

Dondurarak Konsantrasyon İşlemi ve Gıda Endüstrisindeki Uygulamaları

Cüneyt Dinçer, Ayhan Topuz

Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü 07058 Antalya
E-posta: atopuz@akdeniz.edu.tr

ÖZET

Gıda endüstrisinde sıvı haldeki ürünlerin konsantre edilmesi amacıyla genellikle evaporasyon işlemi uygulanmaktadır. Ancak, bu işlem ısıya duyarlı gıdaların konsantre edilmesi sırasında aroma, renk, tat, besin değeri değişimi gibi problemlere neden olmaktadır. Konsantrasyon işlemindeki bu problemlerin çözümü için yeni gelişmelere ihtiyaç duyulmuştur. Son zamanlarda membran teknolojisi gibi dondurarak konsantrasyon işlemi de birçok sıvı gıdanın konsantrasyonunda evaporasyon işleminin yerini almaya başlamıştır. Bu yeni konsantrasyon metodu ısıya duyarlı bileşenlerce zengin olan düşük ve orta viskoziteli sıvı ürünlerin konsantrasyon işleminde denenmiştir. Dondurarak konsantrasyon işlemi ürünlerin aroma, tat ve renk özelliklerini korumasına rağmen, evaporasyon işlemine nazaran yüksek maliyeti, düşük kapasite ve düşük konsantrasyon seviyesi gibi bazı dezavantajlara da sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Dondurarak konsantrasyon, Evaporasyon, Membran teknolojisi.

Freeze Concentration Process and Its Applications in Food Industry

ABSTRACT

Evaporation process has been conventionally applied for concentration of different liquid foodstuffs in food industry. This process, however, causes some problems in heat sensitive food products, such as; changes in aroma, color, taste, nutrient etc. In order to overcome these problems in concentration process requires further developments. Recently, like membrane processes, freeze concentration has been started to be replaced by evaporation process for many liquid foods. This novel concentration method has been tried in concentration of many different liquid foodstuffs at low and medium viscosity and rich in heat sensitive components. Although freeze concentration preserves aroma, taste and color of the products, it has also some disadvantages with respect to the evaporation process, such as; high cost, low capacity, low concentration limits.

Key Words: Freeze concentration, Evaporation, Membrane processes.

GİRİŞ

Çeşitli gıda ürünlerinin üretiminde ya sıvı haldeki hammaddelerin konsantrasyonuna ya da katı haldeki gıdanın ekstraksiyonundan sonra konsantre edilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu işlem sayesinde sıvı haldeki gıdalarda çözünür madde konsantrasyonu dolayısıyla ozmotik basınç artmakta ve bu gıdalar bozulmadan uzun süre muhafaza edilebilmekte ya da kurutma gibi daha sonraki işlem basamaklarına hazır hale gelmektedir.

Sıvı haldeki gıdaların ve ekstraktların konsantre edilmesinde kullanılan üç teknik vardır. Bunlar evaporasyon, ters osmoz ve dondurarak konsantrasyondur. Gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan konsantrasyon işlemi çoğunlukla vakum

altında ısı yüklemesiyle gerçekleştirilen evaporasyondur. Ancak evaporasyon özellikle ısıya duyarlı gıdaların konsantrasyonunda önemli sorunlara neden olmaktadır. Dondurarak konsantrasyon işlemi ise düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiği içine ürün kalitesinde daha az değişime neden olmakta dolayısıyla özellikle aroması zengin, ısıya ve oksidatif bozulmalara hassas gıdaların konsantre edilmesinde avantajlı bir yöntem olarak görülmektedir [1].

Dondurarak konsantrasyon ünitesi ticari olarak ilk defa 1950 yılında kimya endüstrisinde p-kilenin saflaştırılması amacıyla kullanılmıştır. Gıda endüstrisindeki ilk ticari uygulamanın ise 1959'de sirkenin konsantre edilmesinde denendiği ifade edilmektedir [2]. Ancak dondurarak konsantrasyon işleminin temel ilkeleri bilinmeden çok önce, basit bir

biçimde de olsa uygulandığı bilinmektedir. Nitekim Avrupa ülkelerinde özellikle de İtalya'da soğuk kış günlerinde şarabı dışarı bırakarak suyunun bir kısmının dondurularak uzaklaştırıldığı ve böylece şarabın alkol oranının artırıldığı rapor edilmektedir [1,3].

Dondurarak konsantrasyon teknolojisinde özellikle son 30 yılda birçok ilerleme kaydedilmiş ve dünyanın çeşitli yerlerinde ticari ölçekte dondurarak konsantrasyon üniteleri kurulmuştur [4, 5, 6]. Dondurarak konsantrasyon işlemi besleyici değeri yüksek ve sıcaklığa karşı hassas bileşenler içeren ürünlerin soğuk olarak konsantre edilmesinde kullanılmaktadır. Dondurarak konsantrasyon günümüzde meyve suyu, süt ve süt ürünlerinin konsantre edilmesinde, kahve, çay ve aroma ekstraktlarının konsantrasyonunda, bira ve şarap gibi alkollü içkilerin konsantrasyonunda sirkenin konsantrasyonunda kullanılmaktadır [3, 4, 7-13]. Bu teknikle ilgili son çalışmalar özellikle sistemin maliyetinin düşürülmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

Dondurarak Konsantrasyon Sistemleri

Dondurarak konsantrasyonda kullanılan ekipman ve/veya işlemin temel prensiplerine göre isimlendirilen, süspansiyon kristalizasyon, progresif dondurarak konsantrasyon (tabaka kristalizasyon), düşen film dondurarak konsantrasyon, ötektik dondurarak konsantrasyon, kısmi blok dondurarak konsantrasyon ve tam blok dondurarak konsantrasyon gibi farklı teknikler vardır. Ancak gıda endüstrisinde yaygın kullanılan ticari sistem süspansiyon kristalizasyondur [6,14-16].

Bu sistem genel olarak buz kristallerinin oluşturulduğu bir kristalizatör, kristallerin geliştirildiği olgunlaşma tankı (rekristalizatör) ve buz kristallerinin konsantreden ayrıldığı ayırma birimi olmak üzere üç temel birimden oluşmaktadır (Şekil 1). Kristalizatör olarak çoğunlukla yüzey kazıyıcı ısı değiştiriciler kullanılır. Şekil 1'de görüldüğü gibi besleme tankından kristalizatöre gönderilen sıvı, silindir şeklindeki kristalizatörün yüzeyinde donmaya başlarken kazıyıcılar yardımıyla bu yüzeyden kazınır ve elde edilen buz kristalleri sıvı ile bir süspansiyon oluşturur. Kristalizatördeki buz kristallerinin boyutu ayırma işleminin gerçekleştirilebilmesi için yeterli değildir. Kristallerin yeterli iriliğe (yaklaşık 0.25 mm) kadar büyütülmesi amacıyla içerisinde pedallı bir karıştırıcı bulunan olgunlaştırma tankından yararlanır. Burada küçük kristaller birleşerek büyük kristalleri oluşturur. Bu kristallerin oranı süspansiyon içerisinde yaklaşık % 30'dur. Süspansiyondaki konsantre sıvı olgunlaşma tankının alt kısmından filtrelili bir mekanizmayla ayrılırken buz kristalleri üzerindeki konsantrenin de ayrılması amacıyla ikinci bir ayırma işlemi uygulanır. Bu ayırma işleminde santrifüj, presli filtre veya yıkama kolonu kullanılır. Yıkama kolonları kristaller üzerinde kalan konsantrenin ayrılmasında uygulanan en yaygın sistemdir. Konsantre-kristal karışımından ibaret lapa, Şekil 1'de görüldüğü gibi yıkama kolonuna alttan verilir. Buz kristallerini yukarı doğru taşıyan pistonun basıncı ürüne göre 3 ile 8 bar arasında değişir. Buz kristalleri kolonda yukarı doğru hareket ederken üst kısımda bulunan ısıtıcı buraya ulaşan buzları eritir. Eriyen buzların büyük bir kısmı

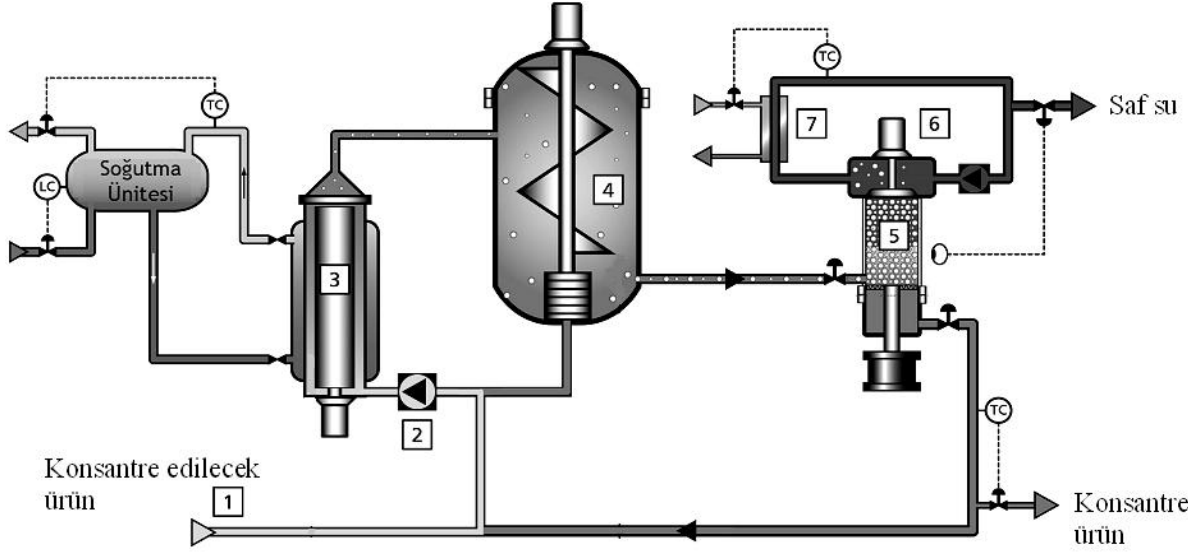
yukarıdan sistemi terk ederken, geri kalan kısmı ise kolondaki buz kristallerinin üzerindeki konsantreyi yıkayarak yine kristalizasyon birimine geri beslenmesini sağlar. Yıkama kolonunda yıkanmış kitle ile yıkanmamış kitle arasında net bir sınır oluşur ki buna yıkama cephesi denir. Sistemi terk eden su ile ürün kaybı oldukça düşük (mg/L) düzeydedir. Dondurarak konsantrasyonda ulaşılacak en yüksek konsantrasyon düzeyi o sıvının ötektik noktası ile sınırlıdır. Soğuma sonucu konsantre viskozitesinin aşırı düzeyde yükselmesi ötektik noktaya kadar soğutulmasından da kaçınılmasını zorunlu kılar. Aksi halde buz kristallerinin ayrılmasında önemli sorunlarla karşılaşılır ve fazla miktarda konsantre kaybı kaçınılmaz olur [1, 3, 8, 17]. Nitekim bu konsantrasyon tekniği ile kahve ekstraktlarının % 45, sirkenin % 48, şeker çözeltilerinin % 52, bira ve şarabın % 32, meyve sularının % 55, sütün % 36 ve çay ekstraktlarının % 35 kuru madde içeriğine kadar konsantre edilebileceği bildirilmiştir [1].

Kristalizatörün cinsi ve yüzey alanı, soğutucunun sıcaklığı, sıvının başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığı, sıvının kristalizatör ve olgunlaşma tankındaki kalma süresi, olgunlaşma tankındaki karıştırıcının hızı, buz kristallerinin oluşum hızı ve boyutu dondurarak konsantrasyon sisteminin performansı üzerine etkili olan en önemli faktörlerdir [1, 11, 14, 18-20]. Araştırmacılar tarafından bu faktörler doğrultusunda optimum işlem koşulları hedeflenirken, özellikle maliyetin azaltılması yönündeki çalışmalar yoğunlaşmıştır. Nitekim dondurarak konsantrasyon sisteminin en pahalı parçası olan yüzey kazıyıcı ısı değiştirici yerine akışkan yataklı ısı değiştiricilerin kullanımı ile son dönemde önemli araştırmalar kaydedilmiştir [21-23].

Buz kristallerinin oluşumunda homojenliği sağlamak ve etkin bir kristallenme gerçekleştirebilmek amacıyla mikroorganizmalardan [24, 25] ve ultrasondan faydalanılması [26], buz kristallerinin karıştırılmasında klasik pervaneler yerine süpersonik radyasyonun kullanılması [27], viskozitesi yüksek bazı sıvılarda viskoziteyi azaltmak amacıyla enzim uygulaması [9], da son dönemde dondurarak konsantrasyon sistemlerinin verimini arttırmaya yönelik yapılan çalışmalar arasında yer almaktadır.

Bunun yanında özellikle buzun konsantre sıvıdan daha kolay bir şekilde ayrılmasını sağlamak amacıyla yapılmış çalışmalar da mevcuttur. Yukarıda bahsedilen sistemde süspansiyon şeklinde birçok küçük buz kristallerinin oluşumu söz konusuydu ancak progresif dondurarak konsantrasyon metoduyla geniş ve bir tabaka şeklinde buz kristali oluşturularak ayırma işlemi çok basit bir şekilde sağlanabilir [14, 28].

Miyawaki ve ark. [20]'nın bildirdiğine göre bu sistem kahve ekstraktları, meyve suları ve sütte uygulanmıştır. Bununla birlikte progresif dondurarak konsantrasyon prosesinin sıvı gıdaların yüksek kalitede konsantrasyonunda etkin bir role sahip olsa da süspansiyon kristalizasyon metoduyla karşılaştırıldığında verimliliğinin daha düşük olduğu ifade edilmektedir [20].



Şekil 1. GEA Messo PT dondurarak konsantrasyon sistemi (1. Besleme, 2. Ürün devridaim pompası, 3. Yüzey kazıyıcı ısı değıştirci, 4. Rekristalizatör, 5. Yıkama kolonu, 6. Buz eritici, 7. Buz kazıyıcı) [6]

Dondurarak Konsantrasyon İşleminin Gıda Endüstrisinde Kullanımı

Dondurarak konsantrasyon işlemi gıda endüstrisinde genel olarak ısıya hassas bileşenlerce zengin, düşük ve orta viskoziteli sıvı gıdaların konsantre edilebilmesinde uygulanan bir tekniktir.

Besleyici değeri oldukça yüksek bir besin maddesi olan sütün konsantrasyonunda dondurarak konsantrasyon yöntemi kullanılmasıyla sütün fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli değışim meydana gelmediği ve duysal kalitesinin korunduğu bildirilmektedir [8]. Ayrıca bu çalışmada aroma geri kazanımının dondurarak konsantre edilen örneklerde % 99.5 gibi çok yüksek bir oranda olduğu tespit edilmiştir. Diğer çalışmalarda ise süt endüstrisi yan ürünlerinin, özellikle de peynir altı suyunun konsantrasyonunda dondurarak konsantrasyon tekniğinin kullanılması tavsiye edilmektedir [1, 10].

Meyve suları gibi ısıya duyarlı gıdaların işlem sıcaklığındaki artış bu ürünlerde renk ve lezzet değışimine neden olur. Konsantrasyon işleminde aroma bileşenlerinde meydana gelen küçük değışimler ürünün duysal kalitesinde önemli değışimlere neden olur. Dondurarak konsantrasyon işleminin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi meyve suyu gibi aroması zengin ürünlerde büyük önem arz etmektedir [1]. Nitekim Braddock ve Marcy [29]'nin yaptıkları çalışmada portakal suyunun konsantrasyonunda evaporasyon yerine dondurarak konsantrasyon işleminin kullanımı ile ürünün besin ve aroma kayıplarının azaltılabileceği görülmüştür. Benzer şekilde kiraz ve kayısı suyunda yürütülen bir çalışmada dondurarak konsantre edilmiş örneklerdeki askorbik asit içeriğinin ve aromanın evaporasyon yöntemi ile konsantre edilmiş örneklerden daha fazla olduğu bildirilmiştir [30]. Ananas suyu ile yapılan bir çalışmada ise dondurarak ve evaporasyonla konsantre edilen örnekler karşılaştırıldığında, örneklerin

çözünür kuru madde, asitlik düzeyi, toplam heksoz ve askorbik asit içeriği, esmerleşme indeksi, renk ve viskozite analizlerinde önemli bir değışiklik gözlenmezken dondurarak konsantre edilen örneklerin duysal özelliklerinin evaporasyonla konsantre edilen örneklerinkinden daha iyi olduğu bildirilmiştir [7].

Çözünür kahve ve çay tozu üretiminde elde edilen ekstraktlarının dondurarak kurutma ve püskürtmeli kurutma işlemlerinden önce bir ön konsantrasyon işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan dondurarak konsantrasyon işleminin son ürünün kalitesi üzerine önemli etkisinin olduğu bildirilmektedir. Bunun yanında dondurarak konsantrasyon işleminin çözünür kahve ve çay tozları üretiminde diğer yöntemlerle kombine bir şekilde de kullanılabileceği ifade edilmektedir [1, 3].

Bira ve şarap gibi alkollü içkiler de alkol oranının artırılması amacıyla sirke de ise asetik asit oranının artırılması amacıyla dondurarak konsantrasyon işleminden yararlanılmaktadır [1]. Ayrıca deniz suyundan tuzun uzaklaştırılarak içme suyu elde edilmesi ile ilgili çalışmalarda da dondurarak konsantrasyon işlemi kullanılabilmektedir [1,2].

Dondurarak Konsantrasyon İşleminin Diğer Konsantrasyon Yöntemleri İle Karşılaştırılması

Dondurarak konsantrasyon sisteminin birim konsantre ürüne düşen toplam maliyetinin (amortisman, enerji, temizlik, bakım, onarım vb.) evaporasyon işlemine kıyasla daha yüksek olduğu bildirilmektedir [1, 8]. Ancak dondurarak konsantrasyon işlemi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için konsantre edilen ürünlerde renk, aroma ve besin kayıpları azalmakta, daha kaliteli konsantre ürün elde edilebilmektedir [1, 20]. Ayrıca dondurarak konsantrasyon sisteminin düşük sıcaklıklarda çalışması sistemin korozyon problemini de

azaltılmaktadır. Nitekim evaporasyon işlemi dondurarak konsantrasyon işlemine göre çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Her 10°C'lik sıcaklık artışının, korozyonun iki misli artmasına neden olduğu göz önüne alındığında evaporasyonda kullanılan cihazların korozyona maruz kalma durumu dondurarak konsantrasyon işlemine kıyasla daha yüksektir [1].

Dondurarak konsantrasyon işleminin ters ozmos işlemine göre bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Örneğin ters ozmos işleminin membran gözeneklerinin tıkanma ve yırtılma problemlerinin olduğundan membranların düzenli olarak temizlenmesi ve değiştirilmesi gerekmektedir [1, 12, 16]. Ters ozmos işlemine de evaporasyona kıyasla düşük miktarda olmasına rağmen tat bileşenlerinde kayıplar meydana gelmektedir. Ayrıca ters ozmos işleminin yaklaşık oda sıcaklıklarında gerçekleştirildiği dikkate alındığında işlem sırasındaki mikrobiyal aktivitenin dondurarak konsantrasyon işlemine kıyasla daha yüksek olacağı aşikardır. Ancak yatırım ve işlem maliyetleri bakımından dondurarak konsantrasyon işlemi ters osmoza göre oldukça pahalı bir işlem olarak bildirilmektedir [1,12].

SONUÇ

Dondurarak konsantrasyon işlemi gıdaların fiziksel, kimyasal ve duyuşsal özelliklerinin korunabilmesi bakımından diğer konsantrasyon yöntemlerine göre üstün görünmektedir. Ancak, her gıdaya uygulanamaması, konsantrasyonun sınırlı olması ve en önemlisi de işlem maliyetinin yüksek olması nedeniyle dondurarak konsantrasyon işleminin gıda endüstrisinde kullanımı sınırlı kalmıştır. Gelecekte dondurarak konsantrasyon sisteminin maliyetlerinin düşürülmesi ve verimliliğinin artırılması halinde özellikle ısıya karşı duyarlı ve zengin aromalı gıdaların konsantrasyonunda alternatif bir konsantrasyon sistemi olarak endüstride yer alabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Deshpande, S.S., Cheryan, M., Sathe, S.K., Salunke, D.K., 1984. Freeze concentration of fruit juices. *CRC Critical Reviews in Food Science & Nutrition* 20(3):173-247.
- [2] Englezos, P., 1994. The freeze concentration process and its applications. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing* 2(1): 3-15.
- [3] Cemeröğlü, B., 2004. Meyve ve Sebzelerin Dondurularak Muhafaza Edilmesi, Cemeröğlü B (editör), *Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi*. Başkent Kişce Matbaacılık, Ankara, Türkiye, 159-163s.
- [4] Zhang, Z., Hartel, R.W., 1996. A multilayer freezer for freeze concentration of liquid milk. *Journal of Food Engineering* 29 (1): 23-28.
- [5] Bruin, S., Jongen, Th.R.G., 2003. Food Process Engineering: The last 25 years and challenges ahead. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 2(2): 42-82.
- [6] Anon, 2009. <http://www.gea-crystallization.com> (Accessed 19 June 2009).
- [7] Braddock, R.J., Marcy, J.E., 1985. Freeze concentration of pineapple juice. *Journal of Food Science* 50 (6): 1636-1939.
- [8] Mil, P.J.J.M. van., Bouman, S., 1990. Freeze concentration of dairy products. *Netherlands Milk and Dairy Journal* 44: 21-31.
- [9] Pelt, W.H.J.M. van., Bassoli, D.G., 1990. Freeze concentration: coffee-product and economic analysis. *Café Cacao the* 34 (1): 37-45.
- [10] Hartel, R.W., Espinel, L.A., 1993. Freeze concentration of skim milk. *Journal of Food Engineering* 20 (2): 101-120.
- [11] Ratkje, S.K., Flesland, O., 1995. Modelling the freeze concentration process by irreversible thermodynamics. *Journal of Food Engineering* 25 (4): 553-567.
- [12] Rodríguez, M., Luque, S., Alvarez, J.R., Coca, J., 2000. A comparative study of reverse osmosis and freeze concentration for the removal of valeric acid from wastewaters, *Desalination* 127 (1): 1-11.
- [13] Rane, M.V., Jabade, S.K., 2005. Freeze concentration of sugarcane juice in a jaggery making process. *Applied Thermal Engineering* 25 (14-15): 2122-2137.
- [14] Miyawaki, O., Liu, L., Nakamura, K., 1998. Effective partition constant of solute between ice and liquid phases in progressive freeze-concentration. *Journal of Food Science* 63 (5): 756-758.
- [15] Hernández, E., Raventós, M., Auleda, J.M., Ibarz, A., 2009. Concentration of apple and pear juices in a multi-plate freeze concentrator. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 10 (3): 348-355.
- [16] Aider, M., de Halleux, D., 2009. Cryoconcentration technology in the bio-food industry: Principles and applications. *LWT - Food Science and Technology* 42 (3): 679-685.
- [17] Lemmer, S., Klomp, R., Ruemekorf, R., Scholz R., 2001. Preconcentration of Wastewater through the Niro Freeze Concentration Process. *Chemical Engineering & Technology* 24 (5): 485-488
- [18] Bayindirli, L., Özbilgen, M., Urgan, S., 1993. Mathematical analysis of freeze concentration of apple juices. *Journal of Food Engineering* 19 (1): 95-107.
- [19] Kobayashi, A., Shirai, Y., Nakanishi, K., Matsuno, R., 1996. A method for making large agglomerated ice crystals for freeze concentration. *Journal of Food Engineering* 27 (1): 1-15.
- [20] Miyawaki, O., Liu, L., Shirai, Y., Sakashita, S., Kagitani, K., 2005. Tubular ice system for scale-up progressive freeze-concentration. *Journal of Food Engineering* 69 (1): 107-113.
- [21] Habib, B., Farid, M., 2006. Heat transfer and operating conditions for freeze concentration in a liquid-solid fluidized bed heat exchanger. *Chemical Engineering and Processing* 45 (8): 698-710.
- [22] Habib, B., Farid, M., 2007. Freeze concentration of milk and saline solutions in a liquid-solid fluidized bed: Part I. Experimental. *Chemical Engineering and Processing* 46 (12): 1400-1411.

- [23] Nazir, S., Farid, M.M., 2008. Modeling ice removal in fluidized-bed freeze concentration of apple juice. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 54 (11): 2999-3006.
- [24] Widehem, P., Cochet, N., 2003. *Pseudomonas syringae* as an ice nucleator—application to freeze-concentration. *Process Biochemistry* 39 (4): 405-410.
- [25] Watanabe, M., Arai, S., 1994. Bacterial ice-nucleation activity and its application to freeze concentration of fresh foods for modification of their properties. *Journal of Food Engineering* 22 (1-4): 453-473.
- [26] Zheng, L., Sun, D.W., 2006. Innovative applications of power ultrasound during food freezing processes—a review. *Trends in Food Science & Technology* 17 (1): 16–23.
- [27] Matsuda, A., Kawasaki, K., Kadota, H., 1999. Freeze concentration with supersonic radiation under constant freezing rate - Effect of kind and concentration of solutes. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 32 (5): 569-572.
- [28] Ramos, F.A., Delgado, J.L., Bautista, E., Morales, A.L., Duque, C., 2005. Changes in volatiles with the application of progressive freeze-concentration to Andes berry (*Rubus glaucus* Benth). *Journal of Food Engineering* 69 (3): 291-297.
- [29] Braddock, R.J., Marcy, J.E., 1987. Quality of freeze concentrated orange juice. *Journal of Food Science* 52 (1): 159-162.
- [30] Aider, M., de Halleux, D., 2008. Production of concentrated cherry and apricot juices by cryoconcentration technology. *LWT - Food Science and Technology* 41(10):1768-1775.
-
-