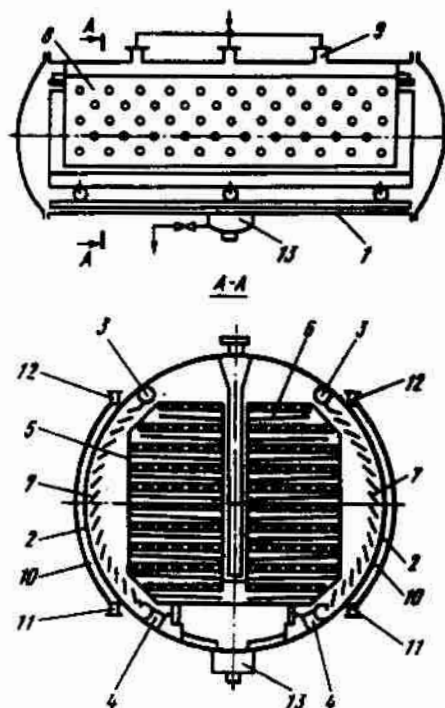
Rys. 2.11. Schemat komory do rozmrażania próżniowo-parowego z wykorzystaniem strugi parowo-wodnej i wibracji bloków z zastosowaniem okresowego doprowadzania powietrza do komory w celu dokonania rozładunku rozmrożonej ryby [57]

Na półki rolkowe stelażu 3 wkłada się zamrożone w blokach ryby, które przesuwa się na rolkach wcześniej załadowane bloki. Po całkowitym załadunku stelaża zamyka się szczelnie pokrywę 1. Następnie włączana jest pompa próżniowa 4, jednocześnie bloki są zraszane świeżą wodą przez załączenie zaworu 5. Woda zrasza bloki ogrzewając je i napełnia kanał 6. Po napełnieniu kanału 6 zawór 5 zostaje zamknięty a przez zawór 7 podaje się parę, która tworzy mieszaninę parowo-cieczową w mieszalniku 9. Mieszanina parowo cieczowa zrasza bloki zmrożonych ryb przez perforowaną rurę. Po czasie określonym doświadczalnie wierzchnia warstwa ryb oddziela się od zamrożonego jeszcze bloku. W tym momencie zawór podający parę zamyka się, a zawór zapowietrzający 8 zostaje otwarty. Powietrze atmosferyczne dostaje się do przestrzeni mieszalnika 9, w którym tworzy się mieszanina gazowo-parowa. Mieszanina ta zostaje skierowana na bloki ryb i dzięki hydromechanicznemu działaniu intensyfikuje oddzielanie rozmrożonej warstwy ryb. Trwa to tak długo dopóki w komorze panuje podciśnienie. Jednocześnie włącza się wibrator i na rolkowy przenośnik 10 spadają rozmrożone ryby. Transportowane są one do kanału odbiorczego 11. Po rozhermetyzowaniu komory ciśnieniowej pokrywa 12 otwiera się i ryba wysypuje się z kanału odbiorczego 11 na transporter do dalszej obróbki. W tym czasie przepracowana ciecz zostaje zlewana przez zawór 8. Po zakończeniu rozładunku wibrator i podajnik w komorze próżniowej zatrzymują się, zawór 8 i pokrywa 12 zamykają się i cykl rozmrażanie-rozładunek powtarza się aż bloki całkowicie się rozmrożą. W celu załadunku nowej partii bloków otwiera się pokrywę 1.

A.S. Garłatow [13] zwraca uwagę, że przy produkcji komór do rozmrażania próżniowo-parowego problem równomiernego odprowadzania nie kondensujących się gazów praktycznie nie był rozwiązany. Sposoby odsysania były takie same jak dla statycznych systemów próżniowych. W próżniowych układach dynamicznych lokalne odsysanie gazów przez jeden króciec zabezpiecza podtrzymanie na zadanym poziomie tylko ogólnego ciśnienia końcowego. W celu równomiernego wypompowania nie kondensujących się gazów zaproponowano wstawić do komory próżniowej płytę perforowaną ustawioną pionowo. Do płyty przyspawane są trzy odsysające króćce, które są podłączone do pompy próżniowej rys. 2.12. W czasie rozmrażania nie kondensujące się gazy przemieszczają się do środkowej części komory dochodząc do płyty i przez otwory w jej ściankach oraz króćce wyjściowe wyciągane są pompą ssącą. Taka konstrukcja komory rozmrażającej eliminuje możliwość powstawania miejsc grupowania się niekondensującego się gazu. Pozwala to prowadzić proces rozmrażania przy stałych ciśnieniach pary w całej objętości komory.

W urządzeniach do rozmrażania próżniowo-parowego, opracowanych przez APV Parafreeze, parę podaje się do górnej części komory lub generuje się z wody znajdującej się w wannie w dolnej części zbiornika. W swoich pracach Garłatow [13] i Stjefanowskij [57] sugerują, że wadą takiego sposobu generowania pary jest równoległy ruch strumienia medium względem powierzchni rozmrażanego produktu i nierównomierny rozkład temperatury mieszaniny parowo-powietrznej w różnych punktach komory rozmrażalniczej. Lepsze warunki dla równomiernego rozłożenia się pary uzyskuje się w przypadku rozmieszczenia elementów tworzących parę na bocznych ścianach komory. Odległość od powierzchni produktu rozmrażanego jest w tej konstrukcji mniejsza i droga przepływu pary prostsza. W komorach z ułożonymi elementami generującymi parę na ścianach bocznych zbiornika, para tworzy się przy wrzeniu cieczy ściekającej po powierzchni nagrzanym ścianek rys.2.12.

- 1 – komora
- 2 – powierzchnia powstawania pary
- 3 – kolektor
- 4 – rynna
- 5 – taca z produktem
- 6 – podkładka do odbierania kondensatu
- 7 – łapacze kropeł
- 8 – płyta do odsysania gazów
- 9 – króćce systemu próżniowego
- 10 – płaszcz grzewczy
- 11, 12 – króćce do podawania i odbierania czynnika grzewczego
- 13 – zbiornik cieczy (zlew cieczy)



Rys. 2.12. Schemat komory do rozmrażania parowo-próżniowego z centralnym odprowadzeniem mieszaniny parowo-powietrznej i cienkowarstwowym generatorem pary [13]

W tabeli 2.4 przedstawiono dane techniczno-ekonomiczne rozmrażania próżniowo-parowego w niektórych krajach.

Tabela 2.4. Dane techniczno-ekonomiczne rozmrażania próżniowo parowego [57]

Wskaźnik procesu	Kanada	Dania	Holandia
Rodzaj surowca	Filety śledziowe	oskórowane filety	obrobiona krewetka
Wydajność [kg/h]	1000	1100	1200
Ilość komór próżniowych	1	1	1
Wsad jednostkowy [kg]	2000	3360	1640...2190
Rozmiar bloku [mm]	485x280x45	485x250x60	215x170x40...500x290x43
Długość x średnica komory [mm]	6000x2000	8000x2000	-
Masa pojedynczego bloku [kg]	7	7	1,14...4,56
Liczba bloków na tacy	2	-	-
Liczba tac w wózku	36	-	-
Liczba wózków w komorze	4	-	-
Temperatura pary °C	18	20	18
Czas rozmrażania [h]	2	2,5-2,75	1,25...1.6
Czas załadunku i rozładunku [h]	0,5	0,5	0,5

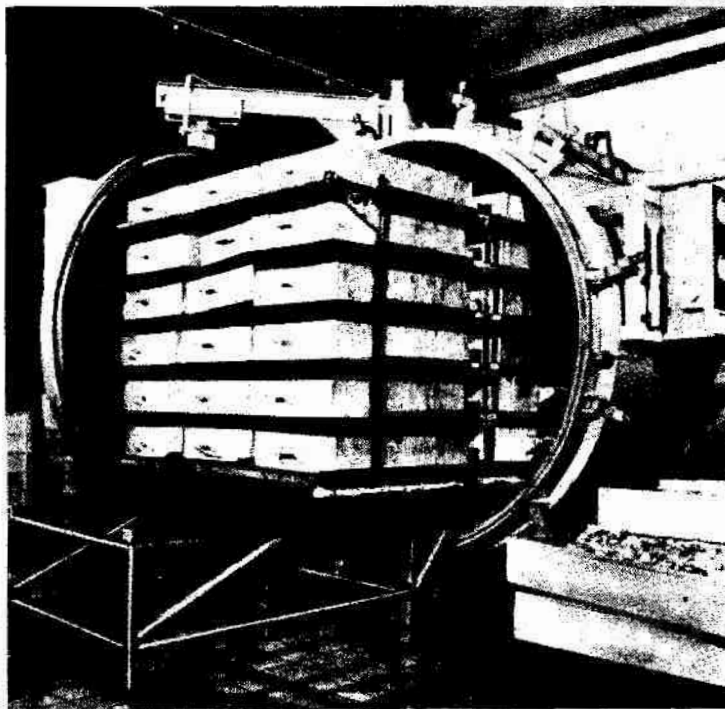
Badania nad rozmrażaniem próżniowo-parowym prowadzono również w byłej Czechosłowacji i Norwegii. J. Michalik [45] ustalił, że czas rozmrażania przy temperaturze pary od 22°C do 30°C wynosi od 1,5 do 4,67 godziny w zależności od gatunku ryby, grubości i temperatury początkowej bloku. Według danych G. Lorentzena [39] ryby w 50 kg blokach rozmraża się przy 20°C w próżni, w czasie 5,6 godziny a pojedyncze ryby o masie 1,6-3,4 kg w czasie do 2,1 godziny. W próbach ze stałą i obniżającą się temperaturą pary czas rozmrażania był jednakowy.

W ostatnich latach francuska firma Lutetia (produkująca maszyny i urządzenia dla przemysłu mięsnego) prowadzi badania nad możliwością wykorzystania rozmrażania próżniowo – parowego w masownicy. Technologia ta zakłada przeprowadzenie

rozmrzania, obróbki cieplnej i wychładzania bez przerywania procesu. Masownica musi być wyposaona w dodatkowy osprzet i urzadzenia do realizacji procesow szczegolowych. Umozliwia ona przetwarzanie zarowno miesa jak i owocow morza, owocow i warzyw. Rozmrzanie realizowane jest przy pomocy pary wodnej przy obnizonym cisnieniu. Po wzlozeniu zamrozonego miesa do bębna masownicy usuwa sie powietrze i doprowadza, wraz z zalaczeniem ruchu obrotowego, pare, ktora rownomiernie rozprowadzana jest po powierzchni miesa. Temperatura pary ulega wowczas obnizeniu i kondensujac na powierzchni produktu powoduje jego rozmrzanie. „Za pomoca tej metody czas rozmrzania wyraźnie sie skraca. W zaleznosci od rodzaju produktu trwa od czterech do osmiu godzin. Glowna zaleta jest jednak to, ze straty wilgoci sa niewielkie, a masa produktu wzrasta sie o 7 do 8%, co stanowi istotna korzysc ekonomiczna.” Produkt po rozmrozeniu jest optymalnie przygotowany do dalszej obróbki (peklowanie, blanszowanie) [43].

Ogólne informacje na temat rozmrazania próżniowo parowego znajdujemy również w podręcznikach akademickich [3, 12, 17, 20, 25, 37, 53, 65] jak również w niektórych publikacjach zamieszczanych w czasopismach branży spożywczej [5, 63]. M. Urbaniak pisze, że metoda ta może znaleźć zastosowanie do rozmrazania mięsa drobiowego [63].

Z. Gruda i J. Postolski [17] w swoim podręczniku potwierdzają również, że metoda rozmrazania w atmosferze pary wodnej w warunkach próżniowych (VHT – *Vacuum Heat Thawing*) została opracowana w Anglii przez firmę APV Clark-Built Ltd Thetford (Norfolk) i Stację Doświadczalną TORRY. Przedstawili krótki opis procesu rozmrazania. Ponadto podają, że jedną z głównych korzyści tej metody ma być duży współczynnik wnikania ciepła a także to, że temperatura pary odpowiada ściśle jej ciśnieniu, co daje możliwość łatwego i dokładnego regulowania temperaturą procesu. Proces przebiega równomiernie i bez ubytków masy.



Rys. 2.13. Aparat do próżniowego rozmrazania produktów żywnościowych wg prospektu firmy APV Parafreeze [17, 20]

Autorzy sygnalizują, że opinie na temat tej metody nie są jednoznaczne. Ze względu na koszty rozmrażania 3-4 USD/t, metoda ta jest opłacalna tylko dla niektórych produktów. Kwestionowany jest również szeroko reklamowany efekt zwiększenia współczynnika α w skracaniu czasu procesu. Dla bloków o grubości 100mm skrócenie czasu cyklu wynosi tylko 5-15% w stosunku do innych metod.

Wymieniane w powyższym przeglądzie nazwy firm: „Clark Built Ltd”, „Clark Built (Williams)”, „APV Clark Built Ltd Thetford” i „APV Parafreeze” są kolejnymi nazwami jednej firmy, która na przestrzeni lat (od 1963 roku) ulegała licznym przekształceniom. Obecnie nosi ona nazwę „Jackstone Freezing Systems Ltd” z siedzibą w Thetford, Norfolk [[www. Jackstoneirblast.co.uk](http://www.Jackstoneirblast.co.uk)]. Aparat do próżniowego rozmrażania bloków ryb firmy APV Parafreeze przedstawia rys. 2.13.

3. Mięso i procesy w nim zachodzące podczas zamrażania i rozmrażania

3.1 Budowa tkanki mięśniowej

Znajomość budowy tkanki mięśniowej jest pomocna w zrozumieniu zmian następujących w produktach mięsnych schładzanych, zamrażanych oraz rozmrażanych i stanowi podstawę interpretacji tych zmian.

Mięso są to mięśnie szkieletowe i jadalne części tuszy zwierząt rzeźnych, dziczyzny, drobiu i ptactwa oraz ryb składające się z wielu tkanek. W skład mięsa wchodzi dwa podstawowe rodzaje tkanek: tkanka mięśniowa i tkanka łączna [54].

Mięso zwierząt rzeźnych, drobiu i ryb jest źródłem witamin z grupy B. Zawiera także wszystkie inne niezbędne dla człowieka witaminy, jednak w ilościach, które nie pokrywają dziennego zapotrzebowania.

Skład chemiczny mięsa zwierząt rzeźnych w przybliżeniu możemy określić następująco: 75% wody, 18,5% białka, 1,5% azotowych substancji niebiałkowych, 3% lipidów, 1% sacharydów, 1% związków nieorganicznych. Ilości te ulegają istotnym zmianom w zależności od gatunku, wieku, płci, stopnia utuczenia zwierzęcia oraz części tuszy, z której mięso pochodzi. Największe wahania występują w zawartości wody i lipidów.

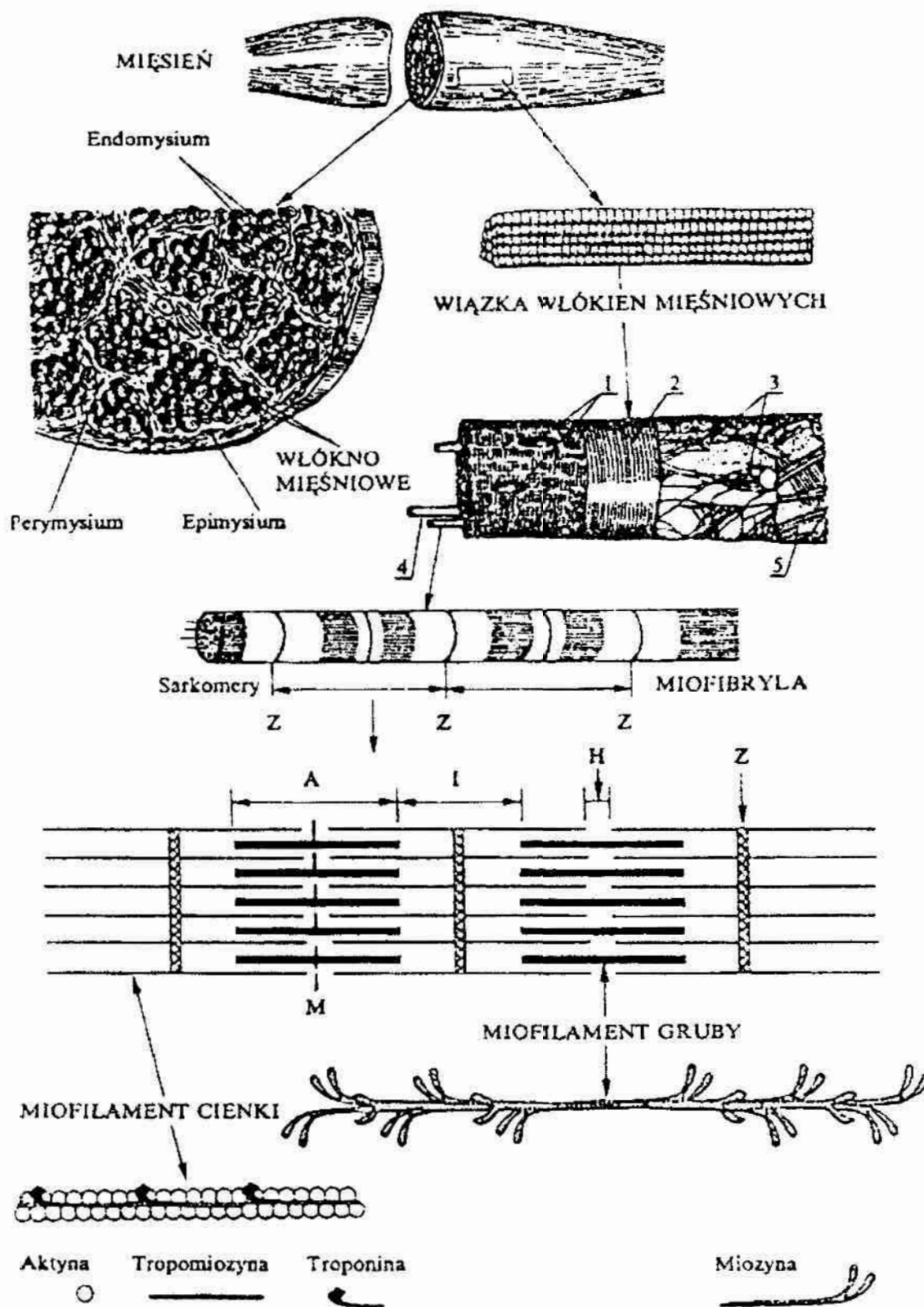
Woda jest rozpuszczalnikiem substancji nieorganicznych i organicznych oraz środowiskiem przemian biochemicznych. Uczestniczy w utrzymaniu konformacji białek oraz w tworzeniu reologicznych cech mięsa.

Białka mięśniowe najogólniej można podzielić na trzy grupy: białka sarkoplazmatyczne, białka miofibryli oraz białka tkanki łącznej. Wśród białek sarkoplazmatycznych są m.in. barwniki hemowe oraz enzymy oddziałujące na barwę, zapach i strukturę mięsa. Białka miofibryllarne i kalogen są zdolne do zatrzymywania wody w strukturze mięsa oraz emulgowania tłuszczu i mają bardzo istotny wpływ na reologiczne właściwości przetworów mięsnych.

Składniki mineralne wchodzi w skład kompleksów enzymatycznych i innych struktur o ważnych funkcjach biochemicznych. Mają także wpływ na technologiczne właściwości mięsa m.in. na jego wodochłonność oraz cechy organoleptyczne.

Tkanka mięśniowa ze względu na budowę morfologiczną i funkcje dzieli się na gładką (sercową) i poprzecznie prążkowaną (szkieletową). Główną masę mięśni zwierzęcych stanowi tkanka mięśniowa szkieletowa.

Podstawową jednostką strukturalną poprzecznie prążkowanej tkanki mięśniowej jest cylindryczna komórka, nazwana także włóknem mięśniowym, o długości od kilku do kilkuset mm i średnicy 0,01 – 0,1 mm, rys. 3.1.



Rys. 3.1. Poziomy organizacji mięśnia szkieletowego i elementy budowy komórkowej:
 1 – jądro, 2 – sarkolemma, 3 – włókna retikulinoe, 4 – mifibryla, 5 – włókienka kolagenowe i elastynowe [54]

Grubość włókien mięśniowych ma wpływ na kruchość mięsa. Mięso grubowłókniste jest zwykle mniej kruche. Włókno mięśniowe zawiera obok typowych składników każdej komórki somatycznej – sarkoplazmy, jąder, mitochondriów i ziarnistości – również system błon i kanalików, zwany retikulum sarkoplazmatycznym oraz elementy fibralne – miofibryle – czynne w procesach skurczu mięśnia. Retikulum sarkoplazmatyczne ma zdolność odwracalnego wiązania kationów wapnia, co umożliwia regulację ich stężenia w sarkoplazmie. Miofibryle są głównym elementem strukturalnym włókna mięśniowego i stanowią około 80% jego objętości. Mają grubość 1 - 2 μ m i są ułożone równolegle do długiej osi włókna. Przestrzenie między miofibrylami wypełnia sarkoplazma – półpłynny żół o małej lepkości, który odgrywa rolę środowiska reakcji enzymatycznych, magazynu substratów i metabolitów oraz bierze udział w przewodzeniu bodźców nerwowych. Każda miofibryla jest zbudowana z powtarzających się dwóch segmentów. Są to widoczne w mikroskopie polaryzacyjnym jasne prążki *A* i ciemne prążki *I*. W środku prążka *I* znajduje się cienkie, ciemne pasmo zwane linią *Z*. Fragment miofibryli ograniczony dwiema kolejnymi liniami *Z* nazywa się sarkomerem. Każdy sarkomer jest zbudowany z dwóch różnych białkowych struktur włóknistych – miofilamentów (mikrofibryli). Są to miofilamenty grube miozynowe (15nm x 1,5 μ m) oraz cienkie zbudowane z aktyny, tropomiozyny i troponiny (7nm x 1 μ m). Efekt optyczny poprzecznego prążkowania jest wynikiem charakterystycznego rozmieszczenia miofilamentów w sarkomerze. W prążku *I* występują miofilamenty cienkie połączone jednym końcem z linią *Z*, zbudowaną z α -aktyniny. Wnikają one na pewną odległość do prążka *A*, przeplatając się z miofilamentami grubymi. Na brzegach prążka *A* występują oba typy miofilamentów, natomiast w środku są tylko miofilamenty grube. Każdy miofilament gruby jest otoczony przez 6 miofilamentów cienkich, a każdy cienki przez trzy grube.

Wewnątrz włókna mięśniowego występuje również cytoszkielet. Są to struktury białkowe, które zapewniają integralność i spójność komórki mięśniowej, zwłaszcza przyżyciowo. Poubojowe zmiany zachodzące w tych białkach prawdopodobnie przyczyniają się do polepszenia właściwości funkcjonalnych mięsa, a przede wszystkim jego kruchości i wodochłonności. Białka cytoszkieletowe, takie jak titina i nebulina, są zlokalizowane w miofibrylach i zakotwiczone w *Z*. Inne, jak np. desmina, wchodzi w skład kostamerów, które są klamrami spinającymi miofibryle. Jeszcze inne, np. winkulina, łączą miofibryle z sarkolemmą.

Włókno mięśniowe okrywa cienka błona zwana sarkolemmą. Sarkolemmy sąsiadujących ze sobą komórek rozdziela siateczka włókienek kolagenowych i retikuliny. Warstwa tkanki łącznej otaczającej pojedyncze włókna mięśniowe nazywa się śródmięsną (endomysium). Przebiegają w niej naczynia włosowate. Równolegle ułożone pęczki włókien mięśniowych tworzą wiązki i są otoczone omięsną wewnętrzną. Cały mięsień z zewnątrz otacza stosunkowo gruba i silna mięsna zewnętrzna. Na końcach mięśnia omięsna zewnętrzna przechodzi w ścięgna lub rozścięgna, za pomocą których mięsień jest przyłączony do kości.

Tkanka łączna jest zbudowana z substancji podstawowej, komórek oraz elementów włóknistych. Ilościowy udział i właściwości poszczególnych części składowych decydują o jej charakterze i funkcjach w organizmie. Substancja podstawowa jest wodnym roztworem białek, polisacharydów, związków mineralnych i innych składników. Jest środowiskiem otaczającym pozostałe elementy morfologiczne tkanki łącznej. Składniki włókniste są zbudowane z kolagenu, elastyny i retikuliny.

Występują one jako elementy fibrylarne, tworzące trójwymiarowe struktury siateczkowe. Komórki tkanki łącznej mają wiele postaci oraz różne właściwości i funkcje fizjologiczne. Są miejscem przemiany materii i powstawania elementów włóknistych, niektóre wypełniają się wybiórczo lipidami. Błony łącznotkankowe występujące w mięśniach na różnym poziomie budowy morfologicznej spełniają ważne funkcje osłaniające, odgradzające i łączące. Od udziału i rodzaju tkanki łącznej zależy jakość oraz przydatność spożywcza i przetwórcza mięsa, [54].

W podsumowaniu należy stwierdzić, że mięso ma złożoną strukturę histologiczną a wymrożona woda i wpływ próżni będzie w różnym stopniu oddziaływał na poszczególne składniki mikro strefy tkanki mięśniowej.

3.2 Zamrażanie wody i roztworów

Woda jest podstawowym składnikiem surowców żywnościowych. Jej udział w różnych produktach zawiera się w szerokich granicach; w produktach roślinnych od ok. 80% (groszek) do 95% (pomidory), w różnych gatunkach mięsa od ok. 50% (tłusta wieprzowina) do 75% (cielęcina), w drobiu od ok. 53% (gęsi) do 75% (kurczęta), w rybach od ok. 53% (minoga) do 80% (dorsz).

W tkankach zwierzęcych dwie trzecie wody jest zawarta wewnątrz komórek, resztę stanowi płyn pozakomórkowy, spełniający funkcje transportowe. Cząsteczka wody ma wymiar ok. $3,8\text{\AA}$ (0,38nm). Tak mała cząstka z łatwością wnika w szczeliny na powierzchni makrocząsteczek, tworząc hydraty. Ładunki elektryczne cząsteczki wody są rozłożone w formie czworościanu, z dwoma wierzchołkami dodatnimi i dwoma ujemnymi. Każdy z czterech naładowanych wierzchołków może przyciągnąć inną cząsteczkę, tworząc wiązanie wodorowe. Zatem każda cząsteczka może związać cztery inne cząsteczki wody. Dotychczas nie opracowano modelu ciekłej wody, który wyjaśniałby wszystkie jej właściwości. Według najnowszych badań woda w stanie ciekłym tworzy pewną strukturę pseudokrystaliczną, w której cząsteczki tworzą uporządkowane grupy, zawieszane w bezpostaciowym medium. W myśl tej teorii tzw. „migotających gron” (flickering cluster) wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami wody mają tendencję do kolektywnego powstawania i zanikania. Bezustannie tworzą się i zanikają grupy cząsteczek – grona o różnej wielkości i wymiarach a ich czas trwania nie przekracza 10^{-11} s. Istnienie takiej struktury w fazie ciekłej ma duży wpływ na przebieg procesu jej zamrażania. Polega on na tworzeniu struktury krystalicznej z już częściowo uporządkowanych grup cząsteczek. W miarę obniżania temperatury wody jej cząsteczki zbliżają się do siebie, siły ich wzajemnego przyciągania rosną i jednocześnie maleją ciepłe ruchy Browna. Gdy energia tych ruchów spada poniżej energii stałej orientacji cząstek, tworzy się struktura kryształu.

W produktach spożywczych woda nie występuje nigdy w stanie czystym lecz w formie roztworów, a ponadto część wody jest trwale związana w strukturach białek i wielocukrów. Sposób związania wody w materiałach organicznych został sklasyfikowany przez Rebintera w trzech grupach [17, 18]:

1. Woda związana w związkach chemicznych i kryształach (hydraty) – wiązania najbardziej trwałe. Nawet bardzo duże obniżanie temperatury nie narusza tych wiązań.

2. Woda związana w wyniku adsorpcji, sił osmotycznych i w strukturach żeli – wiązania znacznie mniej trwałe, ale całkowite usunięcie tak związanej wody nie zawsze jest możliwe bez naruszenia natury substancji, z którą jest związana.
3. Woda związana mechanicznie, występuje na powierzchni i w systemie kapilarnym materiału. Wiązania są stosunkowo najmniej trwałe, ale występują tu istotne różnice w energii wiązań: najniższa – na powierzchni i makrokapilarach, pośrednia w wodzie zlokalizowanej w mikrokapilarach o średnicy poniżej 10^{-4} mm, największa w wodzie związanej siłami adsorpcji.

W praktyce stosuje się podział na wodę związaną i wolną. W tkankach mięśni szkieletowych zwierząt występują wszystkie rodzaje wiązań wody. Cząsteczki wody związanej umiejscowione są w grupach hydrofilowych bocznych łańcuchów peptydowych i wykazują dużą odporność na działanie czynników zewnętrznych, w tym również niskich temperatur. Woda wolna jest związana mechanicznie w obrębie sieci białkowych filamentów i membran wiązaniami wodorowymi, siłami van der Waalsa i przez bezpośrednie związanie z innymi dipolami wody, z decydującą rolą miozyny i aktomiozyny.

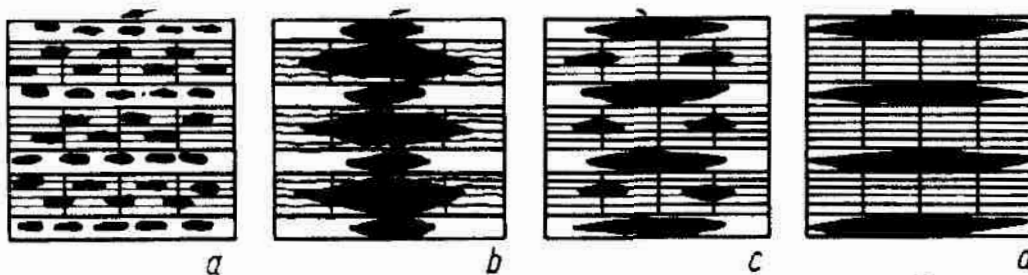
Obecność w wodzie substancji tworzącej z nią roztwór powoduje zmianę jej charakterystycznych punktów fizycznych: obniżenie temperatury krioskopowej, podniesienie temperatury wrzenia i obniżenie ciśnienia pary wodnej nad roztworem. Cząsteczki substancji rozpuszczonej stają na drodze ruchu cząsteczek wody, hamują ten ruch i zmniejszają szybkość dyfuzji. Wpływa to na zmniejszenie szybkości krystalizacji roztworów (szybkość tworzenia kryształów lodu w tkankach mięsnych jest o 20÷80% mniejsza niż w wodzie). Proces krystalizacji, czyli tworzenia się kryształów lodu, wymaga czasu i pewnej ilości energii. Cząsteczki wody ułożone bezładnie lub tylko częściowo uporządkowane muszą być odpowiednio przemieszczone w stosunku do siatki kryształu. Ruch ten, jak już zaznaczono, jest hamowany obecnością cząstek obcej substancji, co zwiększa czas konieczny do stworzenia struktury krystalicznej. Przy bardzo szybkim zamrażaniu roztworu woda może przejść w lód w formie bezpostaciowej. Podczas rozmrażania takiego roztworu zachodzą w nim następujące przemiany:

1. Przemiana szklista, polegająca na matowieniu i zaniku przezroczystości roztworu.
2. Wznowienie procesu tworzenia kryształów (krystalizacja) przerwanej szybkim ochładzaniem.
3. Reorganizacja układu kryształów, zwana potocznie rekrystalizacją.
4. Topnienie.

Pierwsza przemiana nie ma praktycznego znaczenia. Występuje ona przy bardzo niskich temperaturach i bardzo dużych szybkościach zamrażania, praktycznie nie stosowanych w technologii zamrażalniczej. Pozostałe procesy: krystalizacja, rekrystalizacja i topnienie są dla technologii bardzo ważne [17].

3.3 Przemiany w mięsie podczas zamrażania i rozmrażania

Zamrażaniem produktów żywnościowych, polegające na pełnej lub częściowej zamianie wody zawartej w produkcie w lód, powoduje liczne zmiany fizyczne. W czasie zamrażania obserwujemy w związku z wymianą ciepła zjawiska wtórne, polegające na przemieszczaniu się wody zawartej w produkcie w kierunku niższej temperatury, tzn. w kierunku powierzchni ciała. Zjawisko to jest spowodowane tym, że w środowisku ciekłym każda różnica ciśnienia, temperatury lub stężenia powoduje naturalny ruch cząsteczek w kierunku ich wyrównania. Ten ruch cząsteczek wody jest zjawiskiem, które decyduje o niekorzystnych zmianach w produkcie po zamrożeniu. Badania rozmieszczenia kryształów lodu w zamrożonych produktach wykazały zależność między prędkością zamrażania a rozmiarami i rozmieszczeniem kryształów lodu [2, 17, 25, 41, 51]. Na rysunku 3.2 przedstawiono strukturę produktów uzyskiwaną przy różnych szybkościach zamrażania (zakreskowane pasy poziome prezentują krystalizację wewnątrz komórkową, przedzielające je białe pasy – przestrzenie międzykomórkowe, czarne plamki – formujące się kryształy lodu) [17]. Przy wolnym zamrażaniu do przestrzeni międzykomórkowych oraz między włókna produktu przechodzi sok komórkowy i tworzą się tam duże kryształy lodu (rys. 3.2 b). Na skutek odwodnienia komórek następuje ścinanie białka, co wpływa na fakt, że po rozmrożeniu następuje wyciek soku komórkowego. Podczas szybkiego zamrażania liczba kryształów jest znacznie większa, a ich rozmiary mniejsze (rys. 3.2 a). Mieszczą się one wewnątrz komórek i nie niszczą dzięki temu ścianek tkanki.



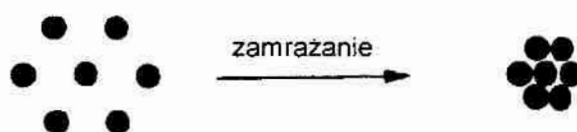
Rys. 3.2. Schemat tworzenia się kryształów lodu i ich rozmieszczenia przy różnych szybkościach zamrażania: a- zamrażanie bardzo szybkie, b- zamrażanie szybkie, c- zamrażanie średnio szybkie, d- zamrażania wolne [17]

W miarę przechowywania zamrożonego produktu następuje proces rekrystalizacji, polegający na wzroście wymiarów kryształów kosztem ich liczby (rys. 3.2 c, d), co powoduje stopniowe zacieranie się różnic struktury produktów zamrożonych z różną szybkością. Jako przyczynę tego zjawiska podaje się fakt istnienia wyższego ciśnienia pary wodnej nad powierzchnią małych kryształów w porównaniu do dużych. Stąd cząsteczki wody sublimują nad powierzchniami małych kryształów i resublimują nad powierzchniami dużych. Powstające w wyniku tych procesów zmiany są tym większe, im wyższa jest temperatura przechowywania i im większe są jej wahania. Rekrystalizacja może wpływać na nasilenie zamrażalniczych zmian strukturalnych. Zmiany te po rozmrożeniu objawiają się w postaci utrudnionej resorpcji soków tkankowych, osłabienia konsystencji produktów i zwiększonego wycieku. Zjawisko rekrystalizacji można ograniczyć zapewniając podczas przechowywania możliwie niską i stałą temperaturę [2, 17, 41].

Zamrażanie tkanek wywołuje zmiany właściwości błony komórkowej. Traci ona zdolność półprzepuszczalności, a po rozmrożeniu tkanka traci turgor, jest wiotka, sok wycieka, komórki tracą nieodwracalnie zdolność do kurczenia się lub pęcznienia pod wpływem roztworów. Również często tkanka bywa uszkodzona mechanicznie przez kryształy lodu, które przenikają nieraz przez dziesiątki komórek, niszcząc ich ścianki i strukturę wewnętrzną.

„Struktura mrożonej tkanki ulega rozluźnieniu jako następstwo po uszkodzeniach przez kryształy lodu. Również przestrzenie międzywłókniste i międzypęczkowe są większe w porównaniu z obrazami tkanek nie poddanych zamrożeniu. Na przekrojach podłużnych obserwuje się fragmentaryzację poprzeczną włókien wyrażającą się pękaniem włókien na krótsze odcinki oraz podłużne rozwarstwienie w obrębie włókien, co potwierdzają również przekroje poprzeczne. W niektórych włóknach zaobserwowano puste przestrzenie jako ślady po powstających w czasie zamrażania kryształach lodu. W porównaniu z surowcem chłodzonym obserwuje się wyraźne zmniejszenie średnicy włókien mięśniowych” [15].

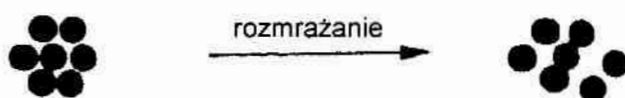
Jeden z mechanizmów mających wpływ na nieodwracalne zmiany powstające w włóknach mięśniowych ryb przedstawił w swojej pracy Goodband [14], rys. 3.3. Podał on, że proces zamrażania wpływa na zagęszczenie wzajemnego rozmieszczenia miofibryli powodując zmniejszenie zdolności utrzymywania wody przez tkankę mięśniową po rozmrożeniu.



Podczas zamrażania kryształy lodu tworzą się na zewnątrz miofibryli powodując zagęszczenie ich wzajemnego położenia. Ścisnięcie miofibryli może wynosić od 17% do 60%.



Jeżeli po rozmrożeniu nie byłoby wzajemnego oddziaływania pomiędzy miofilamentami grubymi to odległości pomiędzy miofibrylami powróciłyby do stanu przed zamrożeniem.



W rzeczywistości po rozmrożeniu występują wzajemne oddziaływania pomiędzy miofilamentami grubymi i sieć przestrzenna miofibryli nie może w pełni wrócić do stanu przed zamrożeniem. Powoduje to zmniejszenie zdolności utrzymywania wody w mięsie.

Rys. 3.3. Wpływ zamrażania na sieć przestrzenną miofibryli w włóknie mięśniowym [14]

Na proces tworzenia się kryształów lodu ma wpływ nie tylko tempo zamrażania, ale również stan fizjologiczny tkanki zależny od czasu, jaki upłynął od uboju do rozpoczęcia procesu zamrażania oraz zawartość kwasu mlekowego i stopień dojrzałości mięśni. Produkty zwierzęce zamrażane natychmiast po uboju mają kryształy lodu wewnątrz komórek, co stwierdzono doświadczalnie [25].

Fizyczne zmiany własności produktu są związane z przemianą fazową wody w lód, stanowiącą istotę zamrażania, oraz z ubytkami masy produktów, czyli tzw. ususzką, a w skrajnych przypadkach z tzw. oparzeliną mrozową. Utrata wody (ususzka) podczas zamrażania zawiera się w granicach 0,2 - 3%, w zależności od prędkości, a przede wszystkim metody zamrażania, a także od cech charakterystycznych mrożonej żywności. Szkodliwość ususzki wynika nie tylko ze strat masy produktu, ale również z poważnego obniżenia jego jakości. Zamrażanie żywności w opakowaniach paroszczelnych nie powoduje wydzielania wody na zewnątrz opakowania, ale jeśli nie przylega ono ściśle do produktu i występują wolne przestrzenie, można zaobserwować szronienie wewnętrznej powierzchni opakowania. Jest to tzw. ususzka wewnętrzna, bez zmiany masy brutto opakowanego produktu.

Skrajnym przypadkiem zmian jakościowych na skutek ususzki jest tzw. oparzelina mrozowa. Zjawisko to stanowi szczególną formę silnego odwodnienia części powierzchni zamrożonych produktów. Wywołane przez nią plamy mają wyraźne kontury i różną barwę w zależności od rodzaju produktu. Początkowo zmiany te mają charakter tylko optyczny i znikają po rozmrożeniu. Przy bardzo silnym odwodnieniu tkanki (spadek zawartości wody o ok. 50%) w obrębie oparzeliny mogą wystąpić nasilone procesy utleniania tłuszczów, denaturacji białek i niepożądane zmiany sensoryczne.

Oprócz zmian fizycznych, podczas zamrażania i zamrażalniczego przechowywania, występują zmiany chemiczne (utlenienie i hydroliza tłuszczów, zmiany barwy, aromatu oraz zawartości witamin). Proces utleniania i hydrolizy tłuszczów nie występuje w fazie zamrażania, ujawnia się dopiero podczas przechowywania, określając trwałość mrożonego produktu. Intensywność utleniania zależy od rodzaju tłuszczu i zastosowanej technologii. Procesy te można ograniczyć stosując m. in. specjalne techniki pakowania ograniczające dostępność tlenu oraz związki o działaniu przeciwutleniającym [17].

Białka ulegają podczas przechowywania w stanie zamrożonym procesom, które określa się jako zmiany denaturacyjne. Mechanizm ich powstawania nie jest dotychczas dostatecznie wyjaśniony. Zmiany te uzewnętrzniają się przede wszystkim zmianami strukturalnymi tkanek [14]. Prowadzą one do samorzutnej utraty soku komórek mięśniowych po rozmrożeniu [25].

Zmiany barwy chłodzonego, a szczególnie mrożonego mięsa są spowodowane przechodzeniem mioglobiny w oksymioglobinę, a następnie w metamioglobinę. W zależności od procentowego udziału oksymioglobiny (jasnoczerwonej), metamioglobiny (brązowej) i mioglobiny (purpurowoczerwonej), kolor mięsa jest wypadkową kolorów tych trzech składników. Brązowienie mrożonego mięsa jest przyspieszone wzrostem kwasowości, brakiem substancji redukujących w tkance, denaturacją białek oraz jęłczeniem tłuszczów, w wyniku czego powstają silnie utleniające nadtlenki organiczne.

Strata aromatu jest wywołana porywaniem lotnych substancji zapachowych przez dyfundującą ku powierzchni produktu, a następnie odparowującą z powierzchni wodę.

Ponadto substancje aromatyczne mają zazwyczaj charakter lotny i łatwo odparowują. Dzieje się to tym szybciej, im wyższa jest temperatura składowania. Niektóre estry zapachowe pod wpływem enzymów tkankowych lub kwasów przenikających z uszkodzonych komórek ulegają rozkładowi, przez co charakterystyczny zapach zanika [25].

Zamrażanie w wyniku przemiany fazowej wolnej wody zawartej w produktach, powoduje znaczne pogorszenie warunków niezbędnych dla metabolizmu i rozmnażania drobnoustrojów. Ich odporność na niskie temperatury jest znacznie większa, niż na temperatury wysokie. Przemiany mikroflory produktów podczas zamrażania wyrażają się w zaniku ich zdolności rozwojowych oraz w redukcji ich ogólnej liczby. Część drobnoustrojów znajdujących się w świeżym produkcie ginie również podczas przechowywania w stanie zamrożonym. Nie ma jednak tak niskiej temperatury, która byłaby śmiertelna dla całej populacji drobnoustrojów.

Po rozmrożeniu bakterie mają bardzo dobre warunki rozwoju, spowodowane wyciekami soku i rozluźnieniem struktury. Ich liczba jest silnie zredukowana, a populacja osłabiona procesami zachodzącymi w ich komórkach pod wpływem niskich temperatur. Z tego powodu procesy mikrobiologiczne w produktach rozmrożonych przebiegają w przybliżeniu z tą samą szybkością, jak w produktach niezamrożonych, przy zachowaniu porównywalnych warunków. Problem stanowią zakażenia wtórne. Podkreśla to znaczenie higieny w produkcji mrożonej żywności [17, 51].

3.4 Ocena jakości mięsa rozmrożonego

Jakość mrożonej żywności jest pojęciem wieloznacznym i obejmuje różne grupy wyróżników cząstkowych, współokreślających ogólną jakość produktów. W tym sensie można mówić o jakości sensorycznej, żywieniowej i zdrowotnej. Określenie poszczególnych aspektów jakości produktów wymaga stosowania specyficznych metod oceny.

Jedną z głównych metod oceny jakości mięsa jest ocena sensoryczna, której wyróżniki stanowią podstawę tworzenia norm przedmiotowych, które przy całej swej niedoskonałości i obecnie również nie zawsze obligatoryjnym charakterze, stanowią podstawową formę oceny. Ocenę sensoryczną należy uznać za metodę analityczną, wykorzystującą zmysły człowieka jako instrumenty pomiarowe. Wrażenia sensoryczne stanowią indywidualne odczucia, stąd oparte na nich oceny produktów są subiektywne. W praktyce kontrolnej stosuje się różne metody zwiększenia precyzji oceny (m.in. skale punktowe, statystyczne opracowania wyników) [1]. Regułą jest ograniczanie liczby ocenianych wyróżników. W większości znanych systemów ocenia się 5 wyróżników (kształt, barwę, smak, zapach, teksturę), zwykle w skali 5-punktowej. W pracach naukowo-badawczych bywają stosowane skale 10-punktowe. Tendencją światową jest kojarzenie oceny organoleptycznej z obiektywnymi metodami instrumentalnymi i analitycznymi tak dobranymi, aby zapewniały możliwość rozstrzygnięcia wątpliwości wynikających z oceny sensorycznej produktów.

Badanie wpływu zamrażania na jakość mięsa polega na określeniu zmian ilościowych i jakościowych w zamrożonym produkcie w porównaniu do produktu świeżego (przed obróbką zamrażalniczą). Wpływ czasu i warunków przechowywania zamrażalniczego

na jakość produktu określa się w odniesieniu do próby uzyskanej z rozmrożonego produktu zaraz po zamrożeniu. Pobierane następnie próby w wybranych odstępach czasu przechowywania dają obraz przemian wskaźników jakościowych. W przypadku badania wpływu rozmrażania na jakość produktu porównuje się wskaźniki określonej metody badawczej w odniesieniu do różnych metod rozmrażania.

Podstawowym celem badań jest określenie czasu po upływie którego wystąpią pierwsze wykrywalne zmiany jakościowe JND (*Just Noticeable Difference*). Czas ten jest określany, zgodnie z zaleceniami Międzynarodowego Instytutu Chłodnictwa, jako okres zachowania dobrej jakości HQL (*High Quality Life*). W przemyśle znajduje zastosowanie pojęcie praktycznego okresu przechowywania PSL (*Practical Storage Life*). Jest to czas, który upływa od momentu zamrożenia do momentu, w którym jakość produktu osiągnie poziom uniemożliwiający jego sprzedaż na określony rynek lub przerób w zamierzonym procesie. Okres PSL jest dość umowny i z reguły jest kilkakrotnie dłuższy od okresu HQL.

W pracach badawczych jak również praktyce przemysłowej (w ograniczonym zakresie) stosuje się wymierne wyróżniki fizyczne, chemiczne i mikrobiologiczne, stanowiące równorzędne lub uzupełniające elementy kompleksowej oceny jakości mrożonej żywności. Podstawowe wyróżniki oceny jakości mięsa i jego przetworów poddanych obróbce zamrażalniczej przedstawiono poniżej.

Do podstawowych wskaźników fizycznych wykorzystywanych w analizie jakości mięsa i jego przetworów poddanych obróbce zamrażalniczej należą:

- wyciek rozmrażalniczy (swobodny lub wymuszony),
- zmiana masy,
- wodochłonność,
- wyciek i stopień kontrakcji termicznej po obróbce cieplnej,
- stężenie jonów wodorowych, pH,
- pojemność buforowa,
- przewodność elektryczna,
- zmiany barwy,
- właściwości reologiczne (odkształcalność, sprężystość, plastyczność, wytrzymałość),
- gęstość.

Podstawowymi wskaźnikami chemicznymi wykorzystywanymi w analizie jakości mięsa i jego przetworów poddanych obróbce zamrażalniczej są:

- zmiany w związkach białka (oznaczenie zawartości azotu ogólnego, azotu niebiałkowego, azotu białkowego, białka rozpuszczalnego, tryptofanu i cysteiny),
- zmiany w tłuszczach (oznaczenie liczby kwasowej, liczby jodowej, liczby nadtlenkowej, test TBA - liczba tiobarbiturowa, próba Kreisa),
- zmiany zawartości witamin (witamina B₁, witamina kompleks B₂ – kwas nikotynowy i jego amid),
- zmiany zawartości barwników hemowych.

Stopień zakażenia bakteryjnego mięsnych produktów mrożonych jest na ogół nieznaczący. Rzadko stwierdza się zanieczyszczenia bakteriami o charakterze wskaźników sanitarnych (np. gronkowiec srebrzysty, czy beztlenowce przetrwalnikowe). Proces zamrażania i przechowywania zamrażalniczego powoduje z reguły zmniejszenie ilości bakterii.

Przy pomocy analizy histologicznej możemy określić następujące zmiany zachodzące w mięsie podczas obróbki zamrażalniczej:

- struktura tkanki ulega rozluźnieniu jako następstwo po uszkodzeniach przez kryształy lodu,
- zwiększenie przestrzeni międzywłóknistych i międzypęczkowych,
- na przekrojach podłużnych obserwuje się fragmentaryzację poprzeczną włókien wyrażającą się pękaniem włókien na krótsze odcinki oraz podłużne rozwarstwienie w obrębie włókien,
- mogą powstawać puste przestrzenie we włóknach jako ślady po powstających w czasie zamrażania kryształach lodu,
- zmniejszenie średnicy włókien mięśniowych (deformację włókien mięśniowych można tłumaczyć utratą wody),
- tkanka łączna pozostaje dobrze zachowana (po 4 miesiącach zamrażalniczego przechowywania).

Jedną z ważniejszych metod oceny mięsa jest ocena organoleptyczna (sensoryczna). Przykładowy sposób postępowania w przypadku oceny organoleptycznej podano poniżej.

Próbkę mięsa należy wyciąć w poprzek włókien w kształcie sześciangu o masie 200g. Zastosować obróbkę termiczną polegającą na gotowaniu mięsa w 0.62% roztworze NaCl (stosunek wagowy roztworu do próbki mięsa 2:1) w temperaturze 369K (75°C). Zastosować 5-punktową ocenę sensoryczną jakości cząstkowej oceniając następujące wskaźniki jakościowe: zapach, soczystość, smakowitość i kruchość [1].

3.5 Wyciek rozmrażalniczy

Podstawowym wskaźnikiem oceny jakości produktów o budowie tkankowej poddanych zamrażalniczemu przechowywaniu jest wyciek rozmrażalniczy [17, 25, 31, 32, 33, 34]. Wyciek stanowią roztwory powstające z tania kryształów lodu, które nie są ponownie resorbowane przez tkanki. W celu określenia wielkości tego parametru możemy badać wyciek swobodny i wymuszony. Wyciek swobodny jest to sok komórkowy, który odłączony od układów koloidalnych białek nie może siłami adhezji oprzeć się działaniu grawitacji. Wyciek wymuszony stanowi sok wydzielający się pod wpływem działania sił zewnętrznych na tkankę. W świeżych produktach wyciek swobodny praktycznie nie występuje.

Swobodny wyciek rozmrażalniczy, związany z procesem rekrytalizacji, jest zwykle powiększony, spowodowany obróbką zamrażalniczą, zmianami produktów (uszkodzenia elementów strukturalnych tkanek, częściowa utrata zdolności białek do utrzymywania wody i pęcznienia). Szczególnie niekorzystny jest wpływ odkostnienia mięsa. Wycieki przy rozmrażaniu mogą dochodzić do 12% a przy długotrwałym przechowywaniu w niesprzyjających warunkach nawet do 16% [25].

Na rozmiary wycieku wpływają surowce i czynniki technologiczne. Największe straty występują w wołowinie, mniejsze w cielęcinie i baraninie, najmniejsze w wieprzowinie. Wyciek z mięsa wyższych gatunków jest mniejszy, natomiast szczególnie duży jest podczas rozmrażania tusz zwierząt bardzo starych. Wiąże się to z różnicami cech strukturalnych i składu chemicznego mięsa. Zawartość wody w mięsie zwiększa, a białek zmniejsza wyciek.

Podatność na wyciek zależy od fazy przemian pośmiertnych mięsa, wpływającej na zdolność wiązania wody głównie przez białka mięśniowe. Wieloetapowy rozkład ATP i glikogenu powoduje w ciągu pierwszych 24-48 h po uboju, silny spadek początkowo dużej zdolności wiązania wody, która w dalszej fazie dojrzewania ponownie powoli wzrasta. Przemiany pośmiertne w tkankach powodują przyrosty wycieku w zakresie 15-70%.

Zmniejszona zdolność rozmrożonych produktów do utrzymywania wody i zjawisko wycieku rozmrażalniczego stanowią istotne mankamenty utrwalania zamrażalniczego. Na ograniczenie wycieku teoretycznie wpływają wszystkie czynniki technologiczne mające wpływ na trwałość wiązań między strukturalnymi elementami włókien mięśniowych, jednak nie uzyskano w tym względzie znaczącej poprawy ani przez stosowanie przemysłowych ultraszybkich technik zamrażania, ani temperatur przechowywania poniżej -30°C .

Pewne efekty uzyskuje się za pomocą dodatkowej obróbki mięsa przed zamrożeniem w roztworach odpowiednich soli. Funkcja technologiczna dodatków polifosforanów polega na zdolności chłonięcia i utrzymywania wody podczas rozmrażania produktów oraz w trakcie późniejszych procesów przerobowych. Ma to być efektem tzw. aktywowania białek, tj. zwiększania ich zdolności pęcznienia przez wzrost siły jonowej środowiska i jego alkalizację, kompleksowanie jonów dwuwarstwowych i dysocjacje aktomiozyny. Ponadto polifosforany hamują procesy oksydacyjne w tłuszczach i mają pewne działanie antybakteryjne. Dodatki te poprawiają wodochłonność mięsa świeżego jednak podczas rozmrażania działają znacznie mniej efektywnie.

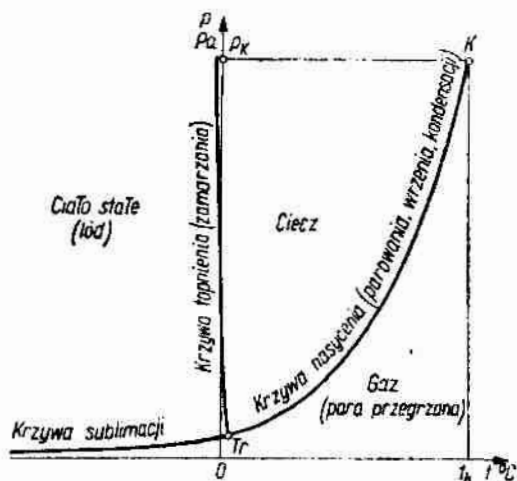
Wywołane wyciekami straty składników ważnych w żywieniu człowieka pogarszają walory odżywcze produktów poddanych zamrażaniu.

Rozmiary wycieku rozmrażalniczego pozostają w ścisłym związku z poprzedzającymi zmianami zamrażalniczymi i przechowalniczymi produktów. Ogólnie zaleca się aby szybkość zamrażania i rozmrażania nie różniły się nadmiernie. Oznacza to, że przy elementach małych, zamrażanych szybko, należy preferować również szybkie rozmrażanie. Przy zamrażaniu produktów o dużych wymiarach wpływ zastosowanej techniki zamrażania ogranicza się tylko do warstw powierzchniowych, stąd lepsze mogą się okazać dłuższe czasy rozmrażania, zapewniające teoretycznie bardziej korzystne warunki odtwarzania wyjściowego rozmieszczenia wody. Ten uproszczony obraz technologicznych uwarunkowań wycieku nie zawsze znajduje potwierdzenie w danych doświadczalnych. Ostatnio coraz powszechniejszy staje się pogląd, że czynnikiem decydującym o wielkości wycieku jest nie szybkość zamrażania, a utrzymanie odpowiednio niskiej i możliwie stałej temperatury w całym łańcuchu chłodniczym.

Korzystne efekty technologiczne wynikające ze stosowania zbliżonych szybkości w przemysłowych procesach zamrażania i rozmrażania produktów mogą występować jedynie w ograniczonym zakresie np. w tym sensie, że mięso szybko zamrożone jest mniej wrażliwe na skutki szybkiego rozmrażania, a rozmrażane powoli na ogół nie znacznie więcej resorbuje wodę. Ponadto realizacja takiej zasady byłaby niezwykle skomplikowana z tego powodu, że w praktyce gospodarczej zwykle nie dysponujemy wiedzą na temat zastosowanej techniki zamrażania. Zdaniem Grudy i Postolskiego anachroniczna stała się również klasyczna teza Planka o wyższości powolnego rozmrażania w odtwarzaniu wyjściowego stanu zamrożonych tkanek – z uwagi na zbyt długie czasy procesu i pochodne zmiany jakościowe [17].

4. Sublimacja i właściwości materiałów liofilizowanych

Odwodnienie sublimacyjne polega na częściowym usunięciu wody z produktu na drodze sublimacji czyli przejścia lodu w stan pary z pominięciem stanu ciekłego. Parametry, przy których występuje sublimacja lodu wynikają z wykresu równowagi fazowej dla wody we współrzędnych: ciśnienie – temperatura (rys. 4.1).



Rys. 4.1. Wykres równowagi fazowej dla wody [64]

Punkt przecięcia krzywych granicznych nazywa się punktem potrójnym, którego współrzędne wynoszą $p=610,483$ Pa i $T=0,0099^{\circ}\text{C}$. W punkcie tym istnieje możliwość równoczesnego występowania wody we wszystkich trzech stanach skupienia (lód – woda – para). Stan równowagi pomiędzy lodem i parą reprezentuje linia sublimacji rozpoczynająca się w punkcie potrójnym. Poniżej punktu potrójnego woda nie może występować w fazie ciekłej i znajduje się wtedy w stanie stałym (lód) lub gazowym (para). Na krzywej granicznej lód-para występuje taki stosunek ciśnienia i temperatury, że faza stała i gazowa znajdują się w stanie równowagi. Ponieważ różnica ciśnień cząstkowych pary nad materiałem p_m i w otaczającym środowisku jest nieznaczna, a opór otaczającego środowiska jest duży, intensywność procesu sublimacji pod ciśnieniem atmosferycznym jest bardzo mała. Szybkość procesu sublimacji wzrasta przy obniżaniu ciśnienia ogólnego w otaczającym środowisku.

Podczas sublimacji lodu z produktów spożywczych ciśnienie w komorze wynosi zazwyczaj od 200 do 13 Pa. W celu osiągnięcia takiego ciśnienia stosuje się mechaniczne lub eżektorowe pompy próżniowe.

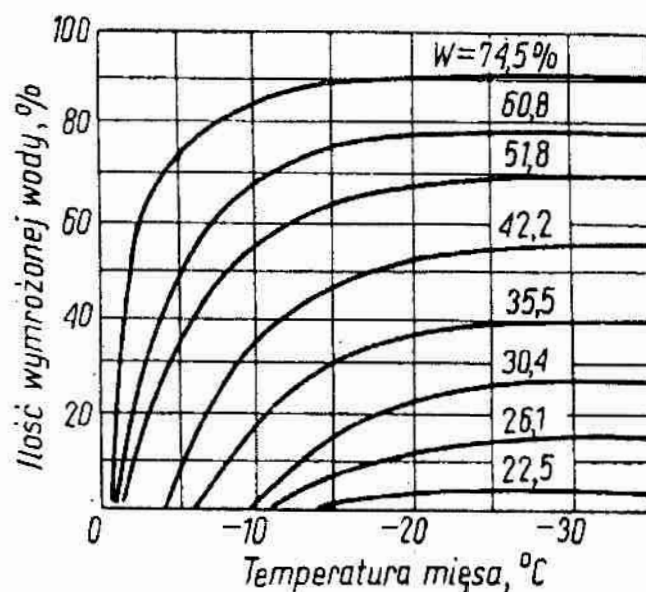
Ciągłe odprowadzanie pary z komory może być dokonywane jednym z trzech sposobów: na drodze pochłaniania przez sorbenty, za pomocą pomp próżniowych lub na drodze kondensacji (wymrażania) względnie za pomocą kombinacji tych metod.

Podczas procesu sublimacji powinna być stale doprowadzana energia z zewnątrz, wyrównująca straty energii związane z przemianą fazową. Energia ta jest dostarczana w postaci ciepła. Jeżeli ilość doprowadzonego ciepła jest niedostateczna, to odparowanie lodu następuje kosztem obniżenia temperatury produktu i szybkość sublimacji ulega obniżeniu. Przy doprowadzaniu ciepła w nadmiarze następuje wzrost temperatury, co może doprowadzić do rozmrożenia produktu, załamania struktury porowatej a w końcowym efekcie nawet do przegrzania jego powierzchni (sublimowaną

warstwę mięsa można nagrzać bez szkody dla jego jakości maksymalnie do temperatury 50-60°C).

W praktyce stosuje się różne sposoby doprowadzania ciepła do produktu: ogrzewanie kontaktowe, poprzez promieniowanie podczerwone i z wykorzystaniem pola prądów wysokiej częstotliwości. W stosowanych urządzeniach przemysłowych do suszenia sublimacyjnego ciepło jest doprowadzane do produktu przede wszystkim sposobem kontaktowym (wymiana ciepła przez przewodzenie), rzadziej na drodze promieniowania podczerwonego (przejmowanie ciepła). Dostarczanie ciepła poprzez promieniowanie podczerwone jest bardziej efektywne niż kontaktowe, jednakże w przemysłowych metodach sublimacji do niedawna nie było stosowane ze względu na niedostateczne jego opanowanie. Zastosowanie pola prądów wysokiej częstotliwości do ogrzewania sublimowanego produktu do dnia dzisiejszego nie znalazło szerszego zastosowania głównie ze względu na występowanie jonizacji rozrzedzonych gazów powodującej wyładowania koronowe a w efekcie miejscowe przegrzanie produktu [18].

W zamrożonym produkcie większa część wody występuje w postaci lodu (woda wolna), pozostała silnie związana część wody utrzymuje się w stanie ciekłym (woda związana). Przemiana całej związanej wilgoci w lód jest możliwa tylko przy bardzo niskich temperaturach (poniżej -50°C), o czym świadczą krzywe przedstawione na rys 4.2.



Rys. 4.2. Zależność między ilością wymrożonej wody w mięsie a temperaturą i wilgotnością początkową W [18]

W związku z powyższym proces liofilizacji można podzielić na dwa etapy:

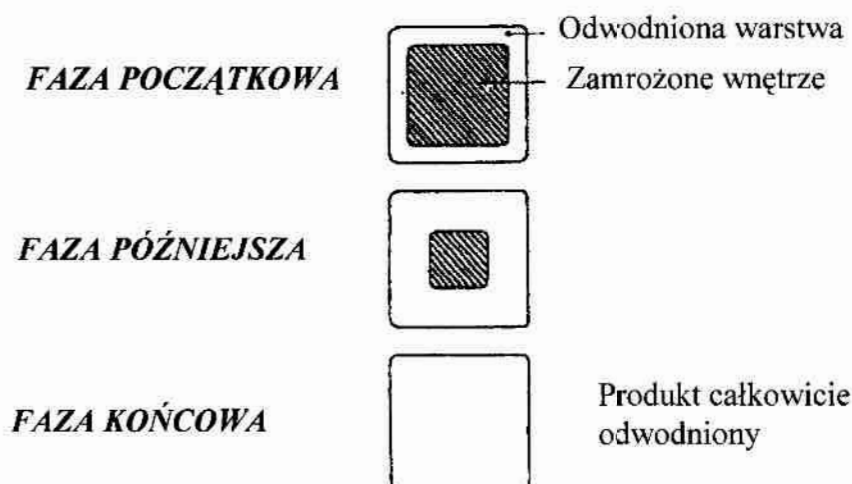
- 1) właściwe suszenie sublimacyjne, tj. usunięcie zamrożonej części wody w wyniku przejścia jej ze stanu stałego w parę w ujemnej temperaturze,
- 2) dosuszanie produktu do żądanej wilgotności przez odparowanie w próżni części wilgoci związanej, pozostającej w produkcie w stanie ciekłym.

W celu częściowego usunięcia wody związanej w drugiej fazie suszenia jest wymagane podwyższenie temperatury do granicy określonej termolabilnością produktu.

Proces liofilizacji rozpoczyna się od wytworzenia w komorze odpowiednio niskiego ciśnienia. Okres ten zależy od stanu suszonego produktu (produkt zamrożony lub o dodatniej temperaturze). Jeżeli w sublimatorze umieszczono wilgotny produkt o temperaturze dodatniej, to podczas usuwania powietrza zachodzi intensywne odparowanie wilgoci z materiału. Przy nie dostarczaniu z zewnątrz ciepła do produktu, potrzebne do parowania ciepło jest pobierane z samego produktu. Następuje ochłodzenie a następnie zamrożenie materiału. Temperatura produktu spada do ustalenia się równowagi między ciśnieniem pary nad powierzchnią materiału p_m a ciśnieniem w komorze sublimatora. Jest to okres tzw. samozamrażania.

Jeżeli sublimacji poddamy produkt uprzednio zamrożony, to wówczas w początkowym okresie uzyskiwania próżni może zachodzić sublimacja lodu pod warunkiem, że ciśnienie pary w komorze będzie mniejsze od ciśnienia nad powierzchnią produktu p_m odpowiadającego jego temperaturze. Proces ten zachodzi aż do momentu ustalenia się równowagi ciśnień. W jednym i drugim przypadku dalszy proces sublimacji lodu jest możliwy tylko przy naruszeniu tej równowagi. Dlatego też, po osiągnięciu żądanego ciśnienia w układzie i ustaleniu się odpowiadającej temu ciśnieniu ujemnej temperatury produktu, rozpoczyna się doprowadzanie ciepła do produktu, kosztem którego zachodzi proces sublimacji.

Na początku okresu doprowadzania ciepła sublimacja lodu zachodzi z powierzchniowej warstwy produktu. W miarę przebiegu procesu strefa sublimacji przesuwają się w głąb produktu, a tworząca się para przy przenikaniu do wolnej powierzchni napotyka na opór już wysuszonej warstwy, rys. 4.3.

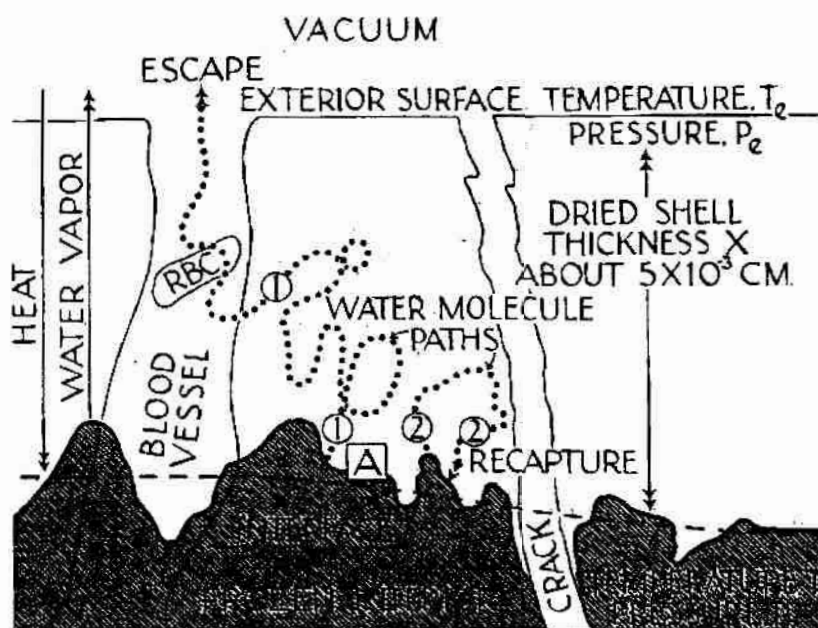


Rys. 4.3. Uproszczony model przedstawiający zagłębianie się strefy sublimacji [19]

W ciągu pewnego okresu, opóźniające działanie tego oporu jest kompensowane przez zwiększenie rzeczywistej czynnej powierzchni parowania, co powoduje, że intensywność parowania wody nie ulega zmianom. W dalszym ciągu procesu grubość odwodnionej warstwy produktu nad strefą sublimacji zwiększa się, powodując

zwiększanie oporów przepływu ciepła i usuwania pary. Intensywność procesu parowania zmniejsza się.

Przedstawiony model ostrego frontu przemieszczania się granicy strefy odsublimowanej jest dużym uproszczeniem w odniesieniu do materiałów organicznych o budowie komórkowej. Tkanki zarówno zwierzęce jak i roślinne mają budowę komórkowo-kapilarną. Stan i prędkość przemieszczania się pary w kapilarach odwodnionej warstwy zależy do ich wymiarów, kształtu i położenia, temperatury produktu i ciśnienia w komorze. Przemieszczaniu się pary towarzyszy prawdopodobnie adsorpcja jej części przez wysuszone warstwy, charakteryzujące się wysoką higroskopijnością, a następnie powtórne wydzielanie się pary kosztem dodatkowego zużycia ciepła desorpcji, doprowadzanego do warstw powierzchniowych produktu [18]. Szczegółowy mechanizm przemieszczania się pary wodnej w sublimowanym mięsie przedstawili Grash I. i Stephenson J. L. rys. 4. 4, [19].



Rys. 4.4. Schemat ilustrujący drogę cząsteczki wody od zmrożonej powierzchni poprzez odwodnioną warstwę na zewnątrz produktu. Linia ciągła wskazuje fizyczną granicę rozdziału faz a przerywana została przyjęta na podstawie obliczeń matematycznych [19]

Tłumaczenie oznaczeń rysunku:

vacuum – próżnia,

escape – ucieczka (cząstki wody na zewnątrz materiału),

exterior surface – powierzchnia zewnętrzna,

temperature, T_e i pressure, P_e – temperatura T_p i ciśnienie p na powierzchni materiału,

heat – ciepło,

water vapor – para wodna,

blood vessel – naczynie krwionośne,

water molecule paths – droga cząsteczki wody,

dried shell thickness x about 5×10^{-3} cm - grubość suchej warstwy, około 5×10^{-3} cm,

recapture – odzyskiwanie,

crack – pęknięcie, rysa,

interface – powierzchnia rozdziału,

frozen interior – zamrożone wnętrze,

temperature, T_s i pressure, P_s – temperatura T_c i ciśnienie p_m na powierzchni lodu.

RBC – red blood cell – czerwona krwinka

Ciepło dostarczane do kryształów lodu leżących na powierzchni rozdziału, pomiędzy suchą warstwą a zamrożonym wnętrzem powoduje, że cząsteczki wody sublimują z ich wolnej powierzchni. Następnie odsublimowana cząstka wody (1) przechodzi bezpośrednio poprzez suchą warstwę do komory próżniowej (droga 1 na rys. 4.4) i w końcu dociera do skraplacza lub pompy próżniowej skąd jest trwale usuwana na zewnątrz układu lub (2) wraca na powierzchnię rozdziału faz i jest z powrotem przyłączana do kryształu lodu (droga 2 na rys. 4.4).

Powierzchnia zamrożonej warstwy charakteryzuje się licznymi wgłębieniami, powstającymi głównie wzdłuż naczyń krwionośnych i pęknięciami idącymi w głąb lodu. Puste naczynia krwionośne i pęknięcia tworzą w odwodnionej warstwie specyficzną sieć kanalików (strukturę porowatą) stanowiącą drogi migracji pary wodnej na zewnątrz liofilizowanego materiału. Ta sieć kanalików stanowi o tym, że materiały liofilizowane charakteryzują się znacznie lepszymi właściwościami rehydracyjnymi niż materiały suszone innymi metodami.

Zachowanie wyjściowych własności produktów spożywczych pochodzenia zwierzęcego, które nie były poddawane uprzedniej obróbce termicznej, stanowi wskutek wysokiej zawartości substancji białkowych dość skomplikowany problem. Podczas sublimacji nie są wykluczone zmiany niektórych wskaźników mięsa. Choć wartość odżywcza produktów mięsnych z punktu widzenia zawartości w nich witamin, nienasyconych kwasów tłuszczowych i egzogennych aminokwasów praktycznie nie ulega zmianie, to jednak zmiany właściwości fizykochemicznych tkanki mięsnej mogą znaleźć odbicie w jakości produktu. Wskaźniki jakościowe mięsa zależą przede wszystkim od stopnia zmian substancji białkowych podczas sublimacji. Możliwe zmiany denaturacyjne białek w wyniku podwyższonego stężenia soli w roztworze pozostałym przy zamrażaniu produktu, a także pod wpływem podwyższonych temperatur w okresie usuwania końcowej wilgoci, mogą zmienić stan systemu koloidalnego produktu i odbić się na jego zdolności ponownego przyjmowania i utrzymywania wody. Mięso liofilizowane jest z reguły nieco twardsze od wyjściowego, co jest wynikiem zmian stanu substancji białkowych tkanek mięsa i zmniejszenia ich zdolności rehydracji. Ilość wody pochłoniętej przy odtwarzaniu mięsa wynosi 90-95% w stosunku do jej zawartości w wyjściowym surowcu.

Wskaźnikiem zmian stanu mięsa w procesie liofilizacji może być zmiana jego barwy, uzależniona od stanu barwników hemowych. W mięsie odwadnianym w warunkach próżni towarzyszy wydzielanie się tlenu z oksymyoglobiny i oksyhemoglobiny tkanki mięśniowej. Tworząca się mioglobina i hemoglobina przekształcają się (w obecności akceptorów elektronów) w metmyoglobinę i methemoglobinę nadając mięsu brunatny odcień. Przy niższych temperaturach liofilizacji zawartość metmyoglobiny ulega zmniejszeniu ograniczając brunatnienie zabarwienia mięsa [18].

W procesie liofilizacji możliwa jest zmiana wartości pH. Charakter zmiany tego wskaźnika jest określony stopniem autolizy surowca i warunkami jego odwodnienia. Zmiany pH stwierdza się przy wysokich temperaturach liofilizacji, przy których obserwuje się znaczne zmiany właściwości mięsa.

Zmiany struktury histologicznej mięsa liofilizowanego zależą od stopnia autolizy wyjściowego surowca, od warunków jego zamrożenia oraz parametrów procesu

liofilizacji. Badania mikroskopowe wysuszonych włókien mięśniowych mięsa wieprzowego nie pozwalają na wykrycie wyraźnej różnicy w ich strukturze histologicznej w zależności od temperatury, w której zachodziło usuwanie wilgoci w końcowej fazie procesu (od 20 do 100°C). Jednakże wyniki badań rehydratowanego mięsa świadczą o tym, że w temperaturze 80°C i wyższej zachodzą nieodwracalne zmiany włókien mięśniowych [18]. W procesie liofilizacji nie jest więc wykluczona możliwość zmian wyjściowych własności włókien mięśniowych, przy czym wielkość tych zmian zależy od warunków termicznych procesu, szczególnie w końcowej jego fazie (dosuszanie produktu). Przy poszczególnych metodach doprowadzania ciepła należy ustalić parametry termiczne z uwzględnieniem wszechstronnej oceny zmian własności produktu.

Wyjściowe właściwości produktów odwadnianych sublimacyjnie (zewnątrzny wygląd, wymiary, zabarwienie, zapach, smak, zawartość witamin, enzymów i związków rozpuszczalnych) są zachowane w maksymalnym stopniu a ich odtwarzanie w wodzie zachodzi bardzo szybko. Wymiary suszonego produktu są zachowane dzięki powstającej w materiale specyficznej porowatej struktury, która głównie wpływa na łatwość rehydratacji [18].

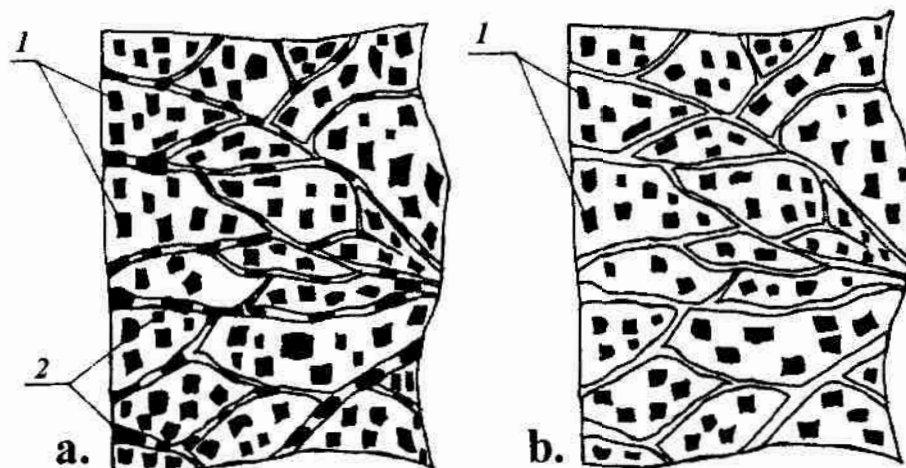
5. Koncepcja rozmrażania sublimacyjno-próżniowo-parowego, teza, cel i zakres pracy

Rozmrażanie próżniowo-parowe ze wstępnym etapem sublimacji (rozmrężanie s-p-p) opracowano na podstawie trzech przesłanek:

- 1) charakter rozmieszczenia kryształów lodu w strukturze komórkowej mięsa,
- 2) tworzenie struktury porowatej w procesie sublimacji,
- 3) proporcje wartości ciepła przemian fazowych para-woda i lód- woda.

Tworzenie się kryształów lodu w zamrażanych materiałach o budowie komórkowej omówiono w podrozdziale 3.3. Wynika z niego, że wielkość i rozmieszczenie kryształów lodu zależy od szybkości zamrażania i czasu przechowywania zamrożonego produktu. Przy ultra szybkim zamrażaniu krystalizują małe kryształy zarówno wewnątrz komórek jak i w przestrzeniach międzykomórkowych. Z kolei przy zamrażaniu bardzo wolnym powstają duże kryształy lodu głównie w przestrzeniach międzykomórkowych. Przy szybkościach zamrażania stosowanych w praktyce (zamrażanie szybkie i średnio szybkie) tworzą się kryształy średniej wielkości i rozłożone są równomiernie wewnątrz komórek i w przestrzeniach międzykomórkowych.

Mechanizm powstawania struktury porowatej w sublimowanej tkance mięsnej pokazano na rys 5.1. Podczas sublimacji w pierwszej kolejności sublimować będzie lód z przestrzeni międzykomórkowych i otwartych naczyń krwionośnych a dopiero później lód chroniony błoną komórkową wewnątrz komórek. Będzie się tworzyć sieć kanalików (por), które będą się rozciągać od powierzchni mięsa w jego głąb. Kanaliki te powstaną w miejscach odsublimerowanego lodu z przestrzeni międzykomórkowych.



Rys. 5.1. Schemat przedstawiający powstawanie struktury porowatej w sublimowanym mięsie: a - tkanka mięśniowa po zamrożeniu, b - tkanka mięśniowa po częściowej sublimacji z utworzoną strukturą porowatą, 1- kryształy lodu krystalizujące wewnątrz komórek, 2- kryształy lodu krystalizujące w przestrzeniach międzykomórkowych

Ciepło skraplania pary wodnej wynosi $r_s = 2260$ [kJ/kg], a ciepło topnienia lodu $r_l = 335$ [kJ/kg], [16, 62]. Jeżeli ciepło topnienia lodu będzie pochodzić od skraplającej się pary to uproszczony bilans cieplny uwzględniający tylko utajone ciepło kondensacji pary wodnej i ciepło topnienia lodu przedstawia wzór (3.1) i (3.2) [62].

$$Q_s = Q_l \quad (5.1)$$

$$m_p \cdot r_s = m_l \cdot r_l \quad (5.2)$$

Q_s - ciepło wydzielane przez parę w czasie skraplania [kJ]

Q_l - ciepło pobrane przez lód w czasie topnienia [kJ]

m_p - masa pary [kg]

m_l - masa lodu [kg]

Po przekształceniu równania (5.2) i odpowiednim podstawieniu wyliczymy

$$m_l = \frac{m_p \cdot r_s}{r_l} = \frac{1 \text{ kg} \cdot 2260 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{335 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} = 6,75 \text{ kg}, \quad (5.3)$$

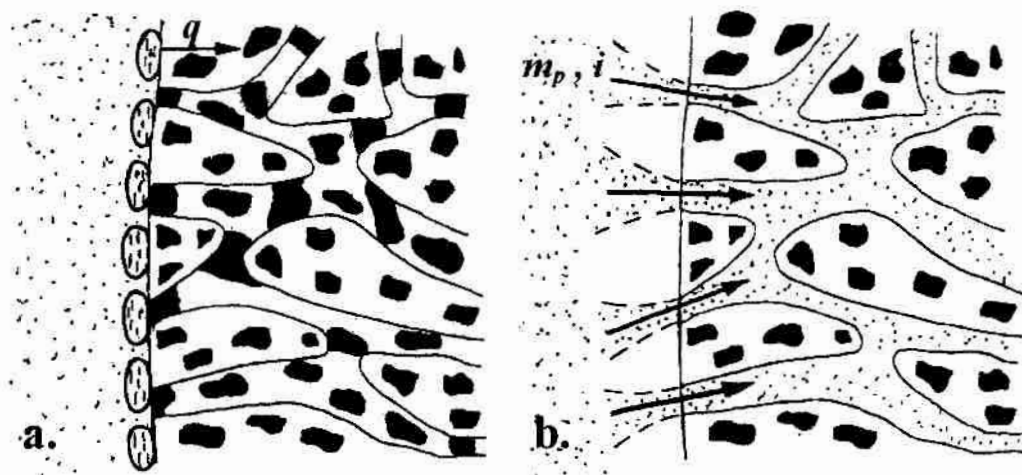
że 1 kg pary wodnej rozmraża 6,75kg lodu.

Biorąc pod uwagę tworzenie się specyficznej struktury porowatej w procesie sublimacji (występowanie kanalików i szczelin biegnących od powierzchni mięsa w jego głąb jak również jej wysokiej higroskopijności) oraz bilans cieplny rozmrażania próżniowo-parowego sformułowano koncepcję rozmrażania sublimacyjno-próżniowo-parowego.

Zakłada się, że jeżeli z zamrożonego mięsa odsublujemy we wstępnym etapie odpowiednią ilość lodu, to w trakcie naparowania w wytworzoną strukturę porowatą wnika taka ilość pary, która kondensując roztopi pozostałą część lodu, a proces rozmrażania będzie zachodził od wewnątrz materiału.

Zakłada się również, że skroplona para wodna zostanie wchłonięta przez strukturę porowatą, powodując jej rehydratację i przywróci jej w maksymalny sposób walory mięsa świeżego.

Mechanizm wymiany ciepła podczas standartowego rozmrażania parowo-próżniowego (a) i zakładany mechanizm wymiany ciepła poprzez strukturę porowatą (b) przedstawiono na rys. 5.2. Czarne elementy na obu rysunkach przedstawiają kryształy lodu. W pierwszym przypadku para wodna wykraplając się na powierzchni zamrożonego produktu oddaje ciepło, które przez przewodzenie strefowe wnika w głąb materiału. W przypadku rozmrażania ze wstępną fazą sublimacji para wodna poprzez mikropory wnika w głąb struktury porowatej materiału i kondensując we wnętrzu dostarcza ciepło potrzebne do rozmrożenia mięsa. Skondensowana para pochłaniana jest przez odwodnioną strukturę porowatą przywracając jej pierwotne właściwości mięsa.



Rys. 5.2. Porównanie mechanizmu wymiany ciepła rozmrażania próżniowo-parowego i próżniowo-parowego ze wstępną fazą sublimacji (opis w tekście),
 q – ciepło skraplania wnikające przez przewodzenie,
 m_p – masa wnikającej pary niosąca z sobą ciepło w postaci entalpii i

Powyższe stanowi element wyjściowy tezy, którą sformułowano w sposób następujący:

Jeżeli komorę do rozmrażania próżniowo-parowego wyposaży się w zewnętrzny generator pary to proces sublimacji jako wstępny etap rozmrażania spowoduje wytworzenie struktury porowatej mięsa, w którą w zasadniczym procesie rozmrażania wprowadzona zostanie para powodując rozmrożenie produktu od wewnątrz.

Cele pracy:

- 1) określenie podstawowych parametrów eksploatacyjnych komory i instalacji do rozmrażania mięsa metodą sublimacyjno – próżniowo – parową,
- 2) zbadanie wpływu wielkości próżni i ilości doprowadzonego ciepła na szybkość sublimacji lodu w mięsie,
- 3) zbadanie wpływu stopnia odwodnienia sublimacyjnego na szybkość rozmrażania mięsa w fazie parowo-próżniowej rozmrażania,
- 4) zbadanie kinetyki zmian temperatury i masy mięsa w trakcie procesu.

Utylitarny cel pracy:

Poznanie warunków umożliwiających efektywne rozmrażanie mięsa z zastosowaniem próżni, aby możliwe było opracowanie koncepcji rozwiązania konstrukcyjnego urządzenia do rozmrażania próżniowo-parowego ze wstępnym etapem sublimacji.

Zakres pracy:

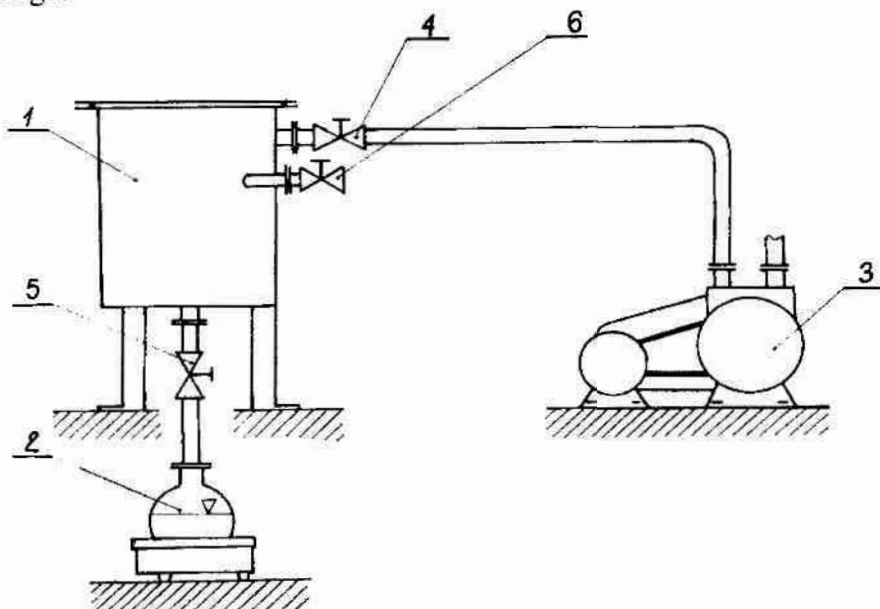
- 1) projekt i budowa komory wraz z instalacją, która umożliwiłaby obserwację procesu rozmrażania, oraz pomiar podstawowych parametrów procesowych i eksploatacyjnych,

- 2) sprawdzenie poprawności działania próżniowej komory rozmrażalniczej oraz układu pomiarowo rejestrującego,
- 3) realizacja badań rozmrażania próbek mięsa wieprzowego (schab) metodą sublimacyjno - próżniowo – parową,
- 4) analiza wyników i sformułowanie wniosków.

6. Stanowisko badawcze

6.1 Opis stanowiska badawczego

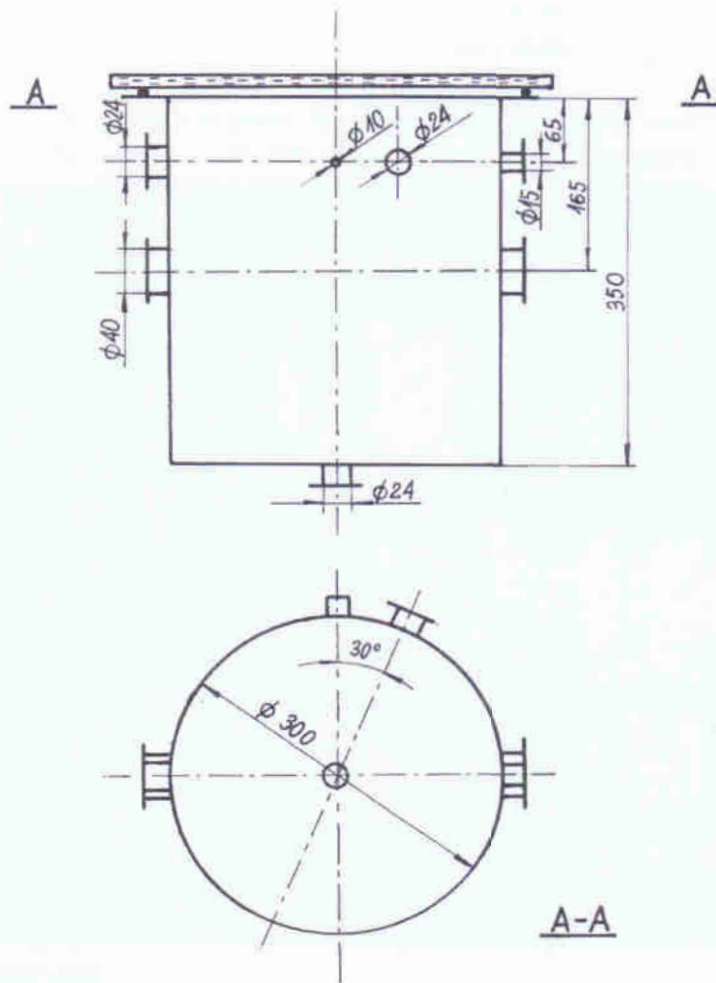
Metoda rozmrażania s-p-p wymaga wytworzenia w pierwszym etapie, w komorze rozmrażalniczej próżni rzędu 10 Pa. Jest to zakres próżni średniej ($3,3 \cdot 10^3 \text{ Pa} \div 10^{-1} \text{ Pa}$) [16]. W celu realizacji tego procesu zbudowano specjalne stanowisko, którego schemat przedstawiono na rys. 6.1. Na rys. 6.6 i 6.7 przedstawione są fotografie stanowiska badawczego.



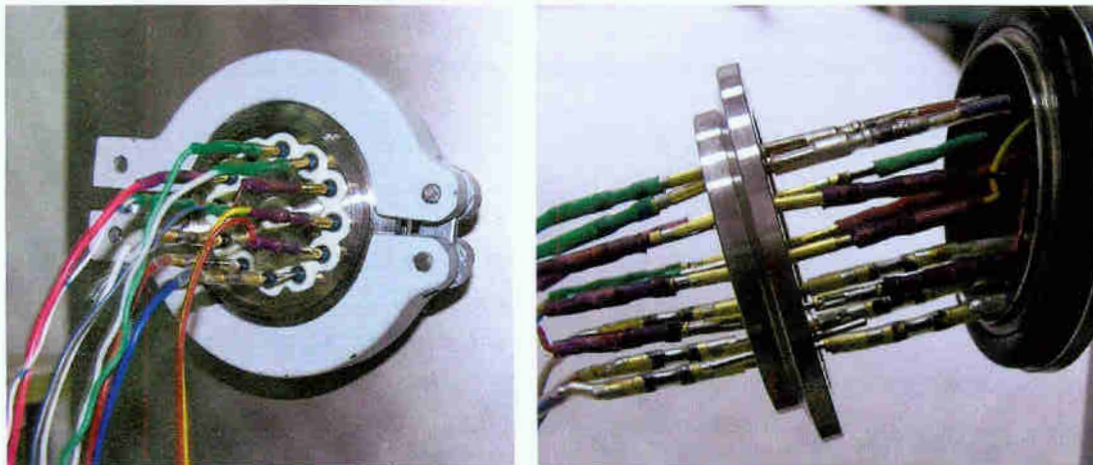
Rys. 6.1. Schemat stanowiska do rozmrażania metodą sublimacyjno – próżniowo-parową. 1 – komora próżniowa, 2 – generator pary, 3 – pompa próżniowa, 4 – zawór odcinający pompę, 5 – zawór odcinający generator pary, 6 – zawór wpustowy powietrza

Głównymi elementami omawianego stanowiska są: rozmrażalnicza komora próżniowa, generator pary i pompa próżniowa.

Aby uzyskać założoną próżnię 10 Pa zaprojektowano i wykonano (Zakłady Techniki Próżniowej TEPRO w Koszalinie) specjalną komorę, której uproszczony schemat przedstawiono na rys. 6.2. Do wytworzenia próżni wykorzystano dwustopniową olejową pompę łopatkową BL-15 (TEPRO Koszalin). Przewody elektryczne urządzeń znajdujących się w komorze wyprowadzone są na zewnątrz przez specjalne przepusty prądowe (rys. 6.3).



Rys. 6.2. Uproszczony rysunek komory rozmrażalniczej



Rys. 6.3. Przepust elektryczny doprowadzający przewody do komory próżniowej

Generator pary stanowi okrągła kolba szklana o pojemności 1000 cm^3 umieszczona w elektrycznym, laboratoryjnym płaszczu grzejmym o mocy 400 W (rys. 6.4).

Pompa próżniowa i generator pary są połączone z komorą elastycznymi przewodami próżniowymi o średnicy $\varnothing_{\text{wew}} = 25 \text{ mm}$ poprzez ręczne zawory kulowe o średnicy $\varnothing_{\text{wew}} = 1''$.



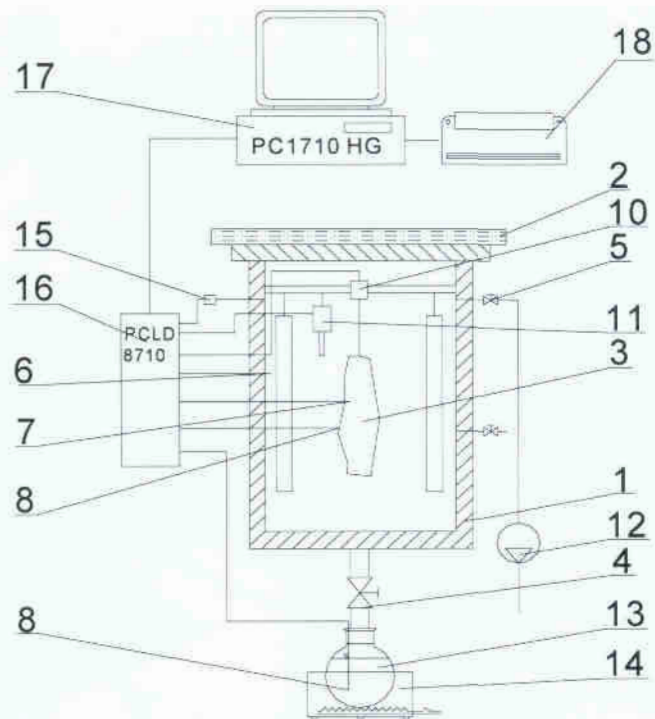
Rys. 6.4. Generator pary

6.2 Opis układu pomiarowo – rejestrującego

W celu zbadania kinetyki zachodzących zjawisk w czasie proponowanego procesu rozmrażania zbudowano pokazany na rys. 6.5, 6.6 i 6.7 specjalny układ pomiarowy. Na stanowisku można mierzyć i rejestrować następujące wielkości:

- p_s - podciśnienie w komorze w fazie sublimacji (powietrze suche), czujnik MP 211,
- p_z - podciśnienie w komorze w fazie zaparowania (powietrze wilgotne), czujnik Peltron PXWV1,
- m - masa próbki, moduł wagowy typ IL 0,2,
- T_w - temperaturę wody w generatorze pary, termopara typu K,
- T_p - temperaturę na powierzchni próbki, termopara typu K,
- T_s - temperaturę w centrum geometrycznym próbki, termopara typu K,
- T_k - temperaturę w komorze, czujnik temperatury LM 335,
- W_k - wilgotność względną w komorze, czujnik wilgotności HIH- 3610.

Konieczne było zastosowanie dwóch czujników podciśnienia ponieważ czujnik MP 211 pokazuje błędne wskazania dla powietrza mocno wilgotnego. Wykorzystuje się go do pomiaru podciśnienia w fazie sublimacji. Do pomiaru podciśnienia w fazie zaparowania zastosowano mniej dokładny czujnik Peltron PXWV1. Wszystkie w/w czujniki są dokładnie opisane w rozdziale 6.3.



Rys. 6.5. 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, 16-terminal zaciskowy, 17-komputer z kartą pomiarową, 18-drukarka, 19-zawór zapowietrzający, 20-promienniki podczerwieni



Rys. 6.6. Komora próżniowa i komputerowy układ pomiarowo - rejestrujący



Rys. 6.7. Komora próżniowa – widok z góry

6.3 Czujniki pomiarowe

Stanowisko do rozmrażania próżniowo-parowego zostało wyposażone w następujące czujniki:

- **Próżniomierz oporowy MP211 firmy ELVAC**

Próżniomierz przeznaczony jest do pomiaru ciśnień całkowitych od atmosferycznego do zakresu próżni niskiej i technicznej ($1,0 \cdot 10^3$ - $1,0 \cdot 10^{-3}$ hPa). Wyskalowany jest dla powietrza suchego. Przyrząd składa się z dwóch zespołów: głowicy *Piraniego* typu RG-10 w obudowie ze stopu aluminium PA6 i elektronicznego układu zasilająco-pomiarowego. Kanał pomiarowy posiada wyjście analogowe umożliwiające połączenie próżniomierza z układem automatyki lub kartą pomiarową komputera. Działanie próżniomierza oparte jest na wykorzystaniu zależności przewodnictwa cieplnego i konwekcji grawitacyjnej gazów od ciśnienia. Pomiar napięcia zasilającego czujnika jest odzwierciedleniem zmian ciśnienia w głowicy. Zasilanie oraz przetworzenie mierzonego na głowicy napięcia na sygnał wyjściowy i wyświetlenie wyników na wyświetlaczu realizuje układ zasilająco-pomiarowy.

Podstawowe dane techniczne:

zakres mierzonego ciśnienia	$1,0 \cdot 10^3 \div 1,0 \cdot 10^{-3}$ hPa,	
błąd pomiarowy dla zakresu:	$< 10^{-2}$ hPa	20%,
	$10^{-2} \div 100$ hPa	15%,
	> 100 hPa	50%,
temperatura pracy	$0 \div 50$ °C,	
wyjście analogowe	$0 \div 10$ V DC,	
zasilanie	230 V, $50 \div 60$ Hz.	

- **Przetwornik Ciśnienia PXWV1 firmy Peltron**

Przetwornik przeznaczony jest do pomiaru podciśnienia cieczy, par i gazów chemicznie obojętnych jak i agresywnych w zakresie od 0 do -1 bar. Przetwornik składa się z dwóch zespołów: głowicy pomiarowej ze stali kwasoodpornej i elektronicznego układu pomiarowego. Elementem pomiarowym jest wysokiej jakości piezorezystancyjny czujnik ciśnienia w postaci płytki krzemowej, na której znajdują się wdyfundowane rezystory w układzie mostka Wheastone'a. Mierzone ciśnienie działa poprzez membranę separującą i olej silikonowy na czujnik, powodując zmianę rezystancji mostka. Na jego wyjściu pojawia się napięcie o wartości proporcjonalnej do mierzonego ciśnienia. Układ elektroniczny przetwarza to napięcie na standardowy napięciowy sygnał wyjściowy 0 – 10 V, którego wartość jest pokazywana na wyświetlaczu jak również przekazywana na kartę pomiarową komputera.

Podstawowe dane techniczne:

zakres mierzonego ciśnienia	0 ÷ 1 bar (na wyświetlaczu 0 ÷ 100%),
błąd pomiarowy	0,5 % zakresu pomiarowego,
temperatura pracy	0 ÷ 70 °C,
wyjście analogowe	0 ÷ 10 V DC,
zasilanie	15 ÷ 28 V DC.

- **Czujnik temperatury LM 335**

Układ LM335 jest precyzyjnym scalonym czujnikiem temperatury, którego sygnał wyjściowy jest liniowo proporcjonalny do temperatury w stopniach Kelvina. Zasada działania czujnika jest oparta na zmianach właściwości złącza p-n półprzewodnika pod wpływem zmian temperatury. Sygnał wyjściowy 10 mV na stopień jest bezpośrednio podłączony do karty pomiarowej komputera.

Podstawowe dane techniczne:

zakres mierzonej temperatury	-40 ÷ 100 °C,
błąd pomiarowy	± 1 °C,
sygnał wyjściowy	10 mV na 1 °K,
zasilanie źródłem prądowym	1 mA.

- **Termopary typu K**

Na stanowisku zainstalowano trzy termopary typu K (nikielochrom-nikielaluminium, NiCr-NiAl) mające charakterystyki zgodne z polską normą PN-81/M-53854.06 i posiadające świadectwo jakości producenta. Jedna z nich mierzy temperaturę wody w generatorze pary, a dwie następne temperaturę na powierzchni i w centrum geometrycznym rozmrażanej próbki mięsa.

Podstawowe dane techniczne:

typ	WK-K,
zakres pomiarowy	-50 ÷ 400 °C,
błąd pomiarowy	± 0,5°C,
grubość drutu	0,2 mm,
długość drutu	500 mm.

• **Moduł wagowy typ IL 0,2 firmy Mensor**

Moduł został zainstalowany w cel pomiaru zmian masy próbki mięsa w czasie całego procesu rozmrażania. Przyrząd składa się z przetwornika indukcyjnego mierzącego bezpośrednio zmianę masy i modułu odczytującego. Przetwornik jest umieszczony w komorze próżniowej. Sygnał z przetwornika jest kierowany poprzez przepust na zewnątrz komory do modułu odczytowego wyposażonego w wyświetlacz ciekłokrystaliczny i klawiaturę sterującą (uruchomienie przyrządu, tarowanie). Za pomocą złącza RS232 moduł podaje sygnał zmiany masy na komputer. Przetwornik posiada układ kompensujący zmiany temperatury otoczenia.

Podstawowe dane techniczne:

obciążenie maksymalne	200 g,
działka elementarna d	0,01 g,
działka legalizacyjna e	0,1 g,
zakres tarowania	200 g,
czas stabilizacji wskazań	2 s,
temperatura pracy	10 ÷ 50 °C,
klasa dokładności	III,
zasilanie	12V DC/100mA.

• **Czujnik wilgotności HIH- 3610 firmy Honeywell USA**

Jest to wysokiej jakości czujnik działający na zasadzie zmian pojemności wielowarstwowego układu scalonego pod wpływem zmieniającej się wilgotności. Wielowarstwowa konstrukcja czujnika (podstawka krzemowa, warstwa platyny, termoutwardzalny polimer, porowata warstwa platyny, termoutwardzalny polimer) zapewnia odporność na wpływ czynników zewnętrznych takich jak: zwilżanie, kurz, brud, oleje i powszechnie występujące związki chemiczne w środowisku.

Podstawowe dane techniczne:

zakres pomiarowy	0 ÷ 100 %,
błąd pomiaru	± 2 %, powyżej 90% ±3%,
liniowość	± 0,5 %,
napięcie zasilania	4 ÷ 5,8 V DC,
napięcie wyjściowe $V_{out} = V_{sup}(0,0062(\text{Sensor RH}) + 0,16)$ (dla zasilania 5 V DC i 25 °C)	0,8 ÷ 3,9 V DC
kompensacja temperatury $RH = (\text{Sensor RH}) / (1,0546 - 0,00216 T)$, T w °C temperatura pracy	-51 ÷ 125 °C

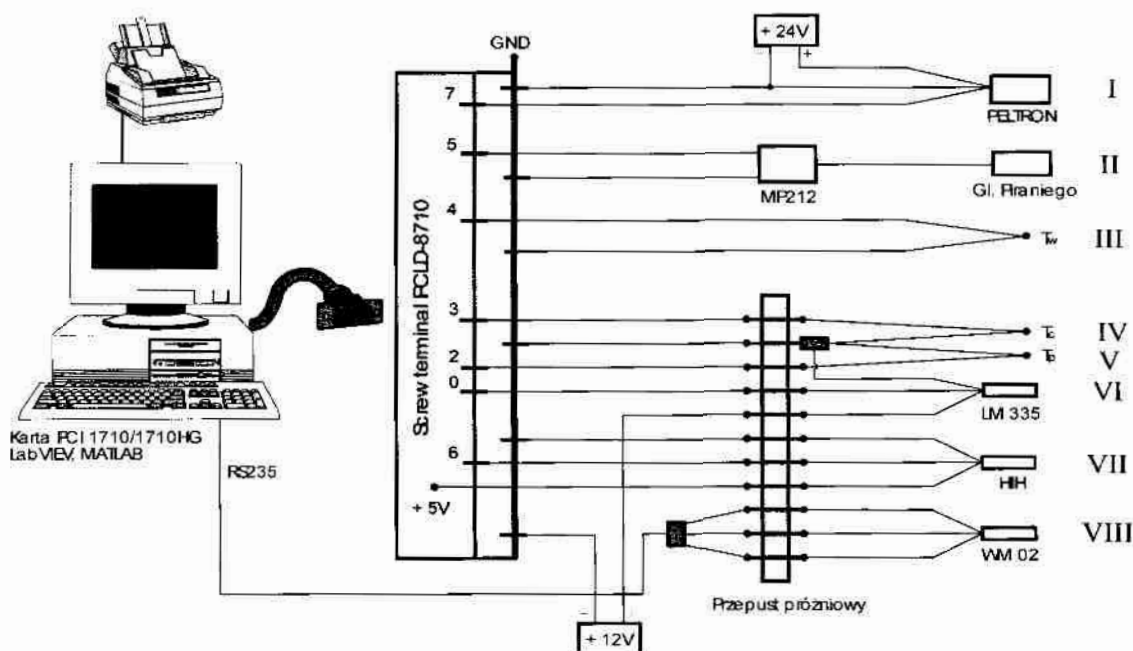
6.4 Tory pomiarowe i rejestracja wielkości mierzonych oraz ich precyzja

Czujniki zainstalowane na stanowisku (tory pomiarowe od I do VII, rys. 6.8) są podłączone poprzez płytę połączeniową z kompensacją temperaturową PCLD-8710 do karty pomiarowej PCI 1710. Karta jest zainstalowana w komputerze typu PC do którego jest podłączona drukarka. Moduł wagowy IL 0,2 (tor pomiarowy VIII) jest podłączony bezpośrednio do komputera przez złącze RS235. Przy pomocy środowiska programistycznego LabVIEW [60] dane z czujników są odpowiednio przetwarzane co umożliwia ich rejestrację i wizualizację. Obrazy graficzne otrzymanych wyników wykonano w programie Matlab [46]. Przy pomocy programu Matlab dokonano również obróbki danych obarczonych dużymi zakłóceniami. Wykorzystano do tego celu dolnoprzepustowy filtr Butterwortha piątego rzędu.

Po podłączeniu wszystkich czujników sprawdzono poprawność działania układu rejestrującego jak również określono precyzję pomiaru każdego toru.

- I tor pomiarowy – pomiar ciśnienia w komorze rozmrażalniczej w etapie sublimacji. Próżniomierz oporowy MP211 firmy ELVAC.
- II tor pomiarowy – pomiar ciśnienia w komorze rozmrażalniczej w etapie rozmrażania próżniowo-parowego. Przetwornik Ciśnienia PXWV1 firmy Peltron.

Poprawność wskazań czujników ciśnienia sprawdzono przez porównanie ich wskazań (względem siebie) oraz względem czujnika mechanicznego (VAKUUMMESSGERÄT M 101) o działce elementarnej 100Pa. Dokładności wskazań nie wykraczały poza zakres błędu pomiaru podanego przez producentów czujników.



Rys. 6.8. Schemat układu pomiarowo-rejestrującego z torami pomiarowymi

- III tor pomiarowy – pomiar temperatury wody w generatorze pary T_w . Termopara typu K.
- VI tor pomiarowy – pomiar temperatury w centrum termicznym próbki T_c . Termopara typu K.
- V tor pomiarowy – pomiar temperatury na powierzchni próbki T_p . Termopara typu K.

Poprawność wskazań termopar sprawdzono względem termometru rtęciowego o działce elementarnej $0,5^\circ\text{C}$. Różnica wskazań nie przekraczała $\pm 1^\circ\text{C}$.

- VI tor pomiarowy – pomiar temperatury w komorze rozmrażalniczej T_k . Czujnik temperatury LM 335. Temperatura ta była wykorzystywana również do kompensacji temperatury na zimnych końcach termopar mierzących na IV i V torze. Czujnik temperatury LM 335 sprawdzono względem termometru rtęciowego o działce elementarnej $0,5^\circ\text{C}$. Różnica wskazań nie przekraczała $\pm 0,5^\circ\text{C}$.
- VII tor pomiarowy – pomiar wilgotności względnej w komorze. Czujnik wilgotności HIH- 3610 firmy Honeywell. Poprawność wskazań czujnika wilgotności sprawdzono względem wskazań psychometru aspiracyjnego Assmanna. Różnice wskazań nie przekraczały 2%, co jest zgodne z danymi technicznymi czujnika.
- VIII tor pomiarowy - pomiar masy próbki. Moduł wagowy typ IL 0,2. Poprawność wskazań modułu wagowego IL 0,2 sprawdzono przy pomocy odważników kalibrowanych wagi laboratoryjnej. Różnica wskazań nie przekraczała 0,2 g. Stwierdzono, że podczas wytwarzania próżni i przy zapowietrzaniu komory wskazania czujnika ulegają zakłóceniom ograniczając możliwość prawidłowego odczytu masy do dokładności $\pm 0,5$ g.

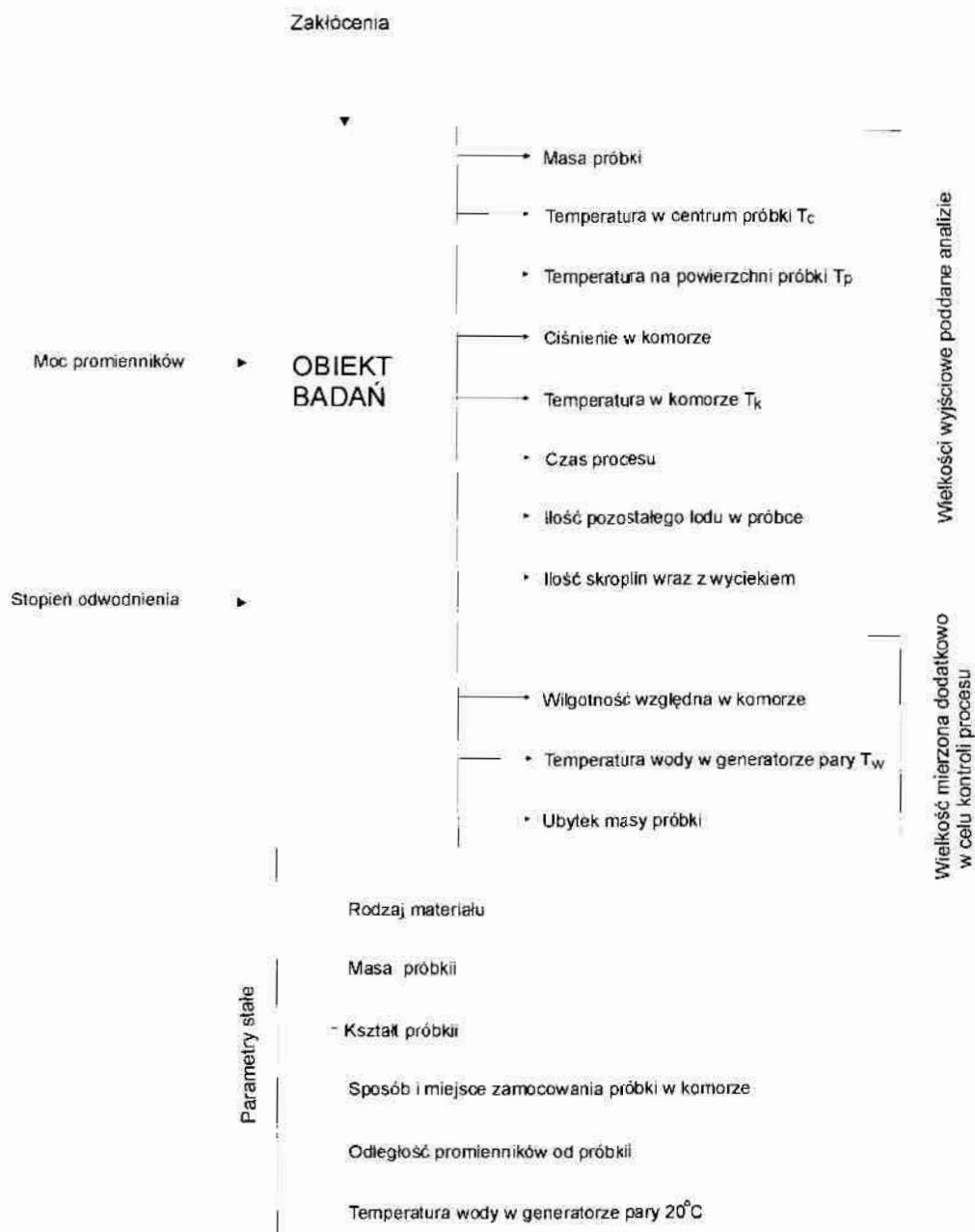
7. Obiekt, plan i metodyka badań

7.1 Obiekt badań

Obiekt badań jest przedstawiony na rys. 7.1. Wielkościami wejściowymi umożliwiającymi celowe oddziaływanie na obiekt są:

- moc promienników podczerwieni,
- stopień odwodnienia sublimacyjnego.

Moc promienników można zmieniać od 0 do 100W (dla pojedynczego promiennika). Stopnia odwodnienia ustalono na podstawie rozważań teoretycznych w przedziale od 0 do 15%.



Rys. 7.1. Obiekt badań

Wielkości wyjściowe podzielono na dwie grupy:

1. Wielkości wyjściowe poddawane analizie:

- masa próbki (w czasie procesu),
- temperatura w centrum próbki T_c ,
- temperatura na powierzchni próbki T_p ,
- ciśnienie w komorze rozmrażalniczej,
- temperatura w komorze rozmrażalniczej T_k ,
- czas procesu,
- ilość pozostałego lodu w próbce,
- ilość skroplin wraz z wyciekami spływających po próbce.

2. Wielkości mierzone dodatkowo w celu kontroli procesu:

- wilgotność względna w komorze,
- temperatura wody w generatorze pary T_w ,
- zmiana masy próbki przed i po procesie (waga analityczna).

Zbiór parametrów stałych, które są niezmiennie podczas przeprowadzanych badań przedstawia się następująco:

- rodzaj materiału,
- masa próbki na początku procesu,
- kształt próbki,
- sposób i miejsce zamocowania próbki w komorze,
- ilość promienników i odległość promienników od próbki,
- temperatura wody w generatorze pary,
- ciśnienie w czasie sublimacji.

Głównymi czynnikami zakłócającym są:

- temperatura otoczenia,
- stan pompy próżniowej (ilość wody w oleju),
- niekontrolowane zmiany wymiarów próbki,
- duża niejednorodność materiału próbki (mięso).

7.2 Plan badań

Formułując tezę pracy wykorzystano i kojarzono wiele cząstkowych wyników badań i hipotez z literatury. Oryginalny i nowy jest obiekt badań (zastrzeżenie patentowe) oraz nie jest znany całościowy przebieg procesu. Obiekt badań jest bardzo złożony pod względem czynników badanych (rys. 7.1). Pełny statystyczny program badań byłby bardzo obszerny. Zdecydowano się na realizację planu badań o charakterze dynamicznym, w tym sensie, że program następnego etapu jest, między innymi, wynikiem efektów etapu poprzedniego.

Badania eksperymentalne składają się z dwóch części. Część pierwsza „*Badania eksploatacyjne komory próżniowej*” stanowi pierwszy etap badań. Część druga „*Badania warunków rozmrażania sublimacyjno - próżniowo - parowego*” składa się z trzech etapów i stanowi podstawową część badań zmierzających do wykazania sformułowanej w pracy tezy.

Część pierwsza. *Badania eksploatacyjne komory próżniowej.*

Stanowisko badawcze zostało zbudowane samodzielnie w ramach tej pracy doktorskiej. Wytworzenie próżni umożliwiającej przeprowadzenie sublimacji lodu wymaga od układu dużej szczelności. Próżnia ma również wpływ na działanie czujników pomiarowych stąd w pierwszym etapie zostaną przeprowadzone badania mające na celu sprawdzenie poprawności działania całego układu:

Etap I. Badania eksploatacyjne komory próżniowej i układu pomiarowo rejestrującego.

1. Sprawdzenie szczelności komory i określenie wysokości próżni jaką można w niej uzyskać.
2. Zaparowanie pustej komory bez podgrzewania wody w generatorze pary z otwartym zaworem pompy.
3. Zaparowanie pustej komory bez podgrzewania wody w generatorze pary z zamkniętym zaworem pompy.
4. Zaparowanie pustej komory z podgrzewaniem wody w generatorze pary z zamkniętym zaworem pompy.
5. Próba sublimacji.
6. Próba rozmrażania.

Część druga. *Badania warunków rozmrażania sublimacyjno-próżniowo-parowego.*

Etap II. Określenie intensywności ciepła dostarczanego do produktu w etapie sublimacji na przebieg procesu rozmrażania.

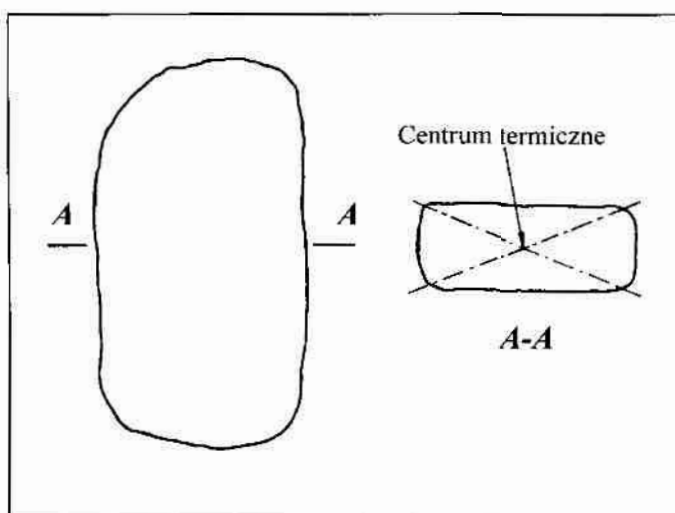
Etap III. Określenie stopnia odwodnienia sublimacyjnego potrzebnego do wytworzenia struktury porowatej umożliwiającej całkowite rozmrożenie próbki.

Etap IV. Realizacja pełnego rozmrażania sublimacyjno-próżniowo-parowego dla wybranych stopni odwodnienia przy ustalonych wcześniej parametrach procesu.

7.3 Metodyka badań

Próbki do badań były pobrane ze schabu pochodzącego z tuczników rasy polska biała zwisłoucha (typ mięsny) o wadze od 100 do 110 kg. Tusza przez dwa dni po uboju przebywała w chłodni. Ze środkowej części schabu wycięto w poprzek włókien mięśniowych próbki o grubości 20 mm (dł. ok. 110mm, szer. ok. 50mm). Następnie próbki zamrożono konwekcyjnie do temperatury -30°C i składowano je w tej temperaturze. Po dwóch tygodniach próbki poddano rozmrażaniu sublimacyjno-próżniowo-parowemu. Po założeniu termopar, na powierzchni i centrum termicznym, próbkę podwieszano pionowo wzdłuż dłuższego wymiaru, usytuowane powierzchniami przekroju w kierunku promienników, na haku przetwornika zmian masy. Centrum termiczne próbki wyznaczano zgodnie ze sposobem przedstawionym na rys. 7.2 [29].

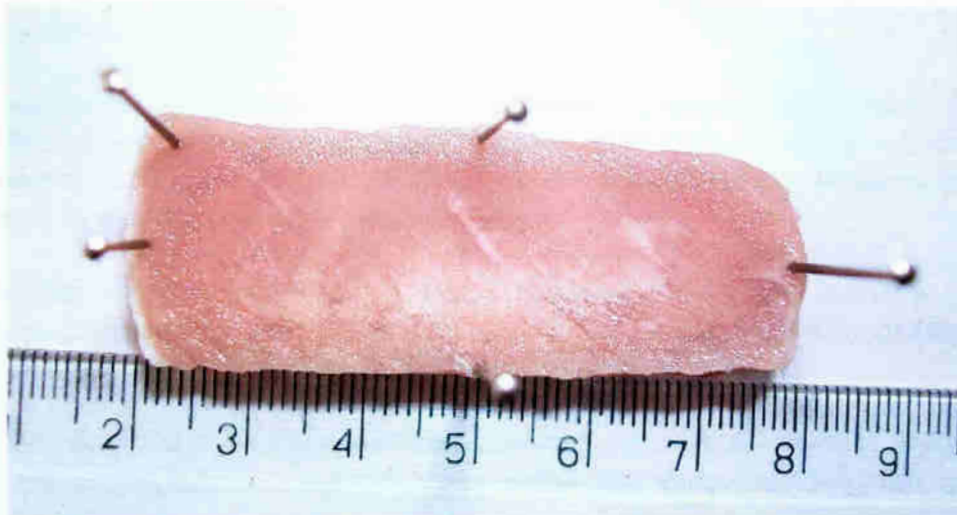
Zmianę masy próbki rejestrowano przy pomocy modułu wagowego umieszczonego w komorze próżniowej. Ponieważ pomiar ten zakłócany był przez termopary znajdujące się w próbce przyjęto, że ostatecznym wskaźnikiem będzie pomiar masy próbki przed i po procesie rozmrażania. W tym celu wykorzystano wagę laboratoryjną RADWAG, typ WSP 210, ($e=10\text{mg}$, $d=1\text{mg}$). Zmiany masy rejestrowane przez moduł wagowy wykorzystywano do określenia stopnia odwodnienia oraz do analizy kinetyki zmian masy rozmrażanej próbki.



Rys. 7.2. Wyznaczanie termicznego centrum rozmrażanej próbki mięsa według [29]

Skropliny zmieszane z wyciekami rozmrażalniczymi były zbierane do naczynka wagowego umieszczonego pod rozmrażaną próbką w komorze próżniowej. Ich ilość określano z różnicy masy szkiełka pustego, w momencie rozpoczęcia procesu i szkiełka z wyciekami, po zakończeniu procesu (waga WSP 210). W dalszej części pracy masa wycieku będzie oznaczana symbolem W .

Ilość lodu pozostającego w próbce, określaną w III etapie badań, wyznaczano poprzez wykonanie przekroju w środkowej części próbki zgodnie z rys. 7.3. Ponieważ granica pomiędzy strefą zamrożoną i rozmrożoną jest bardzo nietrwała zaznaczano ją bezpośrednio po wykonaniu przekroju przy pomocy szpilek. Następnie wykonywano fotografię i przy pomocy programu do komputerowej analizy obrazu MultiScan v. 8.08 określano wielkość zamrożonej i rozmrożonej powierzchni.



Rys. 7.3. Fotografia przekroju próbki mięsa wykorzystywana do określenia stopnia rozmrożenia

Metodyka pomiaru pozostałych wielkości wykorzystywanych w analizie badanego procesu została omówiona przy opisie konkretnych eksperymentów w dalszej części pracy.

7.4 Określenie błędów pomiarowych

Błędy wielkości wejściowych (moc promienników podczerwieni P_p i stopień odwodnienia sublimacyjnego S_o) określono na podstawie wzoru Taylora:

$$\Delta^* \approx \pm \left(\left| \frac{\partial f}{\partial b_1} \Delta b_1 \right| + \left| \frac{\partial f}{\partial b_2} \Delta b_2 \right| + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial b_n} \Delta b_n \right| \right) \quad (7.1)$$

Wartość wielkości wejściowej zależna jest od parametrów zmierzonych bezpośrednio i określona jest jako funkcja $f(b_1, b_2, \dots, b_n)$ a Δ^* jest graniczną wartością błędu cząstkowego wielkości zmierzonej bezpośrednio.

Stopień odwodnienia sublimacyjnego określony jest wzorem 9.6

$S_o = \frac{m_{\text{wag}} - m_{\text{ls}}}{m_{\text{wag}}} \cdot 100\%$). Wartości graniczne błędów cząstkowych wynoszą:

- $\Delta m_{\text{wag}} = 0,01\text{g}$ (wartość działki legalizacyjnej wagi laboratoryjnej),
- $\Delta m_{\text{ls}} = 0,5\text{g}$ (dokładność odczytu masy z modułu wagowego).

Moc promienników podczerwieni regulowano w zakresie 0÷100% przy pomocy dzielnika mocy sterowanego sygnałem napięciowym od 3 do 8V. Zależność mocy promienników P_p od sygnału sterującego (U_{wej}) określona jest wzorem:

$$P_p = 4U_{\text{wej}}^2 - 24U_{\text{wej}} + 36 \quad (7.2)$$

Wartość graniczna błędu cząstkowego $\Delta U_{wej}=0,1V$ (dokładność ustawienia napięcia zasilacza laboratoryjnego).

Błąd wielkości wyjściowych (stopnia rozmrożenia S_r , stopnia rehydratacji R , ubytku masy U , wycieku rozmrażalniczego W , czasu rozmrażania t_r , czasu rehydratacji t_h) oszacowano wykorzystując teorię estymacji przedziałowej. Oszacowania tego dokonano za pomocą tzw. przedziału ufności.

Przedziałem ufności nazywamy taki przedział, który z zadaniem z góry prawdopodobieństwem $(1-\alpha)$, zwanym poziomem ufności (lub współczynnikiem ufności), pokrywa nieznaną wartość szacowanej wielkości.

Ponieważ szacowana wielkość „a” jest nieznaną, to rozkład średniej arytmetycznej wiąże się z rozkładem normalnym, gdy próba jest duża ($n \geq 30$), lub rozkładem t-Studenta gdy mamy do czynienia z małą próbą ($n < 30$).

Dla małych serii pomiarów przedział ufności wyznaczymy na podstawie zależności:

$$P(\bar{x} - t_{\alpha, n-1} \cdot \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} < a < \bar{x} + t_{\alpha, n-1} \cdot \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}) = 1 - \alpha \quad (7.3)$$

gdzie:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (7.4)$$

$t_{\alpha, n-1}$ - wartość krytyczna odczytana z tablic rozkładu t-Studenta dla $n-1$ stopni swobody i założonego poziomu ufności α ,
 x_i - pojedynczy pomiar,

$$\sigma_{n-1} \approx \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad - \text{odchylenie standardowe}, \quad (7.5)$$

n - ilość pomiarów w serii,

a - szacowana wielkość, której estymatorem jest średnia arytmetyczna wyników otrzymanych w serii pomiarowej.

Wyniki serii pomiarów można zatem zapisać następująco:

$$\bar{x} \pm \Delta a, \quad (7.6)$$

gdzie Δa stanowi połowę przedziału ufności i określona jest wzorem:

$$\Delta a = t_{\alpha, n-1} \cdot \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \quad (7.7)$$

Wyrażenie to nosi nazwę maksymalnego błędu szacunku lub niepewności rozszerzonej.

Wybór poziomu istotności α jest subiektywny i zależy od rodzaju prowadzonych badań. Dla nauk technicznych i przyrodniczych przyjmuje on wartości równe 0,05 lub 0,1 [35].

W pracy przyjęto $\alpha = 0,05$, a wartość krytyczna rozkładu t-Studenta zależna również od ilości pomiarów (w naszym przypadku $n = 3$) $t_{\alpha, n-1} = 4,3$.
Rozdział opracowano na podstawie [36, 40,48].

8. Badania eksploatacyjne komory próżniowej (I etap badań)

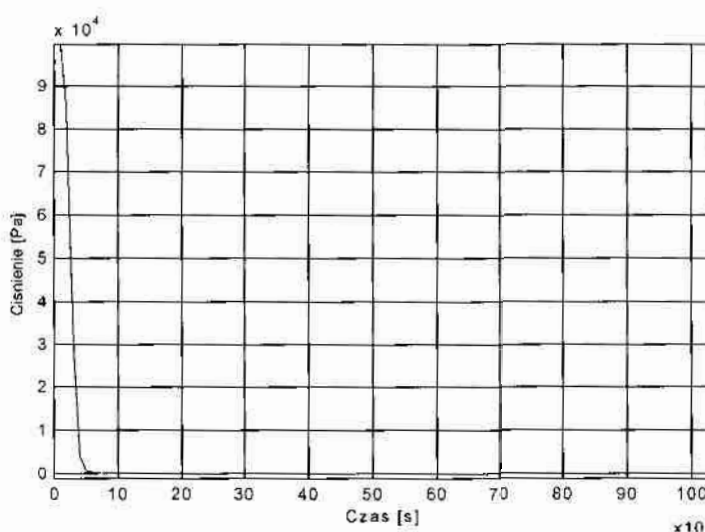
Celem badań eksploatacyjnych komory próżniowej było sprawdzenie poprawności działania stanowiska badawczego. Sprawdzone czy można na nim przeprowadzić proces sublimacji lodu i proces rozmrażania próżniowo-parowego. Podczas przeprowadzanych badań sprawdzono również poprawność działania układu pomiarowo-rejestrującego. W tym celu przeprowadzono sześć niżej wymienionych prób:

- pomiar czasu uzyskiwania wymaganej próżni i badanie szczelności komory,
- naparowanie pustej komory bez podgrzewania wody w generatorze pary z otwartym zaworem pompy,
- naparowanie pustej komory bez podgrzewania wody w generatorze pary z zamkniętym zaworem pompy,
- naparowanie pustej komory z podgrzewaniem wody w generatorze pary z zamkniętym zaworem pompy,
- próba sublimacji,
- próba rozmrażania.

8.1 Czas uzyskiwania wymaganej próżni i szczelność komory

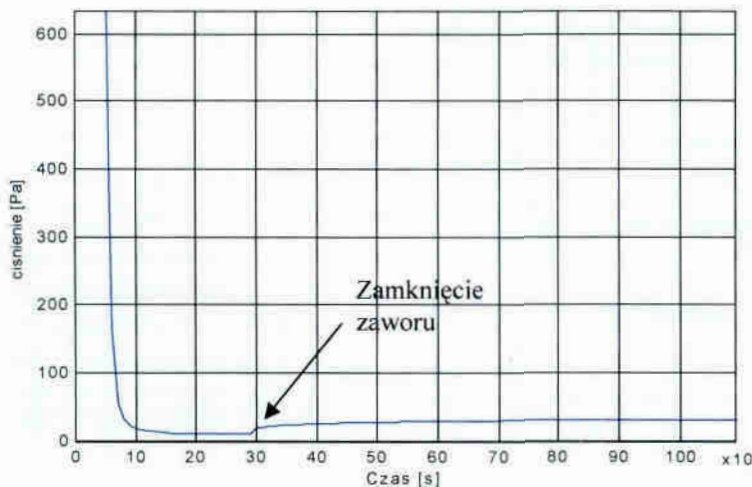
Celem tej próby było zbadanie szczelności instalacji próżniowej, w której miejscami decydującymi o możliwości utrzymania próżni są: spawy zbiornika, zawory, uszczelnienie pokrywy, przepusty prądowe, połączenia kołnierzone i połączenia gwintowe. Sprawdzone również czas potrzebny na uzyskanie w układzie próżni, przy której zachodzić będzie proces sublimacji lodu. Zbadano wpływ przesterowania zaworu 4, odcinającego pompę próżniową na wysokość próżni w układzie (rys. 8.2).

W celu zbadania szczelności komory rozmrażalniczej odpompowano z niej powietrze do ciśnienia 10 Pa (przy zamkniętym zaworze 5). Następnie zamknięto zawór 4 i rejestrowano zmiany ciśnienia w czasie (przetwornik cieplnoprzewodnościowy RG 10/1 ELVAC), które zostały przedstawione na rys. 8.1 i 8.2.



Rys. 8.1. Zmiany ciśnienia w komorze w czasie sprawdzania szczelności ($0 = 1000 \text{ hPa}$)

Pomiar ciśnienia rejestrowany był co 10 s przez 24 godziny. Po tym okresie mierzono ciśnienie wyrywkowo co kilkanaście godzin. Po 24 godz. wynosiło ono 160 Pa, a po 48 godz. 560 Pa.

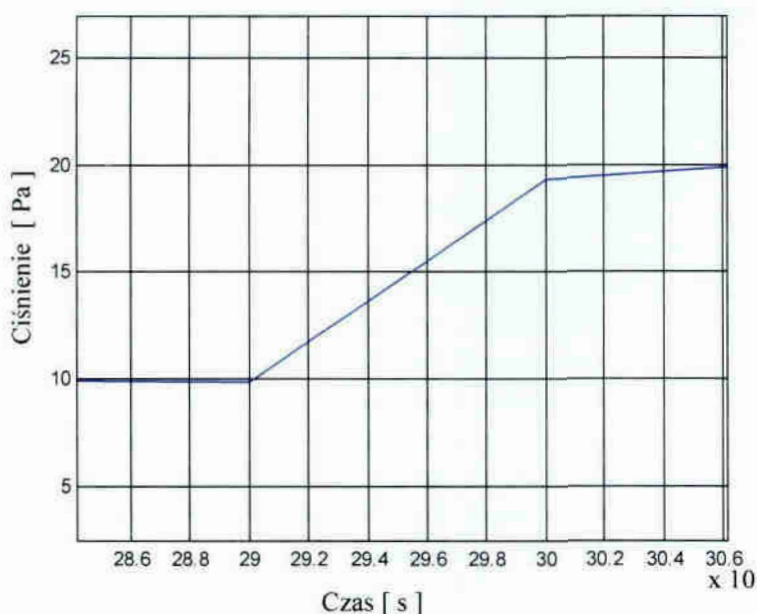


Rys. 8.2. Zmiany ciśnienia w komorze w czasie sprawdzania szczelności (0 ÷ 600 Pa)

Z przedstawionych wykresów i obserwacji ciśnienia wynika, że komora jest wystarczająco szczelna aby można było przeprowadzić proces rozmrażania s-p-p.

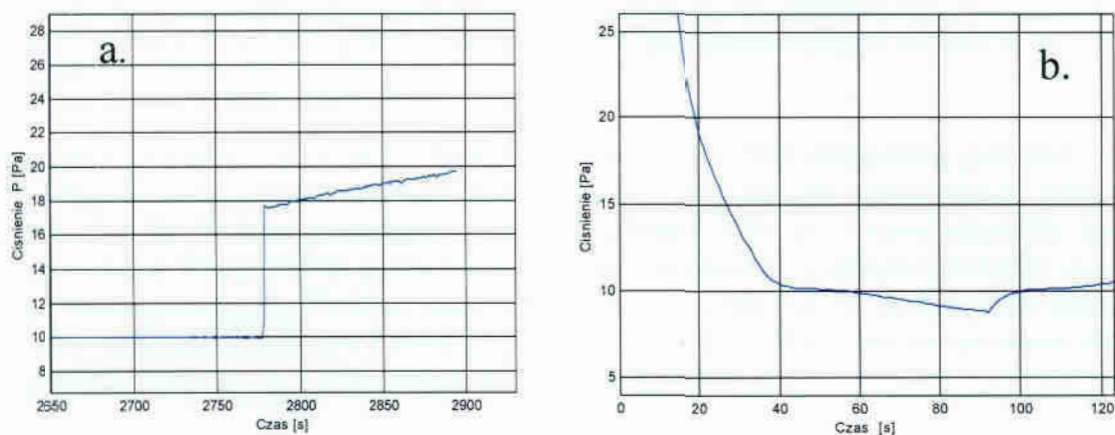
Podczas licznych prób stwierdzono, że czas uzyskania w komorze próżni 10 Pa waha się od 5 do 30 min. i jest głównie uwarunkowany następującymi czynnikami: stanem komory próżniowej (zawartość wilgoci zalegającej w komorze), wilgotnością powietrza i zawartością wilgoci w oleju pompy. Ciśnienie 25 Pa jest osiągane szybko w przeciągu 1÷3 min., następnie powoli dochodzi do 10 Pa.

Na rys. 8.3 przedstawiono moment zamknięcia zaworu odcinającego pompę 4. Wystąpił tu wyraźny wzrost ciśnienia o 9 Pa.



Rys. 8.3. Wzrost ciśnienia w komorze w momencie zamknięcia zaworu (o 9 Pa)

W celu dokładniejszego określenia wpływu zamknięcia zaworu 4 na ciśnienie w komorze przeprowadzono dodatkowe doświadczenia podczas, których rejestrowano zmiany ciśnienia wywołane zamknięciem zaworu rys. 8.4.



Rys. 8.4. Wpływ zamknięcia zaworu odcinającego pompę próżniową na ciśnienie w komorze rozmrażalniczej

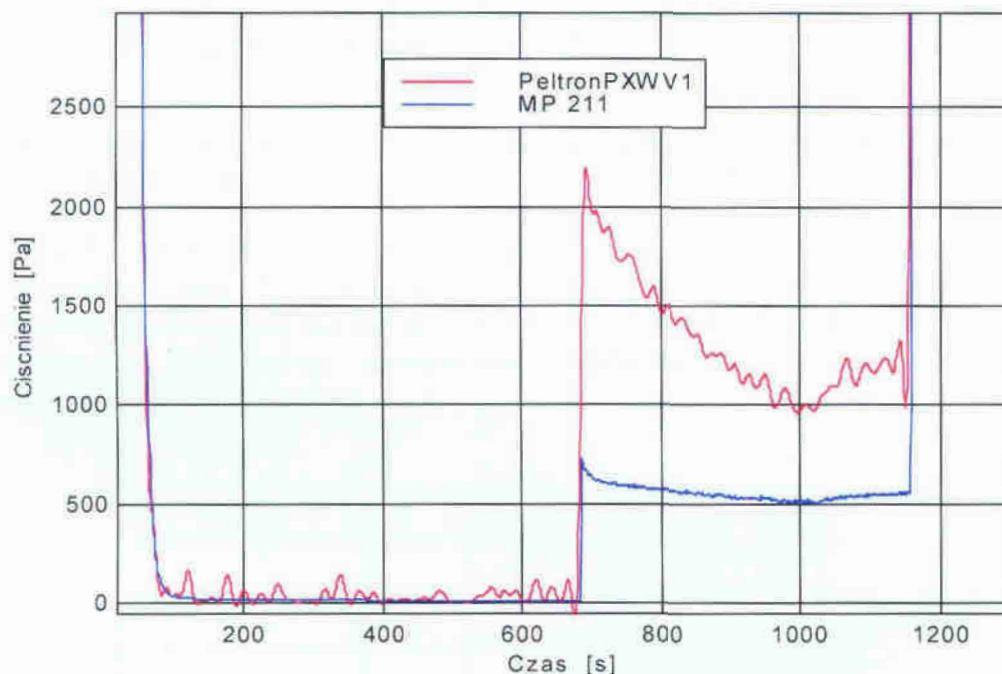
Na rysunku 8.4 b przedstawiony jest przypadek kiedy przyrost ciśnienia w komorze po zamknięciu zaworu docinającego pompę wyniósł ok. 2Pa. Spowodowane to było parokrotnym zamknięciem i otwarciem zaworu w czasie wytwarzania próżni w układzie. Wynika z tego, że zawór posiada pewne przestrzenie, w których zalega powietrze atmosferyczne i nie zostaje ono odpompowane. Powietrze to uwalnia się w momencie przesterowania zaworu (zamknięcia) co przedstawiają rysunki 8.2 i 8.4 a.

Podsumowując - wzrost ciśnienia w komorze rozmrażalniczej spowodowany zamknięciem zaworu odcinającego pompę waha się od 6 do 9Pa. W przypadku parokrotnego przesterowania zaworu w końcowym etapie wytwarzania próżni można go zmniejszyć do ok. 2Pa.

8.2 Zaparowanie pustej komory bez podgrzewania wody w generatorze pary z otwartym zaworem pompy

Celem tej próby było sprawdzenie poprawności wskazań czujników ciśnienia oraz czujników mierzących temperaturę w komorze i w generatorze pary podczas zaparowania komory bez podgrzewania wody w generatorze pary z otwartym zaworem pompy.

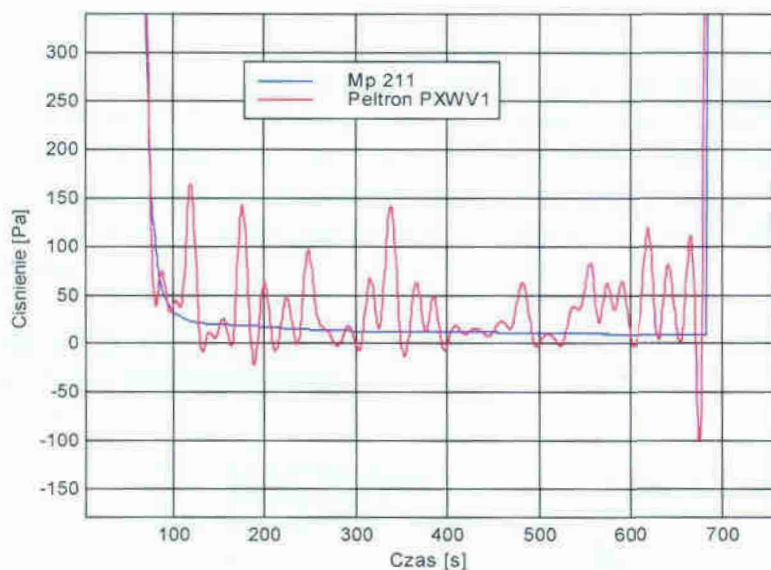
W czasie tej próby (rys. 8.5) zawór 4 odcinający pompę próżniową jest cały czas otwarty. Zawór 5 generatora pary jest zamknięty do momentu uzyskania w komorze próżni 10 Pa. W tym momencie zostaje on otwarty (680 s), i rozpoczyna się próba zaparowania. Około 1150s próba kończy się zapowietrzeniem układu (otwarcie zaworu zapowietrzającego 6). Podczas próby rejestrowano ciśnienie w komorze za pomocą dwóch czujników MP 211 i Peltron PXWV1 (rys. 8.5 i 8.6) oraz temperaturę wody w generatorze pary T_w , i temperaturę w komorze T_k (rys.8.7).



Rys. 8.5. Zmiany ciśnienia w komorze podczas zaparowania bez podgrzewania wody w generatorze pary przy otwartym zaworze pompy

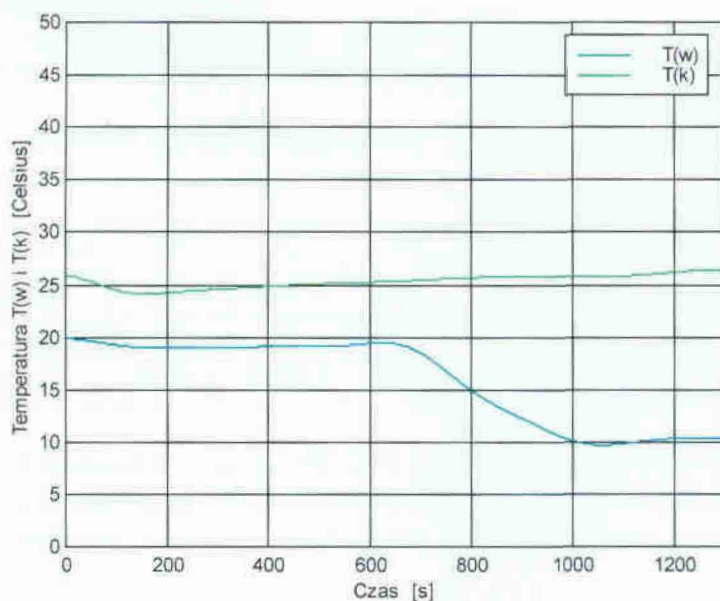
Na rys. 8.5 widzimy, że oba czujniki ciśnienia wskazują zgodnie tylko w czasie wytwarzania próżni w układzie. W momencie zaparowania rozbieżność między wskazaniami czujników jest bardzo wyraźna. Jest to spowodowane tym, że czujnik MP 211 choć bardziej dokładny i stabilny nie jest przystosowany do pracy w mocno wilgotnym powietrzu. Czujnik Peltron PXWV1 pomimo dużych zakłóceń (± 100 Pa) pokazuje prawidłowe wielkości ciśnienia. Można to stwierdzić na podstawie tabelaryzowanej zależności pomiędzy ciśnieniem a temperaturą wrzenia wody, tabela 1. Porównując odpowiednio wielkości ciśnienia i temperatury pokazane na rys. 8.8 z wielkościami z tabeli 8.1 oraz biorąc pod uwagę dopuszczalne błędy (dla ciśnienia ± 500 Pa i temperatury wody $T_w \pm 1^\circ\text{C}$) widzimy, że czujnik Peltron PXWV1 rejestruje ciśnienie w fazie zaparowania poprawnie. Czujnik MP 211 wskazuje poprawnie tylko

w fazie wytwarzania próżni w układzie (rys 8.6). W fazie zaparowania jego wskazania są niedopuszczalnie zaniżone.



Rys.8.6. Dolny poziom ciśnienia uzyskany w fazie wytwarzania próżni w komorze zarejestrowany za pomocą dwóch czujników MP 211 i Peltron PXWV1

Na rys. 8.7 przedstawiono zmiany temperatury w komorze T_k i temperatury wody w generatorze pary T_w . Temperatura T_k początkowo maleje (jest to spowodowane przemianą izochoryczną zachodzącą w czasie wytwarzania próżni) następnie powoli powraca do temperatury początkowej (wymiana ciepła z otoczeniem przez nieizolowane ścianki komory).



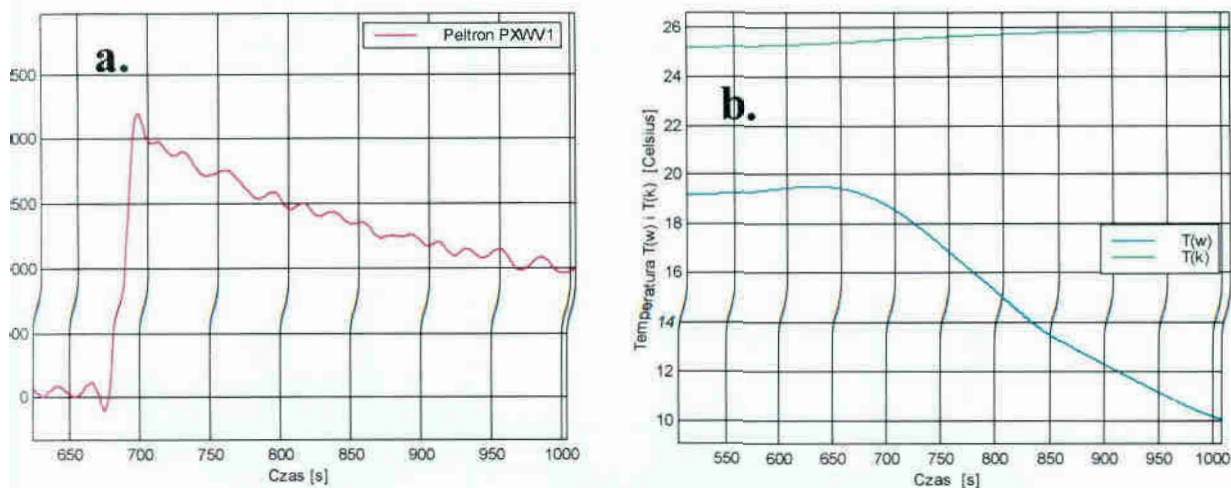
Rys. 8.7. Zmiany temperatury wody w generatorze pary T_w i temperatury w komorze T_k podczas zaparowania bez podgrzewania wody przy otwartym zaworze pomp

Obniżająca się temperatura wody w generatorze pary nie wpłynęła na zmianę temperatury w komorze. Temperatura T_k cały czas wzrasta do temperatury początkowej.

Przyczyną tego jest umieszczenie czujnika mierzącego temperaturę T_k (czujnik LM 335 charakteryzuje się ponadto większą bezwładnością pomiaru temperatury w porównaniu do termopary mierzącej temperaturę wody T_w) blisko ścianki komory (koło przepustu prądowego).

Temperatura wody T_w do momentu otwarcia zaworu generatora pary 6 utrzymuje się na stałym poziomie. Po otwarciu zaworu (zaparowanie komory) na skutek działania obniżonego ciśnienia (próżni) woda w generatorze pary zaczyna wrzeć. Ponieważ zawór pompy 4 jest cały czas otwarty (pompa próżniowa odsysa powstającą parę) woda cały czas wrze. Ciepło parowania pobierane z wody powoduje obniżanie jej temperatury.

Podczas próby w etapie zaparowania nie zaobserwowano wykraplania się pary wodnej na pokrywie i ścianach komory.



Rys. 8.8. Fragmenty wykresów przedstawiających zależność pomiędzy ciśnieniem w komorze (a.) i temperaturą wody w generatorze pary T_w (b.)

Tabela 8.1. Zależność ciśnienia i temperatury wody w punkcie pęcherzyków i pary nasyconej suchej [18, 64]

Temperatura [°C]	10	12	14	16	18	20	22	24
Ciśnienie [Pa]	1227,8	1402,3	1598,1	1817,7	2063,4	2337,5	2643,4	2983,3
Temperatura [°C]	26	28	30	32	34	36	38	40
Ciśnienie [Pa]	3360,9	3779,5	4242,8	4754,7	5319,3	5941,2	6625,0	7375,91

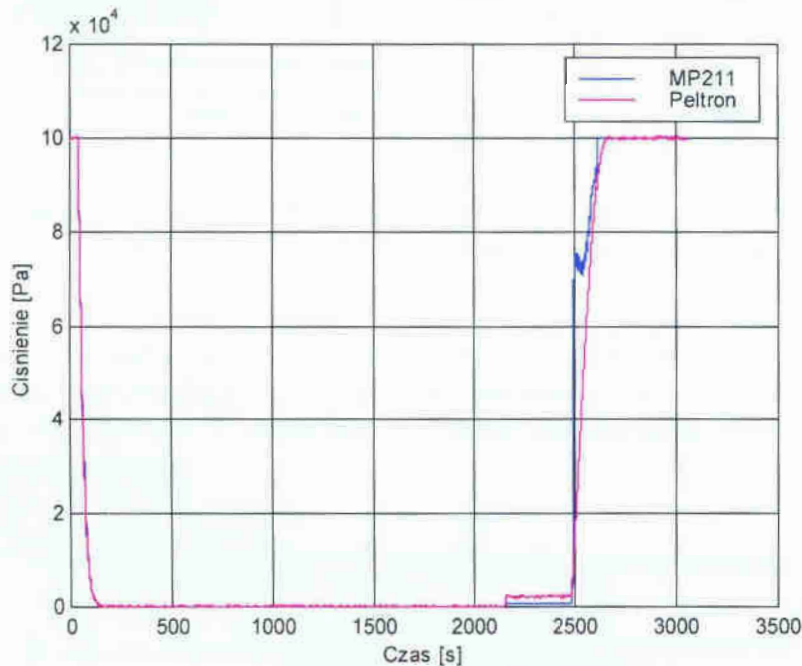
W dalszych badaniach czujnik MP 211 będzie wykorzystywany do pomiaru ciśnienia w czasie wytwarzania próżni w układzie oraz podczas odwadniania sublimacyjnego. Do pomiaru ciśnienia podczas zaparowania komory będzie wykorzystywany czujnik Peltron.

Z wzajemnej zależności w fazie zaparowania, pomiędzy ciśnieniem (czujnik MP 211) i temperaturą wody w generatorze pary, możemy stwierdzić, że czujniki te wskazują prawidłowe wartości dla zmieniających się warunków podczas przeprowadzanej próby.

8.3 Zaparowanie pustej komory bez podgrzewania wody w generatorze pary z zamkniętym zaworem pompy

Celem tej próby było sprawdzenie poprawności wskazań czujników ciśnienia oraz czujników mierzących temperaturę w komorze i w generatorze pary podczas zaparowania komory bez podgrzewania wody w generatorze pary z zamkniętym zaworem pompy. Ponadto sprawdzono poprawność pracy nieobciążonego czujnika zmian masy.

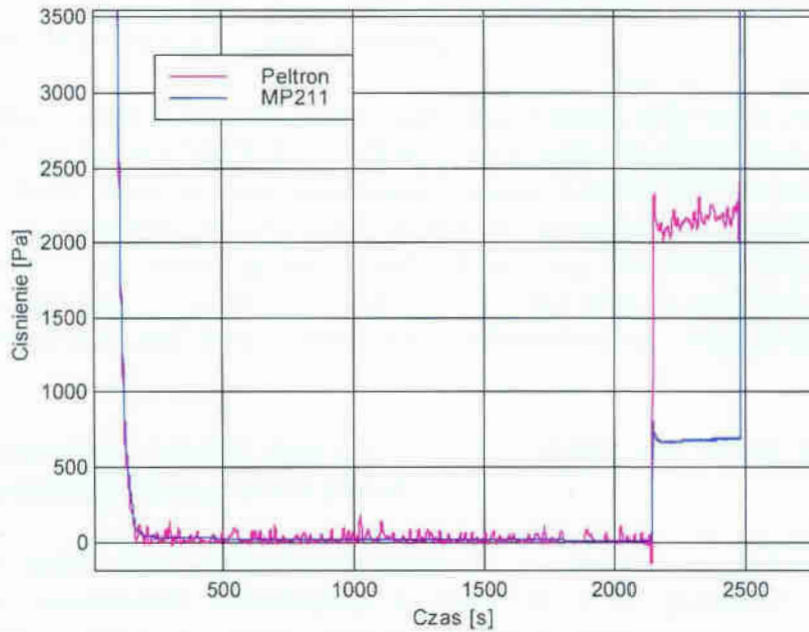
W czasie wytwarzania próżni w komorze – otwarty zawór pompy 4 ($0 \div 2150$ s), zawór generatora pary 5 był zamknięty. Po osiągnięciu próżni 10 Pa zamknięto zawór pompy 4 a otworzono zawór generatora pary 5 – rozpoczęło się zaparowanie komory, które trwało aż do momentu zapowietrzenia (2500 s) rys 8.9.



Rys. 8.9. Zmiany ciśnienia w komorze podczas zaparowania bez podgrzewania wody w generatorze pary przy zamkniętym zaworze pompy w całym zakresie ciśnień

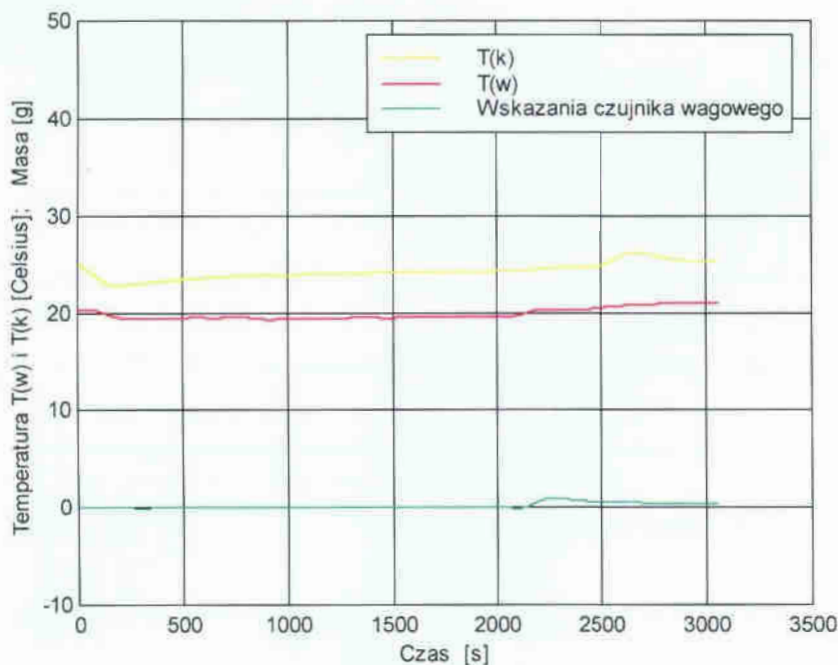
Na rys. 8.10 widzimy, że po zaparowaniu komory ciśnienie wzrosło do $2100 \div 2300$ Pa i utrzymywało się na tym poziomie aż do końca próby. Uwzględnić przy tym należy, że jak ustalono w poprzednim podrozdziale, w fazie zaparowania komory bierzemy pod uwagę wskazania czujnika Peltron.

Temperatura T_w wody w generatorze pary rys. 8.11 pozostawała na nie zmienionym poziomie 20°C . Okres wrzenia wody był bardzo krótki i nie spowodował obniżenia temperatury T_w . Korelacja między temperaturą wody T_w i ciśnieniem mierzonym czujnikiem Peltron jest zgodna z wartościami zamieszczonymi w tabeli 8.1. Świadczy to o prawidłowym działaniu tego czujnika jak również termopary mierzącej temperaturę wody w generatorze pary T_w .



Rys. 8.10. Zmiany ciśnienia w komorze podczas zaparowania bez podgrzewania wody w generatorze pary przy zamkniętym zaworze pompy w zakresie ciśnień od 0 Pa do 3500 Pa

Temperatura w komorze T_k zachowywała się podobnie jak w poprzednim doświadczeniu (podrozdział 8.2) tzn. w pierwszy etap, wytwarzania próżni, nieznacznie się obniżyła a następnie, w etapie zaparowania, powoli wzrastała do temperatury początkowej.



Rys. 8.11. Zmiany temperatury wody w generatorze pary T_w , temperatury T_k w komorze oraz nieobciążonego czujnika masy podczas zaparowania bez podgrzewania wody przy zamkniętym zaworze pompy

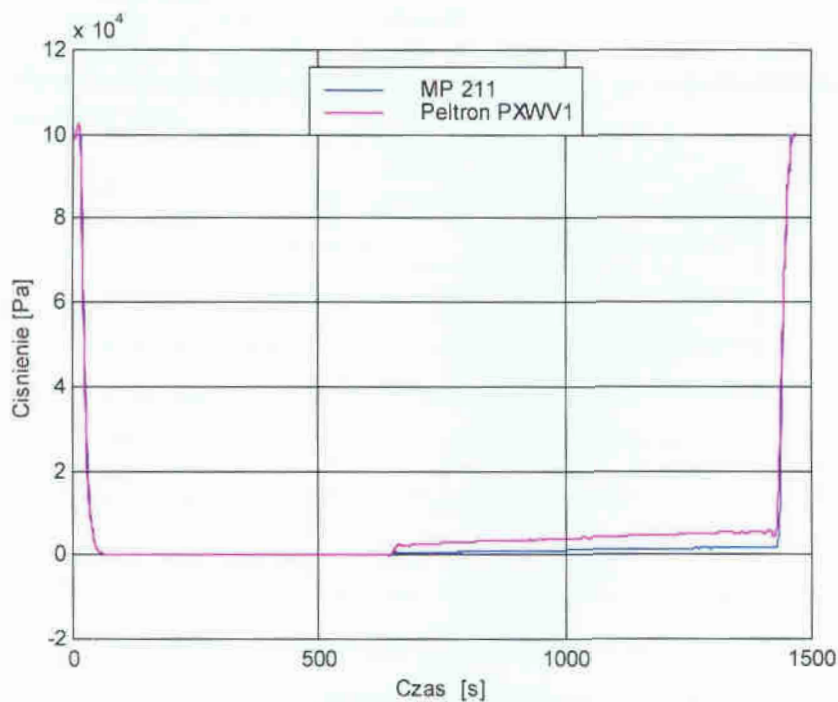
Podczas tej próby w etapie zaparowania również nie zaobserwowano wykraplania się pary wodnej na pokrywie i ścianach komory.

Nieobciążony czujnik zmiany masy (rys. 8.11) przez cały czas próby wskazywał wartość bliską 0g. Wykazywał on jednak pewne wahania mieszczące się w granicach $0,6 \div 1,0$ g. Odchylenia od zera występują głównie (sprawdzono to również w innych próbach) w momencie wytwarzania próżni w komorze jak również w momencie zaparowania, nie przekraczają one jednak granicy ± 1 g. Biorąc pod uwagę założenie, że czujnik ma głównie służyć do śledzenia zmian masy oraz do orientacyjnego określenia ubytku masy podczas fazy odwodnienia sublimacyjnego występujące wahania są nieistotne.

8.4 Zaparowanie pustej komory z podgrzewaniem wody w generatorze pary z zamkniętym zaworem pompy

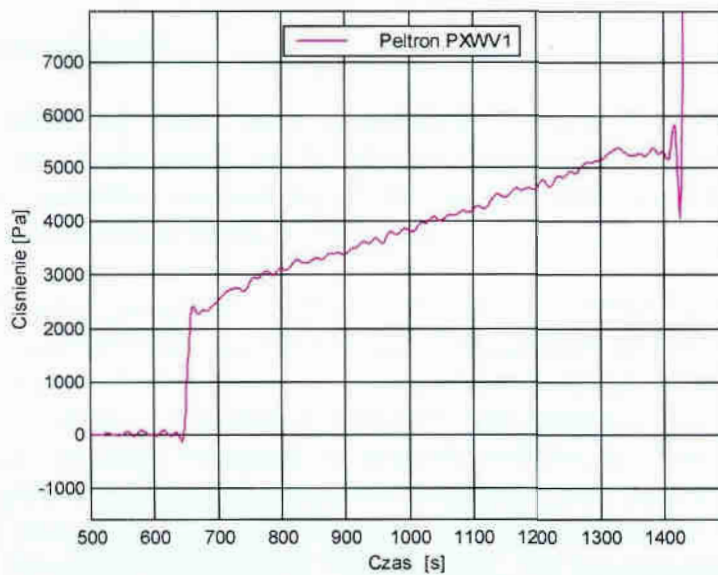
Celem tej próby było sprawdzenie poprawności wskazań czujników ciśnienia oraz czujników mierzących temperaturę w komorze i w generatorze pary podczas zaparowania komory z podgrzewaniem wody w generatorze pary z zamkniętym zaworem pompy.

W czasie tej próby (rys. 8.12) podczas wytwarzania próżni (0-650 s) zawór pompy próżniowej 4 był otwarty a zawór 5 łączący generator pary z komorą zamknięty. W momencie zaparowania komory (w 650 sekundzie) zamknięto zawór pompy próżniowej 4 i otworzono zawór generatora pary włączając równocześnie podgrzewanie wody w generatorze. Proces zaparowania trwał do 1430 s, w tym momencie otwarty został zawór 6 łączący komorę z atmosferą.

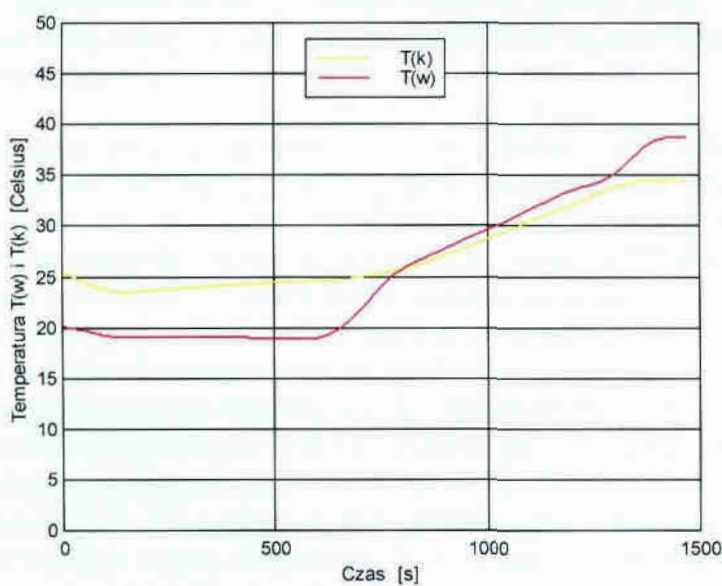


Rys. 8.12. Zmiany ciśnienia w komorze podczas zaparowania z podgrzewaniem wody w generatorze pary przy zamkniętym zaworze pompy w całym zakresie ciśnień

Jak widzimy na rys. 8.13 ciśnienie w komorze, w momencie zaparowania komory wyniosło 2300 Pa co odpowiada temperaturze wrzenia wody przy 20°C (rys. 8.14). Następnie ciśnienie wzrasta odpowiednio do wzrastającej temperatury wody w generatorze pary. W momencie zakończenia próby (w 1430 sekundzie) temperatura wody osiąga wartość 40°C, a ciśnienie 5800 Pa. Przy analizowaniu zgodności temperatury wrzenia wody i ciśnienia panującego w komorze należy przyjąć, że temperatura T_w jest wyższa o około 3°C w punkcie pomiaru (10 ÷ 15 mm pod powierzchnią wody) niż na powierzchni wody. Jest to spowodowane ogrzewaniem wody w generatorze od dna. Po uwzględnieniu powyższych poprawek i błędów wskazań czujników możemy przyjąć, że temperatura wrzącej wody i ciśnienia w komorze są zgodne z zależnościami przedstawionymi w tabeli 8.1.



Rys. 8.13. Wzrost ciśnienia w komorze podczas zaparowania z równoczesnym podgrzewaniem wody w generatorze pary



Rys. 8.14. Zmiana temperatury wody w T_w , temperatury T_k w komorze podczas zaparowania komory z podgrzewaniem wody w generatorze pary

Temperatura mieszaniny powietrza i pary wodnej w komorze T_k wzrasta wraz ze wzrostem temperatury wody w generatorze. W komorze powstaje mieszanina rozrzedzonego powietrza i nasyconej pary wodnej o czym świadczy wykraplająca się para wodna na ściankach i pokrywie komory.

Wnioskiem wynikającym z tej próby jest potwierdzenie konieczności rozdzielania pomiaru ciśnienia na dwa czujniki. Czujnik MP 211 jako dokładniejszy i bardziej stabilny będzie wykorzystywany do pomiaru ciśnienia w etapie sublimacji. Czujnik Peltron będzie wykorzystywany do pomiaru ciśnienia w etapie zaparowania komory. Potwierdzono również poprawność wskazań termopar mierzących temperaturę wody w generatorze pary T_w i temperatury w komorze T_k . Ich wskazania są zgodne z teoretycznymi założeniami tej próby.

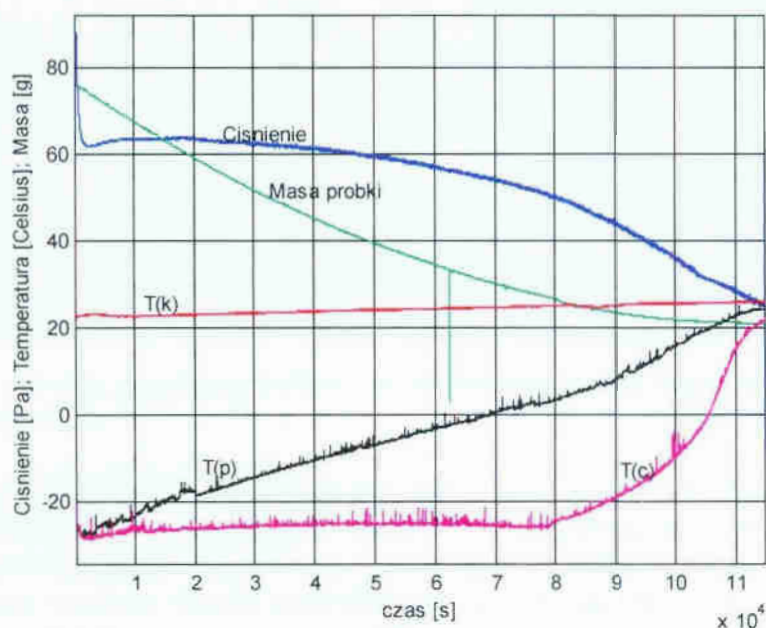
8.5 Próba sublimacji

Głównym celem tej próby było sprawdzenie możliwości przeprowadzenia procesu sublimacji bez dostarczania jak również z dostarczaniem ciepła do próbki mięsa. Sprawdzono ponadto poprawność działania termopar mierzących temperaturę na powierzchni i w centrum termicznym próbki.

W próbie tej zawór pompy próżniowej 4 jest cały czas otwarty a zwór generatora pary 5 zamknięty. Generator pary nie był wykorzystywany, gdyż badano tylko fazę sublimacji. Założono, że próba będzie trwała do momentu ustalenia się masy sublimowanej próbki na stałym poziomie. Sublimacji poddano zamrożoną (do -30°C) próbkę mięsa wieprzowego, chudego wyciętego w poprzek włókien mięśnia najdłuższego grzbietu (schab) o grubości 20mm. Masę próbki określono przy pomocy wagi laboratoryjnej i wynosiła ona $m_{1w}=76,698\text{g}$. Czujnik wagowy umieszczony wewnątrz komory po założeniu termopar (mierzących temperaturę na powierzchni T_p i w centrum termicznym próbki T_c) wskazał masę próbki $m_1=77,0\text{g}$. Po zakończeniu sublimacji (około 32 godz.) próbka ważyła odpowiednio $m_{2w}=20,858\text{g}$ i $m_2=21,26\text{g}$.

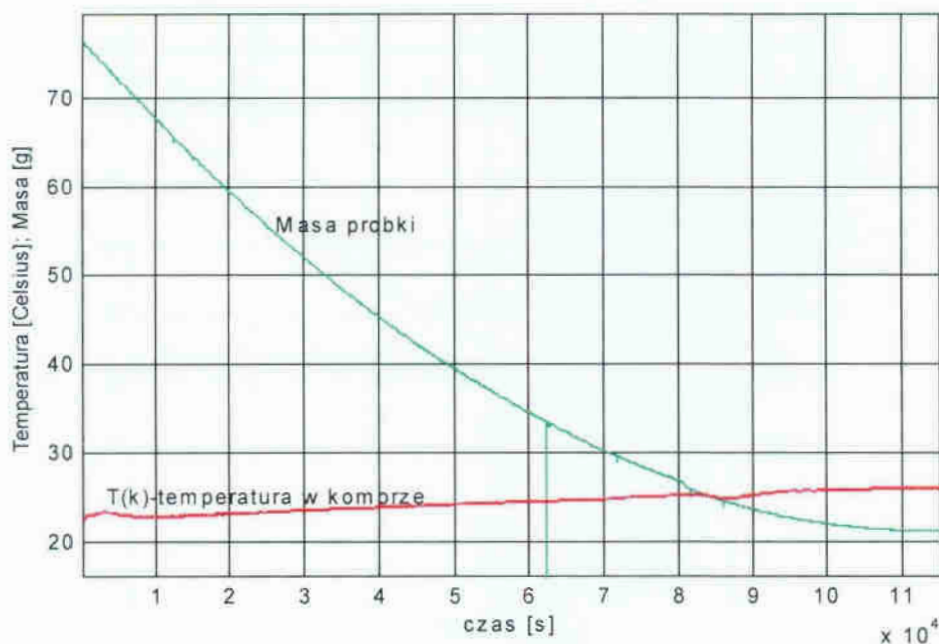
Na rys. 8.15 przedstawione są przebiegi czasowe zmian masy próbki i ciśnienia w komorze oraz temperatury w komorze T_k , temperatury na powierzchni T_p i w centrum geometrycznym próbki T_c .

Ciśnienie w czasie procesu zmieniało się w granicach $63\div 25\text{Pa}$. Temperatura w komorze początkowo wynosiła 23°C i powoli wzrastała (w wyniku ustalania się równowagi termicznej pomiędzy układem a otoczeniem $T_0=26^{\circ}\text{C}$) do 26°C . Temperatura na powierzchni próbki T_p na początku okresu sublimacji w wyniku efektu samozamrażania jest niższa od temperatury w centrum próbki T_c (okres nie widoczny na wykresie). Następnie temperatury próbek wyrównują się (-28°C) i w miarę postępowania sublimacji temperatura na powierzchni stopniowo wzrasta dochodząc w końcowej fazie procesu do temperatury T_k . Temperatura w centrum próbki T_c długo utrzymuje się na stałym poziomie (-28°C) i dopiero po około 22 godz. zaczyna wzrastać zbliżając się do temperatury panującej w komorze T_k . Wskazania termopar są obarczone licznymi zakłóceniami ale widoczna jest główna linia odzwierciedlająca faktyczną temperaturę. Charakter zmian temperatur T_p i T_c jest typowy dla procesu sublimacji i świadczy o poprawności ich wskazań.



Rys. 8.15. Zmiany masy próbki, ciśnienia i temperatury w komorze oraz temperatury na powierzchni i w centrum geometrycznym próbki podczas sublimacji bez dostarczania ciepła

Na rys. 8.16 przedstawiono przebieg zmian masy. Widzimy tu wyraźnie, że w końcowym etapie sublimacji masa próbki ustaliła się na stałym poziomie około 21g. W wyniku tego procesu usunięto z próbki całą wodę związaną fizycznie [17, 18], co jak wyliczono stanowi około 72% masy próbki. Na rys. 8.17 przedstawiono fotografię przekroju odwadnianej w tej próbie próbki mięsa.



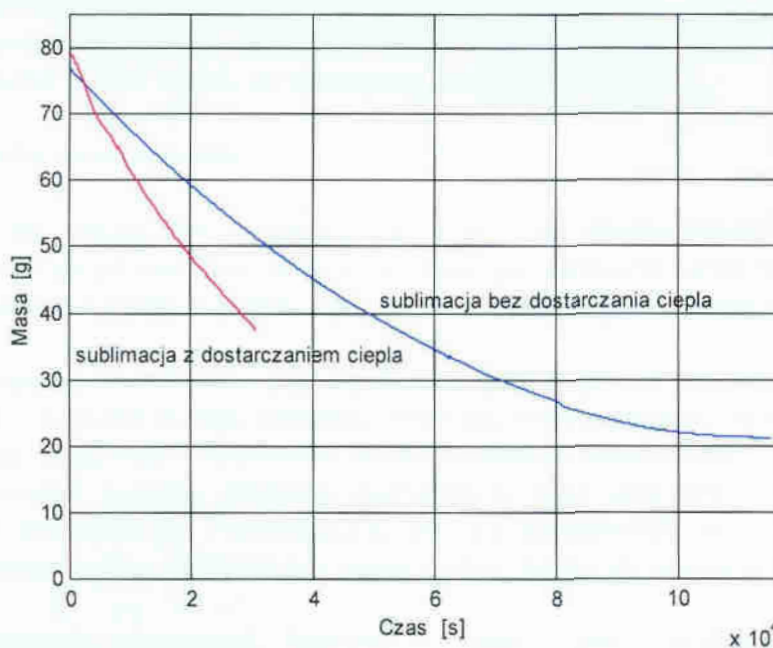
Rys. 8.16. Zmiany masy i temperatury w komorze T_k podczas sublimacji bez dostarczania ciepła



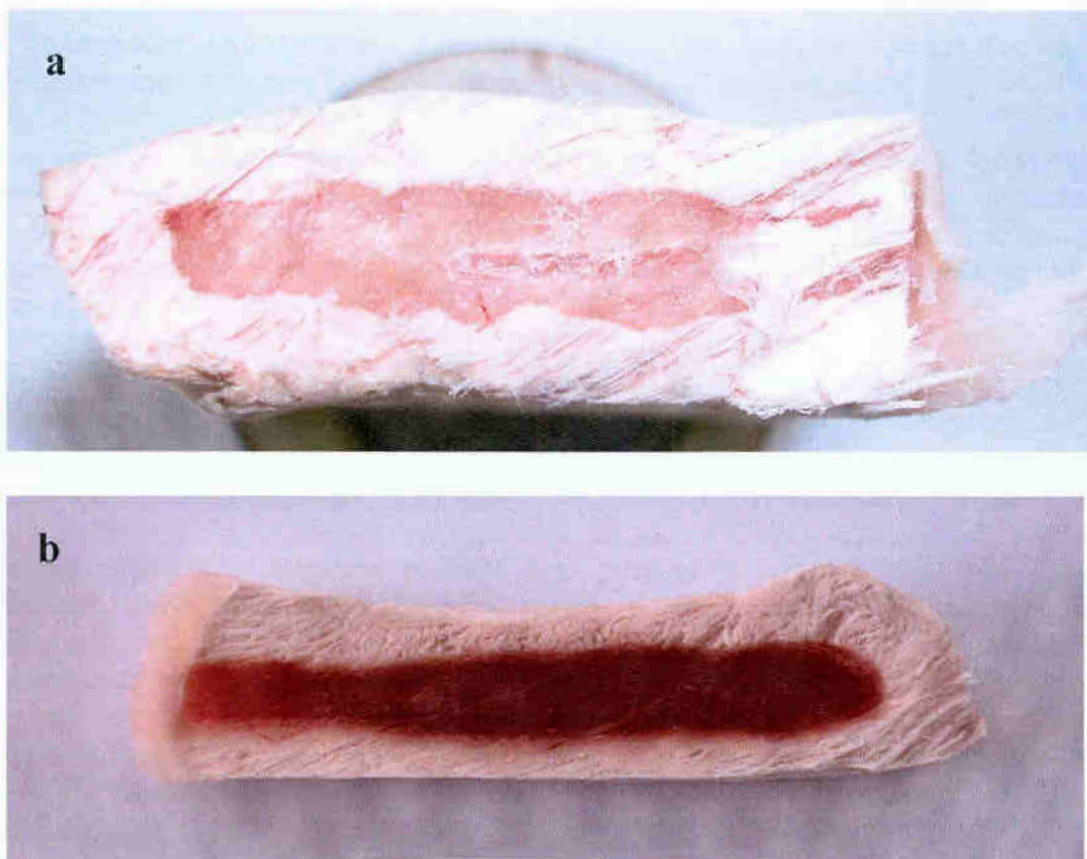
Rys. 8.17. Przekrój poprzeczny całkowicie odwodnionej próbki mięsa podczas sublimacji bez dostarczania ciepła

Analizując dokładność pomiaru zmian masy zauważymy, że rozbieżność pomiędzy wskazaniem wagi laboratoryjnej w momencie rozpoczęcia procesu wyniosła 0,3g a po zakończeniu sublimacji 0,8g. Biorąc pod uwagę, że próbka była dodatkowo obciążona termoparami możemy śmiało stwierdzić, że moduł wagowy rejestrujący zmiany masy wskazuje poprawnie a występujące rozbieżności z masą rzeczywistą próbki nie są duże.

Na zbudowanym stanowisku można przeprowadzić proces sublimacji bez dostarczania dodatkowego ciepła jak również z dostarczeniem ciepła do produktu. Krzywa zmian masy próbki uzyskana w wyniku sublimacji z dostarczaniem ciepła (moc promienników podczerwieni 20W) jest przedstawiona na rys. 8.19 (linia czerwona). Próbkę sublimowano do około 50% ubytku jej masy początkowej. Przekrój próbki odwodnionej sublimacyjnie w tej próbie przedstawiono na rys. 8.20. Porównanie krzywych zmian masy obu procesów (rys. 8.19) świadczy o tym, że dostarczenie dodatkowego ciepła znacznie skraca czas sublimacji. Określenie ilości ciepła, które należy dostarczyć do produktu podczas etapu sublimacji będzie przedmiotem dalszych badań.



Rys. 8.19. Porównanie krzywych zmian masy podczas sublimacji swobodnej i z dodatkowym dostarczeniem ciepła do produktu



Rys. 8.20. Przekrój poprzeczny częściowo odwodnionej próbki mięsa podczas sublimacji z dostarczaniem ciepła próbki (opis w tekście), a– przelom przez zamrożoną częścią nieodsublimerowaną, b– przekrój przez próbkę z rozmrożoną warstwą nieodsublimerowaną

Powyższa próba wykazała, że na zbudowanym stanowisku można przeprowadzać proces sublimacji mięsa bez dostarczania ciepła jak również z dostarczaniem dodatkowego ciepła. Z przebiegu zmian temperatur na powierzchni i w centrum termicznym próbki widać, że termopary działają poprawnie.

8.6 Próba rozmrażania

Celem tej próby było sprawdzenie czy na zbudowanym stanowisku można przeprowadzić proces rozmrażania sublimacyjno-próżniowo-parowego mięsa. W próbie tej sprawdzono również poprawność działania układu pomiarowo- rejestrującego.

Z koncepcji rozmrażania s-p-p wynika, że jest to proces dwuetapowy. W pierwszym etapie wytworzona zostaje struktura porowata w rozmrażanym mięsie. W drugim etapie następuje zasadnicze rozmrażanie próbki metodą próżniowo-parową. W etapie tym para wodna wnika poprzez strukturę porowatą w głąb materiału i kondensując w jego wnętrzu rozmraża go. Powstająca w wyniku kondensacji para wodna jest wchłaniana przez higroskopijną strukturę porowatą, przywracając jej walory mięsa świeżego.

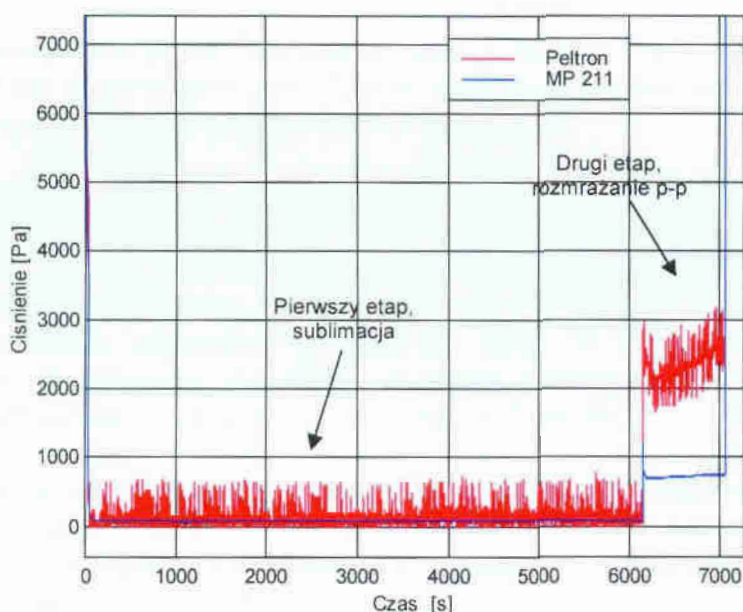
Na podstawie obserwacji komory w czasie przeprowadzanych wcześniej prób (podrozdział 8.2, 8.3, 8.4) stwierdzono, że w etapie zaparowania komory zawór pompy 4 powinien być zamknięty. Następuje wtedy lepsze wypełnienie komory parą wodną (para nie jest odsysana przez pompę próżniową). Temperatura wychładzającej się wody

w generatorze pary powinna być utrzymywana na poziomie 20°C. Ciepło jest dostarczane do wody przy pomocy laboratoryjnego płaszcza grzejącego.

W próbie tej strukturę porowatą uzyskano poprzez odsublimumowanie z rozmrażanej próbki 8 g lodu, co stanowi 8% jej masy początkowej. Podczas sublimacji dostarczano do próbki ciepło przy pomocy promienników podczerwieni. Moc promienników była ustawiona na minimalnym poziomie ok. 10W (najmniejsza moc jaką można ustawić na dzielniku mocy).

W pierwszym etapie zawór odcinający pompy próżniowej 4 jest otwarty, zamknięte są zawory: generatora pary 5 i zapowietrzający 6. W drugim etapie zamknięty zostaje zawór pompy próżniowej 4 a otwarty zawór generatora pary 5. Proces kończy gdy temperatura w centrum próbki T_c osiągnie 0°C. Zostaje otwarty zawór powietrza 6.

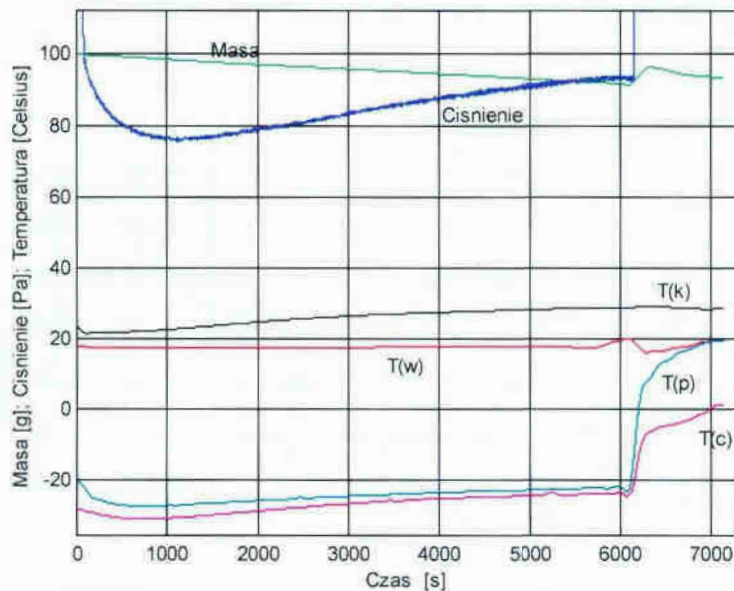
Zmiany ciśnienia w komorze podczas tego procesu przedstawia rys. 8.21. Na osi odciętych prezentowanych wykresów mamy podany czas całego procesu. Etap sublimacji trwa do 6100s, a etap rozmrażania p-p od 6100s do 7130s. Jak już wspomniano wcześniej ciśnienie było rejestrowane przy pomocy dwóch czujników (czujnik MP 211 – rejestracja ciśnienia w etapie sublimacji, czujnik Peltron w etapie rozmrażania p-p). W pierwszym etapie ciśnienie w komorze zmienia się w zakresie 80÷90Pa (dokładny przebieg zmian ciśnienia w tym etapie przedstawiony jest na rys. 8.22).



Rys. 8.21. Zmiany ciśnienia podczas rozmrażania sublimacyjno-próżniowo-parowego

W drugim etapie, po przesterowaniu odpowiednich zaworów, następuje zaparowanie komory i ciśnienie gwałtownie wzrasta do 2300Pa. Na skutek wychłodzenia wody w generatorze pary ciśnienie w komorze zaczyna spadać. Gdy woda w generatorze zostaje podgrzana (krzywa T_w na rys. 8.22 i 8.24) ciśnienie w komorze zaczyna wzrastać do poziomu określonego warunkami ciśnieniowo-temperaturowymi. Proces rozmrażania kończy się gdy temperatura w centrum próbki T_c osiągnie 0°C (rys. 8.23 i 8.24). Otwarty zostaje zawór powietrza i ciśnienie wzrasta do ciśnienia atmosferycznego.

Zmiany masy próbki, ciśnienia w etapie sublimacji i temperatury w komorze T_k , temperatury wody w generatorze pary T_w oraz temperatury na powierzchni T_p i w centrum geometrycznym T_c próbki podczas rozmrażania s-p-p przedstawiono na rys. 8.22.



Rys. 8.22. Zmiany masy próbki, ciśnienia w etapie sublimacji i temperatury w komorze T_k , temperatury wody w generatorze pary T_w oraz temperatury na powierzchni T_p i w centrum geometrycznym T_c próbki podczas rozmrażania s-p-p

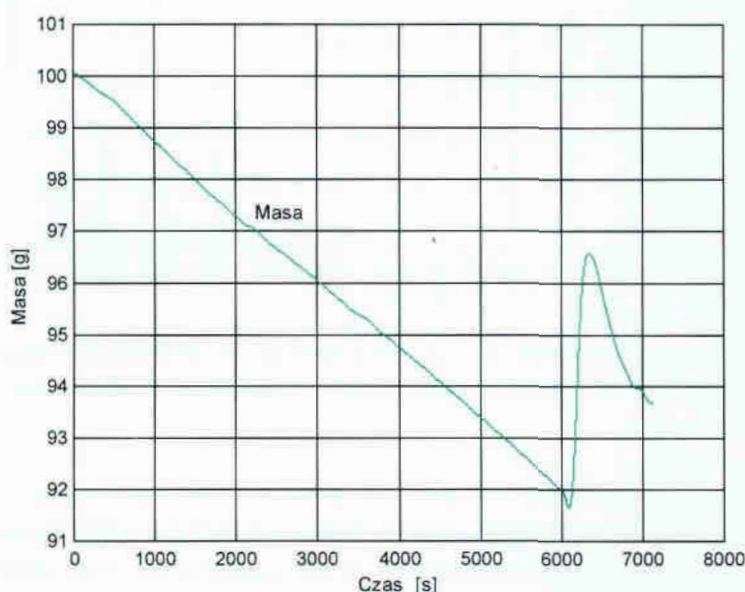
Zamrożona próbka mięsa o masie $m_l=100\text{g}$ zostaje zawieszona na haku modułu wagowego. Po założeniu termopar temperatura na jej powierzchni $T_p = -20^\circ\text{C}$, a w centrum $T_c = -28^\circ\text{C}$. Komora zostaje zamknięta szklaną pokrywą i zostaje załączona pompa próżniowa. Rozpoczyna się etap sublimacji. Temperatura w komorze T_k wynosi ok. 22°C a wody w generatorze pary T_w ok. 18°C . W czasie wytwarzania próżni sublimacyjnej (do ciśnienia ok. 80Pa), następuje domrażanie mięsa, widoczny jest spadek temperatury na powierzchni T_p i w centrum T_c próbki.

Po uzyskaniu w komorze próżni sublimacyjnej następuje załączenie promienników podczerwieni, których zadaniem jest dostarczenie ciepła niezbędnego do sublimacji lodu. Od tego momentu temperatura w komorze T_k zaczyna powoli wzrastać i stabilizuje się na poziomie 27°C .

Pod wpływem ogrzewania wzrasta temperatura na powierzchni i w centrum próbki osiągając, na zakończenie tego etapu, odpowiednio temperaturę -22°C i -23°C . Ciepło dostarczane do próbki intensyfikuje sublimację lodu. Z próbki do komory próżniowej przechodzi więcej pary wodnej powodując, widoczny na wykresie, przyrost ciśnienia w komorze.

Podczas pierwszego etapu na skutek sublimacji lodu masa próbki spada (rys. 8.22 i 8.23). Po osiągnięciu założonego poziomu odsublimowania (8g), rozpoczyna się drugi etap procesu-rozmrażanie p-p. Woda w zbiorniku generatora pary zostaje podgrzana do

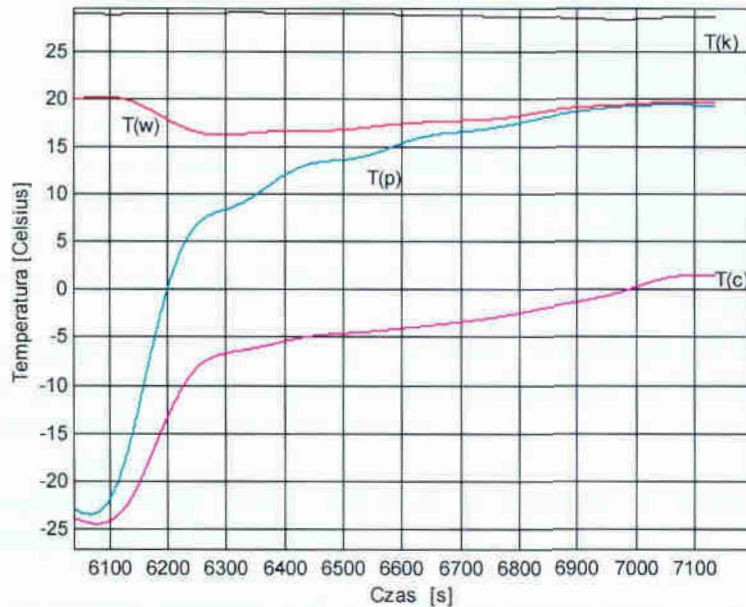
20°C. Promienniki podczerwieni zostają wyłączone. Zamknięty zostaje zawór pompy próżniowej 4 a otwarty zawór generatora pary 5. Woda w generatorze zaczyna wrzeć i następuje zaparowanie komory. Para wodna wnika w głąb struktury porowatej. Tam kondensując oddaje ciepło powodując rozmrażanie mięsa. Skroplona para jest wchłaniana przez higroskopijną strukturę porowatą powodując przyrost masy próbki (rys. 8.23). Po rehydratacji struktury porowatej z próbki zaczyna wyciekać mieszanina skroplin pary wodnej i soków komórkowych. Powstający wyciek powoduje ponowny spadek masy próbki.



Rys. 8.23. Zmiana masy próbki podczas rozmrażania metodą s-p-p.

Krzywe zmian temperatury na powierzchni T_p i w centrum T_c próbki w drugim etapie rozmrażania s-p-p przedstawiono na rys. 8.24. Mają one zbliżone przebiegi do krzywych rozmrażania produktów żywnościowych rozmrażanych innymi metodami. Temperatura na powierzchni rozmrażanego mięsa T_p wzrasta znacznie szybciej niż w centrum próbki. Początkowo przyrost temperatury T_p jest szybki. W miarę zbliżania się do temperatury medium rozmrażającego (para wodna o temperaturze 20°C w rozrzedzonym powietrzu) przyrost temperatury T_p staje się wolniejszy. Temperatura w centrum próbki T_c wzrasta szybko do momentu osiągnięcia dolnej granicy temperatury krioskopowej ok. -5°C.

Od tego momentu rozpoczyna się topnienie podstawowej masy wymrożonej wody. W wyniku zachodzącej przemiany fazowej lodu w wodę przyrost temperatury jest w tej fazie o wiele mniejszy co wpływa na spłaszczenie krzywej rozmrażania. Przemiana fazowa kończy się gdy temperatura w centrum próbki osiąga 0°C. W próbce nie ma już lodu i proces rozmrażania zostaje zakończony. Zostaje otwarty zawór powietrza 6.



Rys. 8.24. Zmiany temperatury na powierzchni T_p i w centrum T_c rozmrażanej próbki oraz temperatury w komorze T_k i temperatury wody w generatorze pary T_w podczas drugiego etapu rozmrażania

Na rys. 8.25 przedstawiono badaną próbkę w kolejnych etapach rozmrażania. W wyniku rozmrażania uzyskano próbkę o wyglądzie i cechach (barwa, konsystencja, zapach) typowym dla mięsa rozmrażanego innymi metodami (w powietrzu).



Rys. 8.25. Fotografie przedstawiające próbkę mięsa w kolejnych etapach rozmrażania sublimacyjno-próżniowo-parowego:
 a - próbka zamrożona, b - próbka po okresie sublimacji, c - próbka rozmrożona.

Próba ta wykazała, że na zbudowanym stanowisku można przeprowadzić proces rozmrażania sublimacyjno-próżniowo-parowego, a układ pomiarowo rejestrujący działa poprawnie. Na zbudowanym stanowisku można prowadzić dalsze badania mające na celu wykazanie założonej tezy pracy.

8.7 Podsumowanie I etapu badań

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że komora próżniowa jest wystarczająco szczelna, aby można w niej przeprowadzić proces rozmrażania sublimacyjno-próżniowo-parowego. Wysoka szczelność komory ma szczególne znaczenie w pierwszym etapie procesu, podczas którego na drodze sublimacji lodu, uzyskuje się w rozmrażanym mięsie strukturę porowatą. Osiągane w komorze podciśnienie 10Pa umożliwia przeprowadzenie procesu sublimacji lodu, który zwykle jest realizowany przy próżni od 50 do 120Pa.

Czas uzyskiwania wymaganej próżni nie jest długi i wynosi od 1-5 min. Zależy on od stanu komory próżniowej (zawartość wilgoci zalegającej w komorze), wilgotności powietrza i zawartości wilgoci w oleju pompy.

Zbadano i wyeliminowano wzrost ciśnienia w komorze w momencie zamknięcia zaworu odcinającego pompę próżniową.

Stwierdzono, że czujnik ciśnienia MP 211 błędnie wskazuje ciśnienie w drugim etapie rozmrażania s-p-p (zaparowanie komory). Nie jest on przystosowany do pracy z mocno wilgotnym powietrzem. Jednak jako dokładniejszy i bardziej stabilny będzie wykorzystywany do pomiaru ciśnienia w pierwszym etapie rozmrażania s-p-p (odwodnienie sublimacyjne). W etapie zaparowania komory będzie wykorzystywany mniej dokładny ale odporny na parę wodną czujnik Peltron.

Stwierdzono, że stanowisko i układ pomiarowo-rejestrujący działają poprawnie i można na nim przeprowadzać badania procesu rozmrażania mające na celu wykazanie tezy pracy.

9. Badanie warunków rozmrażania sublimacyjno – próżniowo - parowego

9.1 Określenie intensywności ciepła dostarczanego do produktu podczas etapu sublimacji (II etap badań)

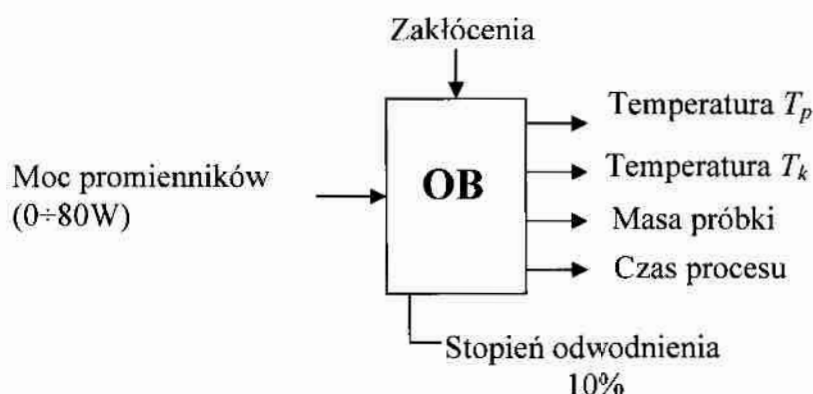
Aby mogła zachodzić sublimacja należy do produktu dostarczyć energię potrzebną na przemianę fazową lodu w parę. Badania przeprowadzone w tym rozdziale mają na celu określenie z jaką intensywnością (mocą) należy dostarczać do produktu ciepło podczas pierwszego etapu rozmrażania s-p-p (sublimacji), w którym jest wytwarzana struktura porowata.

9.1.1 Warunki i plan badań

Stanowisko badawcze jest wyposażone w dwa promienniki podczerwieni o regulowanej mocy od 0 do 50W każdy. Są one oddalone od produktu o 9 cm. Odległość ta jest ustalona niezmiennie na czas trwania całego eksperymentu (wszystkich etapów badań). W tym etapie badań dla ustalonego na 10% stopnia odwodnienia, zmieniano sumaryczną moc promienników dla następujących nastaw: 0W (bez dostarczania ciepła przez promienniki), 10W, 20W, 35W, 50W i 80W. Przeprowadzono 18 prób (po trzy dla każdej z wymienionych wyżej mocy promienników). Próbki (przygotowane zgodnie z opisem zamieszczonym w rozdziale 6) po założeniu termopar podwieszane były na haku modułu wagowego.

W pierwszym etapie (wytworzenie struktury porowatej) zawór generatora pary 5 jest zamknięty. Otwarty jest zwór 4 łączący komorę z pompą próżniową. Po osiągnięciu stopnia odwodnienia równego 10% rozpoczyna się drugi etap rozmrażania. Zostaje zamknięty zawór pompy próżniowej 4 i otwarty zawór generatora pary 5. Następuje zaparowanie komory. Proces rozmrażania kończy się gdy w centrum próbki zostanie osiągnięta temperatura 0°C.

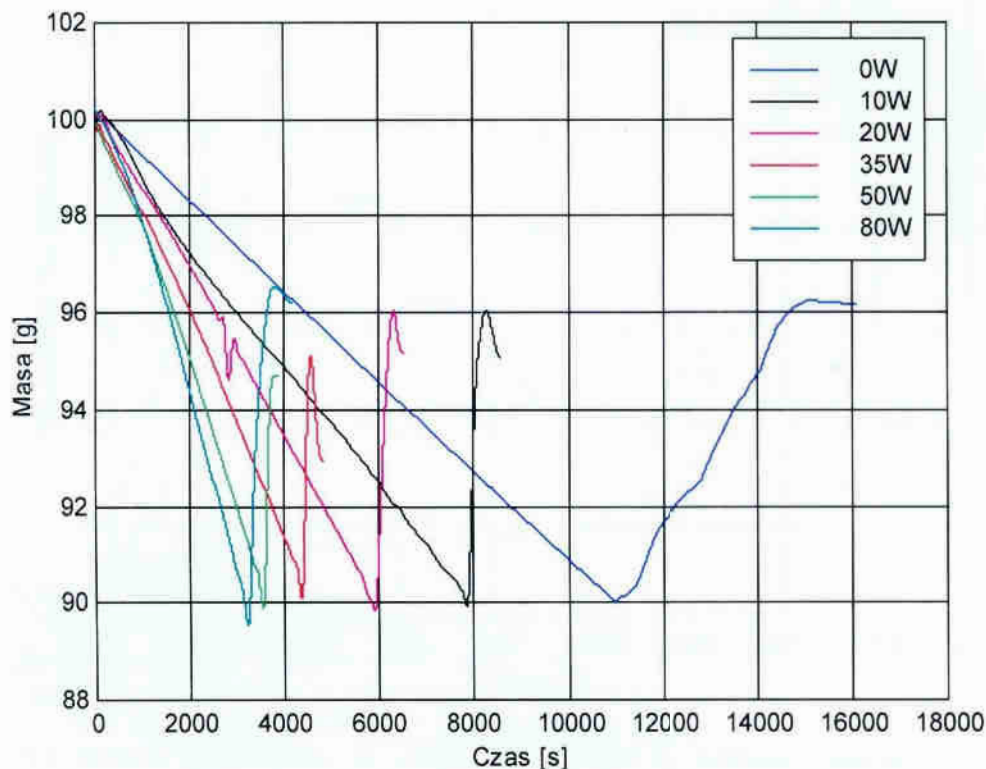
Wielkościami wyjściowymi poddanymi analizie były: zmiana temperatury na powierzchni próbki T_p , zmiana temperatury w komorze T_k , zmiana masy próbki i czas procesu. Na rys. 9.1. przedstawiono schemat obiektu badań w tym doświadczeniu.



Rys. 9.1. Schemat obiektu badań dla drugiego etapu badań

9.1.2 Wyniki i ich analiza

Zmiany masy próbek rozmrażanych metodą s-p-p dla 10% stopnia odwodnienia przy różnych mocach promienników podczerwieni przedstawiono na rys. 9.2. Wraz ze zwiększaniem mocy promienników skraca się czas sublimacji. Dla mocy promienników 10W czas sublimacji zmniejszył się o ok. 30% a dla 20W o ok. 50% w porównaniu do procesu bez dostarczania ciepła. Dla mocy promienników powyżej 50W szybkość sublimacji zwiększa się już nieznacznie. Świadczy to o tym, że dalsze zwiększanie mocy promienników nie przyspiesza już sublimacji lodu.



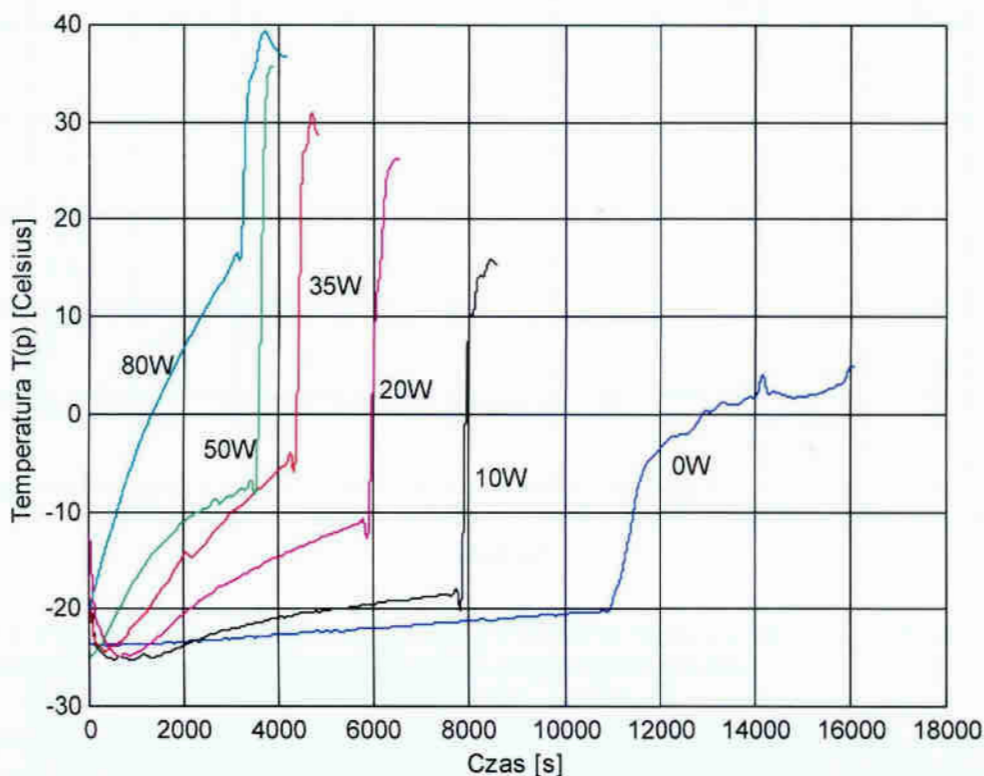
Rys. 9.2. Zmiany masy próbki rozmrażanej metodą s-p-p dla stopnia odwodnienia równego 10% przy różnych mocach promienników podczerwieni

Według danych literaturowych [17] w czasie procesu rozmrażania temperatura rozmrażanego produktu nie powinna przekraczać 20°C. Przy tej temperaturze rozwój mezofilnej mikroflory saprofitycznej jest jeszcze nieznaczny i nie wpływa na zmiany jakościowe i trwałość produktu.

Przebiegi czasowe zmian temperatury na powierzchni próbki T_p dla procesu rozmrażania przy poszczególnych mocach promienników przedstawiono na rys. 9.3. Wszystkie krzywe mają podobny charakter zmienności. Obserwujemy trzy charakterystyczne fazy. Pierwsze dwie fazy występują w etapie sublimacji. W fazie pierwszej pod wpływem obniżającego się ciśnienia występuje tzw. samozamrażanie. Temperatura na powierzchni próbki spada. Po osiągnięciu równowagi pomiędzy ciśnieniem w komorze i temperaturą mięsa rozpoczyna się druga faza. W wyniku sublimacji lodu, powstaje odwodniona struktura porowata na powierzchni próbki. Temperatura T_p powoli wzrasta. Gwałtowny wzrost temperatury, trzecia faza, to

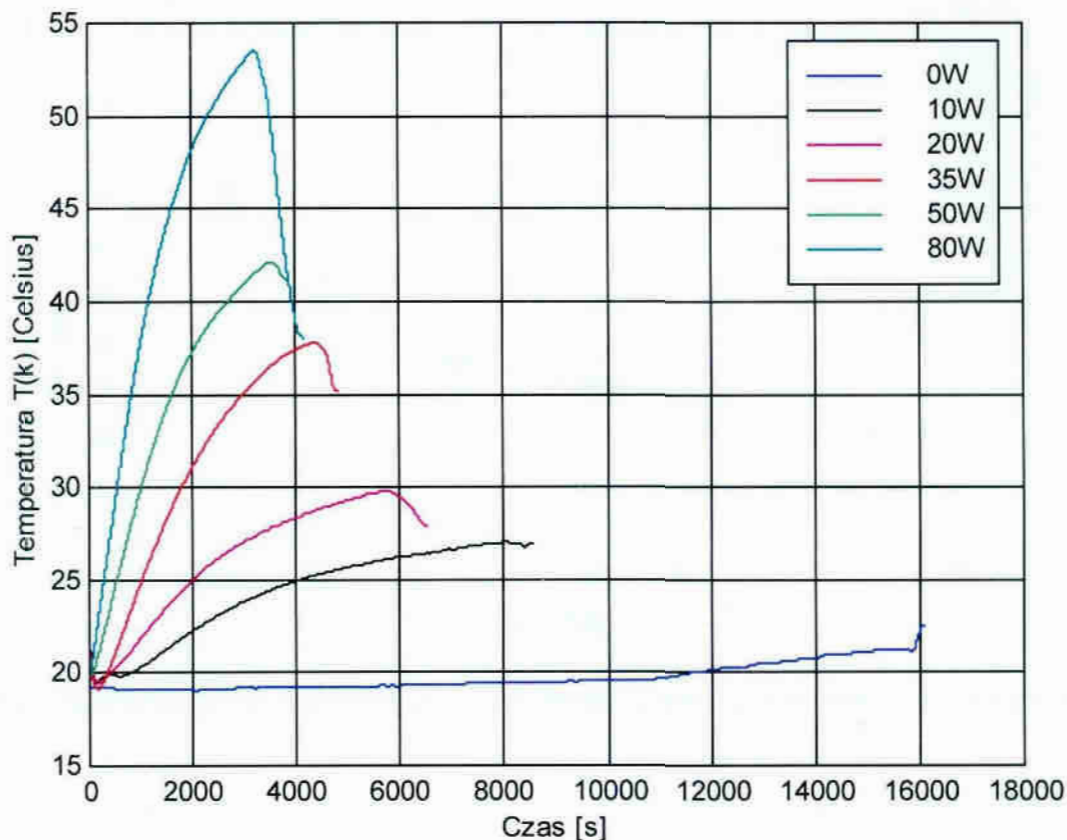
drugi etap rozmrażania s-p-p. Rozpoczyna się on w momencie naporowania komory i trwa do końca procesu.

Ogrzewanie z mocą 10W wpływa tylko nieznacznie na wzrost temperatury na powierzchni próbki. Jest ona zbliżona do temperatury podczas rozmrażania bez użycia promienników. Ustala się na poziomie 5°C. Zwiększanie mocy promienników powyżej 20W powoduje już znaczny wzrost temperatury na powierzchni próbki.



Rys. 9.3. Zmiana temperatury na powierzchni próbki T_p podczas rozmrażania s-p-p przy różnych mocach promienników podczerwieni

Zmiany temperatury w komorze T_k przedstawiono na rys. 9.4. Widoczne są dwie fazy zmienności temperatury. Pierwsza faza występuje w okresie sublimacji a druga w okresie zaparowania komory. Temperatura T_k , w przypadku wyłączonych promienników (0W), w pierwszej fazie nieznacznie wzrasta od 19°C do 20°C. W drugiej fazie na skutek zaparowania wzrasta do 23°C. Dla procesów z dostarczaniem ciepła przez promienniki pierwsza faza charakteryzuje się wyraźnym wzrostem temperatury T_k . W fazie drugiej spada na skutek oddziaływania pary o niższej temperaturze. Wszystkie krzywe mają podobny charakter lecz osiągają wyższe wartości odpowiednio do zastosowanej mocy promienników. Przykładowo dla mocy promiennika 10W, temperatura w komorze osiąga maksymalną wartość 26°C w końcowej fazie okresu sublimacji (8500s) a następnie po zaparowaniu komory stabilizuje się na tym poziomie. Dla mocy promienników 20W maksymalna temperatura $T_k=29°C$ a dla 80W $T_k=54°C$. Temperatura wewnątrz komory powyżej 30°C jest niekorzystna ponieważ prowadzi do nadmiernego przegrzania rozmrażanej próbki.



Rys. 9.4. Przebiegi czasowe zmian temperatury w komorze rozmrażalniczej T_k podczas rozmrażania s-p-p przy różnych mocach promienników podczerwieni

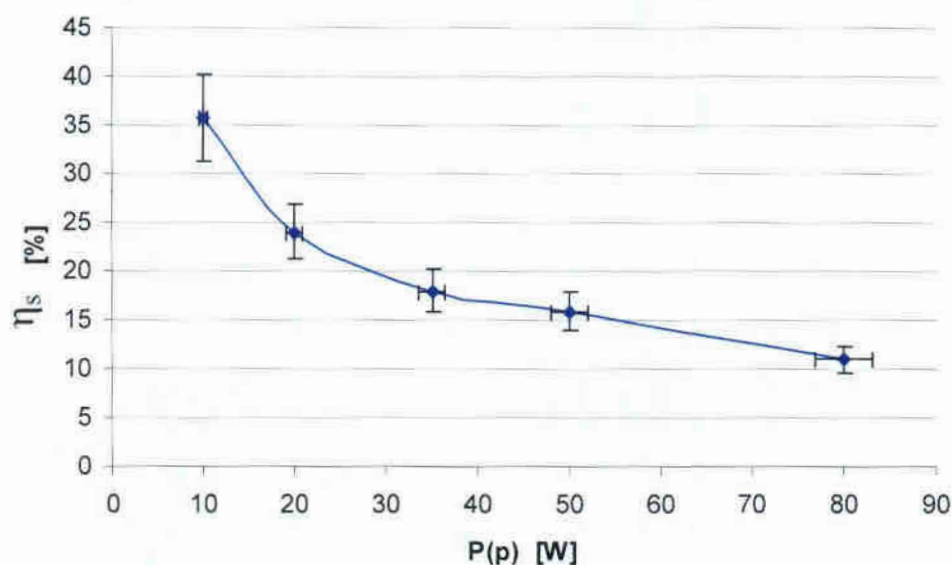
Obliczono sprawność procesu jako stosunek: energii sublimacji lodu z próbki E_s do ciepła dostarczonego przez promienniki w etapie sublimacji E_p .

$$\eta_s = \frac{E_s}{E_p} \cdot 100\% = \frac{m_l \cdot r_s}{P_p \cdot t_s} \cdot 100\% \left[\frac{\frac{\text{kg} \cdot \text{kJ}}{\text{kg}}}{\frac{\text{kJ}}{\text{s}} \cdot \text{s}} \cdot \% \right] = \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kJ}} \cdot \% \right] = [\%] \quad (9.1)$$

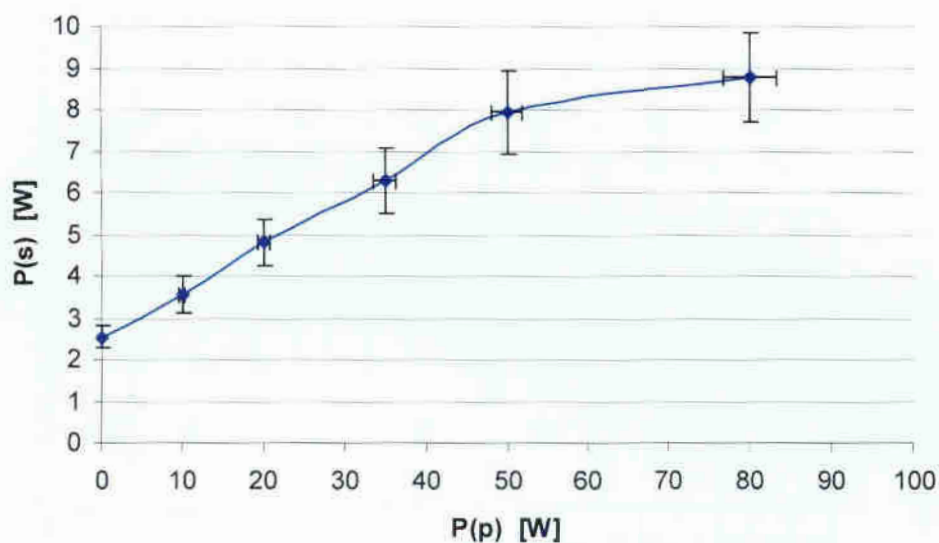
- η_s -sprawność sublimacji,
- E_s -energia zużyta na sublimację lodu,
- E_p -energia dostarczona przez promienniki podczerwieni,
- m_l -masa odsublimowanego lodu,
- r_{sub} -ciepło sublimacji,
- P_p - sumaryczna moc promienników,
- t_s -czas sublimacji.

Otrzymaną zależność przedstawiono na rys. 9.5. Widzimy, że wraz ze zwiększaniem mocy promienników stopień wykorzystania dostarczonego ciepła maleje. Tylko część ciepła jest wykorzystywana do sublimacji lodu z próbki. Znaczna jego ilość zostaje

zużyta na ogrzanie rozrzedzonego powietrza i ścian komory. Przy mocy promienników 10W sprawność sublimacji wynosi 35,77%, a dla mocy 80W już tylko 10,96%.



Rys. 9.5. Wykres sprawności sublimacji w zależności od mocy dostarczonej przez promienniki



Rys. 9.6. Wykres zależności mocy sublimacji od mocy dostarczonej przez promienniki

Zależność mocy sublimacji $P_s = \frac{E_s}{t_s}$ od mocy zastosowanych promienników P_p

przedstawiono na rys. 9.6. Moc sublimacji wzrasta wraz ze zwiększaniem mocy promienników tylko w zakresie od 10W do 50W. Powyżej 50W przyrost mocy sublimacji jest już nieznaczny i dąży do ustalenia się na poziomie (ok. 9W).

Dane do wykresów przedstawionych na rys. 9.5 i 9.6 zestawiono w tabeli 9.1.

Tabela 9.1. Zestawienie danych i wyniki obliczeń do wykresów przedstawionych na rys. 9.5 i 9.6

P_p [W]	ΔP_p [W]	t_s [s]	E_p [kJ]	E_s [kJ]	η_s [%]	$\eta_{s,\text{sr}}$ [%]	$\sigma_{n-1}(\eta_{s,\text{sr}})$ [%]	$\Delta \eta_{s,\text{sr}}$ [%]	P_s [W]	$P_{s,\text{sr}}$ [W]	$\sigma_{n-1}(P_{s,\text{sr}})$ [W]	$\Delta P_{s,\text{sr}}$ [W]
0	x	10980	x	28	x	x	x	x	2,55	2,56	0,12	0,29
		10431							2,68			
		11480							2,44			
10	0,4	7840	78,40	28	35,71	35,77	1,78	4,43	3,57	3,57	0,17	0,43
		8230	82,30		34,02				3,40			
		7448	74,48		37,59				3,75			
20	0,8	5840	116,80	28	23,97	24,06	1,12	2,78	4,79	4,81	0,22	0,56
		5548	110,96		25,23				5,05			
		6090	121,80		22,99				4,60			
35	1,4	4450	155,75	28	17,98	18,00	0,89	2,22	6,29	6,3	0,31	0,78
		4673	163,56		17,12				5,99			
		4230	148,05		18,91				6,62			
50	2	3530	176,50	28	15,86	15,89	0,79	1,97	7,93	7,94	0,40	0,99
		3354	167,70		16,70				8,35			
		3707	185,35		15,11				7,55			
80	3,2	3200	256,00	28	10,93	10,96	0,55	1,36	8,75	8,77	0,44	1,08
		3039	243,12		11,52				9,21			
		3358	268,64		10,42				8,34			
$m_s=0,01\text{kg}, \quad r_{\text{sub}}=2800 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$												

9.1.3 Podsumowanie II etapu badań

W trakcie tego etapu badań stwierdzono, że proces sublimacji swobodnej (bez dodatkowego dostarczania ciepła) odbywa się na skutek wymiany ciepła z otoczeniem. Ciepło przenika do próbki przez ściany komory i rozrzedzone powietrze w jej wnętrzu. Obliczono, że w naszym przypadku moc sublimacji swobodnej wynosi ok. 2,56W .

Dostarczanie dodatkowego ciepła za pomocą promienników podczerwieni znacznie skraca czas sublimacji. Z przedstawionych badań wynika, że zastosowanie promienników o mocy 10W skraca czas sublimacji o ok.30%. Dla promienników o mocy 50W czas ten ulega skróceniu do ok. 70%. Dalsze zwiększanie mocy promienników wpływa w niewielkim stopniu na przyspieszenie procesu sublimacji.

Zastosowanie zbyt wysokich mocy promienników powoduje przegrzanie powierzchni rozmrażanej próbki i rozrzedzonego powietrza wokół niej (rys. 9.3 i 9.4). Nie jest wskazane przekroczenie temperatury na powierzchni próbki T_p powyżej 20°C oraz temperatury wokół niej (T_k) powyżej 30°C, ze względu na proces rehydratacji (ze wzrostem temperatury stopień rehydratacji ulega zmniejszeniu) oraz możliwość rozwoju mikroflory saprofitycznej.

W wyniku przeprowadzonej analizy do dalszych badań procesu rozmrażania metodą sublimacyjno – próżniowo - parową zastosowane zostaną promienniki podczerwieni o sumarycznej mocy 10W. Moc ta charakteryzuje się najwyższą sprawnością przejmowania ciepła $\eta_s=35,77\%$, skraca czas procesu o 30% i nie powoduje przegrzania powierzchni próbki powyżej przyjętego poziomu temperatury 20°C [16].

9.2 Określenie stopnia odwodnienia sublimacyjnego (III etap badań)

Bilans energii procesu rozmrażania można zapisać:

$$Q_p + Q_s = Q_t + Q_m \quad (9.2)$$

Q_p - ciepło oddane przez parę powodujące wzrost temperatury [kJ],

Q_s - ciepło skraplania [kJ],

Q_t - ciepło topnienia [kJ],

Q_m - ciepło przejęte przez mięso powodujące wzrost temperatury [kJ],

$$m_p \cdot c_p \cdot \Delta T_p + m_p \cdot r_s = m_m \cdot c_m \cdot \Delta T_m + m_t \cdot r_t \quad (9.3)$$

m_m - masa mięsa [kg],

m_p - masa pary [kg],

c_p - ciepło właściwe pary wodnej - $1,86 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$,

c_m - ciepło właściwe mięsa - $2,08 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$,

ΔT_m - przyrost temperatury mięsa (od temp. krioskopowej do temp. końcowej),

ΔT_p - spadek temperatury pary wodnej (od temp. początkowej do temp. skraplania).

Mięso chude zawiera około 60% wody. Przy temperaturze $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ wymraża się około 80% wody [6, 7, 17, 18]. Wynika stąd, że w 1 kg mięsa znajduje się 0,48kg lodu. Podstawiając te dane do równania (8.3) i odpowiednio przekształcając otrzymamy masę pary wodnej potrzebnej do rozmrożenia 1 kg mięsa.

$$m_p = \frac{m_m \cdot c_m \cdot \Delta T_m + m_t \cdot r_t}{c_p \cdot \Delta T_p + r_s} \quad (9.4)$$

$$m_p = \frac{1\text{kg} \cdot 2,08 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 25\text{K} + 0,48\text{kg} \cdot 335 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{1,86 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 20\text{K} + 2260 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} = 0,093\text{kg} = 93\text{g} \quad (9.5)$$

Stanowi to około 10% masy rozmrażanego mięsa.

Z obliczeń teoretycznych wynika więc, że aby rozmrozić próbkę mięsa metodą s-p-p należy odsublimerować z niej ok. 10% lodu.

Celem tego etapu badań jest określenie jaki jest niezbędny rzeczywisty stopień odwodnienia sublimacyjnego aby nastąpiło całkowite rozmrożenie badanej próbki przy jednoczesnej maksymalnie pełnej rehydratacji wytworzonej struktury porowatej. W wyniku badań określony zostanie wpływ odwodnienia sublimacyjnego na stopień rozmrożenia i stopień rehydratacji. Określony zostanie również czas rehydratacji t_h .

Do oceny procesu rozmrażania zdefiniowano następujące wielkości:

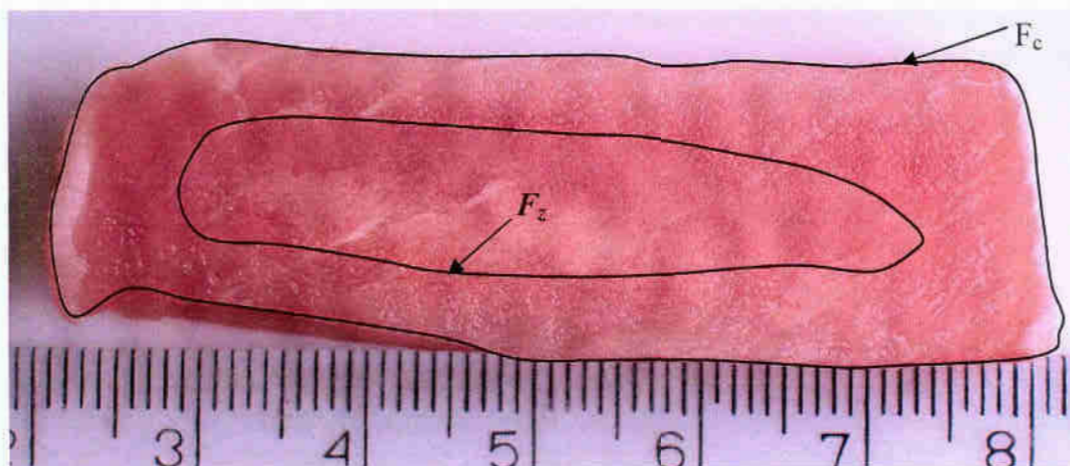
Stopień odwodnienia sublimacyjnego S_o określono jako stosunek różnicy początkowej masy zamrożonej próbki m_i i masy odsublimerowanego lodu m_{ls} do początkowej masy zamrożonej próbki m_i pomnożony przez 100%.

$$S_o = \frac{m_{\text{wag}} - m_{\text{ls}}}{m_{\text{wag}}} \cdot 100\% \quad (9.6)$$

Stopień rozmrożenia S_r określono jako stosunek powierzchni rozmrożonej ($F_c - F_z$) do powierzchni całkowitej F_c , powiększony o składnik uwzględniający dokonanie się przemiany fazowej lodu w wodę w zakresie temperatur krioskopowych, będący iloczynem ilorazu powierzchni zamrożonej F_z do powierzchni całkowitej F_c i współczynnika przemiany fazowej w_p . Całość wyrażenia przemnożono przez 100%.

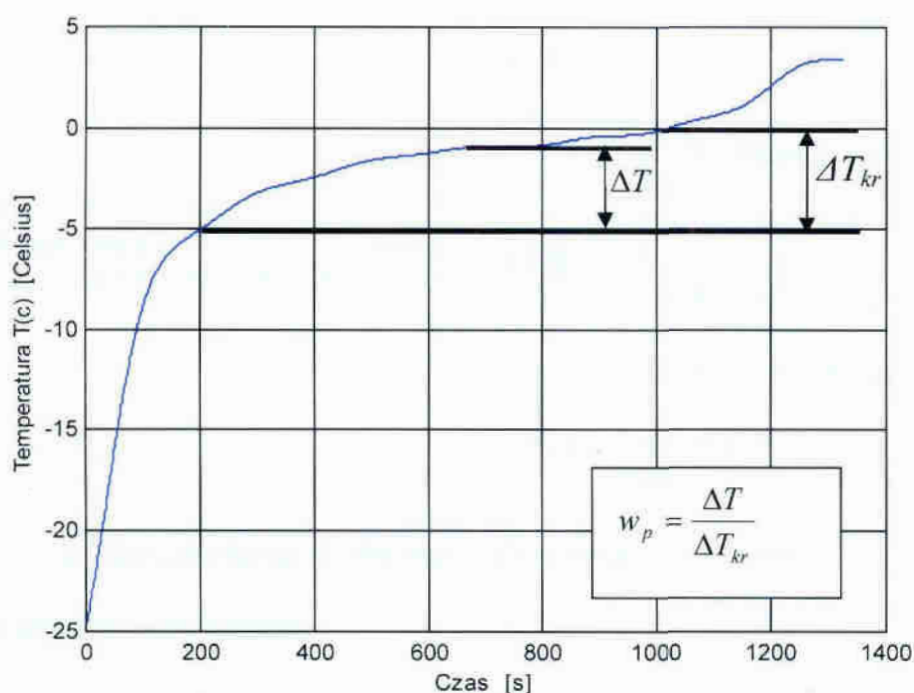
$$S_r = \left(\frac{F_c - F_z}{F_c} + \frac{F_z}{F_c} \cdot w_p \right) \cdot 100\% \quad (9.7)$$

Pomiar powierzchni F_c i F_z wykonano zgodnie z metodyką badań (rozdział 6) na przekroju poprzecznym, przechodzącym przez środek termiczny rozmrażanej próbki. Przykładowy przekrój częściowo rozmrożonej próbki pokazano na rys. 9.7.



Rys. 9.7. Przekrój przez częściowo rozmrożoną próbkę. F_c - powierzchnia całkowita przekroju, F_z - powierzchnia zamrożona

Współczynnik przemiany fazowej określono jako $w_p = \frac{\Delta T}{\Delta T_{kr}}$. Wartość ΔT_{kr} jest to zakres zmian temperatur krioskopowych mięsa. Na podstawie obserwacji temperaturowych krzywych rozmrażania przyjęto, że zmienia się on od -5°C do 0°C . Wartość ΔT jest to przyrost temperatury jaki uzyskała próbka od wartości początkowej temperatury krioskopowej do momentu zakończenia rozmrażania. Metodę wyznaczania współczynnika przemiany fazowej w_p przedstawiono na rys. 9.8.



Rys. 9.8. Metoda wyznaczania współczynnika przemiany fazowej w_p

Stopień rehydratacji R określono jako stosunek masy próbki w momencie pojawienia się wycieku m_{2wag} do masy próbki przed rozmrożeniem m_{1wag} pomnożony przez 100%.

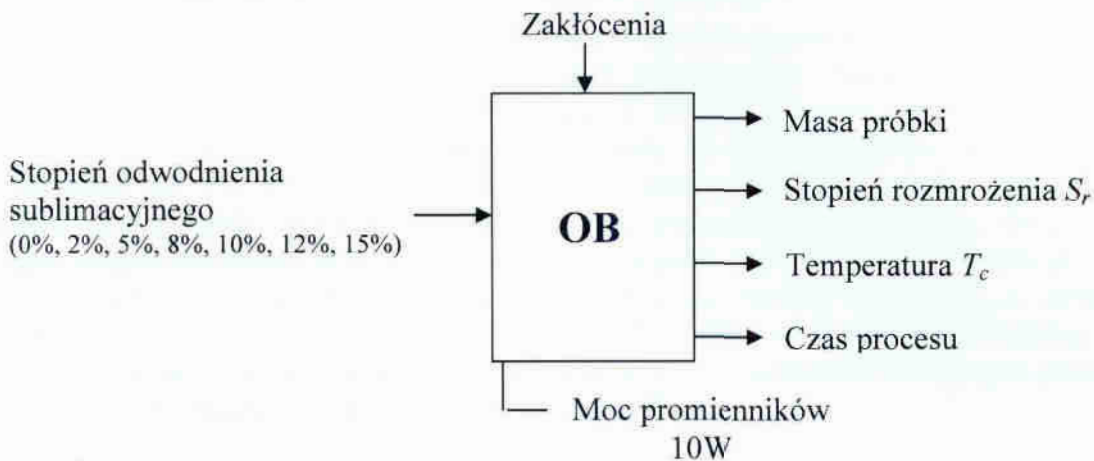
$$R = \frac{m_{2wag}}{m_{1wag}} \cdot 100\% \quad (9.8)$$

9.2.1 Warunki i plan badań

W tym etapie badań dla ustalonej mocy promienników (2x5W) zmieniano stopień odwodnienia sublimacyjnego. Przyjęto następujące jego wartości: 0%, 2%, 5%, 8%, 10%, 12% i 15%. Przeprowadzono 21 prób, po trzy dla każdego stopnia odwodnienia. Próbkę mięsa przygotowano zgodnie z opisaną wcześniej metodyką badań.

Podobnie jak w poprzedniej serii badań w pierwszym etapie (sublimacji) zawór generatora pary 5 jest zamknięty. Otwarty jest zawór 4 łączący komorę z pompą próżniową. W trakcie sublimacji obserwowano i mierzono zmianę masy odwadnianej próbki. Po osiągnięciu założonego stopnia odwodnienia (określonej masy) rozpoczyna się drugi etap (zaparowanie komory). Zostaje zamknięty zawór pompy próżniowej 4 i otwarty zawór generatora pary 5. Proces zostaje przerwany, gdy rozmrażana próbka po rehydratacji zaczyna tracić na masie (pojawia się wyciek). Próbka po wyjęciu z komory zostaje przekrojona w środkowej części w celu określenia stopnia rozmrożenia.

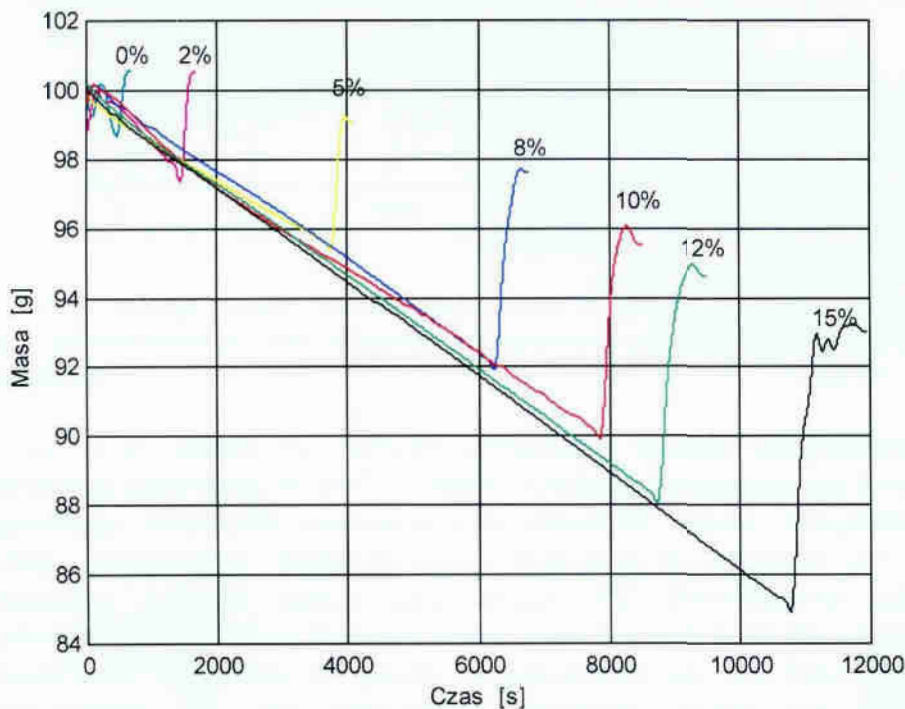
Wielkościami wyjściowymi poddanymi analizie w tym etapie badań były: zmiana masy próbki w czasie procesu, stopień rozmrożenia i stopień rehydratacji w momencie wystąpienia spadku masy próbki oraz czas procesu. Schemat obiektu badań w tym doświadczeniu przedstawiono na rys. 9.9.



Rys. 9.9. Uproszczony schemat obiektu badań dla trzeciego etapu badań

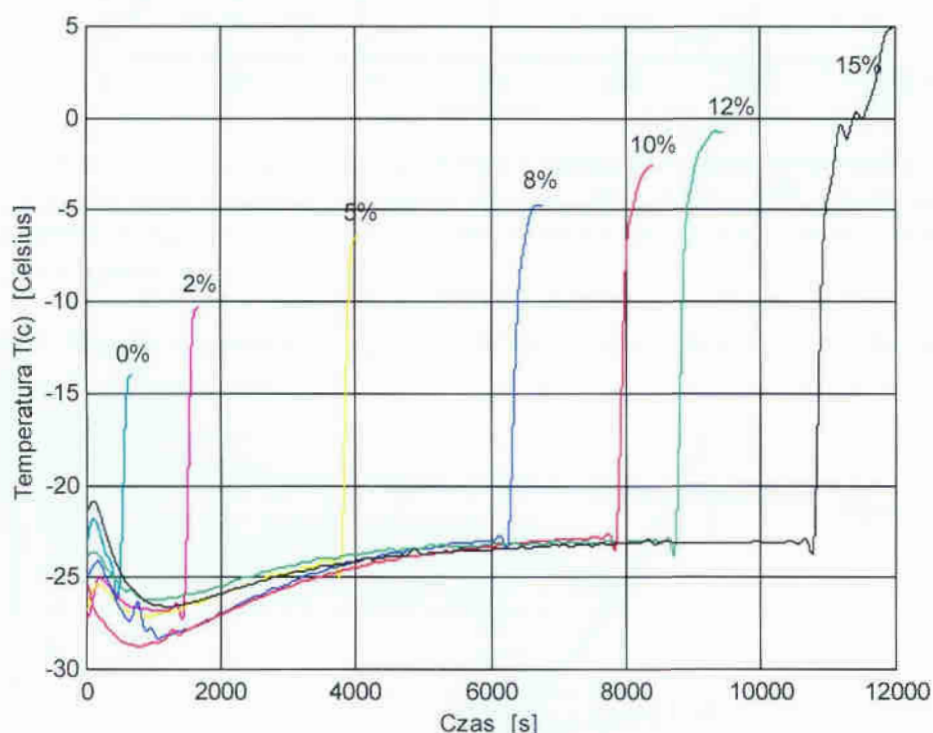
9.2.2 Wyniki i ich analiza

Zmiany masy próbek rozmrażanych przy różnym stopniu odwodnienia sublimacyjnego przedstawiono na rys. 9.10. Dla przyjętych stopni odwodnienia widoczny jest etap sublimacji charakteryzujący się spadkiem masy badanych próbek. W momencie zaparowania komory następuje rozmrażanie próbek. Pod wpływem kondensującej wewnątrz próbki mięsa pary wodnej masa zaczyna wzrastać – następuje rehydratacja. W momencie, gdy pojawia się wyciek (masa próbki zaczyna spadać) próba zostaje przerwana.



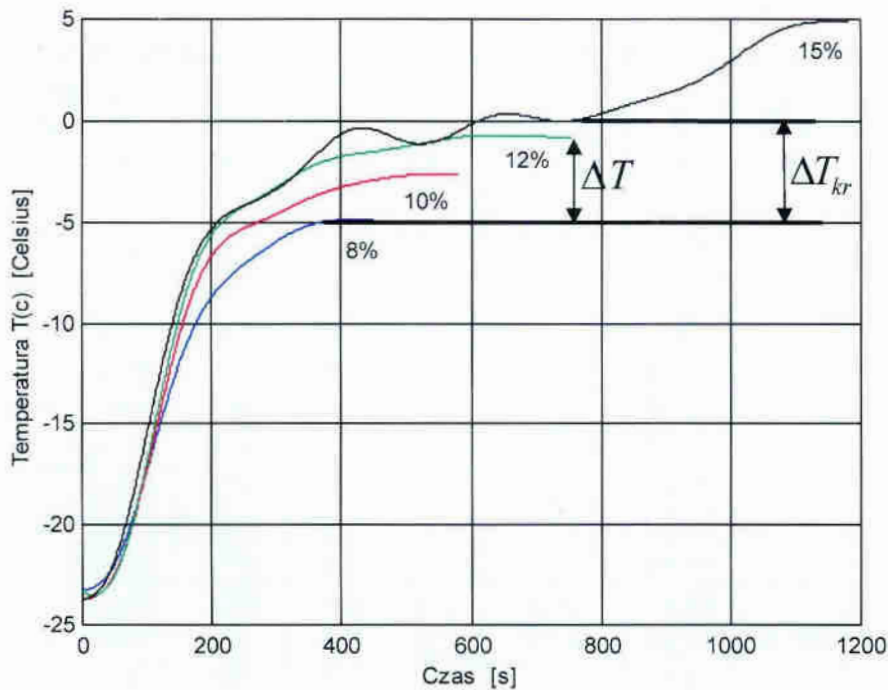
Rys. 9.10. Zmiana masy próbki rozmrażanej do momentu spadku masy przy różnych stopniach odwodnienia sublimacyjnego

Zmiany temperatur w centrum próbek T_c przedstawione są na rys 9.11. W pierwszej fazie okresu sublimacji widoczny jest spadek temperatury, następuje domrażanie próbek. Następnie temperatura powoli wzrasta i stabilizuje się na poziomie ok. -23°C . Po zaparowaniu komory następuje gwałtowny wzrost temperatury T_c . Wartości jakie osiąga temperatura T_c dla badanych stopni odwodnienia sublimacyjnego S_o są zestawione w tabeli 9.2, w kolumnie $T_{c,max}$. Z przedstawionych krzywych zmiany temperatury wynika, że dla stopnia odwodnienia $S_o = 12\%$ próbka w momencie pojawienia się wycieku osiąga wewnątrz temperaturę $T_{c,max}$ ok. -1°C . Obserwacja przekroju tej próbki wykazała, że jest już ona praktycznie rozmrożona. Obliczony średni stopień rozmrożenia (z trzech prób) $S_{r, sr}$ wynosi $96,42\%$. Dla $S_o = 10\%$ próbka jest jeszcze w środku zamrożona, temperatura $T_{c,max}$ wynosi ok. -4°C , a stopień rozmrożenia $S_{r, sr} = 75,18\%$. Z kolei dla $S_o = 15\%$ próbka rozmraża się wcześniej niż następuje pełna rehydratacja odwodnionej struktury, i w momencie końcowym procesu temperatura T_c osiąga wartości dodatnie, $T_{c,max} = 5^{\circ}\text{C}$.



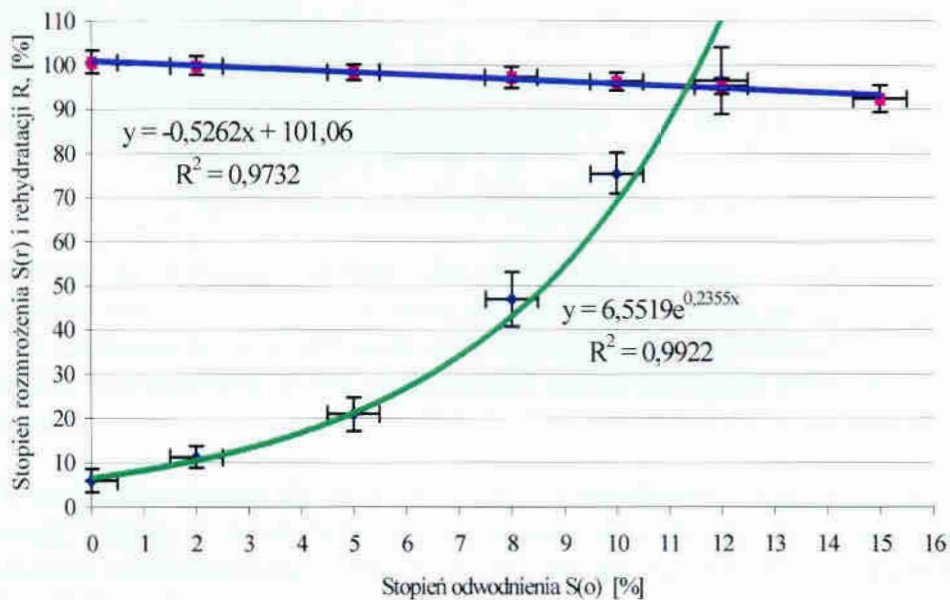
Rys. 9.11. Przebiegi czasowe zmiany temperatury w centrum próbki T_c podczas rozmrażania s-p-p, z przerwaniem procesu w momencie pojawienia się spadku masy, dla badanych stopni odwodnienia

Na rys. 9.12. zestawiono krzywe obrazujące zmiany temperatury T_c w fazie zaparowania (sprowadzone je do jednego punktu rozpoczynającego fazę rozmrażania). Z przebiegu krzywych rozmrażania wyznaczono zakres temperatury przemiany fazowej, (temperatury krioskopowej). Przemiana ta zachodzi od -5°C do 0°C . Wyznaczona wartość wynosi ΔT_{kr} wynosi 5°C . Przykładowo pokazano zakres realizowanej przemiany w obszarze temperatury krioskopowej dla odwodnienia 12% , a parametr ΔT określono w sposób przedstawiony na rys. 9.8. Przy odwodnieniu sublimacyjnym 2% , 5% temperatura wewnątrz próbki nie osiągnęła zakresu temperatury krioskopowej. Wyniki pomiarów oraz obliczony stopień rozmrożenia dla badanych stopni odwodnienia zestawiono w tabeli 9.2.



Rys. 9.12. Porównawcze zestawienie przebiegów czasowych zmian temperatury w centrum próbki T_c , przesuniętych do jednego punktu, dla 8%, 10%, 12% i 15% stopnia odwodnienia sublimacyjnego, w etapie rozmrażania p-p, z przerwaniem procesu w momencie pojawienia się spadku masy. Sposób wyznaczania ΔT i ΔT_{kr} .

Zależność stopnia rozmrożenia S_r od stopnia odsublumowania S_o przedstawiono na rys. 9.13.



- Stopień rozmrożenia $S(r)$
- Stopień rehydratacji R
- Liniowy (Stopień rehydratacji R)
- Wykł. (Stopień rozmrożenia $S(r)$)

Rys. 9.13. Zależność stopnia rozmrożenia S_r i stopnia rehydratacji R od stopnia odwodnienia sublimacyjnego S_o

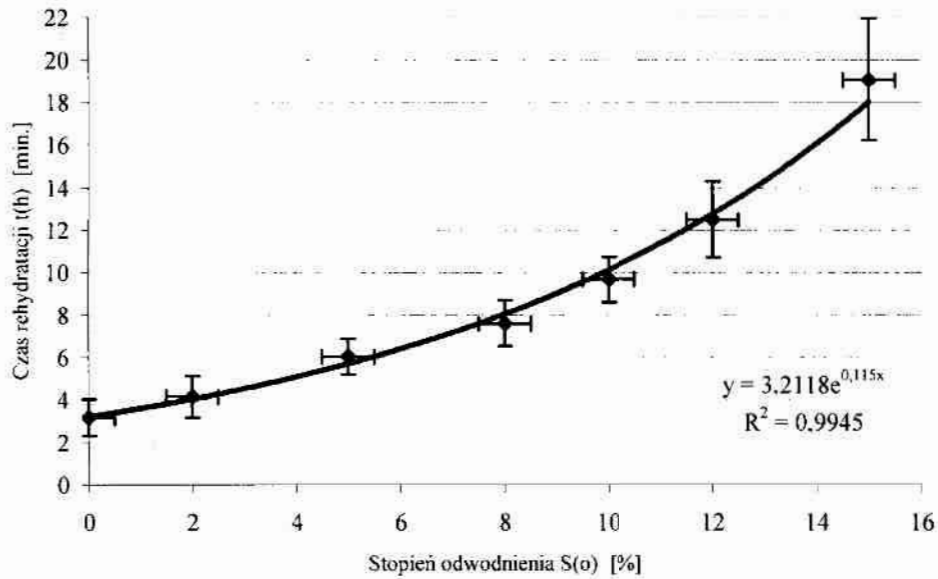
Tabela 9.2. Dane obliczeniowe i średni stopień rozmrożenia S_r , $S_{r, \text{sr}}$ dla badanych stopni osdublimowania S_o .

S_o [%]	ΔS_o [%]	F_c [mm ²]	F_z [mm ²]	$T_{c,max}$ [°C]	ΔT [°C]	$w_p = \frac{\Delta T}{\Delta T_{kr}}$	S_r [%]	$S_{r, \text{sr}}$ [%]	σ_{n-1} [%]	$\Delta S_{r, \text{sr}}$ [%]
0	x	1100	1028	-14,0	-	-	6,55	5,97	1,05	2,61
		1271	1187	-15,2	-	-	6,61			
		1147	1092	-14,5	-	-	4,76			
2	0,50	1200	1055	-10,0	-	-	12,08	11,26	0,98	2,48
		1064	956	-9,5	-	-	10,15			
		1126	996	-9,6	-	-	11,55			
5	0,50	1100	870	-6	-	-	20,91	20,94	1,52	3,78
		1330	1031	-6,7	-	-	22,48			
		1214	978	-6,5	-	-	19,44			
8	0,51	1140	630	-4,9	0,1	0,02	45,84	46,90	2,48	6,15
		1052	601	-4,3	0,7	0,14	49,73			
		1243	682	-5,0	0	0	45,13			
10	0,51	1200	392	-3,9	1,1	0,22	74,52	75,18	1,86	4,63
		1305	418	-4,1	0,9	0,18	73,73			
		1076	348	-3,5	1,5	0,3	77,28			
12	0,51	1160	205	-1,0	4,0	0,76	99,21	96,42	2,95	7,32
		1092	180	-1,2	3,8	0,8	96,70			
		1209	212	-1,9	3,1	0,62	93,34			
15	0,52	1068	1068	4,0	5	1	100	100	-	-
		1080	1080	4,2	5	1	100			
		1185	1185	5,0	5	1	100			

$\Delta T_{kr} = 5^\circ\text{C}, \quad S_r = \left(\frac{F_c - F_z}{F_c} + \frac{F_z}{F_c} \cdot w_p \right) \cdot 100\%, \quad \Delta S_r = t_{\alpha, n-1} \cdot \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$

Z przebiegu tej krzywej widzimy, że stopień rozmrożenia S_r wzrasta w sposób wykładniczy wraz ze wzrostem stopnia odwodnienia sublimacyjnego S_o . Świadczy to o tym, że rozmrażanie lodu wewnątrz materiału przebiega tym intensywniej im większy jest stopień odwodnienia. Pełne rozmrożenie próbki następuje przy ok. 12% stopniu odwodnienia.

Wyniki pomiarów służące do określenia stopnia rehydratacji i obliczenia jego wartości zestawione zostały w tabeli 9.3. Graficzna zależność stopnia rehydratacji od stopnia odwodnienia sublimacyjnego przedstawiona została na rys. 9.13. Zależność ta ma charakter liniowy i maleje wraz ze wzrostem stopnia odwodnienia. Z przedstawionych danych wynika, że odwodniona warstwa nie jest w stanie w pełni się zrehydratyzować. Dla 12% stopnia odwodnienia, dla którego próbka jest już rozmrożona wynosi on 95,18% z błędem zależnym od warunków procesowych i własności rozmrażanej próbki $\pm 1,85\%$.



Rys. 9.14. Czas rehydracji rozmrażanej próbki w zależności od stopnia odwodnienia sublimacyjnego

Tabela 9.3. Dane obliczeniowe i średni stopień rehydracji R_{sr} dla badanych stopni odwodnienia sublimacyjnego S_o

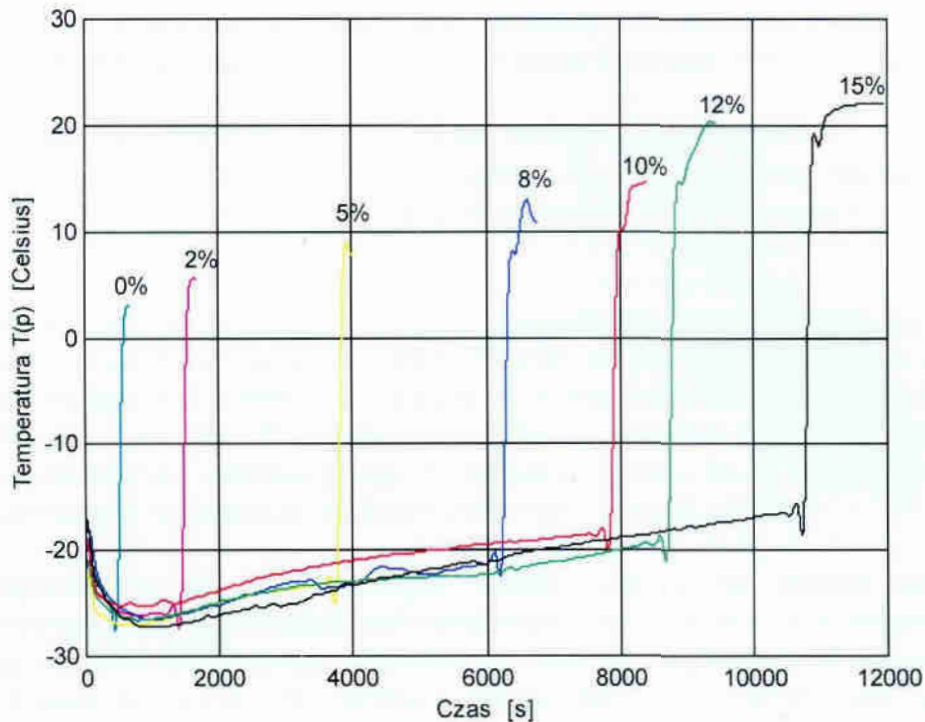
S_o [%]	ΔS_o [%]	m_{1wag} [g]	m_{2wag} [g]	R [%]	R_{sr} [%]	σ_{n-1} [%]	ΔR [%]
0	x	99,466	101,267	101,811	100,736	1,044	2,593
		100,157	99,882	99,725			
		99,852	100,524	100,673			
2	0,50	92,220	99,805	100,590	99,895	0,836	2,076
		100,524	99,486	98,967			
		100,325	100,452	100,127			
5	0,50	100,340	99,203	98,867	98,443	0,719	1,787
		99,242	98,100	98,849			
		100,090	97,700	97,612			
8	0,51	100,921	98,621	97,721	97,216	0,965	2,397
		100,027	97,850	97,824			
		100,600	96,680	96,103			
10	0,51	100,360	96,479	96,133	96,232	0,808	2,006
		99,150	96,260	97,085			
		100,005	95,484	95,479			
12	0,51	100,148	96,006	95,864	95,183	0,743	1,845
		100,730	95,080	94,391			
		99,428	94,750	95,295			
15	0,52	100,520	93,481	92,997	92,328	1,236	3,069
		100,340	93,400	93,084			
		100,160	91,047	90,902			
				$R = \frac{m_{2wag}}{m_{1wag}} \cdot 100\%$	$\Delta R = t_{\alpha, n-1} \cdot \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$		

Od momentu zaparowania komory masa próbki gwałtownie wzrasta. Czas rehydracji rozmrażanej próbki (do momentu pojawienia się spadku masy) w zależności od stopnia odsuślimowania przedstawiono na rys. 9.14, a dane zestawiono w tabeli 9.4. Czas rehydracji wzrasta w sposób wykładniczy.

Tabela 9.4. Dane obliczeniowe i średni czas rehydracji $t_{h, sr}$ dla badanych stopni odwodnienia sublimacyjnego S_o

S_o [%]	$\Delta^* S_o$ [%]	t_h [min]	$t_{h, sr}$ [min]	σ_{n-1} [min]	$\Delta t_{h, sr}$ [min]
0	x	3,50	3,17	0,35	0,87
		3,20			
		2,80			
2	0,50	3,90	4,15	0,39	0,97
		3,95			
		4,60			
5	0,50	5,75	6,03	0,33	0,83
		6,40			
		5,95			
8	0,51	7,48	7,61	0,44	1,09
		7,25			
		8,10			
10	0,51	9,63	9,69	0,43	1,06
		10,15			
		9,30			
12	0,51	12,55	12,5	0,73	1,80
		11,75			
		13,20			
15	0,52	20,20	19,07	1,15	2,86
		17,90			
		19,10			
$\Delta t_r = t_{a, n-1} \cdot \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$					

Zmiany temperatury na powierzchni próbek w zależności od stopnia odsuślimowania, podczas tego etapu badań przedstawia rys. 9.15. W etapie sublimacji po początkowym samozamrażaniu temperatura na powierzchni próbek powoli wzrasta. W okresie zaparowania komory następuje gwałtowny wzrost temperatury t_p . Temperatura t_p wynosiła odpowiednio dla $S_o = 0\% \rightarrow 4^\circ\text{C}$, dla $S_o = 5\% \rightarrow 10^\circ\text{C}$, dla $S_o = 12\% \rightarrow 20^\circ\text{C}$, dla $S_o = 15\% \rightarrow 23^\circ\text{C}$. Otrzymane wyniki potwierdzają, że dobrana w poprzednim etapie badań moc promienników podczerwieni nie powoduje przegrzania powierzchni rozmrażanego produktu.



Rys. 9.15. Zmiany temperatury na powierzchni próbki T_p dla wybranych stopni odwodnienia sublimacyjnego podczas rozmrażania s-p-p. Rozmrażanie prowadzono do momentu wystąpienia spadku masy

9.2.3 Podsumowanie III etapu badań

Podstawą rozmrażania produktów o otwartej budowie tkankowej metodą s-p-p jest założenie, że poprzez wytworzenie struktury porowatej (sieci kanalików biegnących w głąb rozmrażanego materiału) zostaje zwielokrotniona powierzchnia wymiany ciepła. Para wodna wnika w głąb materiału i kondensując na powierzchni kanalików rozmraża pozostały w produkcie lód. W tradycyjnym rozmrażaniu p-p przewodzenie ciepła odbywa się poprzez zewnętrzną powierzchnię produktu, a strumień ciepła musi pokonywać coraz większy opór związany ze wzrastającą grubością warstwy rozmrożonej (współczynnik przewodzenia ciepła λ rozmrożonego produktu jest ok. 3-3,5-krotnie mniejszy niż produktu zamrożonego). W przypadku rozmrażania produktu od wewnątrz (metodą s-p-p) wpływ grubości rozmrożonej warstwy na proces rozmrażania jest znacznie mniejszy. Powstająca w wyniku kondensacji para wodna jest wchłaniana przez mocno higroskopijną strukturę porowatą powodując jej rehydratację.

Z obliczeń teoretycznych wynika, że aby rozmrozić próbkę metodą s-p-p wystarczy odsublimerować 10,7% lodu. W wyniku badań stwierdzono, że przy tym stopniu odsublimerowania następuje tylko częściowe rozmrażanie próbki od wewnątrz. Przy 12% stopniu odwodnienia następuje całkowite rozmrożenie próbki poprzez kondensującą w jej wnętrzu parę. Różnica pomiędzy wyliczoną wartością teoretyczną $S_o=9,3\%$ a wyznaczoną doświadczalnie $S_o=12\%$ spowodowana jest nierównomiernym rozłożeniem struktury porowatej, jak również tym, że nie tylko kondensująca para wodna wypełnia kanaliki tej struktury ale również uwalniający się z komórek wyciek rozmrażalniczy. Pojemność struktury porowatej jest wtedy zbyt mała aby ilość skraplającej się wewnątrz pary wodnej rozmroziła całkowicie produkt. Zbyt duże

odwodnienie rozmrażanej próbki $S_o=15\%$ sprawia, że próbka rozmraża się wcześniej niż następuje rehydratacja odwodnionej struktury. W momencie gdy próbka jest maksymalnie uwodniona temperatura w jej centrum T_c osiąga wartości dodatnie.

Na podstawie otrzymanych wyników widać, że stopień rozmrożenia S_r wzrasta wraz ze wzrostem stopnia odwodnienia sublimacyjnego S_o , a wykładniczy charakter krzywej świadczy o tym, że im większy jest stopień odwodnienia tym rozmrażanie jest bardziej intensywne.

Stwierdzono, że rehydratacja, w fazie rozmrażania p-p, odwodnionej w etapie sublimacji struktury nie zachodzi w pełni. Stopień rehydratacji R zmniejsza się wraz ze wzrostem stopnia odwodnienia S_o . Zawiera się w granicach od $R=99,9\%$ dla $S_o=2\%$ i do $R=92,3\%$ dla $S_o=15\%$. Wykładniczy charakter zależności czasu rehydratacji t_h od stopnia odwodnienia sublimacyjnego S_o świadczy o tym, że im większy jest stopień odwodnienia tym rehydratacja struktury porowatej zachodzi wolniej.

Z przeprowadzonych w tym etapie badań wynika, że stopień odwodnienia sublimacyjnego S_o zapewniający całkowite rozmrożenie próbki od wewnątrz powinien wynosić ok.12%. Dla takiego odwodnienia stopień rehydratacji R wynosi 95,18% a temperatura na powierzchni próbki t_p osiąga 20°C , nie przekraczając temperatury zalecanej przez europejskie opracowania warunków rozmrażania w powietrzu [17].

9.3 Rozmrażanie s-p-p dla wybranych stopni odwodnienia (IV etap badań)

W poprzednim etapie badań (w celu określenia stopnia rozmrożenia i odpowiadającego mu stopnia rehydratacji) proces rozmrażania był przerwany w momencie pojawienia się spadku masy. W tym etapie badań proces rozmrażania zostanie przeprowadzony do końca tzn. do uzyskania w centrum geometrycznym próbki temperatury 0°C.

Celem tego etapu badań będzie analiza czasów rozmrażania próbek mięsa dla wybranych stopni odwodnienia. Ponadto określone zostaną: ubytek masy próbki i wielkość wycieku rozmrażalniczego wraz ze skroplinami w zależności od stopnia odwodnienia sublimacyjnego.

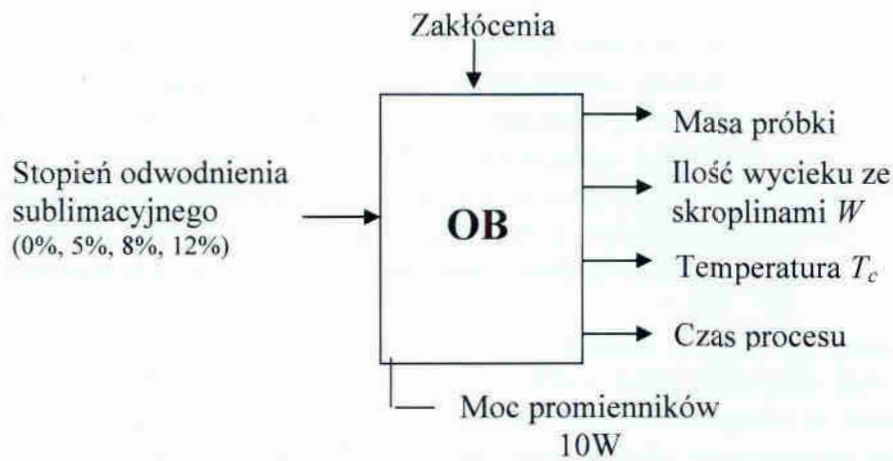
9.3.1 Warunki i plan badań

Tak samo jak w poprzednim etapie badań moc promienników podczerwieni ustalona została na poziomie 2x5W. Zmianie podlegał stopień odwodnienia sublimacyjnego. Do badań w tym etapie przyjęto następujące jego wartości: 0%, 5%, 8% i 12%.

Zamrożona próbka zostaje podwieszona na haku czujnika zmian masy w komorze próżniowej. Komora zostaje zamknięta szklaną pokrywą. W pierwszym etapie (wytworzenie struktury porowatej) zawór generatora pary 5 jest zamknięty. Otwarty jest zawór 4 łączący komorę z pompą próżniową. Gdy próżnia osiągnie wymagany poziom 80-100Pa, w celu dostarczenia ciepła do próbki, niezbędnego do przeprowadzenia sublimacji, załączone zostają promienniki podczerwieni. Po osiągnięciu założonego stopnia odwodnienia rozpoczyna się drugi etap rozmrażania (rozmrażanie parowo-próżniowe). Dla stopnia odwodnienia 0% proces rozmrażania próżniowo-parowego rozpoczyna się w momencie osiągnięcia próżni sublimacyjnej rzędu 80-100Pa. Zostaje zamknięty zawór pompy próżniowej 4 i otwarty zawór generatora pary 5. Następuje zaparowanie komory. Proces rozmrażania kończy się, gdy w centrum termicznym próbki osiągnięta zostanie temperatura 0°C. Komora zostaje zapowietrzona – otwarty zostaje zawór 6. W czasie rozmrażania zbierano wyciek rozmrażalniczy wraz ze skroplinami (zgodnie z metodyką badań podanych w rozdziale 6).

W celu bieżącej kontroli wskazań czujnika zmian masy znajdującego się w komorze rozmrażalniczej, każda próbka była ważona na wadze przed i po rozmrożeniu. Próbę rozmrażania dla każdego stopnia odwodniania powtórzono trzykrotnie.

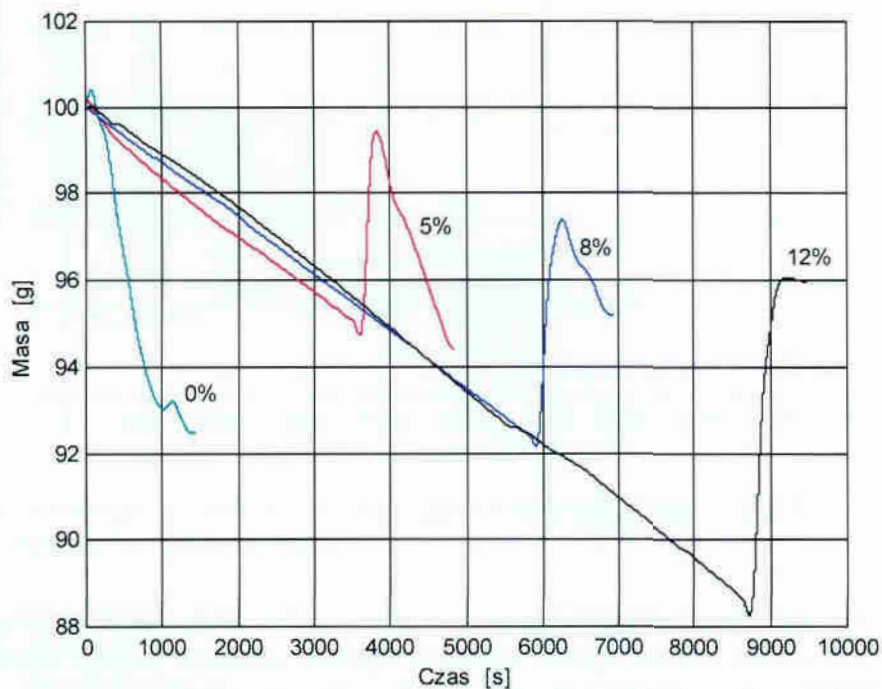
Wielkościami wyjściowymi poddanymi analizie w tym etapie badań były: zmiana masy próbki w czasie rozmrażania, ilość wycieku rozmrażalniczego wraz ze skroplinami W , zmiany temperatury w centrum geometrycznym próbki T_c oraz czas procesu. Czas procesu jest to czas liczony od momentu rozpoczęcia etapu sublimacji do momentu osiągnięcia temperatury w centrum termicznym próbki T_c równej 0°C. Schemat obiektu badań w tym doświadczeniu przedstawiono na rys 9.16.



Rys. 9.16. Schemat obiektu badań dla IV etapu badań

9.3.2 Wyniki i ich analiza

Zmiany mas rozmrażanych próbek dla wybranych stopni odwodnienia przedstawione są na rys. 9.17. Dla stopni odwodnienia 5%, 8% i 12% okres sublimacji (wytworzenie struktury porowatej) charakteryzuje się powolnym spadkiem masy do założonego poziomu. W momencie rozpoczęcia rozmrażania p-p następuje gwałtowny przyrost masy próbek. Co świadczy o tym, że para wodna wnika, poprzez strukturę porowatą w głąb próbki i tam kondensując oddaje swoje ciepło powodując rozmrażanie produktu.

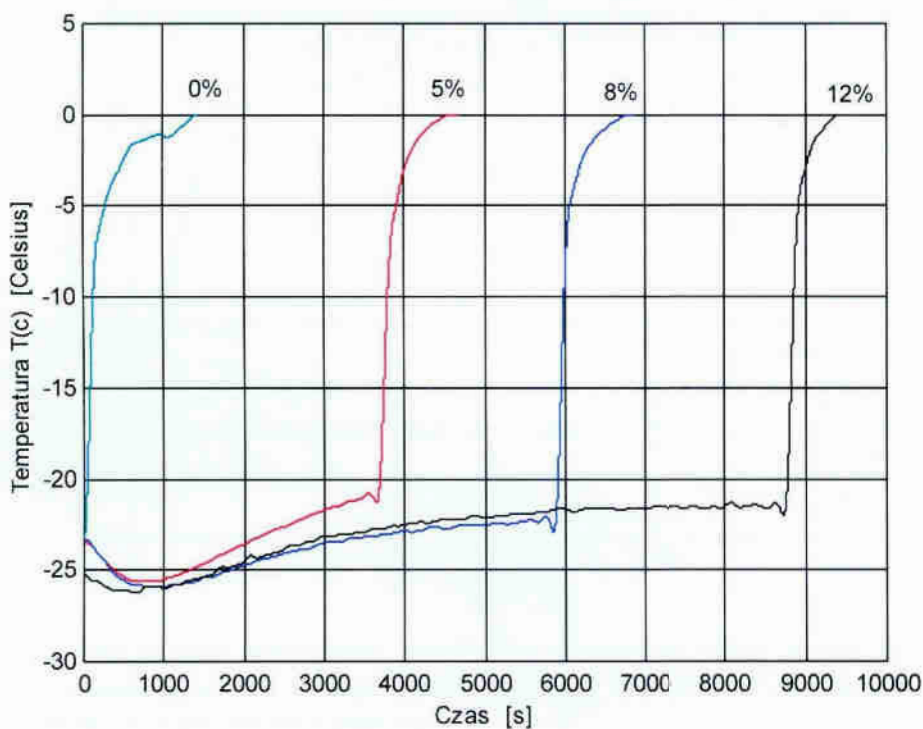


Rys. 9.17. Zmiany mas podczas rozmrażania próbek mięsa metodą s-p-p dla 0%, 5%, 8% i 12% stopnia odwodnienia sublimacyjnego

Dla 5% i 8% stopnia odwodnienia wystąpił ponowny spadek masy. Jest to spowodowane zbyt małą pojemnością warstwy porowatej. Kondensująca para wodna i powstający w czasie rozmrażania wyciek nie są w pełni wchłaniane przez odwodnioną tkankę i w miarę postępowania procesu rozmrażania wydostają się na zewnątrz.

W przypadku 12% odwodnienia taki spadek masy nie występuje. Kondensująca para wodna, niezbędna do całkowitego rozmrożenia produktu, oraz powstający wyciek rozmrażalniczy są wchłonięte przez częściowo odwodnioną strukturą porowatą. Dla próbek o stopniu odwodnienia 0% obserwujemy w początkowej fazie przyrost masy ponad masę początkową. Jest to spowodowane kondensowaniem się pary wodnej na zamrożonej powierzchni próbki. Następnie w wyniku rozmrażania i uwalnianych się na zewnątrz soków komórkowych masa próbki spada.

Przebiegi czasowe zmian temperatury w centrum próbek T_c przedstawione są na rys. 9.18. Dla stopni odwodnienia 5%, 8% i 12% widoczny jest etap sublimacji, w którym temperatura początkowo obniża się, a następnie w miarę postępowania sublimacji powoli wzrasta. W początkowym okresie wytwarzania próżni w komorze zachodzi proces sublimacji lodu z materiału. Przy nie dostarczaniu z zewnątrz ciepła potrzebnego do parowania, ciepło jest pobierane z samego produktu, powodując jego ochłodzenie (-26°C). Trwa to do momentu ustalenia się równowagi pomiędzy prężnością pary nad powierzchnią lodu a ciśnieniem w komorze.



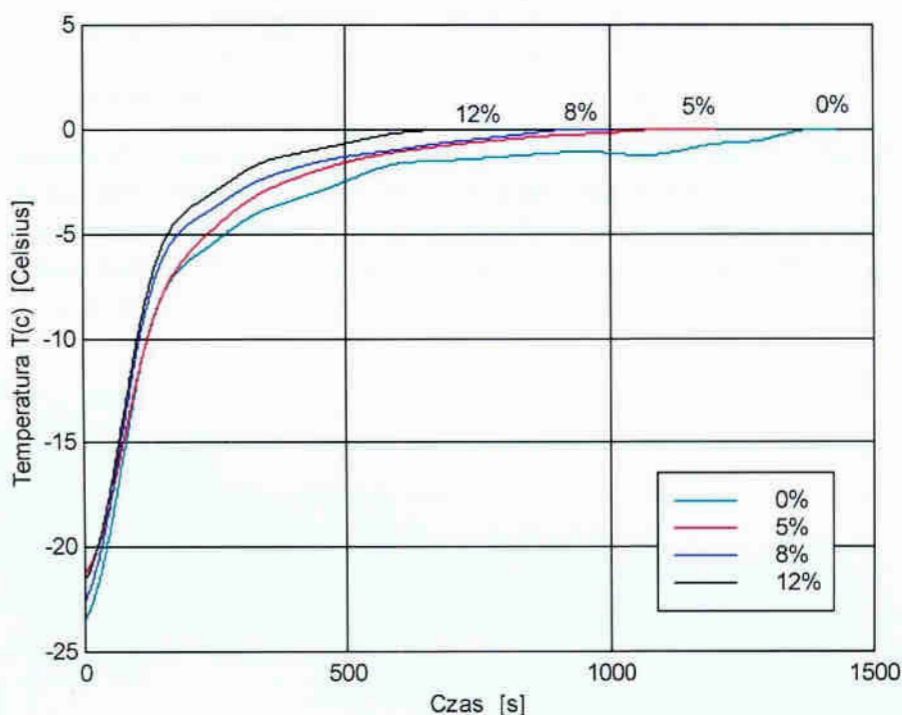
Rys. 9.18. Przebiegi czasowe zmian temperatury w centrum próbki T_c dla 0%, 5%, 8% i 12% stopnia odwodnienia sublimacyjnego

Po osiągnięciu wymaganej próżni załączane są promienniki podczerwieni dostarczające do produktu ciepło, kosztem którego zachodzi dalszy proces sublimacji. Temperatura w tym okresie wzrasta do ok. -22°C (po wyrównaniu warunków ciśnieniowo termicznych panujących w komorze) i utrzymuje się na tym poziomie do końca etapu sublimacji.

Po odsublimentowaniu lodu do założonego stopnia następuje zaparowanie komory. Temperatura w centrum T_c zaczyna wzrastać aż do osiągnięcia 0°C (całkowite rozmrożenie próbki). Ten etap rozmrażania dokładniej widać na rys. 9.19. Początkowo temperatura T_c wzrasta szybko. Wchodząc w zakres temperatur krioskopowych dynamika wzrostu temperatury T_c maleje im bardziej zbliża się do 0°C .

Na podstawie przebiegów czasowych temperatur T_c przedstawionych na rys. 9.19 określić można czas rozmrażania etapu naporowania w zależności od stopnia odsublimentowania. Wynoszą one odpowiednio:

$$\begin{aligned} S_o = 0\% &\rightarrow 23,87\text{min}, \\ S_o = 5\% &\rightarrow 20,29\text{min}, \\ S_o = 8\% &\rightarrow 16,67\text{min}, \\ S_o = 12\% &\rightarrow 12,38\text{min}. \end{aligned}$$



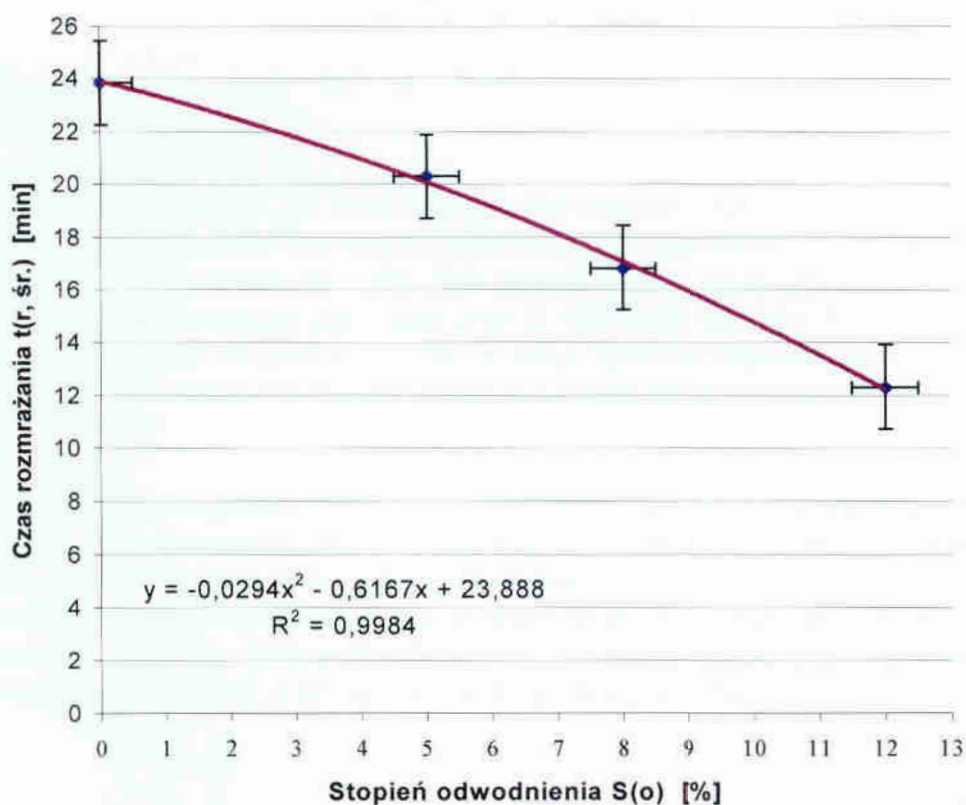
Rys. 9.19. Porównawcze zestawienie przebiegów czasowych zmian temperatury w centrum próbki T_c , przesuniętych do jednego punktu, dla 0%, 5%, 8% i 12% stopnia odwodnienia sublimacyjnego, w etapie rozmrażania p-p

Widać stąd, że stopień odwodnienia sublimacyjnego S_o ma wpływ na szybkość rozmrażania badanej próbki. Skraca on czas rozmrażania dla $S_o = 5\%$ o 14%, dla $S_o = 8\%$ o 29% a dla $S_o = 12\%$ o 48% w porównaniu do czasu rozmrażania dla $S_o = 0\%$. Czasy rozmrażania dla trzech powtórzeń, dla każdego z wybranych stopni odwodnienia S_o zestawiono w tabeli 9.5. Ponadto obliczono średni czas rozmrażania $t_{r,\bar{s}}$ jako średnią arytmetyczną z trzech prób.

Tabela. 9.5. Dane obliczeniowe i średni czas rozmrażania $t_{r, \text{sr}}$ w fazie p-p dla wybranych stopni odwodnienia sublimacyjnego S_o

S_o [%]	ΔS_o [%]	t_r [s]	t_r [min]	$t_{r, \text{sr}}$ [min]	σ_{n-1} [min]	Δt_r [min]
0	x	1432	23,87	23,84	0,67	1,66
		1470	24,50			
		1390	23,16			
5	0,50	1222	20,37	20,29	0,59	1,47
		1180	19,67			
		1250	20,83			
8	0,51	1026	17,10	17,14	0,66	1,65
		990	16,50			
		1070	17,72			
12	0,51	743	12,38	12,32	0,79	1,96
		690	11,50			
		785	13,08			

Zależność średniego czasu rozmrażania $t_{r, \text{sr}}$ etapu naporowania od stopnia odwodnienia sublimacyjnego przestawiono na rys. 9.20. Średni czas rozmrażania $t_{r, \text{sr}}$ jest średnią arytmetyczną czasów rozmrażania t_r uzyskanych w trzech próbach. Z zależności tej widać, że czas rozmrażania zmniejsza się wraz ze wzrostem stopnia odwodnienia, a intensywność procesu rozmrażania wzrasta.



Rys. 9.20. Zależność średniego czasu rozmrażania $t_{r, \text{sr}}$ od stopnia odwodnienia sublimacyjnego S_o (w zakresie 0-12%)

Przy 12% stopniu odwodnienia czas rozmrażania w fazie p-p skraca się prawie o połowę w stosunku do czasu rozmrażania próbki, w której nie wytworzono struktury porowatej $S_o = 0\%$. Potwierdza to tezę pracy, że w wytworzoną w etapie sublimacji strukturę porowatą wnika para wodna i tam kondensując rozmraża pozostałą w produkcji część lodu. Ponadto wytworzenie struktury porowatej o odpowiedniej pojemności intensyfikuje proces rozmrażania.

Na rys. 9.21 przedstawiono zależność średniego, względnego wycieku $W_{w, \text{sr}}$ i średniego względnego ubytku masy $U_{w, \text{sr}}$ rozmrażanej próbki od stopnia odsublimerowania S_o .

Wielkość $W_{w, \text{sr}}$ jest to średnia arytmetyczna z trzech pomiarów względnego wycieku W_w . Względny wyciek W_w określony jest wzorem:

$$W_w = \frac{W}{m_{1, \text{wag}}} \cdot 100\% \quad (9.9)$$

gdzie: W jest to masa skroplin zmieszanych z wyciekami rozmrażalniczym a $m_{1, \text{wag}}$ masa zamrożonej próbki dla pojedynczego pomiaru.

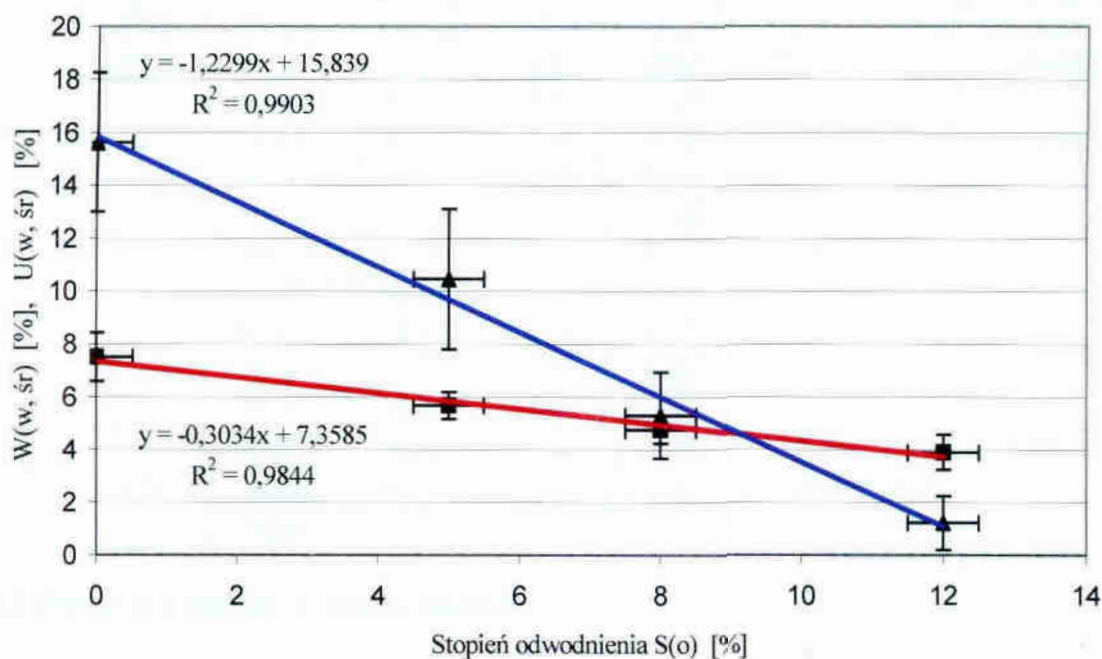
Wielkość $U_{w, \text{sr}}$ jest to średnia arytmetyczna z trzech pomiarów względnego ubytku masy U_w . Względny ubytek masy określony jest wzorem:

$$U_w = \frac{U}{m_{1, \text{wag}}} \cdot 100\% \quad (9.10)$$

gdzie: $U = m_{1, \text{wag}} - m_{2, \text{wag}}$ jest to ubytek masy próbki podczas rozmrażania dla pojedynczego pomiaru.

Z zależności tej wynika, że wraz ze wzrostem stopnia odsublimerowania ilość wycieku maleje. Dla rozmrażania bez wytworzenia struktury porowatej $S_o=0\%$ ilość zebranego wycieku $W_{w, \text{sr}}$ wyniosła ok. 15%. Dla rozmrażania z wytworzeniem we wstępnym etapie sublimacji struktury porowatej przy $S_o=5\%$ ilość wycieku $W_{w, \text{sr}}$ zmalała do ok. 10%, przy $S_o=8\%$ wyniosła ok. 5%, a przy $S_o=12\%$ wyciek praktycznie już nie występuje. Ilość zebranych skroplin wraz ze szczątkowym wyciekami ($W_{w, \text{sr}}$) wyniosła ok. 1%.

Również średni, względny ubytek masy rozmrażanej próbki $U_{w, \text{sr}}$ zmniejsza się wraz ze wzrostem stopnia odwodnienia rys. 9.22. Dla $S_o=0\%$ wynosi on ok. 7,5%, a dla $S_o=12\%$ maleje do ok. 4%. Ubytek ten jest wynikiem niepełnej rehydracji struktury porowatej, co zostało zbadane i przedstawione w poprzednim podrozdziale (rys. 9.13). Wyniki otrzymane z badań, służące do określenia wielkości wycieku wraz ze skroplinami zestawiono w tabeli 9.6, a do określenia ubytku masy w tabeli 9.7.



Rys. 9.21. Zależność wycieku ze skroplinami $W_{w, \text{śr}}$ i ubytku masy rozmrażanej próbki $U_{w, \text{śr}}$ od stopnia odwodnienia sublimacyjnego S_o .

Tabela. 9.6. Dane obliczeniowe oraz wyliczona średnia wielkość wycieku wraz ze skroplinami $W_{w, \text{śr}}$ dla wybranych stopni odwodnienia sublimacyjnego S_o

S_o [%]	ΔS_o [%]	$M_{l, \text{wag}}$ [g]	W [g]	W_w [%]	$W_{w, \text{śr}}$ [%]	σ_{n-1} [%]	ΔW_w [%]
0	x	100,78	15,65	15,52	15,62	1,05	2,61
		100,51	16,80	16,71			
		99,45	14,54	14,62			
5	0,50	100,78	10,80	10,72	10,46	1,07	2,66
		99,56	9,25	9,29			
		99,75	11,35	11,38			
8	0,51	100,20	4,71	4,70	5,31	0,66	1,64
		99,15	5,21	5,25			
		99,73	6,01	6,03			
12	0,51	100,07	1,66	2,56	1,22	0,41	1,02
		99,90	1,15	2,10			
		99,80	0,85	3,06			

Tabela. 9.7. Dane obliczeniowe oraz wyliczona średnia wielkość ubytku masy $U_{w, \text{śr}}$ dla wybranych stopni odwodnienia sublimacyjnego S_o

S_o [%]	ΔS_o [%]	$m_{1, \text{wag}}$ [g]	$m_{2, \text{wag}}$ [g]	U [g]	U_w [%]	$U_{w, \text{śr}}$ [%]	σ_{n-1} [%]	$\Delta U_{r, \text{śr}}$ [min]
0	x	100,78	93,25	7,53	7,47	7,51	0,37	0,91
		100,51	93,31	7,20	7,16			
		99,45	91,60	7,85	7,89			
5	0,50	100,78	94,73	6,05	6,00	5,68	0,21	0,52
		99,56	93,96	5,60	5,62			
		99,75	94,08	5,67	5,68			
8	0,51	100,20	95,62	4,58	4,57	4,76	0,18	0,45
		99,15	94,39	4,76	4,80			
		99,73	94,83	4,90	4,91			
12	0,51	100,07	96,01	4,06	4,06	3,90	0,27	0,67
		99,90	96,30	3,60	3,60			
		99,80	95,75	4,05	4,05			

9.3.3 Podsumowanie IV etapu badań

Stwierdzono, że wytworzenie struktury porowatej we wstępnej fazie sublimacji intensyfikuje zasadniczy proces rozmrażania w fazie rozmrażania próżniowo-parowego. Z badań wynika, że aby rozmrozić całkowicie badaną próbkę od wewnątrz, należy wytworzyć odpowiednio pojemną strukturę porowatą. Strukturę o takiej pojemności uzyskano dla stopnia odsuślimowania $S_o=12\%$. W przypadku tym rozmrażanie zachodzi całkowicie na drodze przejmowania ciepła wewnątrz kapilar struktury porowatej z wykorzystaniem efektu utajonego ciepła skraplania. Przy tym stopniu odsuślimowania czas zasadniczego rozmrażania p-p skrócił się o połowę w stosunku do czasu rozmrażania próbki o stopniu odsuślimowania $S_o=0\%$, a wyciek rozmrażalniczy praktycznie nie wystąpił. Przy niższych stopniach odwodnienia (0%, 5% i 8%) wytworzona struktura porowata miała zbyt małą pojemność i po jej rehydratacji rozmrażanie odbywało się, w mniej korzystny sposób, drogą przewodzenia ciepła przez rozmrożoną warstwę tkanki mięśniowej. Spowodowało to wydłużenie czasu etapu zaparowania oraz zwiększenie wycieku rozmrażalniczego.

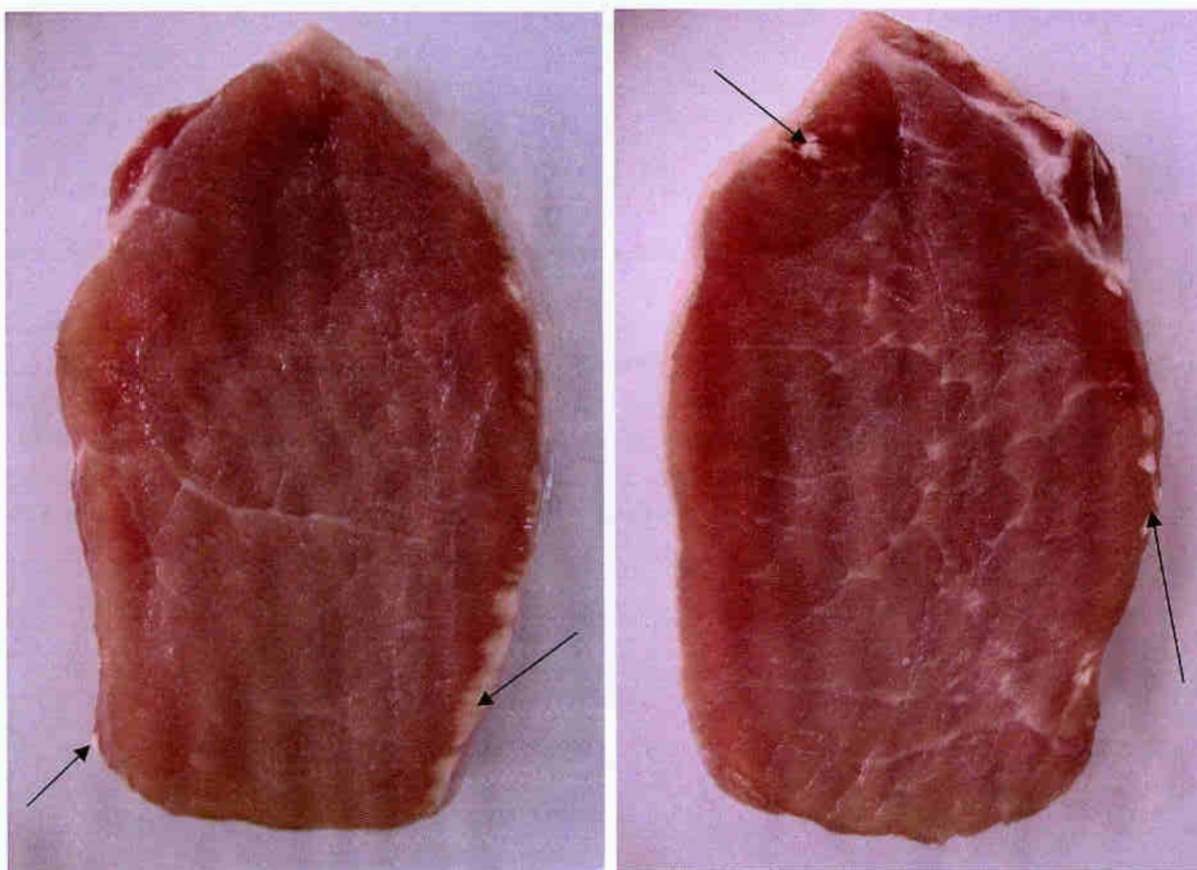
Niekorzystnym objawem był zaobserwowany ubytek masy rozmrażanej próbki wynoszący ok. 4%. Był on spowodowany nie dochodzącą do 100% zdolnością rehydratacji wody przez wytworzoną na drodze sublimacji lodu strukturę porowatą. Biorąc jednak pod uwagę skrócenie czasu rozmrażania w fazie p-p (rys.9.21), a przede wszystkim prawie całkowite ograniczenie wycieku rozmrażalniczego gwarantującego, że w produkcie pozostają wszystkie składniki odżywcze sprawia, że ubytek masy będący tylko zmniejszeniem zawartości wody w produkcie staje się mniej istotny.

Badania przedstawione w tym rozdziale potwierdzają, że proces sublimacji jako wstępny etap rozmrażania próżniowo-parowego spowodował wytworzenie struktury porowatej mięsa, w którą w etapie zaparowania wprowadzona została para wodna powodując rozmrożenie produktu od wewnątrz.

9.4 Ocena próbki mięsa rozmrażanej metodą s-p-p

Wtórne zmiany jakościowe mrożonych produktów żywnościowych, spowodowane obróbką zamrażalniczą, zależą od jej parametrów technologicznych. Z teoretycznego punktu widzenia pełne cofnięcie tych zmian nie jest osiągalne [14, 17]. Niemniej jednak uzyskiwany praktycznie stopień ich odwracalności jest znaczny i rozmrażane produkty pod względem podstawowych cech są bardzo zbliżone do produktów świeżych.

Próbkę mięsa rozmrożonego metodą s-p-p (moc promienników podczerwieni w etapie sublimacji $P_p=10W$, stopień odsublumowania $S_o=12\%$) przedstawiono na rys. 9.22. Stwierdzono, że poza szczątkową ususzką, występującą głównie na krawędziach, rozmrożona próbka nie różni się od mięsa rozmrażanego innymi metodami. Niewielka ususzka (rys. 9.22, miejsca zaznaczone strzałkami) wykazywała tendencję zanikającą w krótkim okresie czasu po zakończeniu rozmrażania.



Rys. 9.22. Próbkę mięsa (schab) rozmrożona metodą s-p-p bezpośrednio po wyjęciu z komory. Widok z dwóch stron. Strzałkami zaznaczono ślady ususzki

Barwa powierzchni i przekroju (rys. 9.23) jest typowa dla mięsa rozmrażanego i różni się tylko nieznacznie od świeżego. Konsystencja rozmrażanej próbki charakteryzowała się większą sprężystością niż próbka rozmrażana tradycyjnie w powietrzu. Jest ona nawet bardziej sprężysta niż próbka mięsa świeżego. Zawilgocenie powierzchni rozmrożonej próbki jest nieznaczne, nie widać ociekającej cieczy jak ma to miejsce w przypadku rozmrażania tradycyjnego w powietrzu. W wyniku tak przeprowadzonego rozmrażania wyciek soków komórkowych był znikomy i wyniósł razem ze skroplinami ok. 1%.

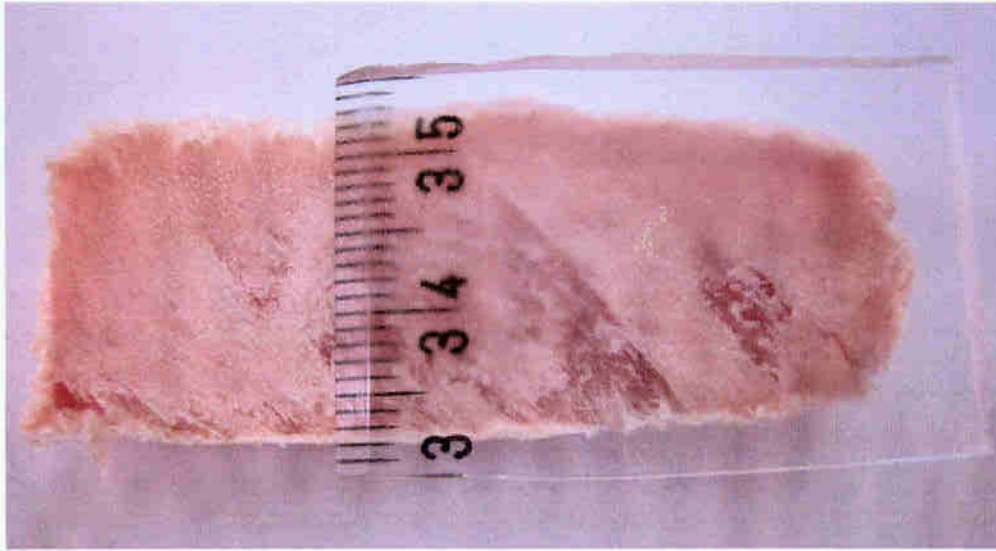


Rys. 9.23. Przekrój próbki mięsa rozmrożonego metodą s-p-p

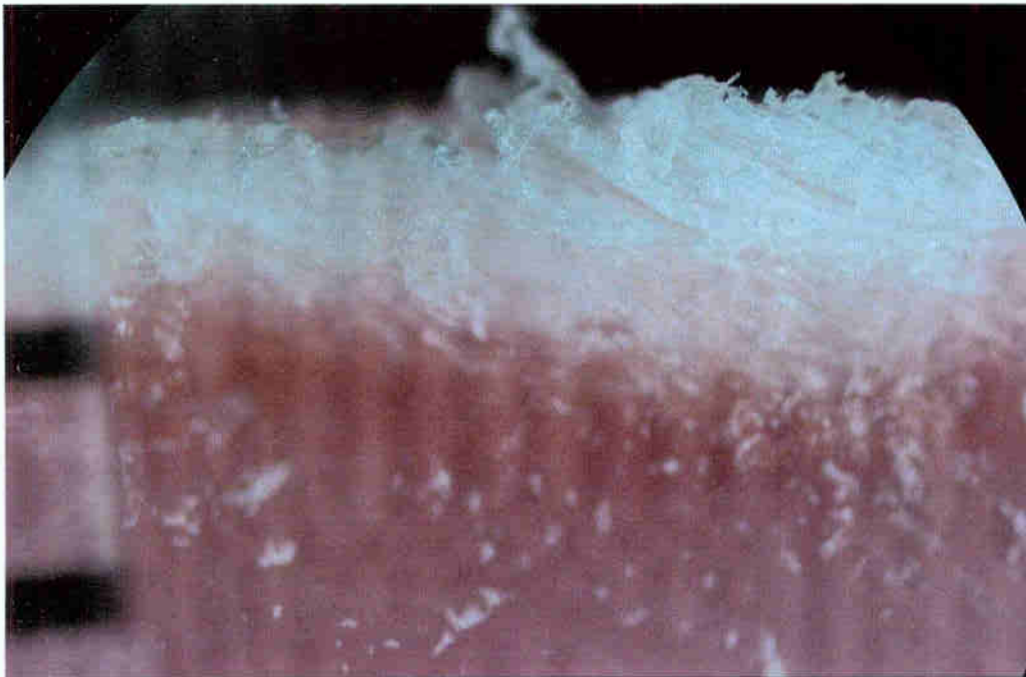
Analizując przekrój próbki mięsa rozmrażanego tą metodą (rys. 9.23) stwierdzono, że powierzchniowa, jaśniejsza warstwa jest nieco grubsza niż w próbce rozmrażanej tradycyjnie w powietrzu. Zostało to spowodowane zmniejszoną zdolnością rehydratacji, wytworzonej w etapie sublimacji, warstwy porowatej. W pozostałych elementach przekrój rozmrożonej próbki nie różni się od przekroju próbki rozmrażanej w powietrzu i tradycyjną metodą próżniowo-parową.

10. Weryfikacja mechanizmu powstawania i budowy struktury porowatej

Pierwotnie zakładano, że struktura porowata, powstająca w etapie sublimacji, tworzy się w całej objętości rozmrażanego mięsa (rys. 5.1 i 5.2, rozdział 5). W wyniku przeprowadzonych badań i obserwacji rozmrażanych próbek stwierdzono, że struktura ta ma odmienną budowę w porównaniu do pierwotnych założeń. Dokonując obserwacji mikroskopowej powstałej struktury stwierdzono, że w wyniku sublimacji powstaje powierzchniowa warstwa całkowicie pozbawiona lodu (rys. 10.4, warstwa I). Jej grubość dla stopnia odsublimowania $S_o = 12\%$ zawiera się w granicach od 1 do 1,5mm (rys. 10.1 i 10.2).

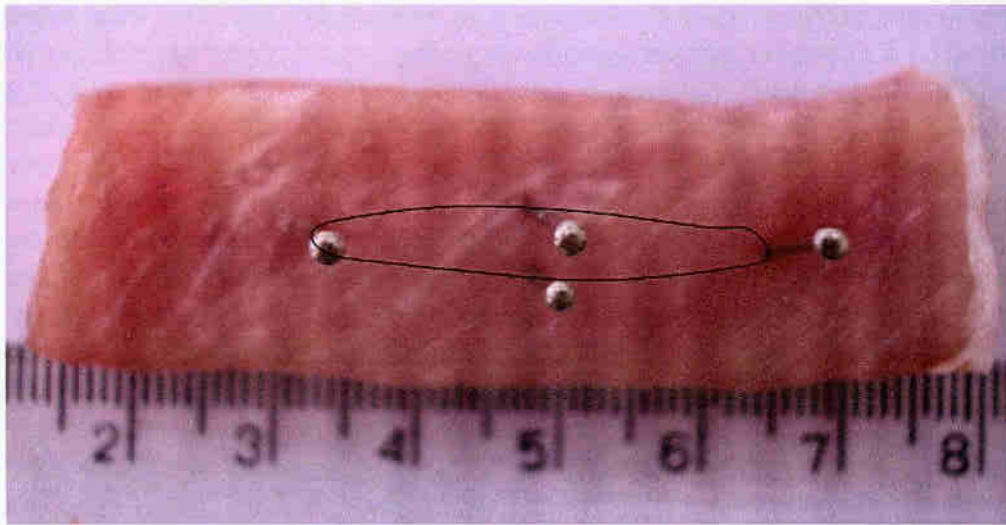


Rys. 10.1. Przekrój przez zamrożoną próbkę mięsa po etapie sublimacji dla $S_o = 12\%$ z widoczną warstwą odwodnioną, w której nie ma lodu



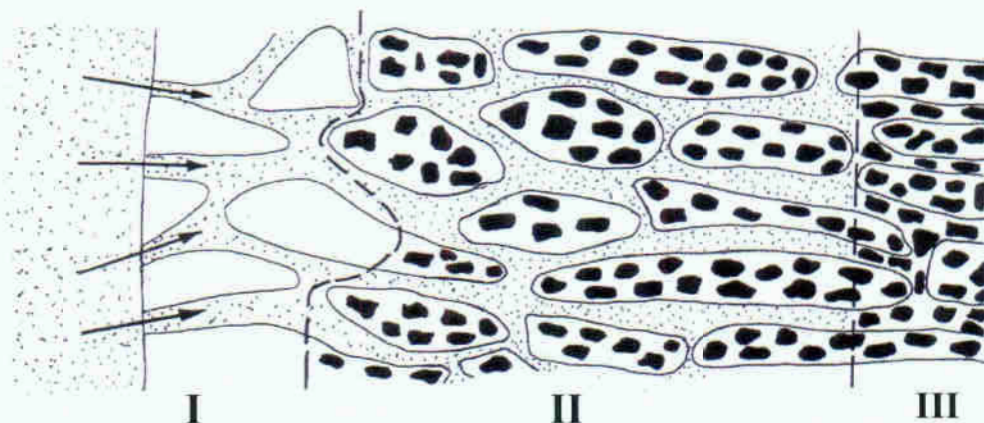
Rys. 10.2. Odwodniona sublimacyjnie – pozbawiona lodu warstwa mięsa. Stopień odsublimowania $S_o = 12\%$. Powiększenie 40x

W etapie zaparowania cienka warstwa odwodniona ulega rehydracji oraz następuje całkowite rozmrożenie próbki prawie w całym przekroju. W środku próbki pozostała tylko szczątkowa ilość lodu (rys. 10.3).



Rys. 10.3. Przekrój przez rozmrożoną próbkę. Stopień odsuślimowania $S_o=12\%$. W środku zaznaczony jest obszar lodu szczątkowego

Z porównania grubości warstwy odwodnionej sublimacyjnie (pozbawionej zupełnie lodu), i grubości warstwy rozmrożonej można wnioskować o istnieniu głębszej warstwy, z której lód został odsuślimowany częściowo (rys. 10.4, warstwa II). Warstwa ta jest niewidoczna na fotografiach przekroju próbki po okresie sublimacji. Składa się z kryształów lodu zawartych wewnątrz komórek. Przestrzenie międzykomórkowe, naczynia krwionośne, pęknięcia i szczeliny tworzą sieć kanalików wolną od lodu. W głębi materiału istnieje będzie warstwa całkowicie zamrożona (rys. 10.4, warstwa III). Można jednak przypuszczać, że będą w niej występować mikro szczeliny powstałe w wyniku sublimacji (jak wynika z rys. 4.4, rozdział 4).

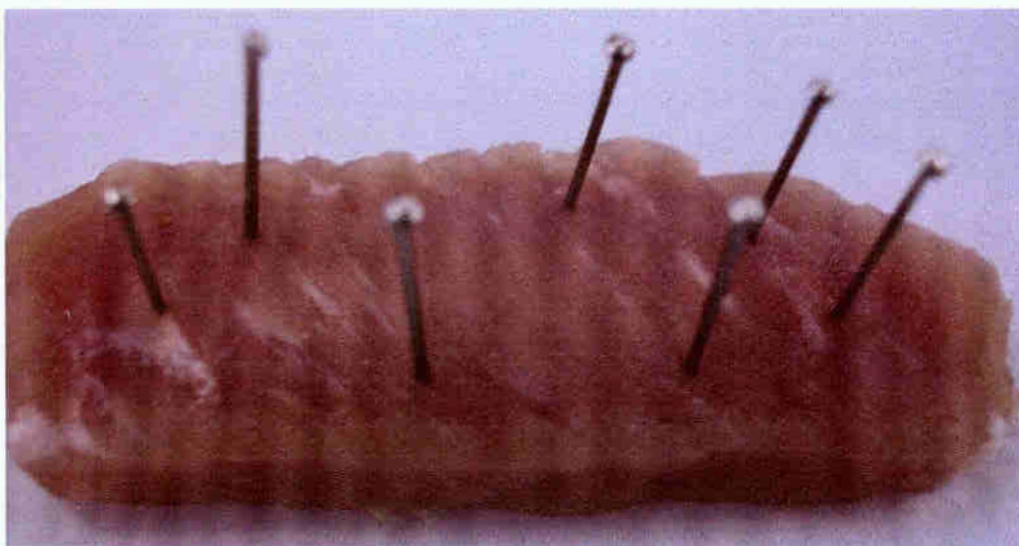


Rys. 10.4. Zweryfikowany model struktury porowatej i mechanizmu rozmrażania s-p-p,
I – całkowicie odwodniona warstwa powierzchniowa (pozbawiona kryształów lodu),
II – warstwa przejściowa, kryształy lodu występują tylko wewnątrz komórek,
III – zamrożone wewnątrz mięsa, kryształy lodu występują zarówno w wewnątrz komórek jak i w przestrzeniach międzykomórkowych

Mechanizm rozmrażania będzie przebiegał następująco. W etapie sublimacji wytworzona zostaje w mięsie, odpowiednio pojemna, struktura porowata składająca się z dwóch warstw I i II. W etapie zaparowania komory para wodna wnika w głąb mięsa (w kanaliki struktury porowatej oraz w mikro szczeliny warstwy III). Kondensująca wewnątrz para rozmraża lód zawarty w komórkach II warstwy. Skroplona para wodna będzie wchłaniana przez higroskopijną strukturę porowatą (warstwa I i II). W czasie rozmrażania pozostałego w komórkach lodu II warstwy oraz rehydratacji struktury porowatej (warstwa I i II) następuje całkowite rozmrożenie lodu w środku próbki (warstwa III). Podczas tak realizowanego rozmrażania następuje znaczne zwiększenie powierzchni wymiany ciepła. W warstwie II rozmrażanie przebiega bardzo intensywnie, ponieważ kondensująca para znajduje się wewnątrz mięsa. Grubość rozmrożonej tkanki mięsnej stanowiącej opór cieplny jest w tym przypadku niewielka. Rozmrażanie pozostałego lodu znajdującego się III warstwie następuje przez przewodzenie strefowe poprzez narastającą grubość rozmrażanej tkanki.

Z przeprowadzonych badań wynika (podrozdział 9.2.2), że średni czas rehydratacji $t_{r, sr}$ próbki o stopniu odsuślimowania $S_o=12\%$ (do momentu pojawienia się ubytku masy) wynosi ok. 12 min. Zgodnie z złoženiami metody rozmrażania s-p-p dla tego stopnia odsuślimowania czas rehydratacji równa się czasowi rozmrażania. Po tym czasie próbka rozmroziła się prawie całkowicie, stopień rozmrożenia S_r wyniósł 96,4%, a odwodniona struktura porowata uległa rehydratacji.

W celu sprawdzenia wpływu wytworzonej struktury porowatej na proces rozmrażania próżniowo-parowego, rozmrażaniu poddano taką samą próbkę mięsa bez wstępnego etapu sublimacji (bez struktury porowatej). Proces rozmrażania zakończono po 12 min. tzn. po czasie, w którym próbka o stopniu odsuślimowania $S_o=12\%$ była już rozmrożona. Na podstawie analizy przekroju próbki (rys. 10.5) i pomiaru temperatury w jej centrum ($F_c=1250\text{mm}^2$, $F_z=600\text{mm}^2$, $T_{c, max}=-7^\circ\text{C}$) obliczono stopień rozmrożenia (wzór 9.7), który wyniósł $S_r=52\%$.



Rys. 10.5. Przekrój przez rozmrażaną próbkę mięsa, w której nie wytworzono struktury porowatej. Czas rozmrażania 12 min. Szpilki ograniczają obszar zamrożony

Wynika stąd, że stopień rozmrożenia dla próbki z wytworzoną strukturą porowatą jest o 44% większy niż dla próbki bez wytworzonej struktury porowatej dla tego samego czasu rozmrażania.

Potwierdza to, że w wyniku sublimacji nastąpiło wytworzenie głębokiej struktury porowatej. Głębokość tej struktury jest znacznie większa od cienkiej (ok. 1mm) warstwy odsublimowanej widocznej na fotografii, rys 1 i 2. Świadczy to o istnieniu warstwy przejściowej pomiędzy powierzchniową warstwą (wolną od lodu) a zamrożonym wnętrzem mięsa.

11. Podsumowanie i wnioski

W celu wykazania założonej w pracy tezy mówiącej o możliwości wykorzystania etapu sublimacji lodu w procesie rozmrażania mięsa metodą próżniowo-parową zrealizowano następujące zadania:

- Opracowano oryginalną koncepcję rozmrażania mięsa z wstępną fazą sublimacji stanowiącą tezę tej pracy.
- Zaprojektowano i wykonano komorę próżniową z zewnętrznym generatorem pary umożliwiającą realizację założonego w tezie procesu rozmrażania sublimacyjno-próżniowo-parowego.
- Zbadano poprawność funkcjonowania komory próżniowej ze względu na utrzymanie odpowiedniego stopnia próżni, szczelności zaworów, prędkości zaparowania.
- Dobrano odpowiednie czujniki umożliwiające pomiar i rejestrację podstawowych wielkości opisujących kinetykę badanego procesu.
- Zbudowano układ pomiarowo-rejestrujący w oparciu o komputer typu PC i wielofunkcyjną kartę pomiarową Advantech PCI-1710HG.
- Zaprojektowano aplikację w programie LabVIEW umożliwiającą komunikację programu z kartą pomiarową, wizualizację mierzonych wielkości i ich rejestrację. Prezentowane w pracy liczne wykresy przedstawiające kinetykę zmian mierzonych wielkości wykonano w programie Matlab v. 5.2., a wykresy wynikowe w programie Excel.
- Sprawdzono poprawność działania stanowiska badawczego i układu pomiarowo-rejestrującego.
- Opracowano metodykę badań.
- Zdefiniowano nowe wielkości niezbędne do opisanego badanego procesu: S_o -stopień odwodnienia sublimacyjnego, S_r -stopień rozmrożenia, R - stopień rehydratacji.
- Zrealizowano założony plan badań mający na celu wykazanie słuszności sformułowanej w pracy tezy.
- Na podstawie otrzymanych wyników i obserwacji badanego procesu dokonano weryfikacji mechanizmu rozmrażania założonego w pierwotnej koncepcji.
- Określono właściwości eksploatacyjne stanowiska do rozmrażania mięsa metodą sublimacyjno-próżniowo-parową.
- Sformułowano wnioski końcowe oraz wnioski do dalszych badań.

Wnioski końcowe:

1. Na podstawie analizy struktury lodu w produktach zamrożonych, właściwości produktów liofilizowanych oraz porównania wartości ciepła przemiany zamrażania i skraplania wody, sformułowano hipotezę o modyfikacji metody rozmrażania próżniowo-parowego przez wprowadzenie etapu sublimacji. Z obliczeń bilansu energetycznego wynika, że jeżeli z zamrożonego mięsa odsublimujemy we wstępnym etapie ok. 10% lodu, to w trakcie naparowania w wytworzoną strukturę porowatą wniknie taka ilość pary, która kondensując roztopi pozostałą część lodu, a proces rozmrażania będzie zachodził od wewnątrz materiału.
2. Udowodniono, że wytworzenie struktury porowatej we wstępnej fazie sublimacji intensyfikuje a przez to skraca okres rozmrażania w fazie zaparowania komory. Dla uzyskania całkowitego rozmrożenia mięsa do temperatury 0°C, przedstawioną nową metodą, należy wytworzyć odpowiednio pojemną strukturę porowatą o pojemności określonej stopniem odwodnienia sublimacyjnego $S_o = 12\%$. Przy tym stopniu odsublimowania czas zasadniczego etapu rozmrażania próżniowo-parowego został skrócony o połowę w stosunku do czasu rozmrażania potrzebnego do rozmrożenia metodą próżniowo-parową bez wytworzenia struktury porowatej, a wyciek rozmrażalniczy praktycznie nie wystąpił.
3. Określono, że moc promienników podczerwieni, przekazujących ciepło do produktu w etapie sublimacji, w celu wytworzenia struktury porowatej (sublimacji lodu) powinna wynosić 2x5W dla badanej 100g próbki mięsa. Przy tej mocy uzyskano najwyższą sprawność przejmowania ciepła $\eta_s = 35,77\%$ dzięki czemu skrócono czas sublimacji o 30% w stosunku do czasu jej trwania bez dostarczania dodatkowego ciepła, nie powodując przegrzania powierzchni próbki powyżej przyjętego poziomu temperatury 20°C.
4. Podobnie jak przy innych sposobach rozmrażania, w tym próżniowo-parowym, występuje niekorzystny ubytek masy rozmrażanej próbki wynoszący ok. 4% w stosunku do masy początkowej. Jest on spowodowany nie dochodzącą do 100% zdolnością rehydratacji wody przez wytworzoną na drodze sublimacji lodu strukturę porowatą. Jednak skrócenie czasu rozmrażania w fazie zaparowania komory, a przede wszystkim prawie całkowite ograniczenie wycieku rozmrażalniczego gwarantuje, że w produkcie pozostają wszystkie składniki odżywcze sprawia, że ubytek masy będący tylko zmniejszeniem zawartości wody w produkcie staje się mniej istotny.
5. Ważnym wynikiem pracy o znaczeniu użytecznym jest potwierdzenie słuszności tezy, która nosi charakter wynalazczy co znalazło odzwierciedlenie w postaci zgłoszenia patentowego sposobu i konstrukcji aparatu do rozmrażania parowo-próżniowego ze wstępnym etapem sublimacji. Rozwiązanie to zostało zgłoszone do opatentowania jako wynalazek w Urzędzie Patentowym RP (numer zgłoszenia P 372030 z dnia 31.12. 2004) pod tytułem: *Sposób rozmrażania produktów spożywczych oraz instalacja próżniowo-parowa do rozmrażania, zwłaszcza bloków zamrożonego mięsa i ryb.*

6. Wyniki badań potwierdzają założoną w pracy tezę. W etapie sublimacji może być wytworzona, odpowiednia porowatość struktury rozmrażanego mięsa, do której wprowadzona para wodna spowoduje rozmrożenie produktu od wewnątrz, przez co znacznie zwiększona zostaje powierzchnia wymiany ciepła. Podkreślić należy istotny element, że przy wytwarzaniu porowatej struktury zostaje usuwana tylko woda a nie roztwór jaki znajduje się w wycieku rozmrażalniczym.

Wnioski dotyczące dalszych badań:

1. Celowym jest prowadzenie dalszych badań opracowanej metody do rozmrażania próbek o innych wymiarach i kształtach (zwiększenie powierzchni), jak również zbadanie możliwości zastosowania jej do rozmrażania innych surowców żywnościowych (np. pochodzenia roślinnego), ze szczególnym zwróceniem uwagi na produkty zamrażane w blokach, gdzie występują również przestrzenie wypełnione tylko czystym lodem.
2. W dalszych badaniach celowym jest zastosowanie generatora pary charakteryzującego się mniejszą bezwładnością termiczną co poprawi możliwość utrzymania temperatury wody na założonym i stabilnym poziomie. Celowym jest także zastosowanie dodatkowo kondensatora pary (kondensacja wilgoci w postaci lodu na ochłodzonej powierzchni), który spowoduje skrócenie czasu sublimacji.
3. Konieczne jest prowadzenie badań, których celem jest poszukiwanie metody wytworzenia możliwie głębokiej równomiernej struktury porowatej powstającej w etapie sublimacji.
4. Koniecznym jest prowadzenie dalszych badań w celu określenia ważniejszych parametrów charakteryzujących rozmrażanie próżniowo-parowe i proponowane sublimacyjno-próżniowo-parowe.

Literatura:

1. Baryłko-Pikielna N.: *Zarys analizy sensorycznej żywności*. Warszawa, WNT 1975.
2. Baryłko-Pikielna N., Dobrzycki J., Chustecki P., Jarczyk A.: *Wpływ zamrażania z wykorzystaniem ciekłego dwutlenku węgla na jakość żywności*. Przemysł Spożywczy. 1986. Nr 10-12, s. 196-198.
3. Bednarski W.: *Ogólna technologia żywności*. Olsztyn, ART. 1996.
4. Bykowski P., Dutkiewicz D. *Technika zamrażania i rozmrażania w przemyśle rybnym*. Technika i Gospodarka Morska. 1986. Nr 6, s. 279-283.
5. Bykowski P., Sikorski Z., Zimińska H. *Technologia chłodniczego utrwalania morskich surowców żywnościowych*. Gdynia, WM 1973.
6. Czapp M., Charun H.: *Bilans cieplny pomieszczeń chłodni*. Politechnika Koszalińska. Koszalin 1997.
7. Cziżow G. B.: *Procesy cieplne w technologii chłodniczej produktów żywnościowych*. Warszawa, WNT 1974
8. Diakun J., Kopeć A.: *Concept of vacuum-vapour thawing food products with the use of sublimation*. Interuniversity collection of scientific transactions: *Intensification of technological processes, equipment and management of food productions*. KГТУ, Kaliningrad 2004, s. 11-17.
9. Diakun J., Kopeć A.: *Porównanie procesu rozmrażania mięsa metodami, próżniowo-parową i sublimacyjno-próżniowo-parową*. Inżynieria Rolnicza, Komitet Techniki Rolniczej PAN, 2006.
10. Everington D. W., Cooper A. *Vacuum heat thawing of frozen food stuffs*. II Bull. Inst., Inter. Du froid. 1972, s 327-338.
11. Everington D. W.: *Modernas instalaciones para descongetar pescado*. II Industr. pesq., 1971, N 1, v 131, s. 15-16.
12. Fatichow Ju. A.: *Tjechologiczjeskoje oborydowanje otrasli*. Калининград, КГТУ 2004.
13. Garlatow A. S.: *Tjendjencii pazwitija uctanawok dlja djefrostacii praduktow w wakuumje*. Trudy Kaliningradskowo tjechniczjeckowo instituta rybnoj promyszljennostii hozjajstwa. Wyp. 76, s. 34-39. Kaliningrad 1978.
14. Goodband R.: *Functional Properties of Fish Proteins*. Seafoods - Technology, Quality and Nutraceutical Applications. Springer, 2002, s. 73-82.

15. Górska I., Cagara G.: *Wpływ zamrażania i zmrażalniczego przechowywania na wybrane parametry fizykochemiczne i obraz strukturalny ozorków wieprzowych*. Chłodnictwo. 1981. Nr 1, s. 16-20.
16. Groszkowski J.: *Technika wysokiej próżni*. Warszawa, WNT 1978.
17. Gruda Z., Postolski J.: *Zamrażanie żywności*. Warszawa, WNT 1999.
18. Gujgo E., I., Żurawska N., K., Kauchczeszwił E., I.: *Suszenie sublimacyjne produktów spożywczych*. Warszawa, WPL 1968.
19. Harris R. J. C.: *Biological Applications of Freezing and Drying*. Academic Press Inc., Publishers, New York 1954.
20. Hruby J. *Technologie a technika výroby zmrazených potravín*. Praga, SNTL 1986.
21. Irzyniec Z., Klimczak J., Niedzielski Z.: *Przemiany zachodzące w żywności suszonej sublimacyjnie w świetle najnowszych badań*. Chłodnictwo. 1986. Nr 4, s. 13-15.
22. Irzyniec Z., Klimczak J., Niedzielski Z.: *Temperatura suszenia jako parametr wpływający na jakość liofilizatu soku truskawkowego*. Chłodnictwo. 1988. Nr 3, s. 16-17.
23. Jaroszek W.: *Aktualne problemy w przemysłowej liofilizacji produktów biologicznych*. Chłodnictwo. 1975. Nr 8-9, s. 22-23.
24. Jason A. C.: *Thawing frozen fish*. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Torry Research Station, HMSO Press, Edinburgh 1974.
25. Jastrzębski W.: *Technologia chłodnicza żywności*. Warszawa, WSzP 1996.
26. Karel E.: *Nowoczesne urządzenia liofilizacyjne*. Chłodnictwo. 1973. Nr 1, s. 19-22.
27. Karel E.: *Zastosowanie liofilizacji w medycynie i farmacji*. Chłodnictwo. 1975. Nr 4, s. 12-13.
28. Kein S.: *Komora rozmrażania surowców mięsnych w kontrolowanych warunkach*. Gospodarka Mięsna. 1995. Nr 8, s. 20-22.
29. Kluza F., Góral D.: *Wielkości charakteryzujące rozmrażania żywności a efektywny czas procesu symulowany numerycznie dla przypadku płyty nieskończonej*. Chłodnictwo. 1998. Nr 2, s. 42-44.
30. Kluza F., Domin M., Wolak S.: *Wpływ procesu zamrażania i rozmrażania na wybrane cechy czosnku*. Chłodnictwo. 2001. Nr 4, s. 44-47.

31. Kondratowicz J., Dajnowska K.: *Możliwość rozmrażania mięsa i produktów mięsnych metodą tempering*. Chłodnictwo. 2000. Nr 2, s. 42-44.
32. Kondratowicz J., Kawalko P.: *Wykorzystanie niskich temperatur w konserwacji produktów żywnościowych*. Chłodnictwo. 2000. Nr 6, s. 32-36.
33. Kondratowicz J., Chwastowska I.: *Rozmrażanie aktualny problem w technologii chłodniczej mięsa*. Chłodnictwo. 2005. Nr 3, s. 41-43.
34. Kopeć A.: *Czy swobodny wyciek rozmrażalniczy może być obiektywnym wskaźnikiem zmian jakości mięsa w czasie przechowywania zamrażalniczego?* Gospodarka mięsna, 6/2003, s. 18-20.
35. Kopeć A., Diakun J.: *Kinetyka zmian masy i temperatury w procesie sublimacyjno-parowo-próżniowego rozmrażania mięsa*. Inżynieria Rolnicza Nr 11 (71), Komitet Techniki Rolniczej PAN, 2005 Warszawa, s. 251-258.
36. Kukielka L.: *Podstawy badań inżynierskich*. Politechnika Koszalińska, Koszalin. 2000.
37. Lewicki P., P.: *Inżynieria procesowa i aparatura przemysłu spożywczego*. WNT, Warszawa 1982.
38. Lewicki P., P.: *Inżynieria procesowa i aparatura przemysłu spożywczego*. WNT, Warszawa 1999.
39. Lorentzen G.: *Tining av fisk og dobletfrysingnye forsksresultater*. II Kjoletech. 1969, N 12, s 577-585.
40. Łukianowicz C. Łukianowicz T.: *Ćwiczenia z podstaw metrologii*. WSInż. Koszalin, Koszalin. 1994.
41. Majczyna D., Białasiewicz D.: *Przeżywalność drobnoustrojów w niskich temperaturach*. Chłodnictwo. 2001. Nr 5, s.45-48.
42. Mannapperuma J., Singh R., Reid D.: *Effective surface heat transfer coefficients encountered in Air Blast Freezing of poultry*. XVIIIth Int. Congr. Refrig. Montreal 1991. Vol. IV, s. 1923-1927.
43. *Masownica – urządzenie uniwersalne. Łączenie różnych faz produkcji. Mięso i wędliny*. 2000. Nr 2, s.28-30.
44. McDonald K., Sun D.: *Vacuum cooling technology for the food processing industry: review*. Journal of Food Engineering 45 (2000), s. 55-65.
45. Michalik J.: *Razmorażiwanje pizszczjewych praaduktow npi nonizennom dawljenii*. Chołodilnaja tjechnika. Moskwa 1978 Nr 6, s. 53-54.
46. Mrozek M., Mrozek Z.: *MATLAB – uniwersalne środowisko do obliczeń naukowo – technicznych*. Wydawnictwo PLJ, Warszawa 1996.

47. Niesteruk R.: *Urządzenie do ciągłej liofilizacji produktów spożywczych*. Chłodnictwo. 1985. Nr 7, s. 14-15.
48. Ostasiewicz S., Rusnak Z., Siedlecka U.: *Statystyka – elementy teorii i zadania*. WAE Wrocław, Wrocław 2001.
49. Płociak J., Strybel J.: *Metody i urządzenia do rozmrażania surowców rybnych*. Chłodnictwo. 1971. Nr 6, s.14-18 i Nr 7, s. 14-18.
50. Postolski J.: *Ciągła metoda cienkowarstwowego suszenia sublimacyjnego*. Chłodnictwo. 1969. Nr 4, s. 92.
51. Robinson R. K.: *Microbiology of Frozen Foods*. Elsevier Applied Science Publishers. 1985
52. Rosenberg U., Bögel W.: Auftauen, Trocknen, Wassergehaltbestimmung und Enzymaktivierung mit Mikrowellen. *Z. Lebensmittel Technologie*. 1986. 1, s. 12-14.
53. Sikorski Z., E.: *Technologia żywności pochodzenia morskiego*. WNT, Warszawa 1980.
54. Sikorski Z., E.: *Chemia żywności*. WNT, Warszawa 2000.
55. Spicer A.: *Nowe metody zagęszczania i suszenia żywności*. WNT, Warszawa 1980.
56. Stjefanowski W. M.: *Procesy i aparaty ryboobrobajuszczich proizvodstw*. Legkaja i niszczjewaja promyszlennosć. Moskwa 1984.
57. Stjefanowski W. M.: *Razmorazubanie ryby*. Agropromizdat. Moskwa 1987.
58. Stjefanowskij W. M.: *Kinjetika razmoraziwanija ryby w parje pod wakuomom*. Izwjectija wuzow. Piszczjewaja tjechnologija. Moskwa 1976, Nr 6, s 102-104.
59. Surówka K. *Mikrofalowe rozmrażanie mięsa na tle metod konwekcyjnych*. Chłodnictwo. 1995. Nr 11, s. 25-11.
60. Tłaczała W.: *Środowisko LabVIEW w eksperymencie wspomaganym komputerowo*. WNT, Warszawa 2002.
61. Szeluto J.: *Rozmrażanie żywności w warunkach próżni*. Chłodnictwo. 1974, Nr 1, s. 19-21.
62. Szorgut J.: *Termodynamika*. WNT, Warszawa 1980.
63. Urbaniak M. *Utrwalanie drobiu przez zamrażanie*. Chłodnictwo. 1981. Nr 3, s.10-13 i Nr 4, s. 20-21.

64. Wilk S.: *Termodynamika techniczna*. Warszawa, WSiP 1982.
65. Zalewski S., Brzozowska E.: *Podstawy Technologii gastronomicznej*. Warszawa, WNT 1997.