

Właściwości termofizyczne zamrażanej żywności

Streszczenie

W pracy przedstawiono zmiany ciepła właściwego, entalpii, współczynnika przewodzenia ciepła, dyfuzyjności cieplnej oraz gęstości produktów spożywczych podczas zamrażania. Zmiany właściwości termofizycznych są wynikiem przemiany fazowej wody w lód.

Słowa kluczowe: ciepło właściwe, entalpia, współczynnik przewodzenia ciepła, współczynnik wyrównywania temperatury, gęstość.

Wprowadzenie

Wielkość obciążenia cieplnego podczas procesu chłodzenia i zamrażania jest ważną pozycją w bilansie cieplnym układu chłodniczego, niekiedy przekraczającą wielokrotnie pozostałe jego pozycje. Prawidłowa realizacja tych procesów jest także jednym z podstawowych warunków gwarantujących odpowiednią jakość produktu [Kluza 1996].

Żywność jest układem biologicznym, wielofazowym o właściwościach zmiennych w czasie. Taki charakter układu ma wpływ na jego właściwości termofizyczne: ciepło właściwe, entalpię, współczynnik przewodzenia ciepła, współczynnik wyrównywania temperatury i gęstość. Zależą one temperatury, wilgotności, porowatości, kierunku ułożenia komórek względem strumienia ciepła. W trakcie przetwórstwa, w żywności zachodzą ponadto przemiany fazowe wody i tłuszczów, denaturacja i koagulacja białek, mające także wpływ na właściwości termofizyczne.

Ciepło właściwe

Ciepło właściwe podlega prawu addytywności i można je, przy uwzględnieniu udziałów masowych pięciu podstawowych składników żywności: wody (x_w), węglowodanów (x_c), białek (x_p), tłuszczu (x_f) i popiołu (x_a), obliczyć z równania [Okos 1986]:

$$c = 4187x_w + 1424x_c + 1549x_p + 1675x_f + 837x_a \quad (1)$$

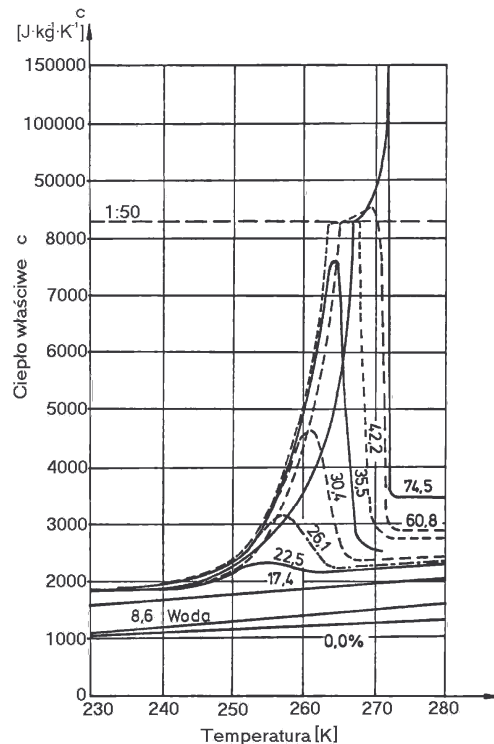
Poniżej początkowej temperatury krioskopowej ekwiwalentne ciepło właściwe może być obliczane [Pham 1996, Rahman 1995] np. z równania Schwartzberga:

$$c_f = c + \left[x_w \left(1 + \frac{x_{nw}}{x_{sr}} \right) - \frac{x_{nw}}{x_{sr}} \right] \left[l_w \frac{t_w - t_{cr}}{(t_w - t)^2} - c_w + c_l \right] \quad (2)$$

lub z jego modyfikacji [Rahman 1995, Succar, Hayakawa 1983].

gdzie: x_{nw} , x_{sr} , x_{wz} – udziały masowe, odpowiednio: wody niewymrożonej, substancji suchej, wody wymrożonej, l_w – ciepło przemiany fazowej wody, t_w – temperatura zamrażania wody, t_{cr} – temperatura krioskopowa, c_w – ciepło właściwe wody, c_l – ciepło właściwe lodu.

Zmiany ciepła właściwego (wartości ekwiwalentnej) zamrażanej żywności, na przykładzie wołowiny, ilustruje rys.1 [Riedel 1956].



Rys. 1. Ciepło właściwe zamrażanej wołowiny [Riedel 1956]
 Fig. 1. Changes in specific heat of frozen beef [Riedel 1956]

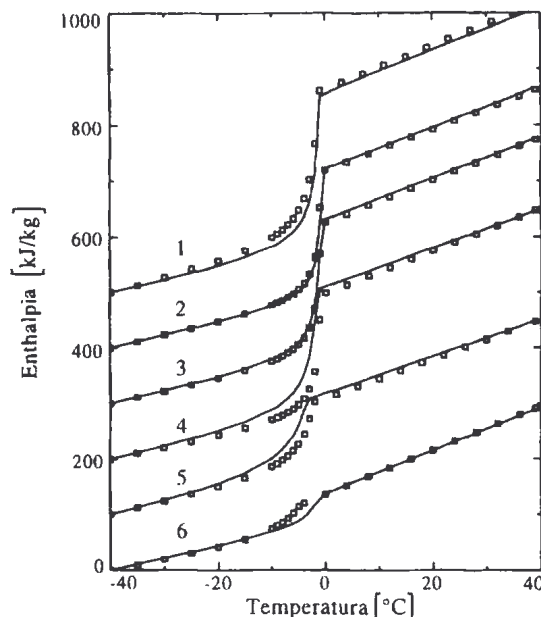
Wartość ciepła właściwego zamrożonego mięsa dla temperatury około $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wynosi ok. $2,0\text{ kJ/kg}\cdot^{\circ}\text{C}$. Przemiana fazowa powoduje ponad 40-krotny (do ok. $150\text{ kJ/kg}\cdot^{\circ}\text{C}$) wzrost wartości ciepła właściwego. Zależność ciepła właściwego od temperatury osiąga maksimum. Maksimum jest tym większe, i znajduje się w temperaturze bliższej 0°C , im większa wilgotność produktu. Natomiast produkty o małej wilgotności, np. wołowina od 17,4 do 0%, mają liniowy przebieg zależności temperaturowej ciepła właściwego. Pozostająca w mięsie woda jest wodą związaną strukturalnie, niewymrażającą się [Riedel 1956] nawet w bardzo niskiej temperaturze.

Entalpia

Przy sporządzaniu bilansu cieplnego najczęściej bierze się pod uwagę różnicę entalpii. Poniżej początkowej temperatury krioskopowej entalpia produktu jest funkcją: temperatury, ilości wody wymrożonej i wody niezamarzającej. Równanie Schwartzberga entalpii produktów spożywczych ma [Succar, Hayakawa 1983] postać:

$$h_f = (t - t_{ff}) \left[c_{ff} + \frac{(x_w - bx_s) l_w}{t_{crw} - t_{ff}} \frac{t_{crw} - t_{cr}}{t_{crw} - t} \right] \quad (3)$$

gdzie: c_{ff} i t_{ff} – ciepło właściwe i temperatura produktu całkowicie zamrożonego, b – ilość wody nie wymrażającej się, t_{cr} i t_{crw} – temperatura krioskopowa produktu i wody.



Rys. 2. Entalpia produktów spożywczych [Pham 1996]

Fig. 2. Enthalpy of foodstuff [Pham 1996]

Entalpię zamrażanych produktów spożywczych: owocu kiwi -1, szynki – 2, kurki – 3, substancji Tylose – 4, sera mozzarella – 5, masła – pokazano na rys. 2. W przedziale temperatury: $-40^{\circ}\text{C} \div -10^{\circ}\text{C}$ funkcja $h=h(t)$ ma charakter liniowy. Przemiana fazowa wody (od ok. -5°C do t_{cr}) przyczynia się do szybkiego wzrostu entalpii. Większa wilgotność produktu prowadzi do większych przyrostów entalpii w temperaturach jego zamrażania (rys. 2). Ponadto temperatura odpowiadająca maksimum wartości entalpii jest tym bliższa 0°C , im produkt zawiera więcej wody i mniej tłuszczu (przebiegi 1 i 6).

Współczynnik przewodzenia ciepła

Współczynnik przewodzenia ciepła produktów spożywczych jest ściśle związany z ich strukturą wewnętrzną. Współczynnik przewodzenia ciepła wieloskładnikowych produktach spożywczych o ułożeniu składników równoległe do kierunku strumienia ciepła można zapisać w postaci:

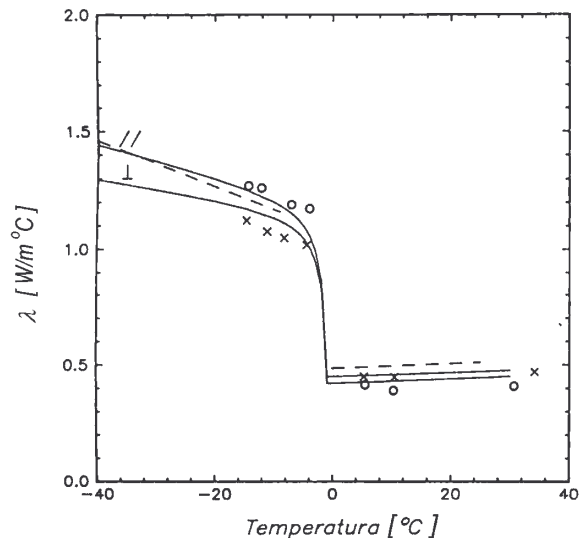
$$\lambda = \varepsilon_w \lambda_w + \varepsilon_l \lambda_l + \varepsilon_p \lambda_p + \varepsilon_c \lambda_c + \varepsilon_b \lambda_b + \varepsilon_f \lambda_f \quad (4)$$

natomiast przy prostopadłym do warstw składników kierunku strumienia ciepła:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\varepsilon_w}{\lambda_w} + \frac{\varepsilon_l}{\lambda_l} + \frac{\varepsilon_p}{\lambda_p} + \frac{\varepsilon_c}{\lambda_c} + \frac{\varepsilon_b}{\lambda_b} + \frac{\varepsilon_f}{\lambda_f} \quad (5)$$

gdzie: ε – udziały masowe poszczególnych składników produktu.

Model Maxwella – Euckena [Tozzi, Flores, Mascheroni 1997] opisuje przewodność cieplną produktu składającego się z kulistych cząstek jednej substancji rozproszonej w drugiej substancji, o charakterze fazy ciągłej. W stałych produktach spożywczych o dużej zawartości wody i powyżej temperatury krioskopowej, za fazę ciągłą uważa się wodę, zaś fazę rozproszoną stanowią pozostałe składniki.



Rys. 3. Współczynnik przewodzenia mięsa jagnięcego [Pham, Willix 1996]
Fig. 3. Conduction coefficient of lamb [Pham, Willix 1996]

Podczas zamrażania, za fazę ciągłą przyjmuje się zazwyczaj frakcję lodową a fazą rozproszoną jest niewymrożona woda z rozproszonymi w niej pozostałymi składnikami produktu. Zmianę współczynnika przewodzenia ciepła podczas zamrażania mięsa jagnięcego pokazano na rys. 3 [Pham, Willix 1989]. Proces zamrożenia powoduje ponad 3-krotne zwiększenie współczynnika przewodzenia ciepła; od 0,50 W/m⁰C dla temperatury 0⁰C do około 1,7 W/m⁰C dla – 40⁰C. Równoległy (||) do włókien mięsa zamrożonego przepływ ciepła (rys. 3) daje wyższe wartości współczynnika przewodzenia ciepła niż przy przepływie prostopadłym (⊥). Większa przewodność ciepła w kierunku równoległym związana jest z faktem, że kryształy lodu mają tendencję do formowania kształtów igiełkowatych, ciągnących się równoległe do włókien, tworzących tym samym lepsze warunki dla przepływu ciepła.

Gęstość

Gęstość zamrożonego produktu spożywczego uwzględnia udziały masowe wody, lodu, substancji suchej i gęstości każdego z tych komponentów:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\frac{m_w}{\rho_w} + \frac{m_l}{\rho_l} + \frac{m_s}{\rho_s}}{m} \quad (6)$$

Największy przyrost gęstości obserwuje się [Okos 1986] od około -5°C do 0°C , a więc podczas zachodzącej przemiany fazowej wody. Gęstość mrożonych produktów mięsnych oblicza się ze wzoru [Pham, Willix 1989]:

$$\rho = \frac{1053}{0,98221 + 0,113x_w + 0,257\frac{1-x_w}{t}} \quad (7)$$

Współczynnik wyrównywania temperatury (dyfuzyjność cieplna)

Przemiana fazowa wody jest także przyczyną bardzo szybkiego spadku wartości współczynnika wyrównywania temperatury (rys. 4), od ok. $8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ do ok. $0,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, dla przedziału temperatury $-40^{\circ}\text{C} \div 0^{\circ}\text{C}$.

W zakresie temperatury intensywnego wymrażania wody występuje minimum funkcji $a=a(t)$, przy czym odpowiada ono maksymalnym wartościom ciepła właściwego. Koniec przemiany zaznacza się skokowym przyrostem (do $1,0 \div 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$) dyfuzyjności cieplnej produktu spożywczego.

Podsumowanie i wnioski

Zachodząca w procesie zamrażania przemiana fazowa wody w lód, przyczynia się do dużych zmian właściwości termofizycznych żywności.

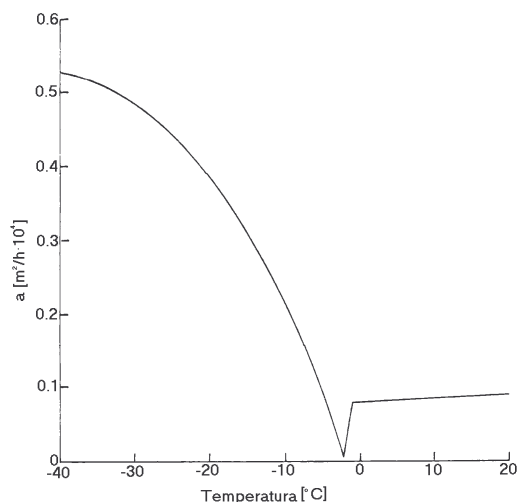
Ciepło właściwe produktów spożywczych o wilgotności np. $75 \div 80 \%$ wynosi ok. $3,7 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$, w temperaturze wyższej niż krioskopowa. Obniżenie temperatury i zachodząca przemiana fazowa wody w lód powodują bardzo szybki wzrost, np. do $150 \text{ kJ/kg} \cdot ^{\circ}\text{C}$, wartości ekwiwalentnego ciepła właściwego. Usunięcie z produktu części wody powoduje obniżenie początkowej temperatury krioskopowej produktu.

Entalpia zmniejsza się od ok. 350 kJ/kg do 0 kJ/kg w -40°C (temperaturę odniesienia).

Przemiana fazowa wody powoduje wzrost od ok. $0,5 \text{ W/m} \cdot ^{\circ}\text{C}$ do ok. $1,70 \text{ W/m} \cdot ^{\circ}\text{C}$ współczynnika przewodzenia ciepła.

W temperaturze bliskiej krioskopowej współczynnik wyrównywania temperatury produktu osiąga swoje minimum, ok. $0,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, a następnie jego wartość wzrasta do około $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, dla temperatury -40°C .

Gęstość produktu spożywczego podczas zamrażania, w porównaniu z innymi właściwościami termofizycznymi, zmienia się nieznacznie, np. gęstość niezamrożonej truskawki równa się około 1040 kg/m^3 . W temperaturze -40°C jej gęstość obniża się do 940 kg/m^3 .



Rys. 4. Współczynnik wyrównywania temperatury wołowiny [Rahman 1995]
 Fig. 4. Temperature equalizing coefficient of beef [Rahman 1995]

Bibliografia

Kluza F.: Przebieg chłodzenia i zamrażania materiałów biologicznych uformowanych w kształt prostopadłościenny charakteryzowany wybranymi modelami predykcji. Chłodnictwo, tom XXXI, 1996, nr 12, 33 – 35.

Okos M.R., red.: Physical and Chemical Properties of Food. ASAE Publications 09 – 86., St. Joseph, USA.

Pham P.Q., Willix J.: Thermal Conductivity of Fresh Lamb Meat, Offals and Fat in the Range – 40 to + 30 °C: Measurements and Correlations. Journal of Food Science – Volume 54, No. 3, 1989.

Pham P.Q.: Prediction of Calorimetric Properties of Freezing Time of Foods from Composition Data. Journal of Food Engineering, 30 (1996), 95 – 107.

Rahman S.: Food Properties Handbook. CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo, 1995.

Riedel L.: Kalorimetrische Untersuchungen über das Gefrieren von Fleisch. Kältetechnik. 8. Jahrgang. Heft 12/1956, 374 – 377.

Tocci A.M., Flores E.S.E., Mascheroni R.H & F.: Enthalpy, Heat Capacity and Thermal conductivity of Boneless Mutton between – 40 and + 40 °C. Lebensmittel – Wissenschaft und Technology, 30 (1997), 184 -191.

Succar J., Hayakawa K – i.: Empirical Formulae for Predicting Thermal Physical Properties of Food at Freezing or Defrosting Temperatures. Lebensmittel – Wissenschaft und Technology, 16(1983), 326 – 331.

Thermo-physical properties of frozen food

Summary

The work presents changes observed in specific heat, enthalpy, conduction coefficient, thermal diffusivity, and density of foodstuff while freezing. Changes in thermo-physical properties result from phase transition of water into ice.

Keywords: specific heat, enthalpy, conduction coefficient, temperature equalizing coefficient, density