

Konzervisanje malina liofilizacijom

Miodrag Janković, Snežana Mašović, Branka Bukvić
Predrag Vukosavljević

Poljoprivredni fakultet, Zemun-Beograd

Sadržaj: Malina, sorta Vilamet je sušena postupkom liofilizacije i klasično, toplim vazduhom niske relativne vlažnosti. Ispitivane su promene u hemijskom sastavu, ukupnoj aromi, organoleptičnim svojstvima, gustini i zapremini, kod osušenih plodova u odnosu na sveže. Dobijeni rezultati pokazuju da se liofilizacijom može uspešno očuvati hemijski sastav, zapremina, amoma i boja maline.

Ključne reči: Malina, liofilizacija, sušenje, kvalitet.

Uvod

Rubus idaeus, crvena malina je najcenjenija u grupi jagodastog voća zbog svog izuzetnog sastava ali i komercijalno najznačajnija zbog velikih količina koje se izvoze. U hemijskom sastavu maline značajno mesto imaju makro i mikro elementi, vitamini i antocijani kao dominantna boja. Malina sadrži dosta kalijuma, fosfora, kalcijuma, magnezijuma, gvožđa i mangana. Od vitamina zastupljeni su: vitamin P (citrin), vitamin E (tokoferol) i vitamin C. Dominantna organska kiselina je limunska, a od šećera su ravnopravno zastupljeni fruktoza i glukoza uz izuzetno malo saharoze (Nikezić-Aleksić, 1977; Stanković, 1973). Boju maline čine antocijani, a poseban značaj imaju cijanidini: cijanidin-3-glukozid, cijanidin-3-rutinozid, cijanidin-3-soforizid, cijanidin-3-glukozilrutinozid (Shrinkande, 1976). Aromu maline čini veliki broj organskih kiselina, karbonilnih jedinjenja, alkohola i estara. Furia i Bellanca (1971), smatraju da karakterističan miris maline potiče od 4-(p-hydroxyphenyl)-2-butanon-a ili „ketona maline“. Nursen (1979), karakterističan miris maline pripisuje ketonu, 1-(p-hydroxyphenyl)-3-butanonu. Zbog relativno velikog sadržaja vlage, oko 90%, specifične strukture zbirnog ploda, karakteristične svetle boje i arome malina nije do sada konzervisana klasičnim sušenjem. Za razliku od klasičnog sušenja, liofiliozacija kod nas predstavlja relativno nov postupak koji počinje da se primenjuje za sušenje voća u industrijskim razmerama. Osnovna prednost ovog postupka jeste sušenje iz smrznutog stanja, tako da čak i u fazi desorpcije temperatura ne prelazi kritičnu granicu od 50°C. Tehnički posmatrano, liofilizacija jeste mnogo složeniji postupak ali zato u slu-

čaju posebnih zahteva daje neuporedivo bolji kvalitet. Još jedan vrlo značajan pokazatelj očuvanja strukture proizvoda predstavlja poroznost koja je kod liofilizovanog voća preko 80% (King, 1975). Poroznost je značajna kako za dinamiku prenosa toplote i mase u toku sušenja, tako i za stepen i brzinu rehidracije osušenog proizvoda. Imajući u vidu navedene prednosti liofilizacije, kao cilj ovog rada je postavljeno ispitivanje promena kvaliteta do kojih dolazi kod maline koja je sušena liofilizacijom u odnosu na konvektivno sušenu i svežu malinu.

Materijal i metode

U ovom radu je korišćena malina sorta Vilamet, prosečnog dijametra 19,40 mm, prosečne mase ploda od 3,92 g, tamno roza boje, izraženog ukusa i mirisa karakterističnog za navedenu sortu. Posebno treba istaći da su liofilizovani celi plodovi maline.

U okviru analize hemijskog sastava vršeno je određivanje sadržaja suve materije, sušenjem u sušnici na 105°C. Sadržaj ukupnih kiselina je određivan metodom neutralizacije sa natrijum hidroksidom. Sadržaj ukupnih šećera je utvđen metodom po Luff Schoorl-u. pH vrednost je merena potenciometrijski. Sadržaj l-askorbinske kiseline je određivan jodometrijski sa kalijum jodidom (Čirić, 1975). Ukupni antocijani su ekstrahovani i određivani spektrofotometrijski metodom po Fuleki Francis-u, na talasnoj dužini 510 nm, sa $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 85,1$. Ekstrakcija i koncentrisanje arome je vršeno metodom Likens Nickerson-a (Bemelmns, 1979). Gasna hromatografija je vršena na aparatu Varian 3.400. Uslovi hromatografije su bili sledeći: kolona metalna, dužine 6 m, prečnika 2 mm; punjenje Carbowax 20M, 10% na Chromosorbu W, AWDC; gas nosač je bio azot 20 ml/min. Temperaturni program je bio sledeći: 60°C izotermiski 30 min; od 60 do 170°C, 4°C/min; od 170 do 200°C, 10°C/min; izotermisko 200°C 5 min. Detektor FID 250°C, vazduh 300 ml/min, vodonik 30 ml/min, attenuation 128, range 9. Brzina pisača 1 cm/min. Količina uzorka 1 µl. Integrator Varian model 4.290. Identifikovane komponente arome su snimljene u odgovarajućim aromagramima za sveže plodove, konvektivno sušene i liofilizovane. Pojedini pikovi su označeni rednim brojem i retencionim vremenom. Gubitak pojedine komponente arome je izražen u odnosu na istu kod sveže maline. Poroznost je određena na osnovu razlike gustine svežih i osušenih plodova ($d-d_1$) u odnosu na gustinu svežih plodova- d , $p = (d-d_1)/d$. Organoleptička ocena je vršena sistemom bodova od 1 do 20, pri čemu je ukus ocenjivan od 1 do 8, boja od 1 do 5, konzistencija od 1 do 5 i aroma od 1 do 2 boda. Liofilizacija je vršena u aparatu Edwards pri temperaturi -30°C, pritisku od 13 Pa, i temperaturi desorpcije 40°C. Konvektivno sušenje je vršeno u laboratorijskom aparatu sa ulaznom temperaturom vazduha od 65°C i relativnom vlagom od 6%. Rehidracija osušenog voća je vršena vodom na sobnoj temperaturi.

Rezultati i diskusija

Promene u hemijskom sastavu

U okviru hemijske analize određivani su: suva materija, ukupne kiseline, ukupni šećeri, pH vrednost, l-askorbinska kiselina i ukupni antocijani. Hemijska analiza osušenih plodova je vršena posle rehidracije. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 1.

Tab. 1. Hemijski sastav svežih i osušenih plodova maline
Chemical composition of fresh and dried raspberries

Uzorak <i>Sample</i>	Suva mat. <i>Souble solids</i> %	Ukupne kiseline <i>Total acids</i> %	Ukupni šećeri <i>Total sugar</i> %	pH	l-ask. kiselina <i>l-asc.acid</i> mg%	Ukupni antocijani <i>Total anthoc.</i> mg%
Sveža <i>Fresh</i>	14,40	1,66	5,82	3,60	31,68	66,77
Konv. sušena <i>Cinv. dried</i>	90,10	1,32	5,64	3,68	11,46	31,91
Liofilizovana <i>Freeze-dried</i>	88,41	1,56	5,72	3,53	24,94	65,57

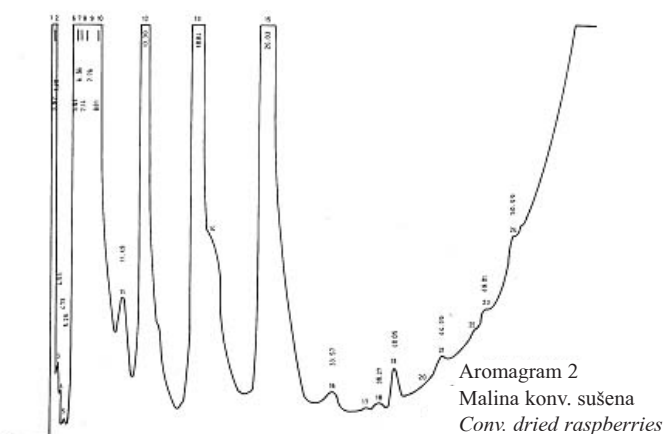
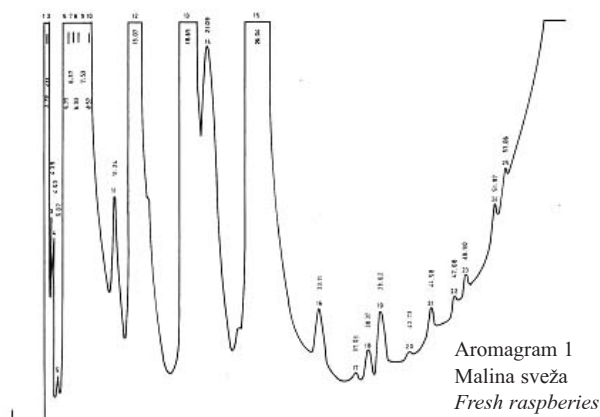
Konvektivno osušeni plodovi su imali nešto manji sadržaj vlage 9,9%, dok je liofilizovana malina imala 11,59% vlage. Na osnovu naših iskustava kod liofilizovanih plodova sa sadržajem vlage manjim od 10% dolazi do „krunjenja“ usled međusobnog trenja upakovanih plodova. Razlike u sadržaju ukupnih kiselina, šećera i pH vrednosti se ne razlikuju značajno u odnosu na sveže plodove. Značajna razlika se uočava u sadržaju l-askorbinske kiseline. Gubitak l-askorbinske kiseline kod konvektivno sušenih plodova je 63,83%, dok je kod liofilizovanih gubitak 21,28%. Iako temperatura vazduha kod konvektivnog sušenja nije bila visoka, do promene u sadržaju l-askorbinske kiseline je došlo, a može se objasniti i delovanjem kiseonika, enzima, jona metala i transformacijom u d-oblik. Kod liofilizovanih plodova je očekivan manji gubitak l-askorbinske kiseline, međutim ovo se može objasniti time što su sušeni celi plodovi kod kojih je gubitak proporcionalan kvadratu dijametra, jer se prema Karel-u (1975) sa kvadratom dijamerta produžava vreme sušenja.

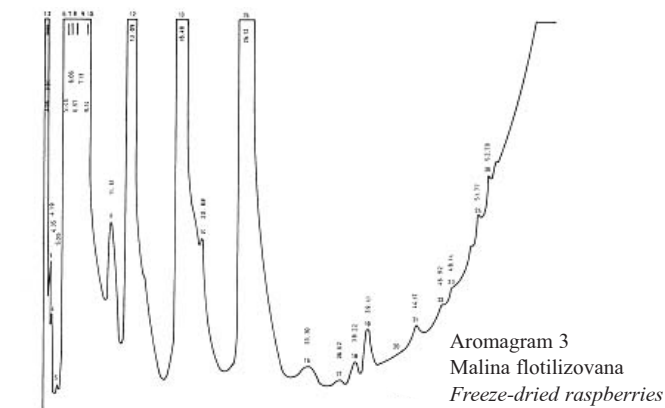
Na gubitak antocijana u toku prerade voća utiču isti faktori koji dovode i do gubitka l-askorbinske kiseline, povišena temperatura, prisustvo kiseonika, enzimi, joni metala i td. Kod konvektivno sušene maline gubitak iznosi 52,21%, dok je kod liofilizovane samo 1,80%. Prema literaturnim podacima degradacija antocijana je proporcionalna logaritmu temperature i ona je glavni uzrok gubitku boje pri pH od 2 do 4 (Shrinkande, 1976). Veći gubitak antocijana može biti i posledica pojave vodonik-peroksida, koji se javlja prelaskom l-askorbinske u dehidro askorbinsku kiselinu.

Promene u sadržaju ukupne arome

U literaturi se liofilizacija navodi kao idealan postupak za sušenje, kojim se ne gubi gotovo ništa od kvaliteta svežeg voća. Izvršena ispitivanja su pokazala da su gubici minimalni samo pod idealnim uslovima, u realnim uslovima liofilizacije dolazi do gubitka ukupne arome što se može videti na osnovu aromagrama 1, 2 i 3, koji su umanjeni radi svođenja na format papira. Kod sveže maline nađeno je ukupno 25 pikova sa retencionim vremenima od 3,79 do 53,06. U radu je ispitivana različita osetljivost detektora i kao optimalna izabrana atenuacija 128. Pri manjoj osetljivosti detektora cela grupa pikova bi nestala i pretvorila se u jednu krivu. Identifikaciju manjih pikova je otežalo i podizanje bazne linije zbog podizanja temperature kolone. Po-

ređenjem pikova sa sličnim retencionin vremenima kod konvektivno sušene i liofilizovane maline, konstatovano je smanjenje ili gubitak pojedinih pikova i gubitak ukupne arome. Kod konvektivnog sušenja gubitak iznosi 49,86%, a kod liofilizacije 16,85% (Tab. 2). Gubitak arome u procesu liofilizacije je obrnuto proporcionalan sadržaju suve materije ploda (Chirife et al., 1973; Karel i Flink, 1974), a zavisi i od brzine smrzavanja. Kada je brzina smrzavanja manja javljaju se veće šupljine u osušenom matriksu, čime pada pritisak vodene pare iznad osušenog sloja i time se snižava temperatura fronta sublimacije leda pri istoj temperaturi grejača (Thijssen, 1975). Brzina sublimacije takođe ima uticaja na gubitak arome preko dva faktora: koeficijenta difuzije i vremena sublimacije (Kompany i Rene, 1993). Ukoliko temperatura poraste iznad dozvoljene temperature radne zone povećava se gubitak arome zbog „kolapsa“ matriksa. Konačno, gubitak arome je direktno proporcionalan dijametru ploda i vremenu sušenja. Navedene podatke o gubitku ukupne arome treba prihvatiti kao orijentacione obzirom da se bez povezivanja gasne hromatografije sa masenom spektroskopijom ne mogu dati prava tumačenja o promenama u pojedinim grupama jedinjenja koja čine aromu maline.





Redukcija zapremine i poroznost

Kao vrlo značajan pokazatelj kvaliteta liofilizovanih plodova uzima se stepen redukcije zapremine i poroznost. Na osnovu podataka Kinga (1975), promena zapremine liofilizovanih plodova u odnosu na sveže je mala i kreće se od 2 do 15%. Rezultati dobijeni sušenjem maline su prikazani u tabeli 3. Ukoliko zbog pogrešnog vođenja procesa dođe do već pomenutog „kolapsa“ matriksa, dobija se proizvod koji ima veliku redukciju zapremine i malu poroznost. Dobijeni rezultati pokazuju da je u procesu liofilizacije redukcija zapremine vrlo mala, samo 6% i da tako osušen plod po obliku teško možemo razlikovati od svežeg. Ono što je posebno interesantno jeste izuzetno velika poroznost liofilizovanog ploda maline. Sa preko 85% poroznosti on podseća na strukturu sunđer. Ovako velika poroznost sa jedne strane zahteva vrlo dobru zaštitu osušenih plodova od oksidativnih promena jer je granična površina enormno velika. Zbog toga se liofilizovani proizvodi pakuju u gasno nepropustljivu ambalažu u atmosferi gasovitog azota umesto vazduha. Sa druge strane velika poroznost ima velikog značaja za brzinu i stepen rehidracije.

Organoleptička ocena

Organoleptičkom ocenom svežih i osušenih plodova obuhvaćeni su sledeći parametri: ukus, konzistencija, boja i aroma. Rezultati organoleptičke ocene prikazani su u tabeli 4. Konvektivno osušeni plodovi su dobili znatno lošiju organoleptičku ocenu u odnosu na svežu malinu, dok su se liofilizovani plodovi po svojim senzornim karakteristikama malo razlikovali od svežih. Ovako loša ocena konvektivno osušenih plodova je posledica značajno redukovane zapremine, promene boje, gubitka arome i izmenjenog ukusa.

Tab. 2. Gubitak ukupne arome maline
Total aroma loss with raspberries

Pik Peak	Malina sveža <i>Fresh raspberries</i>			Malina konvektivno sušena <i>Convective dried raspberr</i>			Malina liofilizovana <i>Freeze dried raspberries</i>		
	Ret. vr. <i>Ret.time</i> min.	Površina <i>Area</i> relative	Ret. vr. <i>Ret.time</i> min.	Površina <i>Area</i> relative	Gubit. <i>Loss</i> %	Ret. vr. <i>Ret.time</i> min.	Površina <i>Area</i> relative	Gubit. <i>Loss</i> %	
1	3,79	1.001.080	3,97	424.321	57,61	3,64	776.630	22,42	
2	4,11	107.896	4,30	57.946	46,29	3,94	58.574	45,71	
3	4,39	7.998	4,53	2.700	66,24	4,19	5.380	32,73	
4	4,53	6.503	4,73	1.187	81,75	4,35	1.361	79,07	
5	5,07	1.431	5,25	278	80,57	5,05	351	75,45	
6	5,77	8.937.046	5,91	4.468.351	50,00	5,45	8.516.934	4,70	
7	6,37	384.060	6,56	273.002	28,92	6,05	326.044	15,11	
8	6,93	343.306	7,14	285.905	16,72	6,57	313.560	8,65	
9	7,53	842.776	7,76	525.165	37,69	7,13	706.171	16,21	
10	8,57	149.505	8,81	130.781	13,52	8,14	146.867	1,76	
11	11,24	47.572	11,49	12.205	74,34	11,61	31.478	33,83	
12	13,07	1.195.239	13,30	434.435	63,65	13,09	641.901	46,30	
13	18,65	885.906	18,84	482.837	45–50	18,40	500.266	43,53	
14	21,09	141.317	–	–	100	20,88	3.376	97,61	
15	26,04	1.277.474	26,03	593.426	53,55	26,12	726.759	43,11	
16	33,11	13.490	33,57	4.187	68,96	33,30	4.435	67,12	
17	37,03	1.556	–	–	100	36,62	1.319	15,23	
18	38,37	3.881	38,27	1.107	71,48	38,22	3.708	4,46	
19	39,62	11.671	40,05	6.430	44,91	39,41	9.580	17,92	
20	42,73	688	–	–	100	–	–	100	
21	44,58	1.209	44,39	731	39,54	44,17	977	19,19	
22	47,08	3.848	–	–	100	46,92	2.090	45,69	
23	48,90	1.897	49,01	836	55,59	48,14	821	56,72	
24	51,97	1.583	50,99	463	70,75	51,77	749	52,68	
25	53,06	990	–	–	100	52,79	522	47,27	
		15.369.922		7.706.293	49,86		12.779.853	16,85	

Tab. 3. Redukcija zapremine, gustina i poroznost osušene maline
Volume reduction, density and porosity of dried raspberries

Uzorak <i>Sample</i>	Masa <i>Mass</i> (g)	Zapremina <i>Volume</i> (cm ³)	Redukcija zaprem. <i>Volume</i> <i>reduc.</i> (%)	Gustina <i>Density</i> (g/cm ³)	Poroznost <i>Porosity</i> (%)
Sveža <i>Fresh</i>	75,65	75,00	–	1,01	–
Konv. sušena <i>Conv. dried</i>	10,79	18,77	74,97	0,57	43,56
Liofilizovana <i>Freezedried</i>	10,59	70,40	6,13	0,15	85,15

Tab. 4. Oganoleptička ocena svežih i osušenih plodova maline
Assessment of the sensory properties of dried raspberries

Uzorak <i>Sample</i>	Ukus <i>Flavour</i> (1-8)	Konzistencija <i>Consistency</i> (1-5)	Boja <i>Colour</i> (1-5)	Miris <i>Aroma</i> (1-2)	Ukupno bodova <i>Total points</i>
Sveža <i>Fresh</i>	7,6	4,8	4,6	2,0	19,0
Konv. sušena <i>Conv. dried</i>	2,4	2,0	2,0	1,6	8,0
Liofilizovana <i>Freezedried</i>	7,4	2,8	4,4	1,8	16,4

Zaključak

Na osnovu iznetih rezultata ispitivanja kvaliteta liofilizovane maline može se zaključiti da je liofilizacija vrlo pogodan metod za sušenje osetljivog voća kao što je malina. Rezultati svih analiza pokazuju da je kvalitet konvektivno sušenih plodova u odnosu na liofilizovane neuporedivo lošiji. Prednost liofilizacije se ogleda u boljem očuvanju l-askorbinske kiseline za oko 54%, bolje očuvanje antocijana za oko 51%, manjem gubitku ukupne arome za oko 66%, manjoj redukciji zapremine za oko 92%, većoj poroznosti za oko 49% i konačno boljoj organoleptičkoj oceni za oko 51%. Sve ove prednosti liofilizacija ostvaruje zbog sušenja sublimacijom iz smrznutog stanja i relativno niskoj temperaturi u procesu desorpcije. Ispitivanje je vršeno sa celim plodovima i to se mora još jednom istaći jer bi se liofilizacijom „griza maline“ dobili daleko bolji rezultati od napred iznetih. Liofilizacijom u tankom sloju približili bi se idealnim uslovima prenosa toplote i mase, a time postiglo maksimalno očuvanje svih napred ispitivanih parametara. Obzirom da se ovde radi o istraživanjima koja imaju i svoj praktični značaj, prilikom izbora materijala ipak smo se odlučili za cele plodove maline.

Literatura

- Bemelmans, J. (1979): Review of isolation and concentration techniques. Progress in flavour research. Applied Science Publishers LTD, London, pp.79-97.
- Chirife, J., Karel, M., Flink, J. (1973): Studies on mechanisms of retention of volatile in freeze-dried food models. J.of Food Sci. 38, 2: 671-674.
- Ćirić (1975): Priručnik za kontrolu kvaliteta proizvoda od voća i povrća. Tehnološki fakultet Novi Sad, pp. 20-157.
- Furia, T., Bellanca, N. (1971): Fenarol's handbook of flavor ingredients. The Chemical rubber Co. Ohio, pp. 666-667.
- Karel, M. (1975): Freeze dehydration of foods. Principles of Food Science, part II. Marcel Dekker, New York, pp. 359-395.
- Karel, M., Flink, M. (1974): Theoretical approach to choosing process conditions giving optimal flavour quality in Freeze-dried foods. Proc. IV. Int. Congress Food Sci. and Technol, Madrid, IV, pp.175-182.
- King, C. (1975): Applications of Freeze drying to Food products. Freeze drying and advanced Food Technology. Academic Press, London, pp. 333-349.
- Kompany, E., Rene, F. (1993): Aroma retention of cultivated mushrooms (*Agaricus bisporus*) during the freeze-drying process. Leben- Wiss. Technol., GB, 26, 6: 524-528.
- Niketić-Aleksić, G. (1977): Priručnik za industrijsku preradu voća i povrća. Poljoprivredni fakultet, Beograd, pp. 35-39.
- Nursen, H.E. (1979): Progress in flavour reserch. Applied Science Publishers LTD, London, pp. 337-355.
- Stanković, D. (1973): Opšte voćarstvo III deo. Minerva. Subotica-Beograd. pp.18-21.
- Shriknande, A. (1976): Anthocyanins in Foods. Cr. Rev in Food Sci. and Nutrition, 7, 3: 193- 219.
- Thijssen, H. (1975): Effect of process conditions in freeze drying on retention of volatile components. Freeze drying and advanced Food Technology. Academic Press, London, pp. 373-399.

Primljeno: 25. 11. 2003.

Prihvaćeno: 08. 03. 2004.

PRESERVATION OF RASPBERRY VIA LIOPHILIZATION

Miodrag Janković, Snežana Mašović, Branka Bukvić and Predrag Vukosavljević

The Faculty of Agriculture, Zemun - Belgrade

Summary

Due to high water content (about 90%), specific total fruit texture, characteristic light colour and aroma, up to now raspberry has not been preserved via classical drying. The paper aimed to study the change in quality induced by liophilization as compared to convectively dried and fresh fruit.

Cv Willamette was used for the trial. The chemical analyses involved the assessment of the following: the content of soluble solids, total acids, total sugar, pH value, L-ascorbic acid, total anthocyanins, total aroma, porosity of dried fruits, and organoleptic value. Liophilization was done in Edwards device at fruit temperature of -30°C. The pressure in the chamber accounted for 13 Pa, desorption temperature being 40°C. Convective drying was done in laboratory apparatus, entry air temperature being 65°C and relative humidity 6%. Dried fruits were rehydrated with water at room temperature.

In compliance to the results obtained, it may be inferred that the stated method is highly suitable for sensitive fruit drying, such as raspberry. The analyses proved that the quality of convectively dried fruits as compared to liophilized, is significantly poorer. Preservation of l-ascorbic acid (for about 54%), better maintenance of anthocyanins (for about 51%), reduced loss of total aroma (for about 66%) and reduction volume (for about 92%), higher porosity (for about 49%) and finally better organoleptic value (for about 51%) are the advantages of the method in question.

Author's address:

Prof. dr Miodrag Janković
Poljoprivredni fakultet
Nemanjina 6
11080 Zemun Beograd
Srbija i Crna Gora