

BIOCHEMICZNE I BIOFIZYCZNE ASPEKTY LIOFILIZACJI ŻYWNOSCI

Z. PAZOŁA

Centralne Laboratorium Przemysłu Koncentratów Spożywczych, Poznań

Według opinii technologów i żywnościowców metoda liofilizacji jest obecnie najdoskonalszą metodą utrwalania produktów spożywczych. W porównaniu z klasycznymi metodami suszenia liofilizacja przynosi cały szereg korzyści, które można by krótko określić jednym zdaniem: wysuszony na drodze liofilizacji produkt spożywczy posiada po rekonstytucji (rehydratacji) własności zbliżone do jakości surowca wyjściowego. W procesie liofilizacji zostają maksymalnie zachowane: własności odżywcze produktu, smak, konsystencja (zdolność rekonstytucji) i aromat.

Jednakże dla uzyskania jak najlepszych efektów procesu liofilizacji zaczęto przeprowadzać liczne badania nad zmianami zachodzącymi chociażby w minimalnym stopniu w czasie poszczególnych faz tego procesu: począwszy od wpływu jakości surowca i warunków jego obróbki wstępnej, przez proces zamrażania, proces sublimacji zamrożonej wody i suszenie tzw. wody „związanej”, aż do procesu rekonstytucji czyli przygotowania do bezpośredniego spożycia.

Odrębne zagadnienie stwarza fakt, że większość liofilizowanych produktów jest szczególnie wrażliwa na możliwość zachodzenia zmian biochemicznych w czasie przechowywania tych produktów. Porowata struktura liofilizowanych produktów, a tym samym duża powierzchnia czynna powoduje szczególną podatność na zachodzenie różnorodnych zmian pogarszających jakość produktu, a w szczególności jego zdolność rekonstytucji, własności odżywcze i smakowe. Należy tutaj stwierdzić (6), że liofilizowane produkty spożywcze są w zasadzie bardziej wrażliwe na możliwości zachodzenia zmian biochemicznych niż produkty suszone metodami konwencjonalnymi. Np. zrogowaciała warstwa zewnętrzna produktów suszonych w wysokiej temperaturze w suszarniach powietrznych (lub próżniowych) zabezpiecza warstwy zewnętrzne przed dostępem powietrza lub nawet wilgoci, a tym samym zmniejsza niebezpieczeństwo

zachodzenia niekorzystnych zmian biochemicznych. Dynamiczny rozwój metody liofilizacji poparty licznymi badaniami stosowanymi w zakresie techniki (konstrukcja urzadzzeń) i technologii (przebiegu procesu liofilizacji) nie szedł dotąd w parze z badaniami podstawowymi. Cały szereg zjawisk biofizycznych i biochemicznych związanych z zagadnieniem liofilizacji żywności pozostaje nadal niewyjaśnionych wzgl. są one tłumaczone przez poszczególnych autorów za pomocą hipotez, niekiedy całkowicie sprzecznych.

Chcąc przeanalizować biofizyczne i biochemiczne aspekty liofilizacji winniśmy omówić poszczególne etapy całego procesu produkcyjnego, w czasie których mogą zachodzić zmiany przetwarzanych produktów spożywczych.

S u r o w c e , o b r ó b k a w s t ę p n a

Ogólnie biorąc do suszenia w stanie zamrożenia przeznaczają się surowce najwyższego gatunku, a w niektórych wypadkach stosuje się nawet surowce specjalnej jakości. Np. w USA przeznaczają się do liofilizacji specjalną odmianę cebuli (15), której szczególnie silny aromat byłby nie do zniesienia przy bezpośredniej konsumpcji. Przeprowadza się liczne badania, by na drodze selekcji uzyskać hodowle specjalnych odmian owoców i warzyw przeznaczonych do suszenia (15, 21). Chodzi w tym wypadku o wysoką zawartość witamin (szczególnie kwas askorbinowy i karoten), dużą zawartość suchej substancji oraz silny aromat. W przypadku ziemniaków poważną rolę odgrywa zawartość cukrów redukujących, które są podstawowym składnikiem reakcji nieenzymatycznego brązowienia. Wiadomym jest (15), że zawartość cukrów redukujących szybko obniża się w okresie kilku ostatnich tygodni dojrzewania bulwy. Ponieważ przy przechowywaniu ziemniaków w niskiej temperaturze (poniżej 6°C) zawartość cukrów redukujących wzrasta, zaleca się by przed przerobem przechowywać ziemniaki przez 1—2 tygodni w temperaturze około 21° szczególnie w przypadku tzw. niedojrzałego surowca.

W przypadku mięsa wieprzowego stwierdzono, że stosowana dieta ma wpływ na charakterystykę tłuszczu: np. stosowanie mączki rybnej jako paszy powoduje zwiększenie zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych, a tym samym zmniejsza trwałość tłuszczu w liofilizowanym mięsie (15). Sposób przeprowadzania obróbki wstępnej jest szczególnie ważny w przypadku warzyw. W większości wypadków stosuje się blanszowanie warzyw celem inaktywacji enzymów (15). Ogólnie przyjętą metodą kontroli właściwego oznaczania stopnia inaktywacji enzymów jest próba na peroksydazę, gdyż uważa się, że enzym ten jest stosunkowo najbardziej termostabilny (1). Negatywna próba na peroksydazę daje nam

pewność, że większość enzymów została zainaktywowana; w każdym razie stwierdzono, to w przypadku katalazy i proteinyazy.

W przypadku niektórych warzyw (kapusta, brukselka, fasola) stosuje się sulfitację (15) celem ochrony przed stratami kwasu askorbinowego i reakcją Maillarda. Przy blanszowaniu kapusty stosuje się również niekiedy dodatek węgla sodu (0,05%) celem zubożenia uwalnianych w tym procesie kwasów organicznych powodujących przekształcenie intensywnie zielonego chlorofilu w oliwkową feofitynę (15). Według Neumana (12) blanszowanie wpływa również na podwyższenie punktu eutektycznego warzyw, co ułatwia późniejszy proces zamrażania.

Zależnie od przeznaczenia (po liofilizacji) mięso przekazuje się do zamrażania w stanie surowym lub po ugotowaniu, jednakże rehydratacja mięsa wstępnie ugotowanego zachodzi wolniej (12), a według Furgalla (5) również i aromat ulega w tym wypadku zmianom. Nemitz (10) zwraca jednak uwagę na fakt, że zdenaturowane na drodze termicznej białka, jak np. w gotowanym mięsie mają wyższą prężność par niż nieogrzane białka z tą samą zawartością wody. W ten sposób ekonomiczniejszą jest liofilizacja białek w stanie zdenaturowanym, gdyż wymagana jest mniejsza próżnia w procesie sublimacji.

Z a m r a ż a n i e

Z punktu widzenia biofizycznego i biochemicznego w procesie zamrażania zasadniczą rolę odgrywają dwa czynniki: optymalna szybkość zamrażania i temperatura zamrożonego produktu.

Powolne zamrażanie powoduje tworzenie się lodu o strukturze grubokrystalicznej, który w trakcie sublimacji pozostawia większe pustą przestrzeń kapilarną, przez którą łatwiej zachodzi odprowadzenie pary wodnej z produktu w czasie sublimacji (15); zarazem zostaje przyspieszona późniejsza rehydratacja. Przy szybkim zamrażaniu uzyskujemy jednak szybkie zahamowanie wszelkich reakcji biochemicznych i lepszą konsystencję końcowego produktu (12, 15). Dlatego też w praktyce przemysłowej zajmuje się stanowisko pośrednie (czas zamrażania wymaga około 1 godziny). Stwierdza się jednak, że zagadnienie optymalnej szybkości zamrażania wymaga dalszych badań (21).

Temperatura zamrożonego produktu winna być tak niska, by nie było pozostałości płynnych składników, gdyż w przeciwnym wypadku zachodzi niebezpieczeństwo, że niewymrożony i zagęszczony roztwór soli może spowodować uszkodzenie substancji białkowych (11), a ponadto niezamrożona część wody będzie usuwana na drodze suszenia próżniowego a nie na drodze sublimacji.

Proces sublimacji

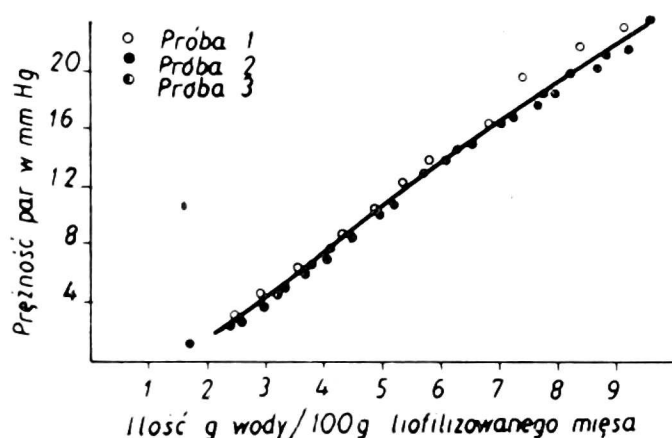
Ze względu na niską temperaturę odparowywania lodu proces sublimacji, o ile prowadzony jest właściwie, nie powoduje zasadniczo większych zmian biochemicznych w produkcie.

Aitken (2) badając wpływ temperatury suszenia sublimacyjnego na jakość mięsa wieprzowego stwierdził, że do 60° nie zachodzą żadne zmiany wykrywalne fizycznymi lub chemicznymi metodami analitycznymi, a organoleptycznie wyczuwa się zmiany w produkcie dopiero przy temperaturach powyżej 80° C.

Ciekawym zjawiskiem jest fakt, że w procesie sublimacji przy stosowaniu tak wysokiej próżni (poniżej 1 mm słupka Hg) zachodzą stosunkowo małe straty substancji aromatycznych.

Niektórzy autorzy tłumaczą to w ten sposób, że prężność par normalnie lotnych substancji aromatycznych opada wraz z obniżeniem temperatury prędzej niż w przypadku prężności par wody; inni twierdzą, że prawdopodobnie zachodzi silne adsorpcyjne związanie substancji aromatycznych przez wyjątkowo dużą powierzchnię czynną porowatej struktury liofilizowanych produktów (10, 12).

W czasie suszenia sublimacyjnego może zachodzić ulatnianie się dwutlenku węgla z produktów zawierających kwaśny węglan sodu lub inne nietrwałe węglany, co z kolei może prowadzić do podwyższenia wartości pH liofilizowanych produktów (12).



Rys. 1. Liniowa zależność prężności par wody od zawartości wilgoci w liofilizowanym mięsie wołowym

Tappel (23) susząc różnego rodzaju gatunki mięsa — jak np. mięso wołowe, wieprzowe i z drobiu — stwierdził, że w porównaniu z próbą kontrolną (zamrożone mięso) liofilizowane produkty nie wykazały żadnych zmian. Ten sam autor zaleca obiektywną i najkrótszą (3 godz.) jego zdaniem metodę oznaczania wilgotności liofilizowanych produktów, polegającą na manometrycznym oznaczaniu prężności par wody suszonego mięsa przy pomocy aparatu Legaulta (9). Rysunek nr 1 obrazuje liniową zależność prężności par wody od zawartości wilgoci w liofilizowanym mięsie wołowym (23).

Ogólnie biorąc zaleca się (15) stosowanie maksymalnej temperatury dla warzyw i owoców do 60°C , dla mięsa chudego (wołowego) do 50° , a dla produktów zawierających większe ilości tłuszczu (mięso wieprzowe, sery, parówki tp.) do 40°C . W tym ostatnim wypadku zbyt wysoka temperatura suchych warstw produktu może powodować stopienie tłuszczu, który z kolei pokryje powierzchnię (pory) produktu utrudniając migrację pary wodnej z wewnętrznych warstw i opóźni proces suszenia, a przede wszystkim znacznie pogorszy zdolność rehydratacji.

Po zakończeniu sublimacji lodu zawartego w suszonym produkcie następuje ostatnia faza polegająca na usunięciu pozostałej tzw. wody związanej. Końcowa zawartość wody w wysuszonym produkcie zależy od rodzaju produktu (mięso, warzywa czy też owoce) i zdania autorów są w tym wypadku bardzo podzielone; zasadniczo przyjmuje się, że wilgotność liofilizowanego produktu nie powinna przekraczać 2—3%. Ogólnie stosuje się likwidację próżni w komorze suszarni przez wypełnienie jej gazem obojętnym — azotem lub dwutlenkiem węgla. Zaadsorbowany przez porowate produkty gaz obojętny chroni je w dużym stopniu przed dostępem powietrza i utlenianiem, jednakże uważa się (3), iż CO_2 jest odsorbowany przez liofilizowane produkty słabiej niż azot.

Właściwości liofilizowanych produktów i zmiany w czasie przechowywania

Jak już wspomniano jakość liofilizowanych produktów spożywczych jest w zasadzie doskonała i zbliżona do wyjściowego surowca, jednakże szczególny problem nastrocza wrażliwość tych produktów na warunki przechowywania.

Z teoretycznego punktu widzenia możliwe są zmiany w czasie przechowywania liofilizowanych produktów powodowane przez: aktywność mikroorganizmów, reakcje enzymatyczne i chemiczne. Ze względu na niską zawartość wody nie ma praktycznie możliwości rozwoju mikroorganizmów w liofilizowanych produktach, a większość autorów kwestionuje również możliwość zachodzenia reakcji enzymatycznych.

Faktem jest, że w liofilizowanych produktach nie traktowanych termicznie w czasie obróbki wstępnej surowca (blanszowanie lub gotowanie) enzymy zachowują swoją aktywność (1, 15). Przypuszcza się nawet, że krótszy okres trwałości liofilizowanego surowego mięsa w stosunku do gotowanego ma miejsce prawdopodobnie na skutek enzymatycznego uwolnienia glikozy lub innych reagentów zdolnych do udziału w reakcji Maillarda (1, 15). Jako dowód tej hipotezy przytacza się, że stosunkowo termolabilny enzym adenozynotrójfosfataza nie traci swojej aktywności w procesie liofilizowania mięsa (1). Możliwość reakcji enzymatycznych

w produktach spożywczych o niskiej zawartości wilgoci (między innymi w suszonym mięsie, warzywach i owocach) omawia szczegółowo Acker (1). Odnośnie zmian enzymatycznych w liofilizowanych produktach, które posiadają wyjątkowo niską zawartość wody, spotykamy jeszcze mało publikacji i zagadnienie to stwarza duże pole do przeprowadzania badań.

Chemiczne zmiany jakie mogą zachodzić w liofilizowanych produktach dzielimy na 2 zasadnicze grupy:

- a) reakcje polegające na utlenianiu,
- b) reakcje bez udziału tlenu.

Do pierwszej grupy zaliczyć możemy następujące trzy typy zmian.

1. Zmiany hemoglobiny i mioglobiny

Oksydoredukcyjne zmiany hemoglobiny i mioglobiny w suszonym mięsie odgrywają niezmiernie dużą rolę z punktu widzenia konsumenta (niekorzystne zmiany barwy) i stanowią duże utrapienie dla technologów. Tappel (22) przeprowadził szczegółowe badania nad tymi zmianami zachodzącymi w czasie liofilizacji mięsa wołowego i drobiowego, oraz w czasie przechowywania tych produktów. Według tego autora przebieg zachodzących zmian przedstawia się następująco. Podczas suszenia sublimacyjnego mięsa oksymoglobina i pozostałość oksyhemoglobiny znajdując się w wysokiej próżni ulegają odtlenieniu do mioglobiny i hemoglobiny; różowa barwa charakterystyczna dla świeżego surowego mięsa przechodzi w żółto-brązowy kolor liofilizowanego mięsa. W odtlenionej postaci mioglobina i hemoglobina są bardzo nietrwałe i łatwo ulegają reakcjom utleniania i w czasie przechowywania, szczególnie przy dostępie tlenu, przechodzą w czerwono-brązowe a następnie brunatne związki: metmioglobinę i methemoglobinę. Wymieniona reakcja polega na utracie elektronu i przejściu żelaza dwuwartościowego w żelazo trójwartościowe.

Tappel sugeruje, że reakcja ta może zachodzić dwoma drogami.

W pierwszym wypadku sucha mioglobina i hemoglobina mogą tracić elektron na rzecz gazowego tlenu co ma najprawdopodobniej miejsce przy przechowywaniu z dostępem tlenu. W drugim wypadku utrata elektronu następuje na rzecz jakiegoś akceptora elektronu obecnego w liofilizowanym mięsie; że tego rodzaju reakcja zachodzi dowodzą zmiany barwy liofilizowanego mięsa przechowywanego w atmosferze czystego azotu.

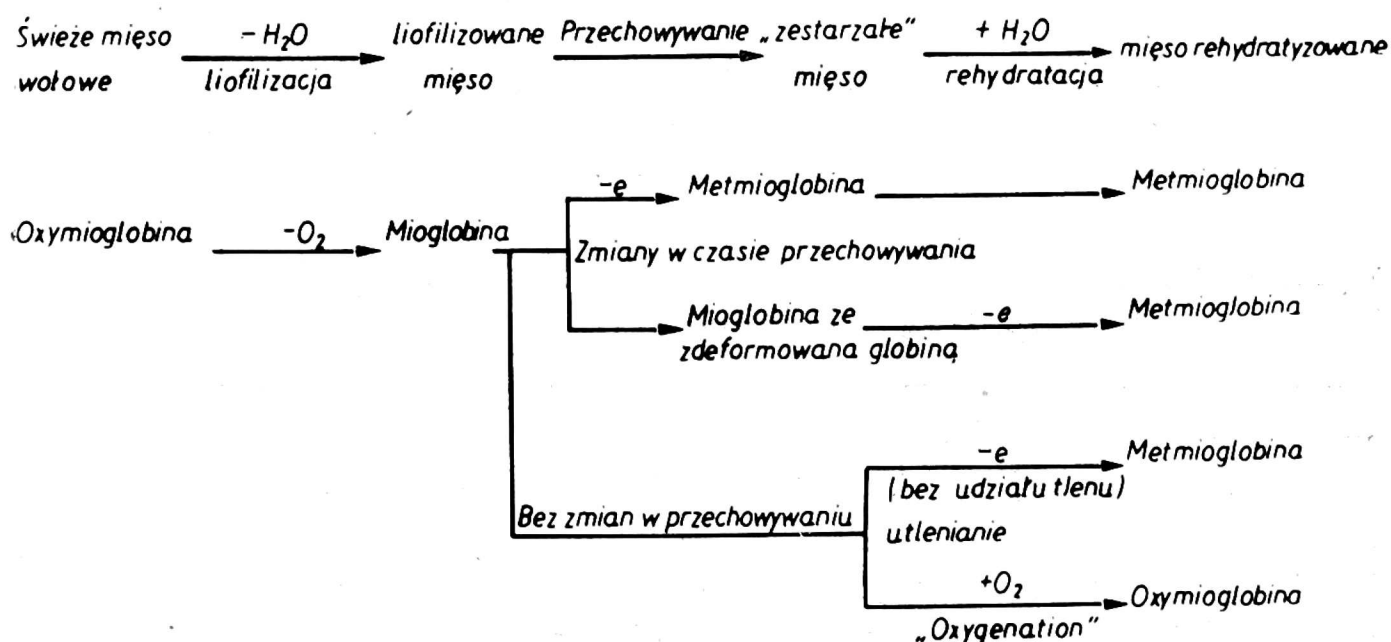
Gdy świeżo liofilizowane mięso było uwadnianie w obecności powietrza mioglobina i hemoglobina uległy utlenieniu na oksymoglobinę i oksyhemoglobinę a produkt uzyskał barwę podobną do świeżego mięsa. Jednakże część mioglobiny i hemoglobiny uległa przemianom w kierunku metmioglobiny i methemoglobiny. Tappel stwierdził, że stosunek ilości

produktów tych 2 rodzajów reakcji utleniania zależał od prężności cząstkowej tlenu i przy rehydratacji mięsa w nasyconej tlenem wodzie uzyskał produkt o pięknej intensywnej barwie oksyhemoglobiny.

Gdy do wody użytej do rehydratacji liofilizowanego mięsa, które uległo pierwszym zmianom barwy, wprowadzono kwas askorbinowy to metmioglobina i methemoglobina zostały zredukowane do mioglobiny i hemoglobiny. Związki te z kolei zostały utlenione tlenem dając barwę świeżego mięsa.

Tappel przeprowadził również przemianę barwników hemowych w liofilizowanym mięsie wołowym do stosunkowo trwałych związków karboksymioglobiny i karboksyhemoglobiny przez traktowanie produktu gazowym tlenkiem węgla.

W przeciwieństwie do świeżo zliofilizowanego mięsa produkty przechowywane przez dłuższy okres czasu nie odzyskiwały już w czasie rehydratacji barwy pierwotnego surowca. Tappel twierdzi, że obecna jeszcze w „zestarzałym” produkcie pozostałość mioglobiny i hemoglobiny nie była zdolna do reakcji utleniania tlenem („oxygenation”) w kierunku oksymioglobiny i oksyhemoglobiny ze względu na zmiany jakie zaszły w strukturze samej globiny. W tym wypadku możliwa jest tylko reakcja utleniania przez stratę elektronu („oxydation”).

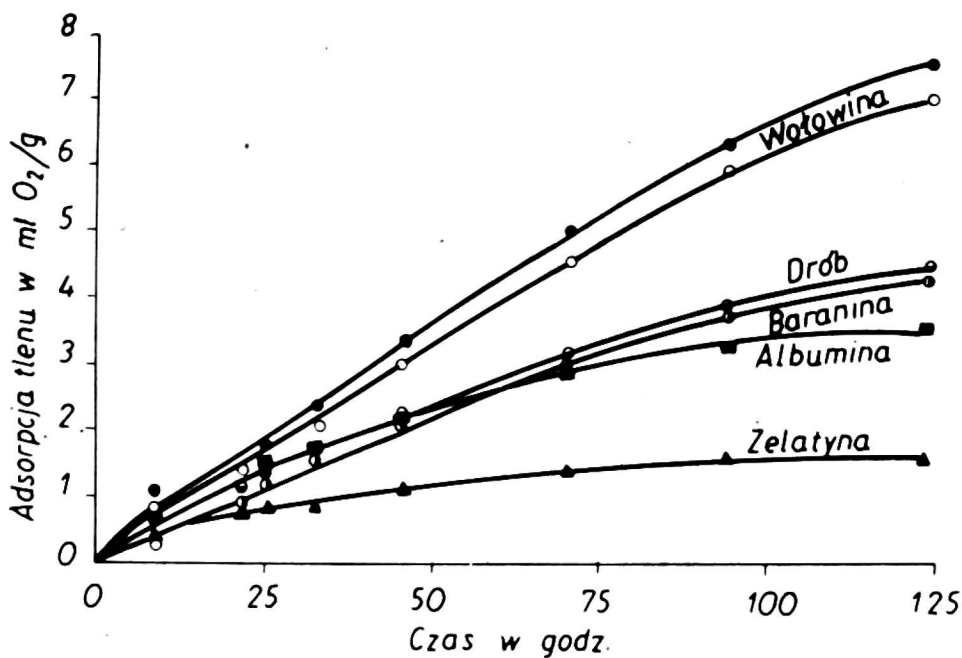


Rys. 2. Zmiany mioglobiny podczas liofilizacji, przechowywania i rehydratacji mięsa wołowego

Na rysunku 2 podany jest schemat omówionego przebiegu zmian oksydoredukcyjnych. Należy zaznaczyć, że zmiany mioglobiny i hemoglobiny nie mają wpływu na smak produktu. Tappel przebadł wpływ warunków przechowywania na zmiany barwników hemowych stwierdzając, że wysoka zawartość wody w produkcie przyspiesza reakcję ciemnienia.

2. Utlenianie substancji białkowych

Gdy mięso wołowe liofilizowane przechowywane jest przy dostępie powietrza, to zachodzi adsorpcja tlenu w ilości 2,5 ml O_2 /g/miesiąc (6). Tappel (22) stwierdził, że 50—100% tej ilości przypada na utlenianie białek mięsa (poza barwnikami hemowymi). Autor ten, badając silną adsorpcję tlenu przez wyodrębnione frakcje mięsa wołowego, drobiowego i baraniny oraz albuminy mlecznej, żelatyny i kazeinianu sodu (rys. 3),



Rys. 3. Adsorpcja tlenu przez frakcje białkowe mięsa wołowego, drobiowego i baraniny, oraz albuminy mlecznej i żelatyny

wysunął wniosek, że stabilność wobec tlenu jest ogólną cechą białek. Utlenianie białka jest prawdopodobnie ważną reakcją w zmianach zachodzących w przypadku innych wysokobiałkowych, wysuszonych produktach spożywczych jak np. proszek mleczny i jajeczny.

Na reakcji utleniania białek może polegać również mechanizm utraty funkcjonalnych i biologicznych własności przez liofilizowaną plazmę krwi, hormony, enzymy i inne biologiczne substancje białkowe. Tappel sugeruje, że w reakcjach utleniania białek akceptorami tlenu są przede wszystkim aminokwasy: cystyna, histydyna, metionina, tyrozyna i tryptofan.

Ogólnie uważa się (6, 12, 15, 22), że utlenianie białek mięsa odgrywa dużą rolę w spadku zdolności rehydratacji liofilizowanego mięsa w czasie przechowywania. Partmann i Nemitz (14) stosując odmienne metody badań (badali spadek aktywności adenosynotrójfosfatazy i ekstraktywności miozyny) potwierdzili wniosek Tappela iż reakcje utleniania od-

grywają zasadniczą rolę w zmianach przechowywanego liofilizowanego mięsa, przy dostępie tlenu.

Przypuszcza się, że powstawanie zmian zapachowych i smakowych (tzw. posmak siana) przy przechowywaniu większości liofilizowanych warzyw jest również powodowany reakcjami utleniania: niestety zagadnienie to nie jest bliżej zbadane (15).

3. Utlenianie tłuszczu

Utlenianie tłuszczu jest trzecim rodzajem zmian liofilizowanych produktów zachodzących pod wpływem tlenu. Przy przechowywaniu produktów w atmosferze wolnej od tlenu reakcje te mogą być całkowicie wyeliminowane lub w poważnym stopniu zahamowane. Obok wynikającego z tych zmian pogorszenia smaku (gorzknienie) zachodzi dodatkowe niebezpieczeństwo, że końcowe produkty reakcji utleniania tłuszczu głównie związki z grupą karbonylową są również substancjami biorącymi udział w reakcji nieenzymatycznego brązowienia (22).

Ilość i rodzaj zawartego w liofilizowanym produkcie tłuszczu wpływa w zasadniczy sposób na stopień utleniania się danego tłuszczu. Np. łatwość z jaką tłuszcz zawarty w rybach ulega utlenianiu prawie że uniemożliwia praktyczne stosowanie liofilizacji dla tego surowca. Obok tych zasadniczych typów zmian polegających na reakcjach utleniania spotykamy jeszcze cały szereg „nietypowych” przemian, mających miejsce w przypadku indywidualnych produktów. Do tych zmian należy zaliczyć między innymi utlenianie karotenów, gdzie beta — jonon jest najczęściej końcowym produktem rozkładu (15) oraz utlenianie kwasu askorbinowego.

Zasadniczym czynnikiem zmniejszającym możliwość zachodzenia wyżej omówionych zmian podczas przechowywania liofilizowanych produktów jest ograniczenie dostępu tlenu. Angielski zespół badawczy z Aberdeen (15) oznaczył maksymalne ilości tlenu, które mogą być zaadsorbowane przez poszczególne liofilizowane produkty bez obawy zajścia niekorzystnych zmian. Wartości tej „tolerancji tlenu” wahają się od 0,1 do 1,0 mg tlenu/g suchego produktu. Ważnym jest, by likwidować próżnię po zakończeniu procesu liofilizacji za pomocą azotu; Olcott podaje (13), że w odwrotnym wypadku usunięcie zaadsorbowanego tlenu jest już technicznie trudne do osiągnięcia.

Drugim czynnikiem wpływającym na ewent. przebieg reakcji utleniania w liofilizowanych produktach jest zawartość wody. Wiadomym jest, że wysoka zawartość wilgoci przyspiesza te reakcje w przypadku liofilizowanego mięsa. W przypadku suszonych ziemniaków mamy od-

wrotne zjawisko; liofilizowane ziemniaki o wilgotności 10% były przechowywane na powietrzu do 6 miesięcy bez wykazania zmian smakowych, podczas gdy ziemniaki o wilgotności 2—3% miały jełki posmak już po kilku tygodniach (15); podobne zjawisko zachodziło w przypadku zachowania się karotenu w liofilizowanej marchwi. Zagadnieniem wpływu zawartości wilgoci w liofilizowanych produktach na ich trwałość zajmuje się szczegółowo Salvin (18—20), który badał zachodzące zmiany i określał optymalną zawartość wody dla indywidualnych produktów. Salvin opierając swoje prace na teorii adsorpcji Brunauera, Emmetta i Tellera (B. E. T. (4), twierdzi na podstawie swoich badań, że teoretycznie określona monomolekularna warstewka zaadsorbowanej wody stanowi minimum pożądanej ilości wilgoci w suchym produkcie, a zarazem maksymalnie dopuszczalną zawartość. Drobiny wody wchodzące w skład monomolekularnej warstwy mogą być traktowane jako nieciągła faza, związana przez funkcjonalne grupy białek i węglowodanów, lecz wywierająca swój wpływ ochronny na całą powierzchnię produktu. Zawartość wody w nadmiarze do wartości monomolekularnej stanowi wolną wodę, która przyspiesza brązowienie, hydrolizę, skawalanie i inne niekorzystne zmiany produktu.

Salvin dzieli produkty spożywcze, pod względem ich zdolności sorpcyjnych wilgoci na 4 podstawowe grupy:

- a) Produkty skrobiowe — które odznaczają się największą zdolnością adsorpcji wody. Należą tu między innymi ziemniaki, fasola, kukurydza, ryż, makaron, mąka. Wartość monomolekularnej warstwy wynosi w przybliżeniu 6% (przy 15% wilgotności względnej).
- b) Produkty wysokobiałkowe, jak mięso, drób, ryby, jaja i ser mają niższą zdolność sorpcji wody, która zmienia się z temperaturą. W temperaturze pokojowej wartość warstwy monomolekularnej wynosi około 3,5%; wartość ta spada ze wzrostem temperatury.
- c) Produkty zawierające zarówno wysoką wartość cukrów, jak i związków wielkocząsteczkowych — jak np. marchew, słodkie ziemniaki, groch, kapusta, cebula. Wartość warstwy monomolekularnej wynosi w przybliżeniu 2%.
- d) Produkty o bardzo wysokiej zawartości cukrów, jak np. brzoskwinie. W tym wypadku nie można zastosować równania B. E. T. i całkowita dehydratacja zabezpiecza najlepszą trwałość.

Ponieważ zawartość wilgoci odgrywa zasadniczą rolę na przebieg wszelkiego typu zmian, zachodzących w liofilizowanych produktach, wymienione prace Salvina winny być wzięte pod szczególną uwagę przy podejmowaniu dalszych badań na tym polu.

Reakcje bez udziału tlenu

Do reakcji tych zaliczamy przede wszystkim reakcję nieenzymatycznego brązowienia zwaną popularnie „reakcją Maillarda”. Zmiany te polegające na tworzeniu barwnych substancji („melanoidowych”) na skutek reakcji cukrów redukujących i białek dotyczą wszelkich liofilizowanych produktów, w których są obecne cukry i aminokwasy — a więc dotyczą w równej mierze warzyw, owoców i mięsa.

Reakcja Maillarda poza zmianą barwy powoduje obniżenie zdolności rehydracyjnych i ekstraktywności białka; stwierdza się również powstawanie niepożądanych zmian smaku i zapachu.

Zmiany brązowienia zachodzące w liofilizowanym mięsie wołowym w czasie przechowywania badali szczegółowo Regier i Tappel (16). Zaobserwowali oni cały szereg zmian, jak wzrost substancji redukujących i fluorescencji (żółto-zielona fluorescencja w świetle ultrafioletowym); spadek wolnych grup aminowych (oznaczanych metodą „formolową”), rozpuszczalnego białka, wolnej glikozy i mannozy; zmniejszenie zdolności trawienia przy pomocy papainy i zdolności rehydratacji. Wszystkie te zmiany (łącznie ze zmianą barwy) są dobrym kryterium stopnia reakcji brązowienia i większość autorów (6, 12, 15, 16) sugeruje, że reakcja ta jest zasadniczym i prawdopodobnie jedynym mającym jakieś znaczenie powodem zmian zachodzących bez udziału tlenu.

Głównymi czynnikami przyspieszającymi reakcję nieenzymatycznego brązowienia są: temperatura, podwyższone pH i wilgotność liofilizowanego produktu. Im niższe pH, temperatura i wilgotność produktu, tym mniejszy zasięg będą miały zmiany zachodzące w czasie przechowywania.

Stopień zmian zachodzących w warzywach (15) i owocach (6) na skutek brązowienia możemy badać również na drodze spektrofotometrycznych pomiarów ekstraktów.

W literaturze spotykamy dużo pozycji omawiających chemizm reakcji brązowienia; część z nich została podsumowana przez Rossa (17); inni autorzy opisują możliwości przebiegu tej reakcji (7, 8).

Podsumowanie

Powyższy krótki przegląd zasadniczych zmian zachodzących w liofilizowanych produktach spożywczych przy niewłaściwych warunkach przechowywania mógłby sprawiać wrażenie, że liofilizacja jest niekorzystną metodą konserwowania żywności. Jak już na wstępie zaznaczono tak jednak nie jest, gdyż świeżo liofilizowany produkt posiada cechy prawie idealnie zbliżone do wyjściowego surowca, a przytoczone zmiany za-

chodzą bardzo powoli, przy czym większość z nich może być zahamowana przy odpowiednich warunkach przechowywania.

Przytoczone dane wskazują jednak na konieczność prowadzenia odpowiednich badań celem zapewnienia zarówno właściwego prowadzenia procesu liofilizacji, jak i odpowiedniego okresu trwałości wysuszonego produktu.

Uruchamiana w grudniu 1963 r. produkcja doświadczalna liofilizowanych produktów spożywczych da nam odpowiedni materiał badawczy i nawiązanie bliższej współpracy zespołów naukowych wyższych uczelni z zespołem badawczym przemysłu, byłoby jak najpożyteczniejszym przyczynkiem do szybkiego wprowadzenia metody liofilizacji żywności do praktyki przemysłowej w Polsce.

PIŚMIENNICTWO

1. Acker L.: *Adv. in Food Research*, **11**, 263—330 (1962).
2. Aitken J. i inni: *J. Sci. Food Agric.*, **13**, 439 (1962).
3. Anonim: *Food Engng.*, **34**, nr 4, 102 (1962).
4. Brunauer S., Emmett F. H., Teller E.: *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
5. Furgal H. P.: *Food Engng.*, **26**, nr 9, 74—76 (1954).
6. Harper J. C., Tappel A. L.: *Adv. in Food Research*, **7**, 171—232 (1957).
7. Hodge J. H.: *Agric. a. Food Chem.* **1**, 928 (1953).
8. Jones N. R.: *Food Research*, **24**, 704 (1959).
9. Legault E. R., Makower B., Talburt W. F.: *Anal. Chem.* **20**, 428 (1948).
10. Nemitz G.: Referat wygłoszony na V Konferencji w Kolonii 1962— według *Food Engng.*, **34**, nr 4, 45 (1962).
11. Nemitz G.: *D. L. R.*, **59**, nr 1, 1—4 (1963).
12. Neumann K. H.: „Freeze-drying of foodstuffs”. Referat wygłoszony na III Międzynarodowym Kursie Liofilizacji w Lyon, październik 1962.
13. Olcott H. S.: *Freeze-drying of foods*. Washington 1962, s. 74—75.
14. Partmann W., Nemitz G.: *Z. Lebensmitt.-Untersuch.*, **120**, nr 3, 190 (1963).
15. Praca zbiorowa: „The Accelerated freeze-drying method of food processing”, London 1961.
16. Regier L. W., Tappel A. L.: *Food Research*, **21**, 630 (1956).
17. Ross A. F.: *Adv. in Food Research*, **1**, 257 (1948).
18. Salvin H.: *Food Technol.*, **13**, 594—595 (1959).
19. Salvin H.: „Freeze-drying of food”, Washington 1962, s. 58—74.
20. Salvin H., Slavson V.: *Food Technol.*, **13**, 715—718 (1959).
21. Sengbusch: Probleme der Gefriertrocknung in Verbindung mit der Züchtung von Beerenobst, Gemüse und Kartoffeln. Referat na V Konferencji Suszenia Metodą Liofilizacji w Kolonii, 1962 — według *D. L. R.*, **59**, nr 1, 1 (1963).
22. Tappel A. L.: *Food Research*, **21**, 195 (1954).
23. Tappel A. L. i inni: *Food Technol.*, **9**, 401 (1953).