

# Invloed van invriessnelheid en temperatuur op productkwaliteit

## Invriezen en ontdooien

Economisch rendabel invriezen met hoge productkwaliteit is nog steeds moeilijk te realiseren. Sneller en lager lijkt vele voordelen te bieden voor zowel houdbaarheid als de neveneffecten van het vriezen. Door de herintroductie van CO<sub>2</sub> komen de mogelijkheden om sneller en lager te vriezen binnen bereik.

Het gebruik van koude voor de conservering van voedingsmiddelen is een economisch aantrekkelijke optie, getuige de aanhoudende groei in de West-Europese markt van gevroren producten. In de periode 1997-2002 bedroeg de gemiddelde jaarlijkse groei zo'n 5% om uit te komen op een omzet van € 60 miljard [1]. Opmerkelijk hierin is de bovengemiddelde groei voor producten als fruit (+15%)

en kant-en-klarmaaltijden (+7%). Kwaliteit wordt hierbij steeds belangrijker en de vergelijking met vers wordt veelvuldig gehanteerd. Economisch rendabel invriezen, met een hoge productkwaliteit (vergelijkbaar met vers) als resultaat, is echter nog steeds moeilijk te realiseren. Het verlies van vorm (vruchten), productvocht (vlees) en textuur (groente) tengevolge van het vriezen zijn bekende verschijnselen. De achteruitgang van kwaliteit wordt veelal veroorzaakt door twee fysische processen die inherent zijn aan vriezen als conserveringstechniek: vorming en groei van ijskristallen en vochttransport in het product.

### Ijskristallen

Water in een product bevriest, afhankelijk van compositie en concentratie, bij een temperatuur net onder het vriespunt van puur water. Bij aanwezigheid van celmateriaal zullen ijskristallen eerst buiten de cellen (extracellulair) en na verloop van tijd binnen de cellen (intracellulair) worden gevormd. Omdat ijs dat onder deze condities wordt gevormd een kleinere dichtheid heeft dan water neemt het een groter volume in.

Afhankelijk van de flexibiliteit van het celmateriaal kan dit leiden tot beschadiging van celwanden in het product. Dit draagt bij tot een afname in de stevigheid van het product (textuur) en het verlies van celvocht tot uiting komende in de zogenaamde drip na ontdooien.

### Vochttransport

Het interne vochttransport, in deze context minder vaak genoemd maar minstens zo belangrijk, is een direct gevolg van de ijsvorming. Deze ijsvorming zal, zoals gezegd, in eerste instantie extracellulair plaatsvinden. Het productvocht bevat in de regel mineralen, zouten en suikers die niet opgenomen worden in de kristalstructuur van het ijs. Hierdoor neemt bij bevriezen de concentratie van deze componenten in het overgebleven water toe. Deze wordt hoger dan in de cel, wat resulteert in een osmotisch drukverschil over de celwand. Dit leidt tot vochttransport naar de extracellulaire ruimte (celdehydratatie) of in extreme gevallen tot directe celschade (figuur 1) [2]. Na ontdooien zal, afhankelijk van de ontdooisnelheid, dit vocht niet de gelegenheid krijgen terug te keren in de cellen en als drip het product verlaten.

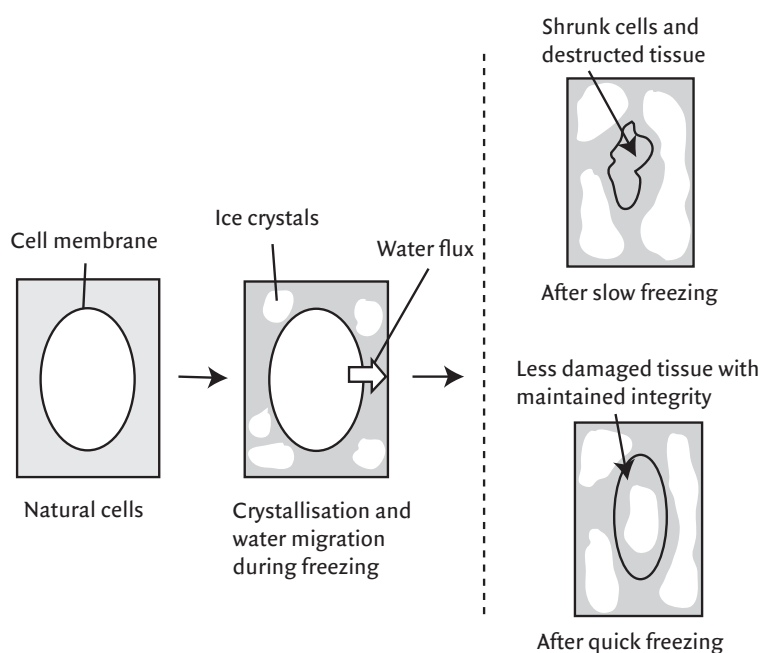


Fig. 1 Schematische weergave celdehydratatie als functie van de vrieessnelheid.

### Invloed van de invriessnelheid

De mate waarin deze processen optreden en de invloed daarvan op de integriteit van het product zijn sterk gerelateerd aan de snelheid van het invriezen [3, 4]. Zoals bekend zullen door sneller te vriezen kleinere kristallen worden gevormd [5, 6], maar ook de mate van intern vochttransport wordt hierdoor positief beïnvloed. Wanneer een vriesfront zich snel door het product voortplant zal het vocht in de cellen bevriezen voordat het de cellen kan verlaten. Op dit fenomeen is een patent gebaseerd dat een vriesmethode beschrijft voor magnetronsnacks [7]. Deze producten worden gevroren in vloeibaar stikstof of CO<sub>2</sub> waardoor de korst na bereiding in de magnetron knapperig blijft. Door de betere warmteoverdracht wordt het product sneller ingevroren waardoor minder vocht vanuit de kern naar de korst migreert.



De kwaliteit van producten na ontdooien wordt bij TNO bepaald met de texture-analyzer.

Wanneer de vriessnelheid echter zeer hoog wordt, vindt deze oriëntatie, en dus kristalvorming, niet plaats en verandert het water bij  $-135^{\circ}\text{C}$ , de zogenaamde glaspuunttemperatuur ( $T_g$ ) in amorf ijs (figuur 2). De watermoleculen komen, onder invloed van de temperatuurdaling, zo dicht bij elkaar dat er te weinig bewegingsvrijheid ontstaat zodat het water vast (amorf) wordt. Deze amorfe structuur heeft een grote dichtheid en neemt dientengevolge minder ruimte in dan water en zeker minder ruimte dan kristallijn ijs. De vorming van dit type ijs heeft in bijvoorbeeld de cryobiologie (invriezen van organen en weefsels) de voorkeur omdat het geen celschade veroorzaakt.

#### Amorf 'ijs' in voedingsmiddelen

Het invriezen van voedingsmiddelen naar  $-135^{\circ}\text{C}$  is nauwelijks reëel te noemen. Bij voedingsmiddelen ligt de glaspuunttemperatuur door de aanwezigheid van andere ingrediënten aanzienlijk hoger. Voor tonijn ligt deze waarde op  $-70^{\circ}\text{C}$ , voor appels op  $-37^{\circ}\text{C}$  en voor broodproducten zelfs op  $-12^{\circ}\text{C}$ . Deze waarden komen al meer in de buurt van huidige toegepaste producttemperaturen. De hoogte van deze temperaturen zijn afhankelijk van de compositie en matrixstructuur van het product. Naarmate de invriessnelheid hoger is, is de kans groter dat de productmatrix in de glastoestand terecht komt. Bij nadering van de glaspuunttemperatuur zullen processen die bijdragen aan de achteruitgang van de productkwaliteit aanzienlijk langzamer verlopen. De 'shelf life' kan daardoor oplopen van maanden naar jaren met bovendien een betere kwaliteit als resultaat. Dit is de reden dat in Japan tonijn tot  $-70^{\circ}\text{C}$  ( $T_g$ ) wordt ingevroren en ook op die temperatuur wordt bewaard.

#### Het vormen van amorf 'ijs'

Behalve de kristalvorming en de celdehydratatie heeft de snelheid van het vriezen ook invloed op de vorming van een amorfe toestand van de productmatrix (amorf 'ijs') die bekend staat als de 'glastoestand'. In de glastoestand gedraagt het product zich als een vaste stof waarin de achteruitgang van productkwaliteit extreem wordt vertraagd. Om dit inzichtelijk te maken is een meer fundamentele kijk op het vriesproces vereist. Voor de eenvoud wordt hiertoe eerst gekeken naar het invriezen van water, een belangrijk bestanddeel van voedingsmiddelen, en vervolgens naar de voedingsmiddelen zelf [8, 9].

#### Amorf 'ijs' in water

Bij het verlagen van de temperatuur van puur water zal volgens de conventie bij een temperatuur van  $0^{\circ}\text{C}$  ijs kunnen worden gevormd. De eerste ijskristallen worden in de praktijk echter gevormd bij een temperatuur die lager ligt dan  $0^{\circ}\text{C}$  (onderkoeling) in verband met een energiebarrière die moet worden overwonnen. Hoe sneller het vriesproces, hoe groter de mate van onderkoeling die kan worden bereikt. Dan wordt het energetisch gunstiger om meerdere kleine ijskristallen te vormen in plaats van enkele grote. Kristalvorming vindt plaats na oriëntatie van de watermoleculen ten opzicht van elkaar om zo een kristalstructuur te vormen.

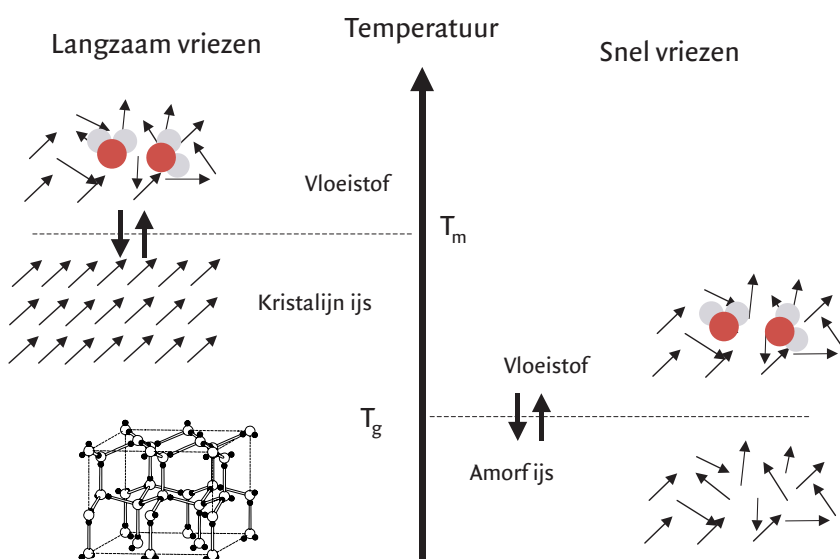


Fig. 2 Schematische weergave van de vorming van ijs bij snel en langzaam vriezen.

#### Het vriestraject

Naast de invloed op het glaspuuntfenomeen speelt de samenstelling van het product een belangrijke rol in het vriestraject. De aanwezigheid van productcomponenten zorgt er voor dat een gedeelte van het water niet bevroren bij één temperatuur maar dat er sprake is van een vriestraject. Op basis van de smelt- dan wel vriescurve kan dat worden geïllustreerd. In figuur 3 is de smeltcurve weergegeven van een product (eiwitmatrix) dat voor 60% uit water bestaat. In de figuur staat de door het product opgenomen warmte als functie van de temperatuur weergegeven. Rond de  $-3^{\circ}\text{C}$  is daarin

een duidelijke piek te zien: het smeltpunt van het product. Een gedeeltelijk smelten van dit product vindt echter al plaats bij een temperatuur onder  $-20^{\circ}\text{C}$ , wat lager is dan de veel gehanteerde opslagtemperatuur van  $-18^{\circ}\text{C}$ . Boven deze temperatuur ( $T_{im}$  = incipient melting) neemt de kans op groei van grote kristallen ten koste van de kleinere aanzienlijk toe [10]. Het (mobiele) water dat na het smelten wordt gevormd kan op een andere plaats in het product weer bevroren (re-kristallisatie) [11]. Dit resulteert in een mogelijk ongewenste impact op cellen (celschade), waardoor de productkwaliteit versneld zal teruglopen. Bovenstaande illustreert hoe opslagtemperatuur en stabiliteit van deze temperatuur een belangrijke invloedfactor is met betrekking tot productkwaliteit.

### Sneller invriezen: $\text{CO}_2$

Het snel en tot een lage temperatuur vriezen lijkt dus voldoende mogelijkheden te bieden om de productkwaliteit te verbeteren. Door recente ontwikkelingen is het mogelijk om tegen weinig meerkosten producten sneller en naar een lagere temperatuur te vriezen. Was tot voor kort het vriezen op lagere temperaturen voorbehouden aan het direct toepassen van stikstof, door de herontdekking van  $\text{CO}_2$  als koudemiddel kunnen temperaturen tot  $-55^{\circ}\text{C}$  worden gerealiseerd waar tot voor kort  $-40^{\circ}\text{C}$  de ondergrens was.

Wat de winst is van deze lagere temperaturen en of de kwaliteitsvoordelen, zoals boven beschreven, kosteneffectief kunnen worden gerealiseerd is momenteel onderwerp van onderzoek in het Europese COMPFREEZE-project. Dit project is door TNO en het Danish Technology Institute (DTI) in samenwerking met partijen uit de apparatenbouw en voedingsmiddelenindustrie opgezet. Vanuit de Nederlandse markt zijn dit F&F Europe in Kerkrade (champignons), IceCrystal in Rotterdam (contractvriezen en opslag) en van de Leur Banketspecialiteiten in Bolsward (vlaaien en vlaibodems). Doelstelling van dit project is uit te zoeken wat de invloed is op de eindkwaliteit van diepvriesproducten wanneer sneller en/of tot een lagere temperatuur wordt gevoren.

### Voorspellen van productkwaliteit

Voor het project worden diverse vriezers ontworpen (spiraalvriezers, platenvriezers, et cetera) waarin producten onder verschillende condities worden ingevro-

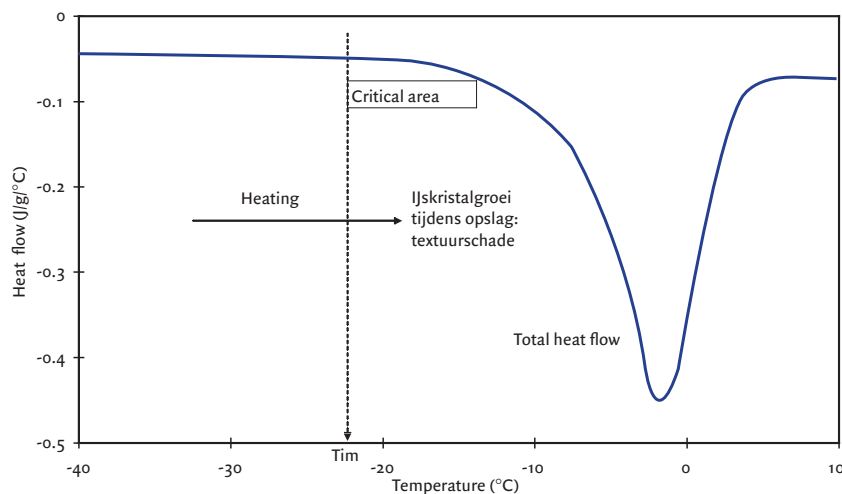


Fig. 3 Smeltcurve bij verwarming van een product met een watergehalte van 60%.

ren. Van de ingevroren producten wordt, na ontdooien, de kwaliteit bepaald in termen van textuur, drip, kleur, et cetera. Op basis van de experimenten en kwaliteitsanalyses zal gebruikerssoftware worden ontwikkeld die de kwaliteit van diverse producten als functie van het invries-traject voorspelt. Deze software is gebaseerd op reeds bestaande, door TNO ontwikkelde modellen ter bepaling van de temperatuurontwikkeling en het vochtverlies van diverse voedingsmiddelen tijdens koelen en vriezen. Deze zogenaamde TIX-programma's bestaan reeds voor een breed scala aan producten en worden reeds lange tijd toegepast.

### Conclusie

Snel invriezen tot een lage temperatuur heeft zowel voordelen voor het kwaliteitsbehoud in oorspronkelijke zin (minder mobiliteit dus minder achteruitgang van kwaliteit) als in relatie tot 'bijverschijnse-len' van het vriezen, te weten kristalgroei en intern vochttransport. De komende anderhalf jaar wordt binnen het COMPFREEZE-project hard gewerkt aan de realisatie van het optimale vriesproces voor de producten van F&F Europe, IceCrystal en van de Leur Banketspecialiteiten. De eerste stap daarna is het koppelen van de modellen aan de regeling van de invriesprocessen van deze partijen.

### Literatuur

1. Markt Synopsis of the Frozen Food Market (2004), Food for Thought's West European Food & drink Database, July 2004.
2. Fikiin, K. (2003), Novelties of Food Freezing Research in Europe and Beyond, Synthesis report Flair-Flow 4.

3. V. Moro, T.R. Gormley, (1998/1999) Methods for assessing freezing damage in strawberries and mushrooms, *Farm and Food*, 8(4), 37-40.
4. F.G. Nunes (1993), Fast freezing solves the problem of drip, *Misset World Poultry*, Vol. 9, no. 6, 19-20.
5. G.S. Do, M. Tsuta, Y. Sagara, J. Sugiyama (2003), Development of a measurement system for three-dimensional structure of ice crystals in frozen materials, *International Congress of Refrigeration 2003*, Washington D.C.
6. T. Hagiwara, T. Suzuki, R. Takai (2003), Quantitative characterisation of morphology of ice crystals in frozen foods by using the concept of fractal, *International Congress of Refrigeration 2003*, Washington D.C.
7. US Patent No. US2001024672
8. *The Glassy state in foods* (1994), Blanshard and Lillford eds., Nottingham University press, Nottingham 1994.
9. Y.H. Roos, M. Karel, J.L. Kokini (1996), Glass transition in low moisture and frozen foods: effects on shelf life and quality, *Food Technology*, november 1996, 95-108
10. D. Simatos, G. Blond (1993), Some aspects of the glass transition in frozen food systems, in *The glassy state of foods* (J.M.V. Blanshard, P.J. Lillford eds.) Nottingham University Press, Nottingham, 395-415
11. R. Takai, Y. Sato, T. Suzuki (1996), Ice recrystallization in frozen fish meats, *IIR Meeting*, Lexington, US.

### Ronald Vermeeren en Albert Jurgens

Ir. R.J.F. Vermeeren, TNO Bouw en Ondergrond, Apeldoorn, 055-5493556, ronald.vermeeren@tno.nl, drs. A. Jurgens, TNO Kwaliteit van Leven, Zeist.