DOI: 10.15193/zntj/2015/99/027

ARTUR WIKTOR, MATTHIAS SCHULZ, ERIK VOIGT, DIETRICH KNORR, DOROTA WITROWA-RAJCHERT

WPŁYW PULSACYJNEGO POLA ELEKTRYCZNEGO NA KINETYKĘ ZAMRAŻANIA IMMERSYJNEGO, ROZMRAŻANIA ORAZ WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE MARCHWI

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu pulsacyjnego pola elektrycznego (PEF) na przebieg procesu zamrażania immersyjnego, rozmrażania oraz na wybrane parametry rozmrożonej tkanki marchwi. Tkankę marchwi poddano działaniu pulsacyjnego pola elektrycznego (E = 1,85 ÷ 5 kV/cm; n = 0 ÷ 100 impulsów, $W_s = 0 \div 80$ kJ/kg), a następnie zamrażano immersyjnie w etanolu w temp. -20 °C. Wyznaczono krzywe zamrażania i rozmrażania, a na ich podstawie obliczono czas trwania poszczególnych etapów tych procesów. Rozmrożoną tkankę roślinną oceniono na podstawie ubytku masy podczas rozmrażania oraz właściwości mechanicznych – maksymalnej siły ściskania oraz pracy ściskania. Stwierdzono, że działanie pulsacyjnego pola elektrycznego przed zamrażaniem spowodowało skrócenie czasu zamrażania maksymalnie o 31,7 % w porównaniu z próbką niepotraktowaną PEF. Skróceniu (maksymalnie o 31,1 %) uległ także czas rozmrażania. Próbki poddane działaniu pulsacyjnego pola elektrycznego charakteryzowały się także innymi właściwościami mechanicznymi – niższymi wartościami pracy ściskania (o 21,5 ÷ 83,6 %) oraz maksymalnej pracy ściskania (o 16,4 ÷ 87,3 %) w porównaniu z tkanką niepotraktowaną PEF. Ubytek masy tkanki po rozmrożeniu, niepoddanej działaniu PEF, wynosił 9,21 %, a próbek poddanych takiemu oddziaływaniu – 7,15 ÷ 11,35 %. Stwierdzono także statystycznie istotną korelację (p ≤ 0,05) pomiędzy całkowitym czasem zamrażania a stopniem dezintegracji komórkowej CDI (r = 0,84).

Slowa kluczowe: pulsacyjne pole elektryczne, marchew, zamrażanie immersyjne, rozmrażanie, właściwości mechaniczne

Wprowadzenie

Na kształtowanie właściwości produktów spożywczych w największym stopniu wpływają wymagania konsumentów [3]. Nie bez znaczenia jest także zainteresowanie

Mgr A. Wiktor, prof. dr hab. D. Witrowa-Rajchert, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji. Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa, Dipl. ing. M. Schulz, Dipl. ing. E. Voigt, prof. dr Dipl. ing. D. Knorr, Instytut für Lebensmittelbiotechnologie und Lebensmittelchemie, Technische Universität Berlin, Königin-Luise-Str. 22, 14195 Berlin, Niemcy. Kontakt: artur_wiktor@sggw.pl

125

ochrona środowiska naturalnego oraz zmiany regulacji prawnych. Wdrożenie zasad zrównoważonego rozwoju oraz ochrony środowiska jest jednym z pięciu celów strategii Unii Europejskiej "Europa 2020" [9]. W technologii żywności największe zużycie energii występuje w procesach polegających na ruchu ciepła (np. pasteryzacji lub sterylizacji) lub masy (np. suszenia czy zamrażania). Procesy te należą do powszechnie stosowanych w przemyśle spożywczym, a zamrażanie uważa się za jedną z najkorzystniejszych form przedłużania trwałości żywności. Wiaże się to z ograniczonym wpływem tego procesu na wyróżniki fizykochemiczne oraz sensoryczne rozmrożonej żywności. W procesie zamrażania można wyróżnić trzy zasadnicze etapy: schładzanie, przemianę fazową i domrażanie. Czas trwania etapu związanego z wymrażaniem wody ma największy wpływ na jakość żywności mrożonej. W związku z tym, w badaniach nad zamrażaniem żywności dąży się do skrócenia czasu zarówno zamrażania, jak i etapu przemiany fazowej. Uwagę naukowców zwraca wykorzystanie nietermicznych technik, np. ultradźwięków (US), wysokich ciśnień (HHP) czy pulsacyjnego pola elektrycznego (PEF) jako zabiegów wspomagających procesy wymiany masy i/lub ciepła [5, 6, 11, 15, 18]. Ostatnia z wymienionych technik, ze względu na mechanizm oddziaływania na komórki biologiczne – zwana elektroporacją lub elektropermeabilizacją – może znaleźć zastosowanie także do wspomagania procesów zamrażania [4, 10, 17, 19].

Celem pracy było określenie wpływu pulsacyjnego pola elektrycznego na kinetykę procesu zamrażania immersyjnego oraz rozmrażania tkanki marchwi, jak również ocena ubytku masy w materiale po zamrażaniu/rozmrażaniu oraz określenie właściwości mechanicznych.

Materiał i metody badań

Materiałem doświadczalnym była marchew zakupiona w supermarkecie (Berlin). Surowiec przechowywano w komorze chłodniczej w temp. 4 °C. Przed doświadczeniem materiał myto i wykrawano korkoborem, prostopadle do wzdłużnej osi korzenia, krążki o średnicy d = 15 mm i wysokości h = 10 mm.

Obróbkę pulsacyjnym polem elektrycznym (PEF) prowadzono w prototypowym reaktorze impulsowym (Technische Universiät Berlin, Germany), składającym się z generatora wysokiego napięcia (A.L.E. Systems Inc., model 802L, LAMBDA), oscyloskopu (Tektronix TDS220, USA) oraz generatora funkcyjnego (TTI Ltd. TGP110 – 10 MHz Pulse Generator). Reaktor był wyposażony w baterię kondensatorów o pojemności C = 1 μ F i był zdolny wygenerować napięcie 30 kV. Aplikacja pulsacyjnego pola elektrycznego odbywała się poprzez wyładowanie ładunku zgromadzonego w kondensatorze przez materiał umieszczony w komorze i zanurzony w wodzie wodociągowej (konduktywność w temp. 20 °C – 0,725 mS/cm).

Kod próbki Sample code	Natężenie pola elektrycznego Electric field intensity <i>E</i> [kV/cm]	Liczba impulsów Number of pulse <i>n</i> [-]	Szerokość impuslu Pulse width t _i * [µs]	Zużycie energii Specific energy consumption W _{spec} [kJ/kg]	Stopień dezintegracji komórkowej Cell disintegration index <i>CDI</i>
0p0	0	0	0	0	$0,000 \pm 0,000$
1.85p10	1,85	10	15	1,13	$0,038 \pm 0,002$
1.85p50	1,85	50	15	5,63	$0,375 \pm 0,001$
1,85p100	1,85	100	15	11,25	$0,379 \pm 0,002$
3p10	3	10	20	3	$0,\!487 \pm 0,\!005$
3p50	3	50	20	15	$0,508 \pm 0,000$
3p100	3	100	20	30	$0,500 \pm 0,000$
5p10	5	10	24	8	$0,446 \pm 0,008$
5p50	5	50	24	40	$0,570 \pm 0,001$
5p100	5	100	24	80	$0,679 \pm 0,001$

Tabela 1.Parametry pulsacyjnego pola elektrycznego zastosowane w doświadczeniuTable 1.Parameters of pulsed electric field that were applied in experiment

Objaśnienie: / Explanatory note:

szerokość impulsu wyznaczona w 37 % maksymalnej wysokości / pulse width determined at 37 % of maximum height.

Częstość aplikacji PEF wynosiła 1 Hz i została dobrana w taki sposób, aby ograniczyć wzrost temperatury produktu po obróbce elektrycznej. Odległość pomiędzy równolegle ustawionymi elektrodami (ze stali nierdzewnej) wynosiła 30 mm, a pole powierzchni każdej z nich było równe 140 cm². Masa materiału umieszczanego w komorze oddziaływania elektrycznego wynosiła 0,135 \pm 0,005 kg. Parametry PEF zastosowane do obróbki elektrycznej przedstawiono w tab. 1. Właściwe zużycie energii W_{spec} obliczano z równania, które podali Zhang i wsp. [20]:

$$W_{spec} = \frac{(V^2 Cn)}{2m} \tag{1}$$

gdzie: C – pojemność elektryczna kondensatora [F], V – napięcie elektryczne [V], n – liczba impulsów [-], m – masa próbki umieszczona w komorze elektrycznej [kg].

Przyrost temperatury próbki po aplikacji pulsacyjnego pola elektrycznego nie przekroczył 7,1 °C.

W tkance marchwi świeżej i po obróbce pulsacyjnym polem elektrycznym mierzono konduktywność elektryczną w zakresie zmiennej częstotliwości (Biotronix, Henningsdorf, Niemcy). W tym celu z marchwi pobierano próbkę w kształcie krążka o średnicy i wysokości 10 mm i umieszczano w celi pomiarowej pomiędzy dwoma elektrodami (średnica 10 mm, odległość między elektrodami 10 mm), wykonanymi ze stali nierdzewnej. Na podstawie wartości konduktywności elektrycznej wyznaczano współczynnik dezintegracji komórkowej *CDI* (ang. *cell disintegration index*) [16], zgodnie z równaniem:

$$CDI = 1 - b \frac{(K'_h - K'_l)}{K_h - K_l} \qquad b = \frac{K_h}{K'_h}$$
(2)

gdzie: K_l oraz K_l – konduktywność elektryczna próbek mierzona w zakresie niskiej częstotliwości (2,75 kHz), odpowiednio: niepoddanych i poddanych oddziaływaniu PEF; K_h oraz K_h – konduktywność elektryczna próbek mierzona w zakresie wysokiej częstotliwości (2,8 MHz), odpowiednio: niepoddanych i poddanych oddziaływaniu PEF.

Współczynnik dezintegracji komórkowej przyjmuje wartość "zero" w przypadku próbki bez oddziaływania PEF oraz "jeden", gdy próbka jest całkowicie zniszczona. Oznaczenie wykonano w co najmniej 3 powtórzeniach.

Zamrażanie immersyjne prowadzono w temp. -20 °C w kriostacie (Lauda, RUK 50-P, Niemcy) wypełnionym etanolem. Natychmiast po aplikacji pulsacyjnego pola elektrycznego próbki zanurzano w etanolu tak, aby każdorazowo były umieszczone w tej samej pozycji. Zmiany temperatury zamrażanego materiału monitorowano przy użyciu zestawu rejestrującego, składającego się z komputera PC wraz z zespołem termopar typu K, umieszczonych w centrum termicznym produktu. Czas trwania każdego z etapów zamrażania (schładzania, przemiany fazowej – wymrażania wody, domrażania) wyznaczano na podstawie analizy krzywych zamrażania, zgodnie z metodą zaproponowaną przez Kamińską i Lewickiego [12]. Rozmrażanie prowadzono w powietrzu (konwekcja swobodna) w temp. 20 ± 2 °C. Zmiany temperatury rejestrowano identycznie jak przy zamrażaniu. Czasy poszczególnych etapów rozmrażania wyznaczano z krzywej rozmrażania, według zależności (analogicznej jak w przypadku procesu zamrażania), definiując przy tym następujące etapy: ogrzewanie – czas, w którym próbka osiągnęła temperaturę od -15 do -4 °C, przemiana fazowa (rozmrażanie wody) - czas, w którym próbka zmieniła temperaturę od -4 do 0 °C, dogrzewanie - czas potrzebny na ogrzanie próbki od 0 do 10 °C.

Zamrażanie oraz rozmrażanie tkanki marchwi wykonano w co najmniej dwóch powtórzeniach.

Ubytek masy materiału w czasie zamrażania/rozmrażania ML obliczano na podstawie różnicy masy pomiędzy materiałem niezamrożonym (m_0) oraz rozmrożonym (m_t) z równania:

$$ML = \frac{m_0 - m_t}{m_o} \cdot 100\%$$
(3)

Oznaczenie wykonano w co najmniej 4 powtórzeniach.

Właściwości mechaniczne określano na podstawie testu ściskania, prowadzonego do 30-procentowego odkształcenia, z prędkością 0,5 mm/s, na podstawie zmodyfikowanej metody zaproponowanej przez Lentas i Witrową-Rajchert [14]. Pomiary wykonywano przy użyciu teksturometru TA-TX2 (Stable Micro Systems Ltd, United Kingdom; software: Texture Expert Vers. 1.16, Stable Micro Systems Ltd., Surrey, Wielka Brytania), wyposażonego w głowicę ściskającą w kształcie cylindra o średnicy 30 mm. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczano maksymalną siłę ściskania oraz pracę ściskania. Badania wykonano w co najmniej 8 powtórzeniach.

Wyniki opracowano statystycznie za pomocą jednoczynnikowej analizy wariancji (test Tukeya, p = 0,05, jednorodność wariancji sprawdzono testem Leavena) i dwuczynnikowej analizy wariancji bez powtórzeń. Obliczono współczynniki korelacji Pearsona oraz przeprowadzono Analizę Głównym Składowych (PCA). Obliczenia statystyczne wykonano w programach Statistica 10 (StatSoft Inc., Kraków, Poland) oraz MS Excel 2013.

Wyniki i dyskusja

Spośród trzech etapów zamrażania (schładzanie, przemiana fazowa oraz domrażanie) najważniejsza jest faza wymrażania wody. Krótszy czas trwania tej fazy wiąże się na ogół z wyższą jakością produktu końcowego. Dodatkowo, krótszy czas właściwego zamrażania to niższa energochłonność, co wpływa korzystnie na koszty prowadzonego procesu. Na rys. 1. przedstawiono krzywe zamrażania tkanki marchwi niepoddanej i poddanej działaniu pulsacyjnego pola elektrycznego o różnych parametrach oraz o różnym stopniu dezintegracji komórkowej CDI (tab. 1). Na podstawie przebiegu krzywych stwierdzono, że aplikacja PEF zmieniła kinetykę zamrażania. Szczególnie widoczne jest to w przypadku analizy odcinka odpowiadającego wymrażaniu głównej masy wody, który w przypadku próbek poddanych działaniu pulsacyjnego pola elektrycznego przesunął się na całej swojej długości w kierunku dodatnich wartości temperatury. Wspomnianą graficzną interpretację krzywej można tłumaczyć wyciekiem treści wewnątrzkomórkowej, występującym na skutek elektroporacji, co zmienia przewodnictwo cieplne i jest obserwowane jako wzrost stopnia dezintegracji komórkowej [19] oraz wpływa na wartość temperatury krioskopowej, czyli temperatury, w której rozpoczyna się przemiana fazowa wody w lód [8]. W pierwszym etapie zamrażania (schładzanie) próbki potraktowane polem elektrycznym wykazywały niższą temperaturę niż tkanka niepoddana obróbce wstępnej. Przykładowo, po 60 s od rozpoczęcia procesu temperatura wynosiła 4,18 °C oraz od -0,13 do 3,35 °C, odpowiednio

w przypadku próbki kontrolnej oraz poddanej działaniu pulsacyjnego pola elektrycznego.



Rys. 1. Krzywe zamrażania marchwi niepoddanej oraz poddanej działaniu PEF Fig. 1. Freezing curves of untreated and PEF-treated carrot

W tab. 2. przedstawiono czas trwania poszczególnych etapów zamrażania w zależności od wariantu obróbki wstępnej próbek marchwi. Aplikacja pulsacyjnego pola elektrycznego, niezależnie od zastosowanych parametrów, pozwoliła skrócić czas każdej z wyróżnionych faz zamrażania. W rezultacie całkowity czas trwania procesu był krótszy o 6,8 ÷ 30,6 % w porównaniu z próbką referencyjną. Podobne wyniki uzyskali Jalté i wsp. [10] oraz Wiktor i wsp. [17] w przypadku zamrażania konwekcyjnego odpowiednio: ziemniaków i jabłek. Takie zachowanie można wyjaśnić połączeniem mechanizmu elektroporacji oraz krystalizacji – fragmenty błony komórkowej, zdezintegrowanej poprzez przyłożenie wysokiego napięcia, stały się dodatkowymi centrami nukleacji lodu.

Dodatkowo perforacja błony komórkowej oraz wywołane elektroporacją zmiany struktur wewnątrzkomórkowych ułatwiały wymianę treści pomiędzy wnętrzem komórki a przestrzeniami ją otaczającymi (wypełnionymi także powietrzem), co ułatwiało proces wymiany ciepła. Potwierdzeniem tego może być także statystycznie istotna korelacja, która została stwierdzona pomiędzy wartością stopnia dezintegracji CDI a całkowitym czasem zamrażania (r = -0,84, p-value = 0,002). Różnice pomiędzy czasami schładzania oraz przemiany fazowej analizowanych przypadków miały charakter nieistotny (p = 0,05).

Próbka Sample	Zamrażanie / Freezing					
	Schładzanie Cooling	Przemiana fazowa Phase transition	Domrażanie Final freezing	Całkowity czas zamrażania Total freezing time		
0p0	$97,50^{a} \pm 17,82$	$124,80^{a} \pm 0,01$	$102,15^{a} \pm 23,55a$	$324,45^{a} \pm 41,37$		
1.85p10	$85,95^{a} \pm 13,36$	$118,85^{a} \pm 8,32$	$56,85^{ab} \pm 7,85$	$271,65^{ab} \pm 30,76$		
1.85p50	$77,25^{a} \pm 4,45$	$115,20^{a} \pm 8,07$	$55,05^{ab} \pm 2,33$	$249,60^{ab} \pm 16,97$		
1.85p100	$90,90^{a} \pm 5,52$	$116,10^{a} \pm 10,61$	$47,10^{b} \pm 1,70$	$254,10^{ab} \pm 17,82$		
3p10	$82,05^{a} \pm 9,55$	$93,45^{a} \pm 9,73$	$62,70^{ab} \pm 10,18$	$238,20^{b} \pm 8,06$		
3p50	$83,25^{a} \pm 2,76$	$110,55^{a} \pm 10,43$	$43,65^{b} \pm 0,21$	$237,45^{b} \pm 2,76$		
3p100	$67,65^{a} \pm 13,79$	$99,10^{a} \pm 23,24$	$82,20^{ab} \pm 11,46$	$236,25^{b} \pm 12,94$		
5p10	$67,80^{a} \pm 5,09$	$105,90^{a} \pm 0,01$	$48,00^{b} \pm 8,91$	$221,70^{b} \pm 3,82$		
5p50	$77,20^{a} \pm 2,77$	$102,20^{a} \pm 4,33$	$51,00^{ab} \pm 20,26$	$230,40^{b} \pm 18,71$		
5p100	$81,30^{a} \pm 11,88$	$96,20^{a} \pm 18,20$	$61,20^{b} \pm 12,30$	$234,45^{b} \pm 0,64$		

Tabela 2.Czas trwania poszczególnych etapów zamrażania [s]Table 2.Duration time of individual freezing stages [s]

Objaśnienia: / Explanatory notes:

0p0 – próbka kontrolna / control sample; 1.85p10 – 1,85 kV/cm, 100 impulsów / pulses; 1.85p50 – 1.85 kV/cm, 50 impulsów / pulses; 1.85p100 – 1,85 kV/cm, 100 impulsów / pulses; 3p10 – 3 kV/cm, 10 impulsów / pulses; 3p50 – 3 kV/cm, 50 impulsów / pulses; 3p100 – 3 kV/cm, 100 impulsów / pulses; 5p10 – 5 kV/cm, 10 impulsów / pulses; 5p50 – 5 kV/cm, 50 impulsów / pulses; 5p100 – 5 kV/cm, 100 impulsów / pulse

W tabeli przedstawiono wartości średnie \pm odchylenia standardowe / Table shows mean values and standard deviations; wartości średnie w kolumnach oznaczone tymi samymi literami oznaczają grupy statystycznie jednorodne (p = 0,05) / Mean values in column denoted by the same letters are statistically homogeneous groups (p = 0.05).

Podobnie, jak w przypadku kinetyki zamrażania pod wpływem aplikacji PEF, zmienił się także przebieg procesu rozmrażania (tab. 3). W tym przypadku całkowity czas rozmrażania próbek poddanych działaniu pulsacyjnego pola elektrycznego przed zamrażaniem był krótszy od 5,0 do 31,1 % w porównaniu z marchwią niepoddaną obróbce wstępnej, przy czym największą redukcję zaobserwowano w przypadku próbek poddanych działaniu 100 impulsów przy 5 kV/cm. Można zauważyć, że w niektórych przypadkach czas dogrzewania nie uległ skróceniu na skutek obróbki wstępnej, a wystąpiła tendencja do jego wydłużania. Przykładowo, próbki oznaczone jako 1.85p50 ogrzewały się 463,65 s, a próbki 0p0 – 428,55 s, jednak różnica ta była statystycznie nieistotna (p = 0,05). Podobne zależności zaobserwowano także w odniesieniu do przemiany fazowej w trakcie rozmrażania. Redukcja czasu trwania etapu dogrzewania w wyniku aplikacji wstępnej pulsacyjnego pola elektrycznego wynosiła maksymalnie 60,6 %, w porównaniu z próbką kontrolną w przypadku tkanki potraktowanej 5 kV/cm i 100 impulsami. Brak istotnych różnic pomiędzy analizowanymi próbkami

w odniesieniu do czasu trwania dogrzewania oraz przemiany fazowej w trakcie rozmrażania może wiązać się z dużą ilością kryształów lodu o niewielkich rozmiarach, powstałych podczas zamrażania marchwi obrabianej PEF, których czas ogrzania (ze względu na ich ilość) mógł być podobny do czasu podwyższenia temperatury kryształów lodu próbki kontrolnej, które najprawdopodobniej charakteryzowały się większymi rozmiarami.

Próbka Sample	Rozmrażanie / Thawing					
	Ogrzewanie	Przemiana fazowa	Dogrzewanie	Całkowity czas rozmrażania		
	Heating	Phase transition	Final heating	Total thawing time		
0p0	$428,25^{a} \pm 14,21$	$1085,4^{ab} \pm 50,49$	$1284,75^{a} \pm 35,43$	$2798,40^{a} \pm 0,85$		
1.85p10	$444,45^{a} \pm 117,31$	$1222,35^{ab} \pm 127,49$	$738,15^{bc} \pm 149,13$	$2404,95^{cd} \pm 95,67$		
1.85p50	$463,65^{a} \pm 105,85$	$1284,00^{b} \pm 58,55$	$654,90^{bc} \pm 61,94$	$2402,55^{cd} \pm 102,46$		
1.85p100	$378,90^{a} \pm 6,36$	$1137,45^{ab} \pm 101,61$	$854,55^{bc} \pm 93,55$	$2370,90^{cd} \pm 14,42$		
3p10	$391,20^{a} \pm 25,88$	$1080^{ab} \pm 72,97$	$1016,40^{ab} \pm 72,97$	$2487,6^{acd} \pm 171,83$		
3p50	$375,45^{a} \pm 11,24$	$1129,05^{ab} \pm 139,80$	$825,15^{bc} \pm 30,76$	$2329,65^{cd} \pm 181,80$		
3p100	$345,00^{a} \pm 5,94$	$910,8^{ab} \pm 163,77$	$900,45^{\rm abc} \pm 161,43$	$2156,25^{bc} \pm 8,27$		
5p10	$415,8^{a} \pm 44,55$	$1261,65^{ab} \pm 39,24$	$837,00^{\rm bc} \pm 171,83$	$2514,45^{acd} \pm 88,03$		
5p50	$428,55^{a} \pm 30,33$	$1199,1^{ab} \pm 0,85$	$1029,90^{ab} \pm 34,37$	$2657,55^{ac} \pm 3,18$		
5p100	$438,60^{a} \pm 71,28$	$983,4^{ab} \pm 15,27$	$506,55^{\circ} \pm 42,64$	$1928,55^{\rm d} \pm 13,36$		

Tabela 3.Czas trwania poszczególnych etapów rozmrażania [s]Table 3.Duration time of individual thawing stages [s]

Objaśnienia: / Explanatory notes:

0p0 – próbka kontrolna / control sample; 1.85p10 – 1,85 kV/cm, 100 impulsów / pulses; 1.85p50 – 1.85 kV/cm, 50 impulsów / pulses; 1.85p100 – 1,85 kV/cm, 100 impulsów / pulses; 3p10 – 3 kV/cm, 10 impulsów / pulses; 3p50 – 3 kV/cm, 50 impulsów / pulses; 3p10 – 3 kV/cm, 100 impulsów / pulses; 5p10 – 5 kV/cm, 10 impulsów / pulses; 5p50 – 5 kV/cm, 50 impulsów / pulses; 5p100 – 5 kV/cm, 100 impulsów / pulses; n=2

Pozostałe objaśnienia jak pod tab. 2. / Other explanatory notes as in Tab. 2.



Rys. 2. Krzywe rozmrażania marchwi niepoddanej i poddanej obróbce wstępnej pulsacyjnym polem elektrycznym

Fig. 2. Thawing curves of untreated and pulsed electric field-pretreated carrot

Z kolei krótszy czas dogrzewania próbki najpewniej wynikał z większych zmian mikrostrukturalnych, ułatwiających ruch "treści" wewnątrz komórek tkanki marchwi oraz pomiędzy nimi, co ułatwiało wyrównanie temperatury pomiędzy otoczeniem a próbką (konwekcja).

Wykazano istotną zależność pomiędzy właściwym zużyciem energii a całkowitym czasem rozmrażania (r = -0,66, p-value = 0,039). Tego typu wyniki są cenne ze względu na projektowanie oraz optymalizację procesu obróbki pulsacyjnym polem elektrycznym przed procesem zamrażania.

Ubytek masy w czasie zamrażania/rozmrażania jest ważnym parametrem charakteryzującym jakość produktu zamrożonego. Obróbka wstępna pulsacyjnym polem elektrycznym wpłynęła na wartość tego parametru. Ubytek masy marchwi niepoddanej działaniu PEF wynosił 9,92 %, a próbek potraktowanych pulsacyjnym polem elektrycznym – od 7,15 do 11,35 %, przy czym wyższe wartości zarejestrowano w przypadku zastosowania natężenia 5 kV/cm (rys. 3). Z kolei natężenie 1,85 kV/cm, bez względu na liczbę impulsów, nieoczekiwanie wpłynęło na zmniejszenie ubytku masy po rozmrożeniu o 14,01 ÷ 27,82 %, w stosunku do marchwi niepoddanej obróbce elektrycznej. Zjawisko to można tłumaczyć zmianami i uszkodzeniami wewnątrzkomórkowych struktur, a zwłaszcza błony komórkowej. Ze względu na niewielki stopień dezintegracji błony komórkowej materiału (tab. 1), osiągnięty poprzez zastosowanie niższych natężeń pola elektrycznego i mniejszą energię dostarczoną do próbki, powstałe pory membranowe mogły mieć niewielkie rozmiary, a fragmenty błony komórkowej mogły tworzyć swoistą "siatkę" zdolną do utrzymania pewnych ilości "treści" komórkowej. Innym wytłumaczeniem takiego zachowania może być teoria selektywnej elektropermeabilizacji, według której aplikacja PEF może prowadzić do plazmolemmy lub do perforacji wyłącznie tonoplastu [1].



- Rys. 3. Ubytek masy próbek marchwi po rozmrożeniu w zależności od parametrów pulsacyjnego pola elektrycznego (n liczba impulsów)
- Fig. 3. Mass loss of carrot samples after thawing depending on pulsed electric field parameters (n number of pulses)

W przypadku, w którym dezintegracji uległby jedynie tonoplast i nie doszłoby do przerwania ciągłości błony komórkowej, ubytek masy po rozmrożeniu mógłby być mniejszy niż w przypadku próbki referencyjnej. Należy jednak podkreślić, że zaproponowane wytłumaczenie stanowi jedynie teorię i wymaga potwierdzenia. Dodatkowo wykazano istotną zależność pomiędzy energią dostarczoną do próbki a ubytkiem masy (r = 0,79, $R^2 = 0,62$, p-value = 0,007).





Fig. 4. Maximal compressive force (A) and compressive work (B) values depending on pulsed electric field parameters (n – number of pulses)

Na rys. 4. przedstawiono właściwości mechaniczne rozmrożonej tkanki marchwi w zależności od parametrów aplikowanego pola elektrycznego. Obróbka PEF przed procesem zamrażania marchwi wpłynęła na statystycznie istotne (p < 0.05) zmniejszenie zarówno maksymalnej siły, jak i pracy ściskania. Przykładowo, marchew potraktowana 5 kV/cm i 50 impulsami charakteryzowała się 7,87 razy mniejszą maksymalną siłą ściskania niż tkanka rozmrożona i niepoddana obróbce PEF. Z kolei próbki potraktowane niższym natężeniem pola -1,85 kV/cm i 10 impulsami charakteryzowały się praca ściskania mniejsza o 21,49 % w porównaniu z tkanka kontrolna. Marchew poddana działaniu pola elektrycznego stała się bardziej miękka oraz mniej sztywna, co można tłumaczyć utratą naturalnego turgoru tkanki, spowodowanego zjawiskiem elektroporacji. Analogiczne wyniki otrzymano w badaniach nad wpływem pulsacyjnego pola elektrycznego na teksturę jabłka, prowadzonych przez Lebovka i wsp. [13]. Dwuczynnikowa analiza wariancji bez powtórzeń wykazała, że większy oraz istotny wpływ na wartość maksymalnej siły ściskania ma natężenie pola elektrycznego (p-value = (0,039) niż liczba impulsów (p-value = 0,103). Stwierdzono także statystycznie istotną korelację Pearsona pomiędzy stopniem dezintegracji komórkowej CDI a maksymalna siłą ściskania (r = -0,90, p-value < 0,001) oraz pracą ściskania (r = -0,90, $R^2 = 0,80$, p-value < 0,001). Analiza dostępnych danych literaturowych wskazuje jednak, że potraktowanie tkanki roślinnej PEF nie zawsze prowadzi do zmian właściwości mechanicznych. Niektórzy badacze wskazują, że obróbka elektryczna może skutkować zwiększeniem maksymalnej siły penetracji, co tłumaczą reakcjami usieciowania pektyn, aktywacją metylowej esterazy pektynowej czy łatwiejszym wiązaniem jonów wapnia dzięki zjawisku elektroporacji [2, 7]. Należy jednak podkreślić, że "odpowiedź" tkanki w postaci zmiany właściwości mechanicznych będzie zależała przede wszystkim od jej rodzaju, składu chemicznego czy stopnia dojrzałości.

Na podstawie analizy głównych składowych (PCA) stwierdzono, że próbki niepoddane działaniu pulsacyjnego pola elektrycznego przed zamrażaniem wyraźnie różniły się od tkanki poddanej działaniu PEF (rys. 5). Czynnik 1 tłumaczył 50,91 %, a czynnik 2 – 18,57 % całkowitej zmienności wariancji 13 analizowanych zmiennych. Próbki opisane jako 3p10, 5p50 oraz 1.85p100 charakteryzowały się parametrami, których wielkość była najbliższa wartości średnich obliczonych na podstawie wszystkich analizowanych przypadków. Wariantami obróbki PEF, które skutkowały otrzymaniem próbek najbardziej podobnych były: 3p10; 5p50; 3p50; 1.85p100 oraz 5p10. Tego typu dane są ważne podczas projektowania procesu obróbki elektrycznej oraz analizy energochłonności procesu. Spośród badanych zmiennych najbardziej różnicujący charakter miały właściwości mechaniczne – maksymalna praca ściskania (długość wektora 0,948) oraz praca ściskania (długość wektora 0,939).



- Rys. 5. Biplot analizy głównych składowych próbek poddanych i niepoddanych działaniu pulsacyjnego pola elektrycznego (ML – ubytek masy, Fmax – maksymalna siła ściskania, Praca – praca ściskania, FTT – całkowity czas zamrażania, F_PTT – czas przemiany fazowej podczas zamrażania, F_PCT – czas schładzania podczas zamrażania, F_SCT – czas domrażania podczas zamrażania, TTT – całkowity czas rozmrażania, T_PTT – czas przemiany fazowej podczas rozmrażania, T_PHT – czas ogrzewania podczas rozmrażania, T_SHT – czas dogrzewania podczas rozmrażania, CDI – stopień dezintegracji komórkowej, Energia – energia dostarczona do próbki w czasie aplikacji PEF)
- Fig. 5. Bi-plot of Principle Component Analysis of untreated and pulsed electric field-treated samples (ML – mass loss; Fmax – maximal compressive force; Praca – compressive work; FTT – freezing total time; F_PTT – phase transition time during freezing; F_PCT – cooling time during freezing; F_SCT – final freezing time; TTT – total thawing time; T_PTT – phase transition time during thawing; T_PHT – thawing preheating time; T_SHT – final heating time during freezing; CDI – cell disintegration index; Energia – specific energy input into sample during PEF treatment)

Na podstawie analizy głównych składowych stwierdzono, że najbardziej dodatnio skorelowane były ze sobą właściwości mechaniczne. Silną korelację wykazano także pomiędzy maksymalną siłą ściskania, pracą ściskania a całkowitym czasem zamrażania (FTT) czy rozmrażania (TTT). Z kolei zależność pomiędzy ubytkiem masy (ML) a czasem przemiany fazowej podczas rozmrażania opisana została przez dość niską wartość współczynnika korelacji r = -0,52. Dodatkowo, ubytek masy był także dodatnio skorelowany (r = 0,77) z energią dostarczoną do próbki podczas działania pulsacyjnego pola elektrycznego.

Wnioski

- Obróbka wstępna pulsacyjnym polem elektrycznym (w badanym zakresie parametrów) pozwoliła skrócić całkowity czas zamrażania marchwi maksymalnie o 31,7 % oraz całkowity czas rozmrażania maksymalnie o 31,1 %, w porównaniu z próbką niepoddaną działaniu PEF.
- Zastosowanie pulsacyjnego pola elektrycznego przed procesem zamrażania immersyjnego marchwi umożliwiło modyfikację ubytku masy w czasie zamrażania/rozmrażania.
- Próbki marchwi poddane działaniu PEF przed zamrożeniem, a następnie rozmrożone charakteryzowały się niższymi wartościami maksymalnej siły ściskania oraz pracy ściskania.
- 4. Wartość stopnia dezintegracji komórkowej może być stosowana do przewidywania kinetyki zamrażania immersyjnego tkanki potraktowanej wstępnie PEF.

Literatura

- [1] Angersbach A., Heinz V., Knorr D.: Electrophysiological model of intact and processed plant tissues: cell disintegration criteria. Biotechnol. Progr., 1999, **15**, 753-762.
- [2] Asavasanti S., Ersus S., Ristenpart W., Stroeve P., Barrett D.M.: Critical electric field strengths of onion tissues treated by pulsed electric fields. J. Food Sci., 2010, 75 (7), 433-443.
- Babicz-Zielińska E.: Postawy konsumentów wobec nowej żywności. Zesz. Nauk. Akademii Morskiej w Gdyni, 2010, 65, 16-22.
- [4] Ben Ammar J., Lanoisellé J-L., Lebovka N., Vorobiev E.: Effect of a pulsed electric field and osmotic treatment on freezing of potato tissue. Food Biophys., 2010, 5, 247-254.
- [5] Comandini P., Blanda G., Soto-Caballero M.C., Sala V., Tylewicz U., Mujica-Paz H., Valdez Fragoso A., Gallina Toschi T.: Effects of power ultrasound on immersion freezing parameters of potatoes. Innovative Food Sci. Emerg. Technol., 2013, 18, 120-125.
- [6] Fernández P.P., Otero L., Guignon B., Sanz P.D.: High-pressure shift freezing versus high-pressure assisted freezing: Effects on the microstructure of a food model. Food Hydrocoll., 2006, 20 (4), 510-522.
- [7] Grimi N., Lebovka N., Vorobiev E., Vaxelaire J.: Compressing behavior and texture evaluation for potatoes pretreated by pulsed electric field. J. Texture Stud., 2009, **40** (2), 208-224.
- [8] Gruda Z., Postolski J.: Zamrażanie żywnoci. WNT, Warszawa 1999.
- [9] Europa 2020 cele [online] Dostęp w Internecie [06.07.2014]: http://ec.europa.eu/europe2020/ europe-2020-in-a-nutshell/targets/index_pl.htm
- [10] Jalté M., Lanoisellé J-L., Lebovka N., Vorobiev E.: Freezing of potato tissue pre-treated by pulsed electric fields. LWT Food Sci. Technol., 2009, 42, 576-580.
- [11] Kalichevsky M.T., Knorr D., Lillford P.J.: Potential food applications of high-pressure effects on icewater transitions. Trends Food Sci. Technol., 1995, 6, 253-258.
- [12] Kamińska A., Lewicki P.P.: Wpływ wstępnej obróbki osmotycznej na przebieg procesów zamrażania i rozmrażania jabłek. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2006, 2 (47) Supl., 101-107.

136

- [13] Lebovka N.I., Praporscic I., Vorobiev E.: Effect of moderate thermal and pulsed electric field treatments on textural properties of carrots, potatoes and apples. Innovative Food Sci. Emerg. Technol., 2004, (1), 9-16.
- [14] Lentas K., Witrowa-Rajcert D.: Wpływ wstępnego nasycania jonami wapnia na wybrane właściwości suszu jabłkowego. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2008, 5 (60), 178-188.
- [15] Nowacka M., Fijałkowska A., Witrowa-Rajchert D.: Wpływ oddziaływania ultradźwięków na przebieg procesu zamrażania tkanki jabłka. Przem. Ferm. Owoc. Warz., 2013, 12, 6-7.
- [16] Rastogi N.K., Eshtiaghi M.N., Knorr D.: Accelerated mass transfer during osmotic dehydration of high intensity electrical field pulse pretreated carrots. J. Food Sci., 1999, 64 (6), 1020-1023.
- [17] Wiktor A.D., Chudoba T., Witrowa-Rajchert D.: Influence of pulsed electric field on air freezing of apple tissue. International Conference of Agricultural Engineering CIGR-AgEng2012 Monographe, 2012, 1-6 (dostęp online: http://wcigr.ageng2012.org/images/fotosg/tabla 137 C1631.pdf)
- [18] Wiktor A.D., Witrowa-Rajchert D.: Zastosowanie pulsacyjnego pola elektrycznego do wspomagania procesów usuwania wody z tkanek roślinnych. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2012, 2 (81), 22-32.
- [19] Wiktor A., Chudoba T., Witrowa-Rajchert D.: Przewodność elektryczna właściwa jako parametr stopnia dezintegracji komórek tkanki miąższu jabłka poddanego działaniu pulsacyjnego pola elektrycznego. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2011, 569, 293-300.
- [20] Zhang B., Zeng X.A., Sun D.W., Yu S.J., Yang M.F., Ma S.: Effect of electric field treatments on brandy aging in oak barrels. Food Bioprocess Technol., 2012, 7, 1-9.

IMPACT OF PULSED ELECTRIC FIELD ON KINETICS OF IMMERSION FREEZING, THAWING, AND ON MECHANICAL PROPERTIES OF CARROT

Summary

The objective of the research study was to determine the impact of pulsed electric field (PEF) on the processes of immersion freezing, thawing, and on the selected parameters of thawed carrot tissue. The carrot tissue was treated by a pulsed electric field (E = 1.85-5 kV/cm; n = 0 - 100 impulses, $W_s = 0 - 80 \text{ kJ/kg}$) and, next, it was immersion-frozen in ethanol at a temp. of -20 °C. The freezing and thawing curves were determined and, on their basis, the duration time of individual process stages of those processes was computed. The thawed tissue was assessed based on the mass loss during thawing and on the mechanical properties: maximal compressive force, and on the compressive work. It was found that the impact of the pulsed electric field application applied prior to freezing caused the total freezing time to decrease 31.7 % maximally compared to the PEF-untreated tissue. Moreover, the thawing time was also reduced (31.1 % maximally). Compared to the PEF-untreated tissue, the PEF-treated samples were also characterized by different mechanical properties, i.e. by lower values of both the compressive work (21.5 – 83.6 %) and the maximal compressive force (16.4 – 87.3 %). The mass loss after thawing of PEF-untreated tissue was 9.21 % and of the PEF-treated samples the mass loss ranged between 7.15 and 11.35 %. A statistically significant correlation (r = 0.84; p-value = 0.002) was also reported between the total freezing time and the cell disintegration index (CDI) (r = 0.84).

Key words: pulsed electric field, carrot, immersion freezing, thawing, mechanical properties 💥