



hoofdgroep

APPLICATIONS

code **A1**

LEVENS MIDDELEN IN DE KOU
Deel 1

Dr. Ir. C. van den Berg

INHOUDSOPGAVE

Hoofdstuk 1	OVER KOUDE	5
1.1	Toepassingen van Koude	5
1.2	Overzicht lesstof	6
1.3	Historie van koudegebruik	8
Hoofdstuk 2	LEVENS MIDDELEN PRODUCTIE & INDUSTRIËLE VERWERKING	19
2.1	Inleiding	19
2.2	Biologische productie	19
2.3	Levensmiddelenindustrie	20
2.4	Voedselveiligheid en ontwikkelingen	22
Hoofdstuk 3	DISCIPLINES, NATUURKUNDE, MICROBIOLOGIE EN VOEDINGSLEER	25
3.1	Inleiding	25
3.2	Fysische chemie	25
3.3	Microbiologie	26
3.4	Voeding van de mens	32
Hoofdstuk 4	LEVENS MIDDELEN, WAT ZIJN ZE EIGENLIJK?	35
4.1	Inleiding	35
4.2	Fysische structuur	35
4.3	Plantaardige voedingsmiddelen	36
4.4	Dierlijke voedingsmiddelen	41
4.5	Gefabriceerde voedingsmiddelen	43
4.6	Chemische samenstelling en variabiliteit	47
4.7	Kwaliteit	48
Hoofdstuk 5	OVER BEDERF, VERANDERINGEN EN STABILISERING	51
5.1	Soorten Bederf	51
5.2	Verloop van Bederf	53
5.3	Reactiekinetiek van Bederf, Activeringsenergie en Reactieverloop	53
5.4	Microbieel bederf	58
5.5	Enzymatisch en ander Chemisch Bederf	59
5.6	Fysisch bederf	60
5.7	Stabilisatie	60
5.8	Modellering van kwaliteit	62
Hoofdstuk 6	WATERRELATIES VAN LEVENSMIDDELEN	63
6.1	Inleiding	63
6.2	Water en ijs	63
6.3	Dampdrukisothermen, wateractiviteit en watergehalte	64
6.4	Temperatuurinvloed op waterdampsorptie	67
6.5	Uitdroging in de kou	70
6.6	"Gebonden" Water	72
Hoofdstuk 7	BEVRIEZING VAN LEVENSMIDDELEN EN BIOLOGISCHE MATERIALEN	73
7.1	Inleiding	73
7.2	Vriespunt, Nucleatie en Kristalgroei	73
7.3	Ijsvorming in de praktijk	79
7.4	Eutecticum, Glasovergang en Niet-bevriesbaar Water	81
7.5	Vriesconcentratie, Kritische Zone en Vrieskrommen in de praktijk	85
7.6	Gevolgen van ijsvorming	89
7.7	Bevriezen en Overleven in de Natuur	90
Hoofdstuk 8	THERMOFYSICA VAN LEVENSMIDDELEN	91
8.1	Inleiding	91
8.2	Afkoeling, beknopte Theorie	91
8.3	Warmtetransport in Levensmiddelen	94
8.4	Vriestijd volgens Plank	97
8.5	Warmteinhoud, Enthalpieberekeningen m.b.v. COSTHERM	98
8.6	Afkoeling in de Praktijk	100
BIJLAGE 105		
	Module wijzer A1	105

Hoofdstuk 1 OVER KOUDE

1.1 Toepassingen van Koude

Na het eeuwenlange gebruik van ijs voor kunstmatige koeling is sinds ongeveer halverwege de 19^{de} eeuw de techniek ontwikkeld om lage temperaturen te produceren met behulp van de koelmachine. Kunstmatig opgewekte koude is vanouds vooral toegepast voor het verduurzamen van bederfelijke voedsel. Dit verduurzamen (verlengen van de houdbaarheid, ook wel conserveren of conserveren genoemd) van voedingsmiddelen heeft in onze tijd een hoge vlucht genomen door de sterke urbanisatie. Zelf voedsel produceren, wat nog geen eeuw geleden heel gewoon was voor het merendeel der mensen, is inmiddels een uitzondering geworden. Nu ruim de helft van alle mensen in steden woont is men aangewezen op grootschalige transportketens voor de aanvoer van vers voedsel (groente, fruit, melk en zuivel, vleesproducten en vleesvervangers e.d.). Deze aanvoerketens zijn in de praktijk geheel of gedeeltelijk gekoeld en worden daarom ook wel *koudeketens* genoemd.

De tweede belangrijkste toepassing van lage temperaturen is airconditioning, waardoor warme gebieden op aarde veel aangenamer bewoond kunnen worden. Grote warme gebieden, zoals het zuiden van de USA heet vooral in de zomer, zouden niet zo intensief bewoond kunnen worden als niet op grote schaal airco werd toegepast. Interessant in dit verband is te weten dat de allereerste koelmachine werd gebouwd door malariadokter John Gorrie omstreeks 1843 in Florida om zijn ziekenzaal te koelen. Vooral het reinigen van de lucht was zijn voornaamste doel omdat toen werd gedacht werd dat de oorzaak van malaria de slechte luchtkwaliteit was. Over parasieten en bacteriën als ziekte veroorzakers was nog weinig bekend.

Naast het conserveren van voedsel en airconditioning kent koude inmiddels legio andere toepassingen. In de levensmiddelen procestechnologie is onder meer veel koeling nodig voor de productie van pilsbier en de bereiding van margarine. De chemische industrie zou veel bewerkingen niet kunnen uitvoeren zonder een wijd scala aan temperaturen beneden kamertemperatuur. In de laatste halve eeuw zijn hier veel andere toepassingen bijgekomen op allerlei terreinen. In de medische wereld zijn allerlei chirurgische ingrepen ondenkbaar zonder koeling. Bewaring van stoffelijk overschot, het vloeibaar maken van lucht en zijn componenten en van aardgas, allerlei wetenschappelijk onderzoek waaronder de cryobiologie, gekoeld transport en vele bewerkingen, zoals het vernalen van oude autobanden en het verwijderen van bramen van technisch draaiwerk, profiteren van het naar willekeur kunnen beschikken over lage temperaturen. De dvd, die ter gelegenheid van het Wereld Koudecongres in Washington (2003) werd gemaakt, geeft een (alweer wat gedateerd) overzicht van deze toepassingen en hun achtergrond.

Vooruitlopend op het vervolg kan worden gesteld dat voor verse producten verlaging van de product temperatuur het bederf afremt en het voedsel enige tijd houdbaar maakt. Afhankelijk van product en omstandigheden kan tien graden temperatuurdaling de houdbaarheid twee tot drie en een half maal verlengen. Het tast de kwaliteit van verse producten niet aan, zolang de temperatuur boven het vriespunt blijft. Uitzonderingen hierop zijn specifieke koude gevoelige producten, zoals tropische vruchten die koeling beneden 12°C meestal niet doorstaan en aardappelen die zoet kunnen worden bij bewaartemperaturen onder 4°C.

Maar in het algemeen is van alle methoden om voedingsmiddelen te conserveren de toepassing van koude, dus afkoeling en gekoeld bewaren, de minst ingrijpende bewerking en levert de beste productkwaliteit. Bewaring in de diepvries, onder het vriespunt, moet apart worden bezien. Deze methode levert goede resultaten afhankelijk van de aard en structuur van het betreffende product. Vrijwel alle andere conserveringsmethoden, zoals drogen, verzuren, Confijten, inzouten, vergisten, steriliseren ed, geven een meer indringende en blijvende beïnvloeding van de productkwaliteit. Door de juiste keuze voor koelen of vriezen, gecombineerd met goede behandeling kunnen verliezen aan product, aan voedingswaarde en aan kwaliteit vaak tot een minimum worden beperkt.

Bij *bevriezing* treden gewoonlijk wel aanmerkelijke veranderingen op in het product, waarvan sommige schadelijk voor het product kunnen zijn. Tenzij bevriezing van een waterrijk product hypersnel geschiedt

zeer goede handhaving van de productkwaliteit, zowel voor korte termijn (koeling boven het vriespunt), als wel op langere termijn (diepvries bewaring).

De technische uitvoering hiervan in de praktijk en de organisatorische bewaking van de productkwaliteit binnen de koudeketen, alsmede de kwantificering daarvan is het onderwerp van het vervolg vak A4 in deze KT cursus.

In dit onderwijs element wordt een levensmiddelentechnologische aanpak gevolgd. Hierdoor ligt de nadruk wat minder op de typische beschrijving van de individuele producten en de praktische processen en technologie waardoor ze tot stand komen (die komen in het vervolgvak wel aan de orde), dan wel op een uiteenzetting van basisbegrippen en basismechanismen: wat zijn levensmiddelen, wat is bederf, hoe gedragen voedingsmiddelen zich bij afkoeling, wat zijn hun warmte-fysische eigenschappen, ed. Deze kennisopbouw is noodzakelijkerwijs multi-disciplinair want voor het beste resultaat bedient de levensmiddelentechnologie als toegepaste technologie zich van allerlei disciplines die hun nut hebben bewezen (scheikunde, natuurkunde, wiskunde, werktuigbouwkunde, proceskunde en eenheidsbewerkingen, productkunde en meer). In de ingenieurspraktijk is gebleken dat deze wijze van benadering en systematische aanpak inzichtelijker werkt en breder toepasbare resultaten oplevert.

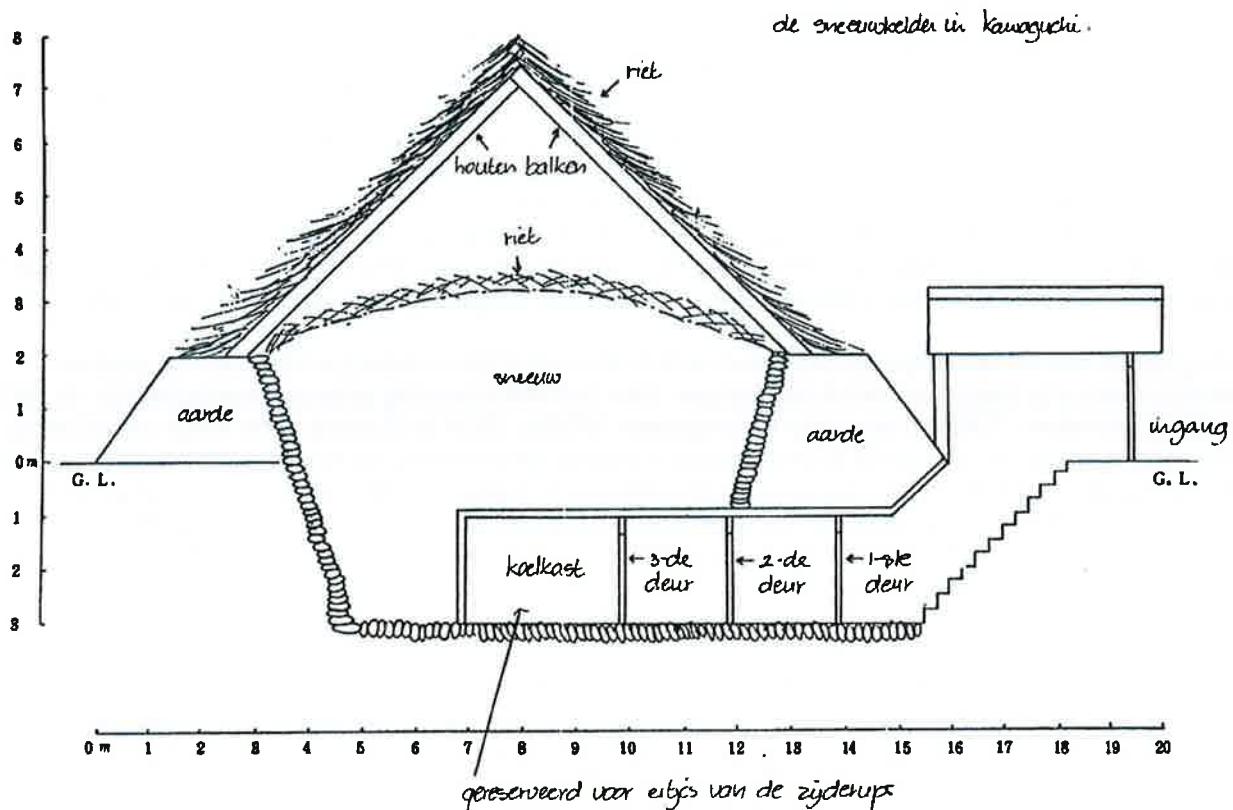
Bij de samenstelling van deze lesstof is rekening gehouden met het feit dat veel studenten van deze cursus een voornamelijk technische achtergrond hebben met relatief weinig kennis van de fundamenteën van biologie, chemie en fysische- en colloïdchemie. Om hierin te voorzien is het basisvak F2 in de cursus opgenomen.

Na een korte algemene inleiding over historie en belang van koude in dit hoofdstuk 1 wordt in hoofdstuk 2 de eigen aard van de voedselproductie en de industriële verwerking tot levensmiddelen beknopt behandeld. In zijn schonende werkwijzen en bijzondere biologische grondstof diversiteit onderscheidt de levensmiddelentechnologie zich van de algemene bulk productietechnologie. Speciaal is dat de producten van de voedingsmiddelenindustrie door de mens opgegeten worden en dus absoluut veilig, kwalitatief hoogwaardig en betaalbaar moeten zijn. In het derde hoofdstuk wordt beknopt ingegaan op enkele niet in de F2 module behandelde basisdisciplines zoals microbiologie, als aanloop naar bederf, en voedingsleer teneinde begrip te krijgen van voedingswaarde; brandstof en voeding voor de mens.

Hoofdstuk 4 gaat in op de belangrijkste aspecten van het levensmiddelenproduct, namelijk hun aard, eigenschappen, kwaliteit en samenstelling. Hierbij wordt toegewerkt naar inzicht in de praktische functionele eigenschappen van levensmiddelen. Samen vormen deze producteigenschappen de *kwaliteit* van het product, op basis daarvan kunnen eisen worden gesteld waaraan een goed product moet voldoen. In hoofdstuk 5 worden de verschillende soorten bederf van levensmiddelen behandeld en de principes en methoden van conservering. Bederf, ofwel de achteruitgang van en het uiteindelijke verlies van kwaliteit, volgt meestal bepaalde patronen van verandering. De theorie hiervan, en de invloed van koude hierop, teneinde bederf te begrijpen en zo mogelijk te kunnen voorspellen (houdbaarheidsdatum) komen ter sprake.

In de hoofdstukken vanaf 5 komt de bijzondere invloed van temperatuurverandering naar voren; hoe verandert koude het gedrag. Het hoofdstuk 6 behandelt de belangrijke waterrelaties van levensmiddelen. Bij het nader bezien van de bijzondere invloed van *water* als samenstellend deel op de eigenschappen van levensmiddelen. Opvallend hierbij is dat warm versus koud en vochtig versus droog gelijksoortige veranderingen geven in de producteigenschappen. De beschrijving van de thermodynamische relatie van water met het droge product met behulp van dampdrukisothermen, ook vaak sorptieisothermen genoemd. Water dat zo'n belangrijke rol speelt in de eigenschappen van levensmiddelen en in de conservering in het algemeen. Alleen als bevroren water aanwezig is kan ijs worden gevormd beneden het vriespunt. Bevriezen en ijskristallisatie en de gevolgen daarvan voor het product vormen het onderwerp van hoofdstuk 7, waarin ook glasvorming, dat wil zeggen wanneer geen kristallisatie optreedt, wordt behandeld. In hoofdstuk 8 wordt ingegaan op de thermofysische eigenschappen van levensmiddelen. De berekening van de onttrokken warmte tijdens koelen en vriezen en de duur van bevroering volgens Plank worden hierbij behandeld.

In dit eerste deel staat steeds centraal kennis van het product, zijn gedrag en zijn eigenschappen. De technische uitvoering van de processen om levensmiddelen te bewerken en te conserveren, alsmede de



Figuur 1.1 Ijskelder voor zijderupsteelt, China omstreeks 0 AD (begin westerse jaartelling).

Middeleeuwen en later:

Vooraf in NW-Europa werden sinds de middeleeuwen weinig kastelen gebouwd waarbij niet ook een ijskelder of ijshuis aangelegd is. Deze ijsopslagplaatsen zijn gewoonlijk goed geïsoleerde ruimtes, vaak met dubbele muren en een koepelgewelf en een kleine ingang, groot genoeg om een ijsdrager met ruglading door te laten. De ruimtes zijn meestal verlaagd in de grond aangelegd om de grondkoelte van ca 10°C als isolatie te kunnen benutten. Bovenop de koepels is gewoonlijk een laag aarde met beplanting aangebracht om de zon te weren. Ook van natuurlijke zandwallen, zoals de zuid Veluwe, werd gebruik gemaakt om daarin een ijskelder aan te leggen. Binnen de opslag werd het ijs ter isolatie afgedekt met stro, kaf o.i.d. Veel nog bestaande ijskelders waren in gebruik tot ongeveer 1950 toen het natuurijs tijdperk ten einde liep. Dit betekent niet dat daarna geen natuurijs meer werd gebruikt. Lokaal komt dit nog steeds voor zoals bijv. in Minnesota (USA) waar veel meren zijn. Lokale vissers exploiteren er nog steeds ijshuizen die in december of januari gevuld worden met ijs om dit 's zomers te gebruiken om de visvangst te koelen.

Een vroege, bijzondere levensmiddelen toepassing van ijs was de bereiding van het zgn. "Italiaanse ijs", de voorloper van ons consumptie-ijs. Dit ijs dateert van omstreeks 1400 AD en werd gemaakt in Florence. In de 17^{de} eeuw was deze luchtige en verkoelende versnapering algemeen bekend. Voor de bereiding worden verse melk en vruchten afgekoeld en zó gemixt dat bewust lucht wordt ingeslagen en tegelijkertijd bevroren. Er ontstaat een luchtig product. Modern vers consumptie-ijs bevat ongeveer 50 % lucht. Om de temperaturen beneden 0°C te bereiken die nodig zijn om te vriezen, maakte men gebruik van ijs met zeezout of ijs met salpeter als koudmakend mengsel.

Over ijshandel in Europa is veel minder beschreven dan over die in de USA waar in 1799 het eerste transport van natuurijs vanuit New York naar Charleston in Zuid Carolina plaatsvindt. Naar verluid kwam er door afsmelting niet veel ijs aan, maar bewezen was dat transport ervan mogelijk was. Winstgevend werd de handel in de jaren daarna toen Frederick Tudor, die later de bijnaam "Ice King" zou krijgen, en Nathaniel Wyeth experimenteerden met betere isolatie en meer effectieve werkmethoden. Zodra ijs op de meren ca. 40 cm dik was geworden werden blokken van ruim 300 kg uitgezaagd en via katrollen aan

Na enkele vroege pogingen, zoals door William Cullen in Glasgow die in 1756 een kleine hoeveelheid ijs maakte door verdamping van diethylether, is waarschijnlijk Jacob Perkins de grondlegger. Op zijn getekend ontwerp van een ether koelmachine, kreeg hij in 1809 amerikaans patent; de machine is nooit gebouwd maar inspireerde wel medisch dokter John Gorrie (1803-1855), malaria specialist, omstreeks 1843 een koelmachine te bouwen die werkte op luchtcompressie, waterkoeling en expansie, waarmee in kleine capaciteit ijs kon worden geproduceerd. Hiermee koelde hij de lucht in de ziekenkamer, via een bak ijs die aan de zolder was gehangen. Zijn doel was de luchtkwaliteit voor zijn patiënten te verbeteren ("slechte lucht" theorie). Later gaf Gorrie zijn medische praktijk op om aan ijsmachines te werken en kreeg patent op zijn machine in 1851; dit werd geen commercieel succes en Gorrie overleed enige jaren later in armoede. Maar door zijn conflict met de natuurijsindustrie kreeg zijn werk flinke bekendheid en de idee dat mechanische koeling mogelijk moet zijn wordt men zich bewust.

Bezien tegen de geschetste achtergrond rond 1850 is het logisch dat met de komst van de cyclische koelmachine, waarmee lage temperaturen op ieder gewenst moment kunnen worden bereikt en gehandhaafd, er grote technische ontwikkelingen in het verschietslagen met name op de terreinen van nieuwe processen, die profiteren van lage temperaturen, én van de voedingsmiddelenconservering. Temidden van allerlei technische vernieuwingen in de 19^{de} eeuw had de komst van de koelmachine een wezenlijk aandeel in de brede bewustwording dat met techniek bijna alles mogelijk moest zijn. Een kleine illustratie van deze bewustwording in die tijd, dat koude veel vermag, kan men lezen bij de eerste science fiction schrijver Jules Verne. In 1866 laat hij een heldhaftige poolreiziger zijn gezelschap redden van de hongerdood door een ijsbeer te schieten met de laatste lading kruit en een kogel gemaakt van kwikzilver (smeltpunt -38 °C). Het kwikzilver was hard metaal geworden in de nachtelijke vrieskou van -50°C.

Voor de levensmiddelentechnologie bleek de mechanische koeling uiteindelijk de opening te zijn naar een breed scala van nieuwe mogelijkheden van vooruitgang, die aanvankelijk mondjesmaat maar daarna heel gestaag een volgende doorbraak betekende. Deze doorbraak was reeds goed zichtbaar in de USA in het begin van de 20^{ste} eeuw; in Europa kwam deze ontwikkeling langzamer op gang om vervolgens nog extra vertraging op te lopen door de chaos rondom WOI, gevolgd door de grote crisis (1929) en de daaropvolgende gebeurtenissen rond WOII.

Onduidelijk is wie echt de eerste koelmachine bouwde die ook in de praktijk van levensmiddelenkoeling echt verschil heeft gemaakt. Alexander Twining begon in 1848 te experimenteren met damp-compressie koeling en kreeg patenten hierop in 1850 en 1853. Hij wordt gezien als diegene die koeling in de USA heeft geïntroduceerd.

De eerste beschreven toepassing voor levensmiddelen vond plaats in Geelong in Victoria (Australië) waar James Harrison in 1851 een experimentele koelmachine op diethylether bouwde, waarmee ijs werd geproduceerd. Een commerciële koelmachine volgde in 1854 en zijn patent daarop in 1855. Met het geproduceerde ijs werden een bierbrouwerij en een vleesopslag gekoeld. In 1859 bouwde de Fransman Ferdinand Carré in Parijs een ammoniakwater koelmachine waarop hem in 1860 patent werd verleend.

Enkele van zijn eerste machines zijn na 1861 verkocht in New Orleans tijdens de Amerikaanse burgeroorlog als de aanvoer van natuurijs vanuit het grote merengebied en Canada is stil komen te liggen. Carl von Linde patenteerde in 1871 zijn verbeterde ammoniak koelmachine, die een groot commercieel succes werd en op veel gebieden werd toegepast. Belangrijke industriële ontwikkelingen die succesrijk koude toepassen komen nu op gang, aanvankelijk wat moeizaam door de onbekendheid en omdat de eerste koelmachines duur waren en veel onderhoud behoeften. Maar toepassingen met voldoende toegevoegde waarde om uit de kosten te komen, bleken al gauw succesrijk te zijn.

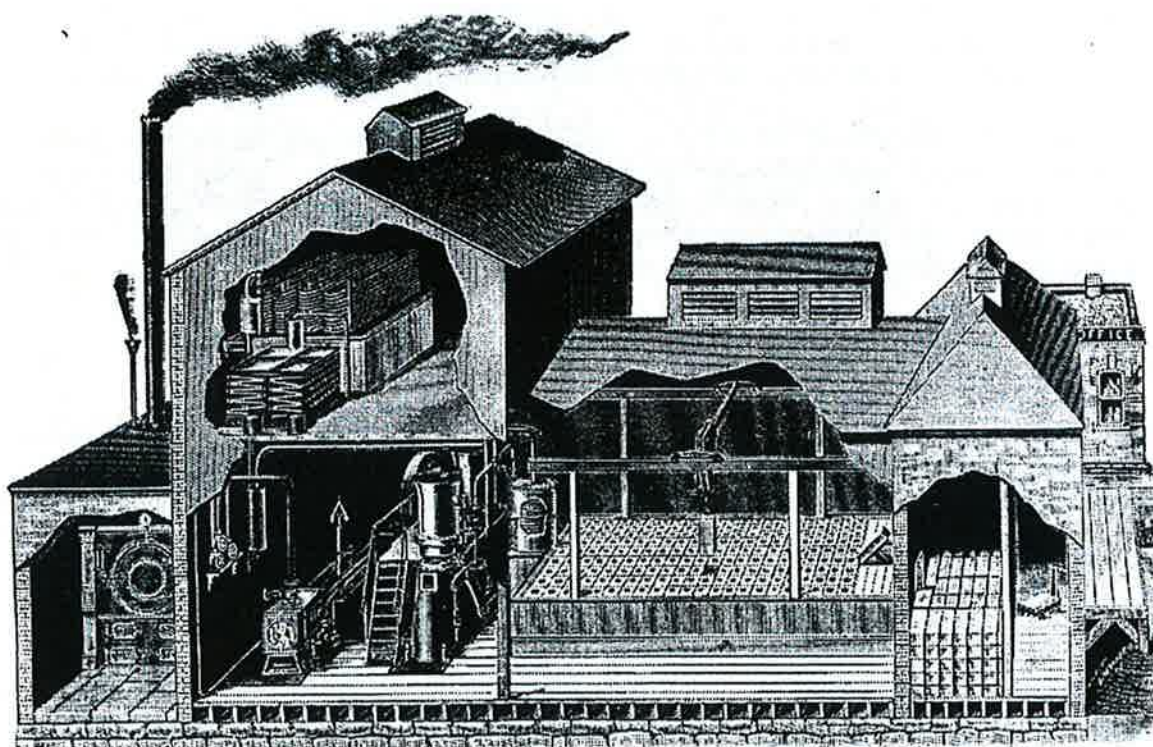
In Nederland slaagde de jonge Delftse ingenieur Van Marken erin om door toepassing van koude de bakkersgist, geproduceerd is in zijn in 1875 gestarte gist- en spiritusfabriek, veel langer goed houden. Voorheen gebruikten de bakkers om hun brood te laten rijzen, de afgewerkte gist van bierbrouwerijen of het zgn. zuurdesem. Hierdoor kon Van Marken een omvangrijk distributienetwerk in Zuid Holland opbouwen met een product van constante kwaliteit, uniek voor die dagen. Waarschijnlijk was dit de allereerste koudeketen ter wereld met mechanische koeling.

Ook de transportsector gaat nu profiteren van koeling. De eerste verscheping van vlees van Noord-America naar Engeland dateert van 1874 en maakt gebruik van natuurijs.

Omstreeks 1875 experimenteren verscheidene bedrijven koelmachines in schepen teneinde vlees van Australië en Argentinië naar Europa te kunnen brengen. De Franse "La Frigorifique" komt in 1878 in de vaart, gevolgd door de "Strathleven" in de winter 1879/1880, die een lading vlees vanuit Australië transporteerde. In 1882 volgde het Nieuw-Zeelandse zeilschip "Dunedin" die bevroren vlees vervoerde, beroemd geworden vanwege zijn commerciële succes, waarna anderen volgen. De export naar Europa leidde tot een opleving van vlees en kaas productie in Nieuw Zeeland, Australië en Zuid-Amerika.

In 1880 worden de eerste slachthuizen in Chicago met koeling uitgerust om vlees een langere houdbaarheid te geven, Londen volgt in 1881 en evenzo Bremen en Hamburg omstreeks 1882. Ook de bederfelijke melk en zuivelproducten kunnen belangrijk profiteren van koeling. In enkele grotere fabrieken in Duitsland loopt dan al enige jaren een systeem van koeling met ijswater dat omstreeks 1875 is ontworpen. Maar vanwege de lage marges bij melk en zuivel en de kleinschalige productie en lokale distributie gaan de ontwikkelingen op koeltechniek gebied hier aanvankelijk traag.

Omstreeks deze tijd begint de aanvoer van fabrieksmatig geproduceerd blokijs invloed te krijgen, ook voor de gewone consument die een ijskast kan permitteren. De eerste blokijsfabrieken werden vanaf 1875 gebouwd, beginnend in de USA. Het standaard fabrieksontwerp is schematisch weergegeven in Figuur 1.3. Een ketelhuis met stoommachine drijft de ammoniak compressoren van de koelmachines aan, die op hun beurt een groot pekelbad koel houden omstreeks -10°C . Dit pekelbad hangt vol met ijshouders die bij volproductie iedere 24 uur worden geleegd en weer met water gevuld. De ijsdistributie verliep grotendeels via de bestaande natuurijs handelskanalen, die zich nu verder uitbreidde. Er kan nu continu het hele jaar door worden beschikt over blokijs; dit zijn staven ijs van 125 cm lang en 20 cm vierkant. Omstreeks 1900 had vrijwel iedere grotere stad zijn ijsfabriek met een distributie netwerk van ijsdepots.



Figuur 1.3. Schema van Blokijsfabriek.

Consumenten in de stad zijn voor vers voedsel iedere dag of uiterlijk twee dagen aangewezen op een bezoek aan de markt, of aan slager, melkman of groenteboer. Zij begonnen van deze vooruitgang meestal pas iets te merken met de komst van de ijsfabrieken. Ijsdepots waar nu het hele jaar door ijs verkrijgbaar is kon men nu aantreffen in iedere wijk van de stad. Veel huizen kregen nu een ijskast, wat

Omstreeks 1800 kwam in de praktijk van de voedselconservering een belangrijke doorbraak tot stand door de uitvinding van de Fransman Nicolas Appert. Met succes ontwierp hij een werkwijze waarmee voedsel kon worden geconserveerd door de juiste hittebehandeling toe te passen. In 1795 loofde Napoleon Bonaparte de prijs van 12.000 francs uit voor iemand die een methode kon leveren om voedsel naar willekeur te verduurzamen, dus voldoende vers te houden en langdurig houdbaar te maken. Napoleon was kort daarvoor opperbevelhebber van het Franse revolutionaire leger geworden, en uit ervaring was hem bekend dat de gemiddelde soldaat meer te lijden had van bedorven en gebrekkig voedsel dan van oorlogshandelingen. Hij koesterde reeds het ideaal van de eenwording van Europa, weliswaar onder Franse hegemonie. Nicolas Appert (1749-1841), kok, suikerbakker en distillateur, wist veel van voedingsmiddelen af en zag hier zijn uitdaging. Hij verhuisde naar Massy en begon te experimenteren met de hittebehandeling van voedingsmiddelen, waarvan hij uit ervaring wist dat bederf erdoor werd vertraagd en soms zelfs gestopt.

Over de achtergrond van bederf van voedsel, dat in de eerste plaats wordt veroorzaakt door ongeremde groei van micro-organismen (bacteriën, gisten, schimmels, amoeben ed.), was nog niets systematisch bekend. Wel was Appert goed bekend met de alcoholvergisting (wijn, bier), en de zuurdesembereiding van brood. Micro-organismen waren al wel gevonden, en als eerste beschreven door de Hollander Anthonie van Leeuwenhoek (1632 – 1723), maar veel praktisch belang werd daar nog niet in gezien. Voor een systematische vergaring van kennis op dit gebied moesten we wachten op Louis Pasteur (1822 -1895), die door uitstekend experimenteerwerk omstreeks 1860 de belangrijkste functies van deze kleine wezens wist te ontsluiten, zowel in negatieve zin als ziekteverwekkers (hondsdoelheid, e.a.) en bederfveroorzakers (wijn die bederft door azijnbacteriën) als wel in positieve zin als helpers (gisten als oorzaken van wijn- en biergisting, melkzuurbacteriën voor de verzuring van melk tot karnemelk, yoghurt en kefir, en voor zuurkool).

Waarschijnlijk was het belangrijkste experiment van de beroemde Louis Pasteur zijn reis door Frankrijk, maandenlang en onder allerlei omstandigheden, met als bagage een goed gesteriliseerde glazen kolf met licht bederfelijk organisch materiaal. Onder al die verschillende omstandigheden, waaraan Pasteur de kolf blootstelde, had uiteindelijk geen bederf plaats. Hiermee toonde hij aan dat “spontane generatie van leven” niet bestond; dus dat leven niet zomaar kan ontstaan uit dode materie wat men in die tijd nog algemeen voor waar aannam, de eeuwenoude “spontane generatie” theorie. Voor ons nu is dit niets nieuws, maar toen had dit grote gevolgen voor de biologische wetenschap van zijn tijd. Pasteur bewees eigenlijk dat de wereld, waarin wij leven, causaal van aard is en draait via oorzaak en gevolg. Zijn microbe theorie werd de basis van de moderne microbiologie, waarmee heel veel, ook de veilige verduurzaming van voedsel, inzichtelijk kan worden gemaakt.

Nicolas Appert, ruim 60 jaar eerder dan Louis Pasteur, was van mening dat na de verhitting de uitsluiting van lucht het sleutelmechanisme moest zijn om bederf te voorkomen (“slechte lucht” theorie). Hij ontwierp een soort vuurvaste fles met een brede hals om te kunnen vullen met allerlei voedselsoorten. Deze flessen werden heet afgevuld en vervolgens twee uur of langer verhit au-bain-marie, in schuine stand met de kurk losliggend op de flessenmond. Daarna werd de fles snel afgesloten door de kurk in de hals te duwen, en de fles rechtop gezet om af te koelen. Door de ontwijkende stoom werd de kurk praktisch gesteriliseerd zodat een steriele verpakking met voedsel ontstond, die bij kamertemperatuur houdbaar was. Appert’s idee werkte dus, want het was in zoverre juist dat hierdoor herbesmetting met nieuwe bederfveroorzakers (wat dat ook mochten zijn) werd uitgesloten.

De goede resultaten van zijn gedegen onderzoek bracht in 1805 een team onderzoekers van de Franse marine ertoe om de nieuwe “appertisatie” methode te testen met een goed resultaat als gevolg. Tenslotte in januari 1810 ontving Appert de uitgeloofde prijs en zijn patent op de methode. In datzelfde jaar verscheen ook zijn boek hierover “L’Art de conserver les substances animales et végétales” (De kunde om dierlijke en plantaardige stoffen te conserveren). Voedingsmiddelen voor marine en leger worden vanaf dat tijdstip op grote schaal geproduceerd in zijn fabriek in Massy. Daarmee werd Nicolas Appert de eerste echte levensmiddelentechnoloog, kreeg de naam “Father of Food Preservation”.

Met Nicolas Appert was de moderne levensmiddelentechnologie geboren. In 1810 kreeg Pierre Durand, ook Peter Durand genoemd, een Engels patent op een doos van blik (dun plaatijzer met tinlaag) om

De Appertisatie methode kan worden gezien als een vroege vorm van wat oudere lezers nog wel kennen als “inmaken” of “wecken”; een huismethode van voedsel verduurzaming die vijftig jaar geleden nog algemeen werd toegepast om de producten uit de moestuin houdbaar te maken voor de winter. Houdbaar betekent hier: voldoende houdbaar tot het voorjaar; want de geweekte producten waren niet echt steriel, zoals verhandelbaar, ingeblikt voedsel dat wel moet zijn. Bij wecken worden glazen potten met goed sluitende deksels op rubber ring (meestal 0,8 tot 3 liter inhoud) heet afgevuld met voedsel, snel afgesloten en daarna, afhankelijk van product en zuurgraad, gedurende ruim 1 tot 2,5 uur in kokend water verhit. Door het product vervolgens in de kelder bij ca 11°C in de kelder te bewaren wordt een gemiddelde houdbaarheid van een half jaar verkregen. Vóór consumptie moet het in glas verpakte voedselproduct nauwgezet op bederf worden gecontroleerd.

Het doorbreken van de diepvriestechiek en de hierbij behorende schonende voedselproductbehandeling (blancheren) hebben uiteindelijk ervoor gezorgd dat koudeconservering langdurig houdbare producten van goede kwaliteit kon leveren.

In de eerste 100 jaar koeltechniek hebben velen, technici, onderzoekers en voedingsmiddelentechnologen bijgedragen om het fenomeen van lage temperaturen beter te begrijpen en de technieken te vervolmaken verder toe te passen. Men had besef van de grote technische mogelijkheden van koude en vermoedde waar het heen moest. Een heel goed voorbeeld is Nobelprijswinnaar Heike Kamerlingh Onnes, die helium vloeibaar maakte en supergeleiding uitvond, en in 1909 de KNVvK heet gesticht. Echter alvorens de door de koeltechniek mogelijk geworden moderne koudeketens konden worden georganiseerd, moesten veel begin problemen en kinderziekten worden overkomen en daardoor vaak versterkt consumenten wantrouwen worden weggenomen, want de bovengenoemde gebeurtenis rond de verse zeevis op ijs in Wenen staat niet op zichzelf. Veel pioniersarbeid ging vooraf aan onze gemakkelijke koelkasten en diepvriezers die nu niet meer weg te denken zijn.

Eén van die pioniers was Clarence Birdseye (1886 – 1956) die aan de wieg stond van de bewaring van voedingsmiddelen in de diepvries. Omdat hij zijn studie niet meer kon betalen ging hij in 1912 naar Labrador en werkte er vijf jaar als bonthandelaar. Daar zag hij hoe inheemse vissers hun vangst invroren daarbij gebruik makend van de winterkou. Ook leerde hij dat de ingevroren vis gevangen midden in de winter beter behouden bleef als vis die in herfst en voorjaar werd gevangen en door minder lage temperaturen minder snel kon invriezen. Later kon Birdseye door eigen systematisch onderzoek bevestigen dat na snel invriezen de oorspronkelijke smaak en textuur van vis en vlees bijna behouden bleef, zodat verse producten veel beter konden worden benaderd dan bij de toepassing van drogen, pekelen of inblikken mogelijk was. Terug in de Verenigde Staten stichtte hij zijn eigen bedrijf “Birdseye’s Seafood Company”, waarvoor hij in 1925 zijn “Quick Freeze Machine” patenteerde. Moderne diepvries voedingsmiddelen waren geboren maar het duurde nog lang voordat het vertrouwen van het brede publiek hiervoor gewonnen was en Clarence Birdseye de bijnaam kreeg “Father of Frozen Foods”.

Hierdoor is in de USA reeds voor WO II de praktijk van diepvriezen om zomergroenten en vers vlees te verduurzamen goed bekend. In Europa heeft deze ontwikkeling na WO II plaats. Aanvankelijk worden producten bevroren bewaard bij uiteenlopende temperaturen. Het begrip sterrenvrieskast (1-, 2-, en 3-sterren betekent bewaartemperaturen resp. -8, -12 en -18°C) ontstaat. Na de nodige kinderziekten wordt omstreeks 1950 de algemene temperatuur -18°C gekozen voor de bewaring van diepgevroren levensmiddelen. Op de productinhoudelijke aspecten van deze temperatuurkeuze wordt later teruggekomen.

Concluderend kan worden gesteld dat het gebruik van koude, opgewekt door middel van mechanische koeling, grootschalig en kleinschalig, ertoe heeft geleid dat de patronen van voedselproductie, -distributie en -consumptie, diepgaand konden veranderen en hierdoor sterk hebben bijgedragen aan de totstandkoming van onze huidige westerse leefwijze en daarin de patronen van voedselverwerving en consumptie (via supermarkt en goed gevulde huishoudkoelkast en -diepvrieskast). Binnen deze voedsel aanvoerketens moeten buffers voor bewaring en opslag zijn ingebouwd om consumptie en aanbod op elkaar af te stemmen. Vooraf aan de bewaring ervan moet het verse voedsel een verduurzamende behandeling ondergaan teneinde zijn eetkwaliteit te handhaven.

In belangrijke mate is het juist hierdoor mogelijk geworden dat onze attitude tegenover levensmiddelen er een is geworden van omgang met een vóór 1946 (buiten de oogstseizoenen) overheersend

Hoofdstuk 2 LEVENSMIDDELENPRODUCTIE & INDUSTRIËLE VERWERKING

2.1 Inleiding

Levensmiddelen voor de mens kunnen worden verdeeld in voedingsmiddelen (foods) en genotmiddelen (koffie, thee, bier ed.). Zij vormen een grote groep zeer uiteenlopende producten gemaakt uit grondstoffen die steeds afkomstig zijn uit de gestuurde (landbouwerij : akkerbouw, tuinbouw en veeteelt), of beheerde biologische productie (visserij, jacht en verzamelen). De producten komen uiteindelijk tot stand na vrijwel geen (verse sla) tot soms zeer uiteenlopende bewerkingen (chocolade). Vanzelfsprekend is de mens altijd al bezig geweest met zijn voedsel. In de gematigde klimaten had de mens vroeger hiervoor al zijn tijd nodig. In de middeleeuwen in NW-Europa kon globaal een tiende van de bevolking zich bezig houden buiten de directe voedselproductie op het land. Pas in de 19^{de} eeuw begint het bevolkingsaandeel van 80 tot 90% in de landbouw terug te lopen en gaan de steden verder groeien. Dit werd vooral mogelijk door gewassen beter te gaan bemesten. Omstreeks 1850 vindt J.Liebig de kunstmest uit en gaan opbrengsten verder stijgen. Door nieuwe mogelijkheden en het ontstaan van een belangrijke vraag naar voedsel uit de steden, begint de aanvankelijk ambachtelijke voedselproductie langzamerhand industriële vormen aan te nemen.

Dit hoofdstuk wil vooral ingaan op de randvoorwaarden en mogelijkheden van de voedselproductie en realisme scheppen te midden van alle informatie over producten uit de agro-food productieketen die door pers en media over ons worden uitgespreid.

2.2. Biologische productie

Nagenoeg alle voedsel van de mens is van *biologische* oorsprong. Uitzonderingen zijn een aantal hulp- en smaakstoffen (zout, kalk, loog, fosfaat, sommige kleur- en aromastoffen, e.a.) welke van belang zijn bij de levensmiddelenproductie en -bereiding.

Gebruik van het woord biologisch hier is bedoeld in oorspronkelijke zin, d.w.z. afkomstig van plantaardige en dierlijke oorsprong. In onze tijd heeft het woord, met name door zijn gebruik in de natuurwinkel afzetbranche meer connotaties gekregen, zoals het geproduceerd zijn zonder extra kunstmest en chemische gewasbeschermingsmiddelen. Wat beter onderscheidend in dit verband is het Engelse woord hiervoor 'organic farming' en 'organic food'.

Verwacht wordt dat in 2050 de wereldbevolking is gegroeid van de huidige ruim 7 miljard tot meer dan 9 miljard mensen. Om die van voldoende voedsel te voorzien en minstens enige welvaart (meer dan nu mogelijk is) te bieden, dient de huidige voedselproductie bijna te verdubbelen. Experts zijn het in het algemeen eens dat dit niet mogelijk is zonder in de landbouw voldoende bemesting, gewas stimulering en bescherming toe te passen. Wel moet uiteraard de voedselveiligheid streng worden bewaakt want problemen en excessen in het verleden dienen als leermomenten te worden gewaardeerd en niet als kinderziekten te snel worden afgedaan. Dat hierbij nog veel geleerd moet worden behoeft geen betoog meer sinds de overheid hierop te sterk heeft bezuinigd en malafide praktijken bedrijven doen omvallen zodra dit aan het licht komt, zoals nu in de vleesbranche.

De mens verkrijgt zijn voedsel door:

- productie in de landbouwerij (land- en tuinbouw en veeteelt);
- visserij via vangst in zee en zoet water, en kweek in vijvers, meren en afgescheiden baaien; de teruglopende visvangst wordt gecompenseerd door toenemende viskweek;
- jacht;
- verzameling van voedselproducten in bos, veld en aan de kust;
- biotechnologie, denk bijv. aan biergist en producten als marmite, 'quorn', voedergist.

Wat betreft de principes van biologische productie (plantaardig en dierlijk) levert dit in grote lijn het volgende beeld. Planten groeien bij gunstige weersomstandigheden (temperatuur, vochtigheid) onder invloed van

voor levensmiddelen zijn al oud en traditioneel van aard. Zij berusten op de aanpassing en opschaling van ambachtelijke werkwijzen. Deze ambachtelijke aard is de oorzaak waarom soms onlogische bewerkingen of wachttijden worden toegepast. Vooral bij het bouwen van nieuwe fabrieken worden de traditionele productieprocessen opnieuw bekeken of er verdere logistieke aanpassingen mogelijk zijn. Een aansprekend voorbeeld van dit laatste was voor de bouw van Heineken's bierbrouwerij in Zoeterwoude omstreeks 1965, het terugbrengen van de traditionele vergistingstijd van pilsenerbier van tien dagen tot zeven dagen om zo in de pas te kunnen lopen met het weekritme van arbeid. Een grote inspanning was nodig voor ieder het eens was en ook de smaak van het bier acceptabel was geworden. Echte bierkenners hebben hierover nog steeds hun twijfel maar ook dat is een kwestie van smaak. De nieuwe zuivelfabriek voor onder meer babyvoeding van Friesland-Campina in Drachten is een recent voorbeeld

Belangrijke karakteristieken van de industriële verwerking van grondstoffen tot levensmiddelen zijn de volgende:

- Veel productieprocessen van levensmiddelen zijn ambachtelijk van aard.
- Doel is in principe steeds de productie van levensmiddelen van hoge kwaliteit via een schonend verwerkingsproces met hoge hygiënische standaarden voor een betaalbare prijs;
- Traditioneel is de levensmiddelenindustrie een typische bulkindustrie met relatief weinig toegevoegde waarde in vergelijking tot bijv. de chemische industrie. De grondstofkosten in de uiteindelijke kostprijs van het eindproduct zijn hierdoor relatief hoog; tachtig procent is normaal;
- Getracht wordt steeds de afstanden tussen de locaties van grondstofproductie en de verwerking ervan kort te houden; dit is vanwege de noodzaak om de grondstoffen, in verband met hun bederfelijke aard, snel te verwerken en te verduurzamen;
- Door afhankelijkheid van weer, bodem, bemesting, behandeling tijdens teelt, oogst opslag en eventuele voorbewerking, worden grondstoffen uit de landbouw voor de industriële verwerking onvermijdelijk aangeleverd met variabele eigenschappen en kwaliteit. Dit maakt een goede grondstofcontrole van het grootste belang om procesprotocol en machines tijdig bij te stellen. Dit is een belangrijk verschil tussen de levensmiddelen industrie en de meeste andere bedrijfstakken;
- Bij de eindproducten zijn de verpakkingskosten vaak relatief hoog;
- De groei van de levensmiddelenindustrie is matig maar wel gestaag. Dit houdt verband met de voedselconsumptie van de mens. De mens heeft iedere dag minimaal 1 kg vast voedsel nodig heeft waarin ongeveer 10 MJoule energie zit voor de dagelijkse activiteiten. De omvang van levensmiddelenproductie in westerse landen houdt ongeveer tred met de bevolkingsgroei. Daarnaast is Nederland een groot-exporteur van bloemen, tuinbouw-, zuivel en vleesproducten

Wat betreft de soorten processen zijn de volgende types overall processen te onderscheiden:

Conserveringsprocessen:

de oorspronkelijke grondstof is nog zichtbaar in het eindproduct; voorbeelden: doperwten in glas of blik, gepasteuriseerde of gesteriliseerde melk.

Winningsprocessen of Scheidingsprocessen:

de grondstof wordt opgedeeld en gescheiden in componenten, voorbeelden: olie, vet, zetmeel, suiker.

Samenstellingsprocessen:

een nieuw product wordt samengesteld uit componenten; voorbeelden: brood, margarine, vruchtenyoghurt

Transformatieprocessen:

de grondstof(fen) wordt houdbaar gemaakt door middel van fermentatie en eventuele narijping, voorbeelden: zuurkool, yoghurt, worst, wijn.

Voorbeelden van deze processen worden beknopt behandeld. Ook internet heeft veel informatie hierover. Niet zelden zijn praktische be- en verwerkingsprocessen combinaties van de genoemde processen. In de

ver wegbezuinigd dat zij haar taak niet meer naar behoren kan vervullen. Nu zich een sociale crisis ontspint als direct gevolg van de financiële crisis, komt de betaalbaarheid van voedsel in relatie tot het inkomen onder druk. Voedselbanken zijn een recent verschijnsel. Het bureaucratisch en terugtrekkend beleid van bezuiniging heeft in de vleeswereld allerlei schandalen opgeleverd. Hier zou een voorbeeld genomen kunnen worden aan de zuivelindustrie die omstreeks 1900 zijn eigen controles in eigen hand nam en een onafhankelijk en onomkoopbare instantie stichtte teneinde de door oneerlijkheid ingezakte export weer op gang te brengen.

Hieronder volgt een lijst met trends die in de voedingsbranche een rol hebben gespeeld over de laatste 25 jaar.

- Streven naar convenience (gemak), maaltijden die grotendeels voorbereid zijn; fast food (consument heeft steeds minder tijd voor voedselbereiding), slimme inzet van gerichte koeling bij de afweging van ingrediënten versus kant-en-klaar en koelvers tegen diepvries;
- Globalisering verandert onze voedingsgewoontes;
- Loskoppeling van locatie van maaltijdbereiding en –consumptie, tafeltje dekje systemen. Hier is een soort evenwicht aan het ontstaan tussen koelverse producten (korter houdbaar en verser) en diepvries (langer houdbaar, langere opwarmtijd) dat bepaald wordt door vraag, productieschaal, aanvoer en distributielijnen en kwaliteit en kostprijs;
- Europese wetgeving, deels minder strikt dan voorheen de nationale regels; minder veilig?
- Overheidsderegulering versus bureaucratie;
- Sterke toename van in-bedrijf kwaliteitsbewakingsystemen (HACCP-verplichting per december 1995);
- Groter productaanbod door toenemende internationale handel;
- Expert systemen, kennisbanken, management e.a. informatie systemen;
- Nog betere kwaliteit voor betaalbare prijs versus verwatering van kwaliteitsbegrip;
- Groeiende bewustwording van leefwijze en behoefte aan meer en betere kennis over zijn voedsel bij de consument. Gezonde voeding. Meer en verser voedsel, aandacht voor micronutriënten, vitamines, voldoende ruwvezel, omega vetzuren en bedenkelijkheid van cholesterol en transonverzadigde vetzuren (agv hydrogeneren van oliën en vetten);
- Laagenergie dieet ('low calory'), met name minder vet - vetvervangers in producten;
- Minder toegevoegde conserveermiddelen, meer fysische werkwijzen voor verduurzaming;
- Wens tot natuurlijk voedsel (organische teelt, biologisch dynamisch, ecologisch);
- Marktsegmentering en diversificatie: speciale voedselproducten voor sportlieden, ouderen, jongeren (baby, peuter), dieethouders, vegetariërs, allochtonen en mensen die religieuze spijswetten volgen (Joods-koosjer, Islamitisch e.a.), internationale keukentypen;
- Grotere productie-eenheden (fusies);
- Sterke concurrentie, vaak langzaam afnemend rendement door marktverzadiging, soms monopolisering.

Veel van deze ontwikkelingen profiteren direct van koudegebruik en sommigen worden er extra door gestimuleerd. Naar de toekomst toe worden de meeste van deze trends voortgezet, en kunnen dan nog worden aangevuld met trends zoals:

- Nog meer convenience;
- Kopen via internet in plaats van winkelen. (in UK 24% in 2007 naar 43% in 2011);

Hoofdstuk 3 DISCIPLINES, NATUURKUNDE, MICROBIOLOGIE EN VOEDINGSLEER

3.1 Inleiding

Levensmiddelentechnologie kan worden gezien als een bijzondere vorm van chemische en fysische technologie met als grondstof materialen van biologische herkomst die verwerkt worden tot voedselproducten en genotmiddelen. In de Fundamenten Module F2 zijn enkele belangrijke basisdisciplines behandeld welke in het multidisciplinaire vakgebied van kennis en kunde van levensmiddelen en hun verwerkingstechnologie (food science and technology) worden toegepast. In dit hoofdstuk wordt dit uitgebreid met inleidingen in de microbiologie, om het belangrijkste mechanisme van bederf beter te begrijpen, en de voedingsleer; iets over voedingsstoffen, brandstof en bouwstoffen, de mens en zijn gezondheid, want “de mens is de maat van alle dingen” (grieks spreekwoord).

Bij de voorbereiding en de andere onderwijselementen (vakken) van deze Post-HBO Koudecursus wordt reeds voldoende aandacht gegeven aan wiskunde, technische fysica zodat die hier buiten beschouwing kunnen blijven.

Om alvast in de sfeer te komen geeft Tabel 3.1 de globale waarden voor fysische constanten bij 20°C van eetbare olie (sojaolie), water, lucht, en verzadigde saccharose-oplossing in water :

EIGENSCHAP (20°C)	EENHEID	OLIE	WATER	LUCHT	VERZADIGDE SUIKEROPLOSSING
Dichtheid	[kg/m ³]	920	990	1,2	1320
Soortelijke warmte	[kJ/kg.K]	2,1	4,2	1,0	2,8
Smeltwarmte	[kJ/kg]	150-200	330	-	-
Warmtegeleidbaarheid	[W/m.K]	0,16	0,58	0,026	0,27
Viscositeit	[mPa.s]	70	1,0	1,8.10 ⁴	120
Oppervlaktespanning	[mN/m]	40	72,8	-	78
Dampdruk	[Pa]	1	2300	10 ⁵	1990
Brekingsindex	-	1,45	1,333	1,0	1,451
Di-electrische constante	-	3	80	1	35

Tabel 3.1 Globale waarden voor een aantal fysische eigenschappen van enkele fluïda.

3.2 Fysische chemie

Een inleiding in fysisch-chemische aspecten die van belang zijn voor levensmiddelen zijn reeds behandeld in de fundamente F2. Hier volgt een opsomming van de belangrijkste aspecten ervan uit F2 en enkele die in het vervolg nog voorbij komen:

- Thermodynamica en thermodynamische potentiaal;
- Temperatuurinvloed;
- Fase en fase overgangen;
- Zuivere stoffen en mengsels;
- Dampdruk, evenwichtsrelatieve dampdruk of wateractiviteit;
- Wet van Raoult, correctie voor niet-idealiteit (Norrish->sukeroplossingen);
- Oplossingen en vaste systemen;
- Adsorptie en absorptie;
- Stollen, bevriezen;

3.3.2 Microbieel bederf

Bij kamertemperatuur kunnen veel m.o. op de meeste levensmiddelen goed leven en zich vermenigvuldigen, waardoor dit de meestal belangrijkste vorm van bederf is. Voor de verduurzaming van levensmiddelen in het algemeen is het dus van het grootste belang om het aantal m.o. te beperken en in verband met de voedselveiligheid de echt gevaarlijke soorten, zoals ziekteverwekkers, volledig uit te bannen. Hiernaast dient de wildgroei van m.o. op voedingsmiddelen te worden geremd of gestopt om te voorkomen dat waardevolle voedingsstoffen verdwijnen, schadelijke stoffen ontstaan en de structuur en uiterlijk van de voedselproducten worden aangetast.

Het blijkt dat bepaalde typen m.o. gewoonlijk dominant zijn bij het bederf van specifieke producten. Zo worden vruchten meestal bedorven door schimmels (en door hun eigen afrijpingsenzymen), tarwebrood en roggebrood meestal door schimmels en niet zelden door de bacterie *Bacillus Subtilis*, melk vooral door melkzuurbacteriën, vleesproducten door zgn. gramnegatieve bacteriën en jam door xerofiele schimmels. Dit maakt het soms mogelijk om gerichte maatregelen te treffen, bijv. een beetje sorbinezuur toe te voegen aan roggebrood.

3.3.3 Voedselveiligheid

Voedsel kan een groot aantal verschillende pathogene micro-organismen bevatten (schimmels, protozoën, bacteriën, virussen). Soms is het levensmiddel alleen drager, bijv. virussen in schaal- en weekdieren of tuberkelbacillen in melk van koeien die aan TBC lijden. Sommige bacteriën kunnen groeien in het voedsel en ook in het maagdarmkanaal, waardoor ze ziekten veroorzaken (voedselinfectie), bijv. *Salmonella* en *Campylobacter*. Andere m.o. groeien in het voedsel en vormen dan toxinen die ons ziek kunnen maken (voedselvergiftiging of -intoxicatie), bijv. de schimmel *Aspergillus flavus* (maakt carcinogene stoffen) en de bacteriën *Staphylococcus aureus* (de meest vóórkomende veroorzaker van voedselvergiftiging) en *Clostridium botulinum* (botuline). Of we ziek worden hangt af van de sterkte van de infectie en van onze weerstand. Voorkómen van besmetting is de belangrijkste preventie maatregel, dus hygiëne. Verder kunnen we de bacteriën doden, bijv. door verhitting, maar de eenmaal gevormde toxinen kunnen dan intact blijven. Sporen van bacteriën (van de geslachten *Bacillus* en *Clostridium*) zijn veel beter bestand tegen verhitting dan vegetatieve cellen.

Voor de mens *pathogene* worden meestal onderscheiden in veroorzakers van *voedselinfectie* en van *voedselvergiftiging*.

Men spreekt van voedselinfectie indien het voedselproduct "slechts" fungeert als transportmiddel voor het m.o. Het organisme komt hierbij via het opgenomen voedsel in de mens die daardoor ziek kan worden, meestal pas na enkele dagen. In het verleden is de ziekte Tuberculose wel via rauwe melk verspreid. In geval van voedselvergiftiging wordt door het m.o. in het voedsel een toxine gevormd of wordt het voedsel op een andere wijze met zo'n toxine verontreinigd. Door zulk voedsel te consumeren, wordt men snel ziek. Het meest dodelijke toxine in dit verband is botuline (waarschijnlijk het sterkste vergif) dat wordt gemaakt door het anaërobe m.o. *Clostridium botulinum*.

In geval van voedselinfectie zijn kleine aantallen van het betreffende pathogene m.o. soms al voldoende om de consument ziek te maken. Voor het veroorzaken van voedselvergiftiging zijn vrijwel altijd grote aantallen van het m.o. nodig, alvorens de geproduceerde hoeveelheid toxine groot genoeg is om ziekteverschijnselen te veroorzaken. In tegenstelling tot voedselinfectie hoeft bij voedselvergiftiging het pathogene m.o. niet meer in het voedsel aanwezig te zijn. Sommige toxinen zijn veel beter bestand tegen verhitten dan het betreffende m.o. zelf (bijv. stafylococcen). De belangrijkste m.o. die verantwoordelijk zijn voor voedselvergiftigingen zijn uit de genera (soorten) *Staphylococcus*, *Salmonella*, *Streptococcus* en *Clostridium*.

De aanwezigheid van *niet-pathogene* m.o. is op zich niet direct schadelijk voor de kwaliteit van een voedingsmiddel, maar voor hun groei hebben m.o. voedingsstoffen nodig. Deze worden verkregen door de productie van enzymen die suiker, eiwit en vet in het voedingsmiddel omzetten in voor het m.o. bruikbare voeding. Door deze omzettingen ontstaat gewoonlijk een afwijkende geur en smaak en wordt het voedings-

- ad 2 dit zijn structuur aspecten bijv. vast tegenover vloeibaar, w/o emulsie (margarine bijv.), niet doordringbare oppervlaktelaag (epidermis bij planten en vruchten of de huid bij dieren, schalen van noten en (deels) van eieren), en andere factoren die de groei van m.o. belemmeren;
- ad 3 bijv. lysozyme in ei-eiwit van vogeleieren, benzoëzuur in veenbessen, sorbinezuur in vossebessen, essentiële oliën (reukoliën) zoals eugenol in kruidnagel en cinnimic aldehyde in kaneel, nisine en vele andere antibiotica;
- ad 4 bij onvoldoende vocht kunnen m.o. niet meer vermenigvuldigen, maar gewoonlijk wel overleven, de grens bij kamertemperatuur ligt globaal bij 70% evenwichtsrelatieve vochtigheid (ERV), echter opletten blijft de regel want enkele uitzonderingen (bijv. osmofiele gisten die bij 62% ERV nog actief zijn) komen voor;
- ad 5 de temperatuurtolerantie van m.o. wordt verderop behandeld;
- ad 6 veel voedselbedervende m.o., waaronder bijna alle ziekteverwekkers, kunnen niet (over)leven in zure milieu's, ook de thermoresistentie wordt hierdoor sterk beïnvloed (gewoonlijk is pasteurisatie voldoende om een zuur product steriel te maken);
- ad 7 de redoxpotential is een relatieve maat voor het gemak waarmee elektronen kunnen worden verloren en een stof kan worden geoxideerd, reducerende condities kunnen worden gehandhaafd door waterstofgas, reducerende suikers, SH-groepen, actieve enzymsystemen die oxidatiereacties uitvoeren (katabolisme).

Hiernaast wordt groei van m.o. mede bepaald door drie *extrinsieke* factoren buiten, in de omgeving van het product:

1. temperatuur;
2. luchtvochtigheid;
3. zuurstof, andere gassen.

Deze factoren omgeven dit en als ze veranderen beïnvloeden deze het product. Bij 3 kan worden vermeld dat reeds sinds 1917 gasbewaring (Controlled Atmosphere storage) wordt toegepast bij appels en peren. Hierbij worden een gasatmosfeer met koolzuur in concentraties tot juist boven 10% gehandhaafd. CO₂ vertraagt sterk de aantasting door schimmels.

3.3.6 Groeikinetiek

Aangroei en afsterving van populaties m.o. verlopen gewoonlijk logaritmisch, d.w.z. bij gelijkblijvende omstandigheden verdubbelen of halveren de aantallen m.o. over vaste perioden, *generatietijd* of *reductietijd* genoemd.

Dit is voorstelbaar omdat met name bacteriën geen "jongen" krijgen maar door celdeling direct in de volgende generatie overgaan. Bij gunstige omstandigheden ontstaan uit 1 cel door deling 2 cellen, en na uitgroei en deling 4 cellen, na weer dezelfde generatietijd 8 cellen, 16 cellen enz.

In een dergelijke situatie blijkt:

- een groeiende populatie is dus altijd jong;
- er bestaat geen 'moeder-dochter' situatie;
- de *delingstijd* of *generatietijd* is constant.

Als bij gelijkblijvende omstandigheden per delingstijd t_d het aantal bacteriën steeds verdubbelt, zal na een tijd t het aantal a zijn uitgegroeid tot $a \cdot 2^{(t/t_d)}$. Als er nu in een geschikte vloeistof aanvankelijk 1000 m.o. per ml aanwezig zijn en de delingstijd is 30 minuten, dan zullen na 24 h aanwezig kunnen zijn: $1000 \cdot 2^{(24/0.5)} = 2,8 \cdot 10^{17}$ m.o. per ml. Dit is een aantal dat een volume heeft groter dan 1 ml bij een (realistische) m.o. deeltjesdiameter van $2 \mu\text{m}^3$ per bacterie. Er is dus ook een ruimtelijke grens aan de deling van m.o.

Indien een aantal (N) m.o. van één soort worden geënt in een voor hen gunstig, doch afgesloten, medium, dan zal hun aantal toenemen tot hun voedingsstoffen zijn uitgeput, of hun milieu is vergiftigd door afvalstoffen, of ze elkaar letterlijk in de weg zitten zoals bovenstaand voorbeeld aangeeft. Het aantal van de populatie verloopt dan als in Figuur 3.1 is weergegeven.

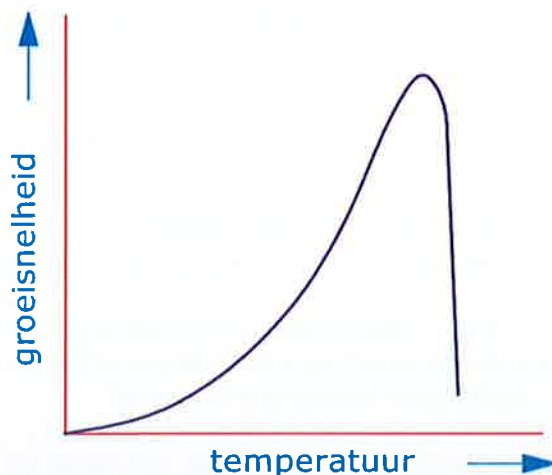


Fig. 3.2 Groeisnelheid als functie van temperatuur voor een willekeurig micro-organisme (globaal).

De optimum groeitemperatuur is een kenmerk om m.o. naar in te delen.

Enige cijfers zijn voor achtereenvolgens de minimum temperatuur, optimum temperatuur en maximum temperatuur bij de verschillende groepen m.o.:

<i>psychrofielen:</i>	-10°C; 18°C; 32°C;	→ bij -10 kunnen ze wel overleven maar groeien niet (geen warmteproductie) → bij 32°C sterven ze logaritmisch af.
<i>mesofielen:</i>	10°C; 37°C; 45°C;	
<i>thermofiele:</i>	27°C; 45°C; 55°C;	
<i>thermoresistenten:</i>	33°C; 55°C; 65°C;	

In het temperatuurgebied tussen globaal 25° en 37°C blijken praktisch alle belangrijke soorten micro-organismen actief te kunnen zijn. Bij temperaturen lager dan 10°C groeien alleen nog psychrofiële m.o. en boven 55°C alleen nog de thermotolerante m.o. Kennen wij het temperatuur optimum van de m.o. in of op het product aanwezig, dan kunnen voorspellingen over de groeisnelheid bij een bepaalde product-temperatuur worden gedaan.

Aangezien er een duidelijke correlatie bestaat tussen het aantal m.o. in/op een product en de acceptabiliteit hiervan is dus ook de houdbaarheidsduur van het product ten aanzien van microbiële bederf te voorspellen. Bij de optimumtemperatuur is immers de delingstijd het kleinst zodat de exponent (t/t_d) groter is dan bij grotere t_d . Als voor de bederfflora de Q_{10} voor t_d bekend is, kan (na meting van het kiemgetal) voor het beschouwde product de microbiële houdbaarheid worden berekend. Deze Q_{10} voor de verkleining van de delingstijd ligt tussen 2 en 6.

3.3.8 M.O. in de kou

Tijdens koudewaring, gekoeld of bevroren, wordt niet alleen de levensmiddelen maar worden ook de m.o. zelf geconserveerd. In de diepvries neemt hun aantal na een aanvankelijke daling tijdens het invriesproces, meestal nauwelijks verder af. Onder koelverse omstandigheden kan, afhankelijk van hun optimale groeitemperatuur en verdere omstandigheden, het aantal m.o. langzaam toenemen, afnemen of gelijk blijven. Koudeminnende bacteriën of *psychrofielen* nemen gewoonlijk geleidelijk in aantal toe. De houdbaarheid van de producten wordt dan meestal door hun groeisnelheid bepaald. Een goed voorbeeld hiervan is de houdbaarheid van rauwe melk in de koeltanks in de melkveehouderij. Smetteloze hygiëne is steeds van het grootste belang omdat deze de besmettingsgraad van een product, dwz. het aantal aanwezige bedervende m.o., bepaald.

Wat hun stofwisseling betreft beschikken psychrofiële m.o. over speciale mechanismen om levensverrichtingen bij lagere temperaturen te kunnen uitvoeren en lage temperaturen te overleven. Hun membraanlipiden bijv. bevatten relatief veel onverzadigde vetzuren waardoor stoltemperaturen lager komen

wordt gemaakt;

- Essentiële voedingsstof: onmisbare voedingsstof die niet of in onvoldoende mate door synthese in het eigen lichaam kan worden aangemaakt;
- Diëet: specifieke combinatie van levensmiddelen die een persoon nuttigt;
- Levensmiddelen omvatten voedingsmiddelen en genotmiddelen.

Globaal gezien bestaat de mens uit een skelet (die het lichaam in z'n vorm houdt), hersenen en zenuwstelsel (besturing), spieren (beweging) en huid (bedekking), en ingewanden met hun inhoud (spijsvertering → energie, onderhoud en groei). Chemisch gezien bestaan botten voornamelijk uit mineralen zoals calciumcarbonaat (kalk) en -fluoride. De andere weefsels bestaan vooral uit water en eiwitten, lipiden (vetten en vetachtige materialen) en (in mindere mate) koolhydraten. De hoeveelheid vet is afhankelijk van de voedingstoestand. Vet kan als energiereserve onderhuids en tussen weefsels worden opgeslagen. Ook kan een beperkte hoeveelheid koolhydraten in de vorm van glycogeen in de lever worden opgeslagen. Om alles goed te laten lopen is ruim 2½ liter vocht per dag nodig (bij warm weer meer). Mensen die het bed moeten houden kunnen met 1,5 liter volstaan.

De gemiddelde volwassen mens gebruikt aan energie ongeveer 120 Watt, 's nachts in rust minder. Dit getal is sterk afhankelijk van de hoeveelheid verrichte arbeid. Een (ouderwetse) houthakker verbruikt tijdens zijn werk ongeveer het dubbele aan energie vergeleken met een bureauklerk. Verder is de energiebehoefte afhankelijk van leeftijd, sexe, fysiologische en emotionele gearedheid, klimaat (temperatuur en vochtigheid), gezondheid ed.

In het gemiddelde menselijke dieet (eiwitten, koolhydraten, vetten, mineralen, vitaminen en andere sporenstoffen) dient ca. 11 % van de energie te worden genuttigd in de vorm van *eiwitten*. De laatste zijn vooral nodig voor onderhoud en groei. Voor jonge mensen in de groei is vanzelfsprekend de eiwitbehoefte hoger. Energiedragers in de voeding zijn vooral *koolhydraten en vetten*. Bijlage I geeft de energie-inhoud weer van deze belangrijkste voedselcomponenten en van ethanol. Ruim 100 Watt betekent per dag globaal 9 MJoule. Een indruk van de samenstelling van Nederlandse voedingsmiddelen kan worden verkregen uit de Binas tabel ...

Met een dieet dat onvoldoende energie bevat gaat het lichaam dan ook eiwitten verbranden, stoffen die eigenlijk nodig zijn voor de opbouw en vervanging van lichaamweefsel. Eiwit kan deficiënt zijn aan essentiële aminozuren, waarvan de mens er iedere dag 8 verschillende nodig heeft (de jonge mens zelfs 10). In Bijlage II staan de behoeften aan (goede kwaliteit) eiwit per kg lichaamsgewicht per leeftijdsgroep weergegeven.

Een indruk van de voedingskwaliteit (uitgedrukt in biologische waarde) van voedingseiwitten kan worden verkregen uit bijlage III. Hiernaast moet de dagelijkse voeding vele micronutriënten bevatten zoals een aantal essentiële vetzuren, vitamines (vetoplosbare en wateroplosbare), mineralen (vooral Ca, Fe, Mg, J, sporen Cu, Se, Mn, F, e.a.), carotenoïden, flavanoïden en andere sporenstoffen, tezamen meer dan 50 verschillende verbindingen.

Voor een volwaardige voeding zonder nutriëntendeficiënties raadt de Nederlandse Voedingsraad iedereen aan om elke dag gevarieerd te eten uit de vijf (of vier) groepen van voedingsmiddelen. Deze vijf groepen zijn:

- (1) brood, rijst, havermout en andere granen en hun producten;
- (2) groente, fruit, bessen, noten e.d.;
- (3) margarine, boter, olijfolie, slaolie, bakvetten ed.;
- (4) melk, yoghurt, karnemelk en andere zuivelproducten;
- (5) ei, vlees en vleesproducten, vis en visproducten, plantaardig eiwit als tempe, tahoe (tofu) en andere sojaproducten e.d.

Soms worden beide laatste groepen samen genomen omdat zij beiden eiwitrijk zijn. Echter zuivelproducten zijn tevens een belangrijke leveranciers van calcium in het dieet. Het verschil in voedingswaarde tussen plantaardig en dierlijk eiwit is zeer gering in gevarieerde diëten.

Hoofdstuk 4 LEVENSMIDDELEN, WAT ZIJN ZE EIGENLIJK?

4.1 Inleiding

De mens en zijn voedsel (levensmiddelen) vormen een onafscheidelijk paar. Alhoewel dit aan het veranderen is onder invloed van westerse gewoonten, wordt het in veel landen, als men elkaar een bezoek brengt, opgevat als onbeleefdheid om niet ook aan de maaltijd deel te nemen. Ook het laten zien hoe de mens in andere culturen met zijn voedsel omgaat, het schrijven daarover en uitwisselen van recepten internationaal is in onze, inmiddels bewust wordende wereldcultuur een belangrijk item geworden. Als het op inhoudelijke kennis van levensmiddelen aankomt dient echter in veel van deze kennis uitwisseling voorzichtigheid in acht genomen te worden, want journalisten ed. vertonen nogal eens opvallende hiaten in hun beheersing van de natuurkunde.

Dit hoofdstuk geeft een inleiding in de natuurkunde van levensmiddelen in de vorm van een karakterisering van deze producten. Achtereenvolgens worden behandeld: de algemene aard, structuur en samenstelling van levensmiddelen, onderverdeeld naar grondstofherkomst, alsmede hun fysische structuurvorming bij de bereiding, als belangrijk aspect van gefabriceerde levensmiddelen. Tenslotte wordt levensmiddelenkwaliteit als begrip met allerlei aspecten ingeleid. Bij de latere koude toepassingen en voorspelling van de houdbaarheid wordt hierop teruggekomen.

Levensmiddelen omvatten de *voedingsmiddelen* en de *genotmiddelen*.

Vooral de eersten zijn onderwerp van dit dictaat omdat de meeste genotmiddelen niet houdbaar worden gemaakt met koude maar door drogen, fermenteren, zuiveren ed. Wel kan koeling ingezet worden bij hun productieprocessen zoals het gericht koelen van vers bereide chocolade voor de juiste kristalvorming, of het vriesdrogen van oploskoffie. Genotmiddelen zijn vooral belangrijk omdat ze gewaardeerd worden om hun smaak en stimulantia bevatten, zoals nicotine in tabak, cafeïne in koffie en thee, bromeline in chocolade.

Voedingsmiddelen, daarentegen bevatten vooral nutriënten voor het menselijk lichaam, brandstoffen voor energie en bouwstoffen voor groei en onderhoud.

4.2 Fysische structuur

Verreweg de meeste levensmiddelen zijn microscopisch en ook vaak voor het oog zichtbaar *heterogeen*; we kunnen er een duidelijke fysische structuur in onderscheiden. Soms ook niet.

Helder appelsap bijvoorbeeld is een *homogeen* systeem zonder waarneembare structuur.

De bouwstenen van die fysische structuur worden *structuurelementen* genoemd en worden gekarakteriseerd door hun ten opzichte van hun naaste omgeving verschillende fysische eigenschappen. Meestal zijn structuurelementen discontinu aanwezig in de vorm van deeltjes met een grensvlak, bijv. luchtbellen, kristallen, oliedruppels, zetmeelkorrels, eiwitkorrels, losse cellen met weer onderscheidbare celdeeltjes (structuur op verschillende niveau's). Maar ook de continue massa die de deeltjes omvat, bijv. het celvocht binnen een cel of het melkserum waarin de vetbollen zijn gedispergeerd, wordt gezien als een structuurelement. Het gehele systeem heet dan *dispers*.

Vaak zijn grensvlakken van de structuurelementen duidelijk gedefinieerd zoals bijv. luchtbellen of oliedruppels in waterige oplossingen, waarbij dit typische fasegrensvlakken betreft. Niet zelden echter zijn de grensvlakken onduidelijk zoals in een verdunde oplossing van gegeleerd zetmeel; hier heet het dat het zetmeel is opgelost, maar in werkelijkheid is de vaste stof niet homogeen verdeeld maar aanwezig in aggregaten die zweven in de vloeistof.

Soms is het ook een kwestie van wat men beoogt of men een systeem homogeen of heterogeen wil noemen. Zo kan men een oplossing van macromoleculen (bijv. carboxy-methylcellulose in water) als homogeen beschouwen voor de meeste fysische aspecten, zoals warmtegeleiding, echter als heterogeen dispers voor het rheologische aspect. Dit laatste geeft al aan dat het vaak niet eenvoudig is dergelijke systemen goed te karakteriseren. Dienstig hierbij is een goed inzicht in de verschillende afmetingen van de

De eetbare delen kunnen zijn het gehele bovengrondse plantendeel (sla, bieslook) of delen ervan (stengels, bladeren, zaden, vruchten, bloemen), ofwel ondergrondse delen (peen, radijs) of de typische wortelknollen waarin de plant zijn reservevoedsel opslaat (aardappels, topinamboer, yam, manioc, suikerbiet).

Andere voorbeelden van eetbare plantedelen zijn: stengels (rabarber, bleekselderij), bloemen (artisjok, bloemkool), vele vruchten (aardbei, tomaat, appel, paprika, olijf, banaan) en zaden (granen, peulvruchten, noten). Hiervan vormt de zadengroep, met name de granen (zaden van gedomesticeerde gramineëen), in veel culturen de bulk van het voedsel.

Ondanks de grote verscheidenheid aan voedselplanten of delen daarvan zijn er vele gemeenschappelijke kenmerken. Alle planten zijn opgebouwd uit cellen, meestal zo'n 5-150 μm groot, al komen ook veel grotere cellen voor, zoals de sapcellen in citrusvruchten. Sommige cellen zijn sterk anisometrisch, zoals vezels. We moeten hierbij bedenken dat de cellen van onverhitte, ongedroogde plantedelen in het algemeen nog leven en dus een metabolisme hebben. Het protoplasma van elke levende cel is omgeven door een membraan (plasmalemma) dat transport van allerlei stoffen in en uit de cel sterk remt; water en enkele andere ongeladen, vooral a-polaire, laagmoleculaire stoffen worden vrijwel ongehinderd doorgelaten, terwijl voor het transport van bepaalde ionen en grote moleculen (zoals eiwitten) specifieke doorgeefmechanismen bestaan (zie celbiologie).

Micro-organismen kunnen meestal de cel niet binnendringen. Vele bestanddelen van de cel zijn aan bepaalde vaste plaatsen gebonden wat onder meer inhoudt dat enzymen niet ongehinderd hun werking kunnen uitoefenen. Met andere woorden, het metabolisme van de cel (bijv. de ademhaling, vorming van reservestoffen) is sterk gereguleerd. Als de cel stukgemaakt wordt, bijvoorbeeld door snijden, malen, sterk persen of bevriezen van plantedelen, dan komen de enzymen deels vrij en kunnen ze snelle en vaak geheel andere reacties dan in de intacte cel teweegbrengen. Een bekend voorbeeld is de enzymatische bruinkleuring aan het snijvlak van een appel. Vaak moeten bij bewerkingen de cellen worden stukgemaakt, bijv. om de celinhoud of delen daarvan vrij te maken: vruchtensap, zetmeel, olie enz.

Voor koudebewaring is van belang om te weten dat als de cel op een ander temperatuurniveau komt of afsterft hierin abnormale reacties op gang kunnen komen. De normale reactievolgorde raakt uit evenwicht doordat in sommige enzymen vertragen of stoppen door gebrek aan substraat of te lage temperaturen. Aardappels voor hun levensproces vertonen een regelmatige afbraak van zetmeel naar suiker; bij temperaturen vlak boven het vriespunt wordt deze suiker niet meer allemaal gebruikt door een trager levensproces en kan de aardappel zoet worden. Mogelijk is ook een mechanisme van overleving omdat hierdoor het vriespunt van het celvocht daalt.

Plantencellen hebben een *duidelijke celwand*, die bij volgroeide cellen verdikt is. Deze is nodig voor ondersteuning van de plantenstructuur. Hierdoor kan er ook sprake zijn van turgor: het celmembraan zorgt er voor dat in de cel een hogere concentratie aan opgeloste stof (met name ionen) is dan daarbuiten, daardoor wordt water osmotisch aangetrokken en doordat het membraan wordt gesteund door een tamelijk stevige celwand kan de osmotische druk gehandhaafd blijven zonder dat de cel openbarst. De turgor geeft aan alle (levende) plantedelen een zekere stevigheid. De celwand bestaat uit meerdere lagen; zie ook Figuur 4.2.

De waslaag is zichtbaar door zijn glans en doordat waterdruppels erop niet uitvloeien. Bij sommige organen van de plant wordt door de epidermis een kurklaag afgezet die verdere bescherming biedt; dat is bijvoorbeeld het geval bij aardappels (behalve als ze nog jong zijn) waardoor ze bestand zijn tegen langdurig bewaren (tegengaan van uitdrogen, infectie met schimmels enz.).

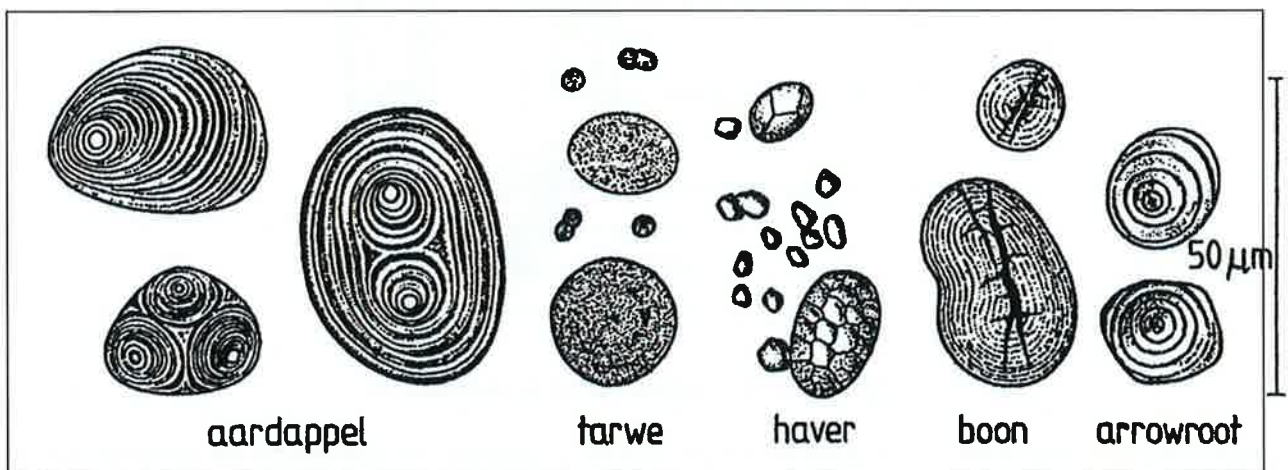
Transport binnen weefsels gaat voor de meeste stoffen erg langzaam, zoals al gezegd, tenzij het vaatweefsel betreft. In dat geval echter verloopt het transport primair in één richting.

Plantenorganen zijn meestal zeer inhomogeen van structuur, wat al met het blote oog waarneembaar is, doordat ze verschillende weefsels bevatten. Vele organen of delen daarvan zijn bovendien sterk anisotroop. Daardoor is het vaak moeilijk om zinvolle en reproduceerbare metingen te doen aan macroscopische eigenschappen zoals bijv. de stevigheid van een orgaan van een plant.

De meeste planten slaan in een bepaald stadium van hun groei ergens in een orgaan *reservevoedsel* op en het zijn vooral die organen welke voor de mens als voedsel dienen: vruchten (daarvan in het bijzonder de zaden), stengels waaronder stengelknollen (ui) en wortelknollen (aardappel, manioc).

Reservevoedsel wordt primair gevormd door gespecialiseerde parenchymcellen en in de cel opgeslagen, overwegend in de vorm van deeltjes die men dus celorganellen kan noemen. De voornaamste zijn:

- Zetmeelkorrels, min of meer ronde korrels, 2-100 μm groot in een voor elke plantesoort typerende vorm en grootteverdeling. Zie bijvoorbeeld Figuur 4.3. Ze bevatten zeer overwegend zetmeel, water, en wat sporenstoffen;
- Chromoplasten (gelijkend op de chloroplasten, die de fotosynthese verzorgen). Het betreft vooral deeltjes die rijk zijn aan carotenoïden, meestal tot enkele μm groot; ze bevatten vaak kristallen van caroteen. Deze chromoplasten komen bijvoorbeeld veel voor in tomaten en worteltjes, en zijn daarin verantwoordelijk voor de kleur;
- Eiwitkorrels. Het meest voorkomende type is de aleuronkorrel, tot 10 μm groot; ongeveer 90% van de droge stof is eiwit, de rest overwegend mineralen;
- Oliedruppels, meestal 0,5-2 μm groot, die vrijwel uitsluitend uit lipiden (zeer overwegend triglyceriden) bestaan. Ze komen vooral voor in oliezaden (pinda, soja, rapzaad), enkele steenvruchten (olijf, palmvrucht) en in vele andere vruchten, zaden en sommige knollen.



Figuur 4.3 Zetmeelkorrels afkomstig uit diverse planten

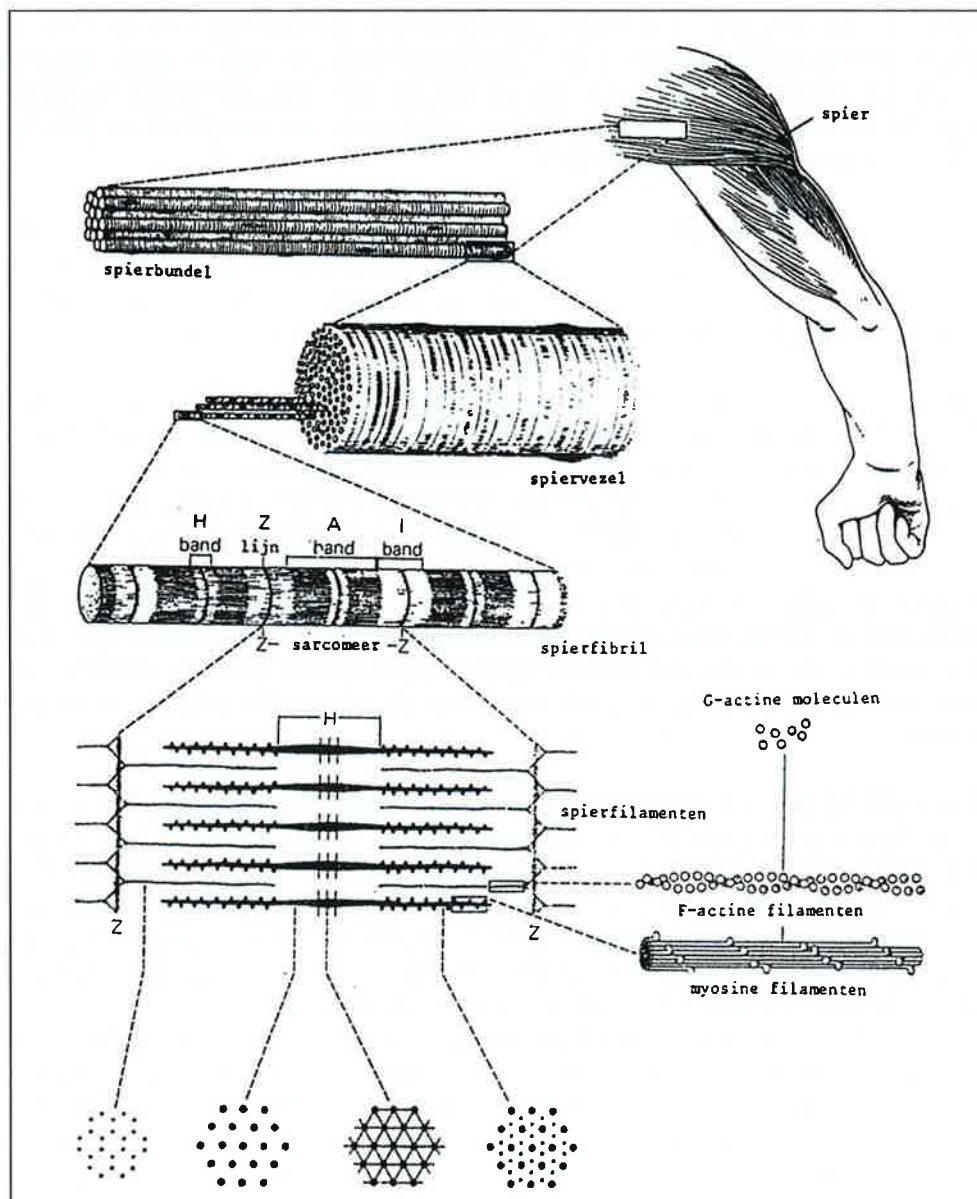
Om deze voedselrijke deeltjes af te zonderen moeten we dus de cellen stuk maken. De manier waarop dit het beste kan hangt sterk af van de structuur en het watergehalte van de betreffende weefsels: graan malen we, aardappels worden nat geraspt, olijven uitgeperst en oliezaden worden meestal geplet (gekneusd) en dan geëxtraheerd met organische oplosmiddelen, bij hoge oliegehalten soms ook mechanisch uitgeperst. Ook vruchtensappen worden door persen uit de cellen gewonnen. Hoe kleiner structuurelementen zijn, hoe moeilijker men ze in het algemeen mechanisch kan beschadigen.

4.4 Dierlijke voedingsmiddelen

Voedingsmiddelen van dierlijke herkomst zijn meestal delen van het dier zoals vlees, vis en organen maar kunnen ook hele dieren zijn (schelpdieren, sprout ed.), verder dierlijke producten zoals eieren en melk, en eventueel door dieren bewerkte producten als honing, vogelnestjes, e.a.

Dierlijke cellen lijken veel op plantaardige echter zonder de duidelijke celwand die planten vorm en stevigheid geeft. Dieren hebben hiervoor een skelet dat het lichaam draagt en zijn vorm geeft. De specialisatie van de cellen in het dierenrijk is ook geheel anders. Gemiddeld zijn ze wat kleiner dan plantencellen: ongeveer 10 μm , al komen ook in het dierlijk lichaam zeer grote cellen voor zoals de langgerekte meerkernige cellen of spiervezels van het spierweefsel. Ook bij dierlijke cellen wordt het transport in en uit de cel door het celmembraan geregeld (zolang de cel leeft), maar het transport naar de cellen toe kan zeer snel zijn door middel van een bloedvatenstelsel. In een geslacht dier kunnen we hier nog gebruik van maken, bijvoorbeeld bij het snel pekelen van ham door zoutoplossing in de aderen te spuiten; diffusie hoeft dan nog maar over korte afstand plaats te vinden.

Vlees. Met vlees in engere zin bedoelen we de willekeurige spieren van vertebraten. De chemische samenstelling daarvan is globaal 73% water, 20% eiwit, 4% lipiden, 1% minerale bestanddelen en vele andere stoffen in kleinere hoeveelheden. De bouw (zie Figuur 4.5) en werking van de spiervezels



Figuur 4.5 Opbouw van spieren

Melk is op het oog homogeen. Toch bevat ze enkele structuurelementen. Melk is een emulsie doordat ze ongeveer 4% vet bevat in de vorm van kleine druppeltjes, vetbolletjes genoemd, meestal 1-8 μm in diameter. Door ze te centrifugeren (te concentreren) verkrijgt men room. De vetbolletjes zijn omgeven door een membraanachtig laagje, overwegend bestaande uit lipoproteïnen en ongeveer 10 nm dik. De vetbolletjes zweven in het melkplasma (ongeveer gelijk aan ondermelk) dat onder meer eiwitdeeltjes bevat, de caseïnemicrocellen. Deze zijn 20-300 nm in diameter, bestaan voor ongeveer twee derden uit water en bevatten verder eiwit (caseïne), bijeengehouden door zeer fijn gedispergeerd calciumfosfaat. Ze maken ongeveer 6% van het volume uit. De overblijvende vloeistof is melkserum, dat wil zeggen een waterige oplossing van melksuiker (bijvoorbeeld 4,6%), globulaire eiwitten (0,6%), zouten (0,7%) en vele stoffen in kleine hoeveelheden.

4.5 Gefabriceerde voedingsmiddelen

De meeste levensmiddelen gebruiken we in bewerkte toestand. Niet zelden gaat de bewerking zover dat de (plantaardige of dierlijke) grondstof er niet meer direct in te herkennen is. We hebben dan nieuwe levensmiddelen vervaardigd. Deze producten kunnen een zeer verschillende structuur hebben. In vervolg op par.3.3 is in het navolgende een poging gedaan deze gefabriceerde levensmiddelen in te delen. Deze indeling is tamelijk willekeurig en onvolkomen; vele producten vallen in meer dan één categorie.

Oplossingen, zijn bijv. appelsap, bier, wijn, keukenstroop, en ook slaolie. Fysisch gezien zijn dit simpele producten: een oplossing is helder en heeft geen structuur, behalve op moleculaire schaal. Verrassend moge zijn dat ook een zuurtje een uiterst geconcentreerde oplossing van suiker in water is, zó geconcentreerd dat het geheel vast glas is geworden en de suiker niet tot kristalliseren komt.

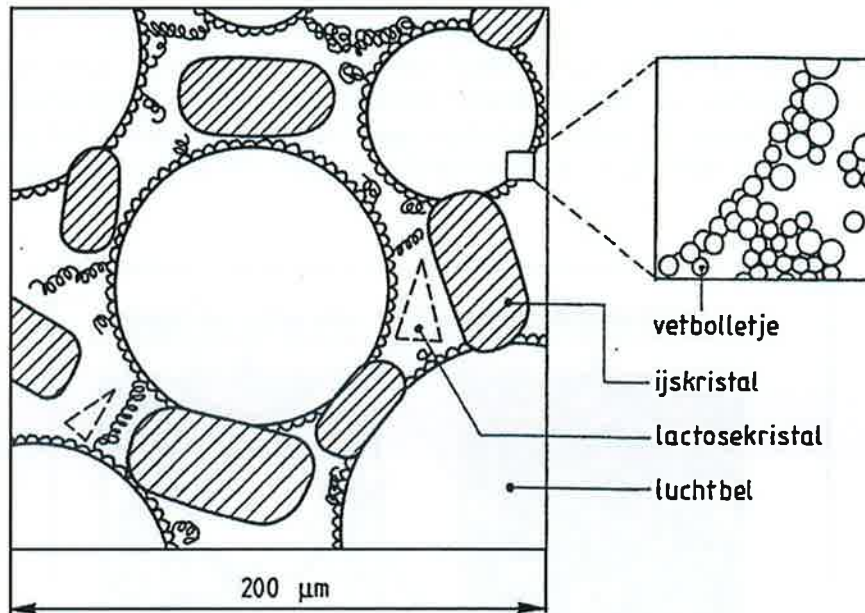
Suspensies zijn bijv. sinaasappelsap, tomatensap, bloempap en chocolademelk; oplossingen waarin vaste deeltjes zijn gedispergeerd, hier fragmenten van cellen en weefsels, maar het kunnen ook kleine klompjes uitgevlokt eiwit zijn, zoals in karnemelk.

Pasta's onderscheiden zich van suspensies doordat de deeltjes elkaar raken en zo een netwerk door de gehele vloeistof vormen. Dit kan bij een grote volumefractie doordat ze de maximale stapeling bereiken of (vooral bij anisometrische deeltjes) al bij een vrij lage volumefractie doordat ze via wisselwerkingskrachten bijeen worden gehouden. Vele levensmiddelen zijn pasta's; soms zijn de deeltjes zo groot dat ze met het blote oog te zien zijn. Tomatenpuree onderscheidt zich van tomatensap voornamelijk door de concentratie aan vaste bestanddelen. Andere voorbeelden van geconcentreerde suspensies van weefselfragmenten zijn appelmoes en leverpastei. Ook pindakaas (gemalen gebrande pinda's) valt in deze categorie, maar daarin is de continue fase olie, hetgeen logisch is als men bedenkt dat pinda's voor ruim de helft uit olie bestaan.

Als olie (een mengsel van triglyceriden) wordt afgekoeld gaat een deel ervan kristalliseren en de kristallen vormen een netwerk zodat een min of meer vast vet ontstaat, zoals in margarine, en braadvet; het gehalte aan vloeibaar vet is bijv. nog 60% ook al lijkt het vet op het oog geheel vast. Chocolade is een vetkristalnetwerk in weinig olie met daarin een suspensie van cacaopoeder (uitgeperste, gedroogde celfragmenten) en zeer fijn gemalen suiker; hier is echter zo weinig vloeibare fase (olie) overgebleven dat de massa hard en enigszins bros is geworden.

Wat men in Italië "pasta" noemt, dus macaroni, spaghetti, vermicelli e.d. (in beter nederlands "deegwaar" genoemd), is aanvankelijk een deeg, een sterk geconcentreerde suspensie van zetmeelkorrels in een - oplossing van voornamelijk eiwit (gluten en wat suikers en zouten); door drogen wordt de pasta een harde massa die door wateropname weer zacht en door koken gaar wordt.

Emulsies. Mayonaise en slasaus zijn emulsies van olie (druppelgrootte enkele μm) in een waterige fase. Vele andere levensmiddelen bevatten naast andere deeltjes emulsiedruppels (bijv. jus en soep). Melk is een natuurlijke emulsie en de meeste ervan afgeleide producten bevatten dus ook emulsiedruppels. Margarine is een emulsie van een waterige fase in olie, maar ze is tevens een pasta doordat de olie vol



Figuur 4.7 Mogelijke structuur van roomijs

Macromoleculaire gellen zijn bijv. gelatinepudding en namaak-Turks-fruit (enkele procenten arabische gom in geconcentreerd suikerwater met smaakje) en. Jam is een gel van pectine met daarin vruchtresten als vaste delen (tot 1 cm groot). Een gekookt ei is een geconcentreerd eiwitgel en de continue fase van gekookte worst eveneens. Bulgaarse yoghurt is ook een eiwitgel, maar dat gel is meer opgebouwd uit eiwitdeeltjes dan uit afzonderlijke macromoleculen. Dat geldt ook voor de veel geconcentreerdere eiwitgelen zoals kaas, smeltkaas en tofu; deze gellen bevatten bovendien andere deeltjes, met name emulsiedruppels. Schuimomelet is een eiwitgel met daarin luchtballen (schuim). Macaroni heeft als continue fase een zeer geconcentreerde, (hard geworden) oplossing van gluten in water en is in die zin een macromoleculair gel waarin vaste deeltjes (zetmeelkorrels) zitten. Naast macromoleculaire gellen bestaan ook deeltjesgellen, waarin het netwerk uit deeltjes bestaat

Gesponnen eiwit. van vele eiwitten (bijvoorbeeld soja-eiwit, caseïne) kan men een zeer viskeuze waterige oplossing maken die men door een spindop kan persen. De zo gevormde vloeistofdraden kan men door een bad halen van andere samenstelling (bijvoorbeeld lage pH) en/of verhoogde temperatuur teneinde de eiwitoplossing te doen geleren. Van de zo ontstane draden (bijvoorbeeld 50 μm dik) worden bundels gevormd, vaak met behulp van een plakmiddel (bijvoorbeeld een stijfseloplossing) en gemengd met bijvoorbeeld oliedruppeltjes, smaakstoffen enz. Zo kan men enigszins op vlees gelijkende producten maken.

Gedroogde producten. Eigenlijk gaat het hier om enkele tamelijk verschillende categorieën. Men kan natuurlijke levensmiddelen gewoon drogen (in een oven of aan de lucht), dan ontstaan bijvoorbeeld rozijnen (uit druiven) en stokvis (uit kabeljauw). De cellen blijven daarbij min of meer bestaan, maar meestal geeft het drogen irreversibele veranderingen in de structuur van het product. Geheel andere producten zijn gedroogde vloeistoffen, zoals bladgelatine, melkpoeder en oploskoffie; de continue fase is meestal het in de grootste hoeveelheid voorkomende droge bestanddeel, bijv. lactose in melkpoeder.

Poeders hebben gemeen dat ze bestaan uit (gestorte) droge deeltjes van de orde van grootte van 10 μm tot 1 mm. Een poeder kan eenvoudig een gemalen, droog levensmiddel zijn: bloem, cacao-poeder. Aardappelmeel en maïzena bestaan uit gewonnen zetmeelkorrels. Suiker bestaat uit kristallen van sacharose, eventueel vermalen (poedersuiker). Vloeistoffen die men wil drogen worden vaak verstoven in hete lucht om ze snel droog te krijgen, en zo krijgt men een fijn poeder, zoals bijv. melkpoeder; vaak bevatten deze poederdeeltjes holten.

Geëxtrudeerde producten. Allerlei betrekkelijk vaste materialen kan men door een 'extruder' voeren; dat is een apparaat waarin het materiaal onder zeer hoge druk door een nauwe opening wordt geperst. Daarbij

4.6 Chemische samenstelling en variabiliteit

4.6.1 Chemische samenstelling

Tabel 4.2 geeft een overzicht van de voornaamste bestanddelen van onbewerkte levensmiddelen:

VOORNAAMSTE BESTANDDELEN VAN ONBEWERKTE LEVENSMIDDELEN				
bestanddeel	komen o.m. voor in:	voorbeelden	gehalten per 100 g	bijzonderheden
Water	alle levensmiddelen	-	2 – 98 g	-
Eiwitten		gluten, myosine, caseïne	0,5 - 35 g	omvat enzymen
Suikers	vruchten, suikerbiet	glucose, sacharose	0-15 g	Tevens hogere alcoholen en vitamine C
Polysacchariden	alle plantaardige levensmiddelen	zetmeel, pectine, cellulose	0 – 78 g	Hoge gehalten betreffen zetmeel
Triglyceriden	oliezaden, olijven,	olijfolie, botervet, vlees, melk	0 – 65 g	samenstelling zeer variabel
Polaire lipiden	lecithine, sfingomyeline	vrijwel alle levensmiddelen	1 – 500 mg	vooral in celmembranen
Steroïden	vlees, ei, melk plantaardige oliën	cholesterol, vit.D fytosterol	1 - 500 mg	o.m. in celmembranen
Tocoferolen	granen, groenten, plantaardige oliën	vitamine E	0 - 250 mg	antioxidantia
Carotenoïden	vruchten, bladeren, wortels, dierlijk vet	caroteen, vit.A, xantofyl	0 – 12 mg	gele en rode kleurstoffen
Etherische oliën	sommige vruchten, specerijen	menthol, citroen olie	0 - 4 g ^a	vaak sterk geurend
Fenolderivaten	meeste plantaardige levensmiddelen	anthocyaan, tannine	0 - 2 g	o.m. kleur- en looistoffen
Organische zuren	vruchten, melk	citroenzuur, appelzuur	0 - 3 g ^b	melkzuur vooral door fermentatie
Minerale zouten	bijna alle levens middelen	K, Na, Ca, Mg, Cl, PO ₄	0,15 - 2 g	tevens vele spoelementen

a: In kruidnagels tot 25 g, b: In citroenen tot 8 g

Tabel 4.2 Overzicht van de voornaamste bestanddelen van onbewerkte levensmiddelen.

4.6.2 Variabiliteit.

De Nederlandse voedingsmiddelentabel geeft gemiddelde samenstellingen van producten, typisch voor wat in Nederland op de markt is. Maar de samenstelling van een product kan van geval tot geval variëren, vaak aanzienlijk (variatie van een gehalte met een factor 2 is geen uitzondering), want we hebben te maken met producten van biologische oorsprong en die zijn altijd variabel. Strikt genomen zijn geen twee tarwekorrels gelijk, al zal het verschil meestal niet van belang zijn. In het algemeen zullen verschillen tussen partijen geringer zijn naarmate die partijen groter zijn, door uitmiddeling van toevallige fluctuaties. Maar als ze van verschillende herkomst zijn (bijv. van een verschillende oogst, of uit verschillende werelddelen) kan de

vermindert de resorptie van ijzer en calcium sterk en is daardoor schadelijk; het is in wat grotere hoeveelheden ook toxisch (nierstenen).

In de levende natuur komen zeer vele toxische stoffen voor. Dat hoeft geen verwondering te wekken: gedurende honderden miljoenen jaren is er een sterke selectiedruk geweest op de eigenschap om niet gegeten te worden. Die kan bijv. verkregen worden door fysieke verdediging (stekels, tanden), vluchtmogelijkheden, vindbaarheid of oneetbaarheid. En oneetbaarheid kan tot stand komen door een afschuwelijke smaak of door een slechte bekomaamheid (misselijk of ziek makend of dodelijk). Vele planten en lagere dieren bevatten dan ook voor ons giftige stoffen, vogels en zoogdieren niet. Toxische stoffen kunnen voorts door micro-organismen worden gemaakt (zie boven) en deze zijn vaak de gevaarlijkste. Ze kunnen ook worden toegevoegd, bijv. met conserveermiddelen, zoals bij het roken. Ze kunnen ontstaan door bewerking, bijv. te hoge verhitting (op de grill). Tenslotte kunnen ze door besmetting in de levensmiddelen komen, zoals bij de teelt gebruikte bestrijdingsmiddelen tegen insecten of in het gehele milieu aanwezige schadelijke stoffen. Sommige van die stoffen hopen zich op in (bepaalde) planten of dieren (bijv. kwikverbindingen in vis en vele pesticiden in vetweefsel), andere worden juist niet of in geringe mate opgenomen; toxische doses zijn slechts zelden waargenomen in Nederlandse levensmiddelen.

Tegenmaatregelen zijn i.h.a. voorkómen van besmetting en soms verwijderen (wassen van groenten) of onwerkzaam maken (allerlei natuurlijke giften zijn niet bestand tegen verhitten). Algemene regels zijn echter niet te geven.

-Mutagene stoffen. Deze kunnen beschadiging van nucleïnezuuren veroorzaken waardoor de cel minder of andere eiwitten gaat maken. Sommige, maar niet alle mutagene stoffen zijn daardoor carcinogeen (kanker verwekkend). Hierbij is waarschijnlijk geen sprake van een schadelijke dosis: hoe kleiner de dosis hoe kleiner de kans op carcinogenesis. Mutagene stoffen komen in allerlei planten voor (met name in sommige specerijen). Sommige mycotoxinen (dat zijn door schimmels gemaakte toxinen, bijv. aflatoxine door *Aspergillus flavus*) zijn zeer carcinogeen. Daarenboven kunnen levensmiddelen kankermodulerende factoren bevatten, dat wil zeggen stoffen die de carcinogene werking van mutagenen tegen kunnen gaan of juist versterken. Allerelei door de mens gemaakte chemicaliën die in het milieu kunnen raken zijn mutageen. Tenslotte zijn radionucliden (radioactieve atomen) carcinogeen.

4.7.3 Eetkwaliteit

Vinden we het voedsel lekker? Dat nemen we waar met onze smaak- en reukzintuigen. De smaak wordt in de mond waargenomen (zoet, zuur, zout en bitter) en de smaakstoffen moeten dus in water oplosbaar zijn (bijv. respectievelijk glucose, citroenzuur, Na^+ -ionen, sommige peptiden). Geurstoffen nemen we in de neusholte waar en ze moeten dus vluchtig zijn; de meeste zijn min of meer in vet oplosbaar. Het aantal verschillende geuren dat we kunnen waarnemen is zeer groot en het aantal geurstoffen daarvoor verantwoordelijk dus ook. De drempelwaarde, d.w.z. de concentratie waarin we geur- en smaakstoffen nog juist kunnen waarnemen, loopt sterk uiteen, van ongeveer 1 g tot 1 μg per kg. Bovendien zijn de drempelwaarden vaak erg verschillend voor verschillende mensen. Een goede smaak komt altijd tot stand door een geschikte "balans" van vele geur- en smaakstoffen. Dezelfde stof die in een kleine concentratie een aangename bijdrage levert zal in veel grotere hoeveelheid een uitgesproken onaangename smaak veroorzaken. Verder beïnvloeden de stoffen elkaar in de gewaarwording die ze geven.

Er zijn nog meer factoren die de eetkwaliteit beïnvloeden, zoals "mondgevoel". Hieronder vallen consistentie (vloeibaarheid, kauwbaarheid, kleverigheid, enz.), ongelijkmatigheid (bijv. korreligheid), koelheid (bijv. door aanwezigheid van ijskristallen, glucosekristallen, vast vet of pepermintolie) en scherphheid (sambal oelek). Zelfs geluidsgewaarwording kan een rol spelen (knapperigheid). Verder is de ongelijkmatige verdeling van smaakcomponenten van groot belang, want gedurende wisseling van smaak, ook tijdens het eten van één hap draagt wezenlijk bij tot het eetgenot. Een boterham met boter en kaas smaakt heel anders dan een homogeen mengsel van dezelfde bestanddelen.

De smaak is een heel subjectieve aangelegenheid. Ze hangt dan ook af van ervaring, honger en humeur van de eter en van de omgeving waarin zich het eten afspeelt.

Hoofdstuk 5 OVER BEDERF, VERANDERINGEN EN STABILISERING

5.1 Soorten Bederf

Bederf van levensmiddelen, ofwel spontane veranderingen in het product die de achteruitgang van kwaliteit ten gevolge hebben, kan worden veroorzaakt door een viertal verschillende mechanismen. In volgorde van belangrijkheid zijn dit:

1. Actie door micro-organismen (schimmels, bacteriën, gisten); deze vorm van bederf is veruit de belangrijkste, want zodra m.o. zich kunnen vermenigvuldigen verloopt het bederf progressief; zie par. 3.3;
2. Enzymatische reacties (dit zijn door enzymen gekatalyseerde chemische reacties, bijv. enzymatische bruining van beschadigd appelweefsel, vervloeiing van overrijp fruit);
3. Andere chemische reacties (bijv. niet-enzymatische bruining, Maillard reacties, verslijming van ingeblikt fruit, rans worden van vetten en zeer droge producten);
4. Fysische processen (vochtverlies zoals bijv. 'freezer burn' (nl. 'vriesbrand') op diepgevroren vlees, kristallisatie bijv. het wit uitslaan van chocolade en het zacht geworden zuurtje, vlokking in vloeistoffen, breken van emulsies, e.d.).

Een overzicht hiervan, de mogelijke stabiliseringsmaatregelen hiertegen en hun relatieve belang binnen de levensmiddelentechnologie, is weergegeven in tabel 5.1.

Hieruit blijkt dat de consequente toepassing van koude alleen het echte microbiologisch bederf volledig kan stoppen en niet de drie andere bederfmechanismen. Beneden -8°C kunnen micro-organismen zich niet meer vermenigvuldigen. Enkele arctische m.o. kunnen nog iets groei vertonen tot -10°C , maar die komen op land- en tuinbouwproducten niet voor en spelen geen rol bij levensmiddelenbederf. Verder is het belangrijk te beseffen dat micro-organismen door koude worden stilgelegd, maar niet worden gedood. Afkoelen en bevriezen en vervolgens weer opwarmen levert meestal maar weinig afname van het totale kiemgetal van het beschouwde product.

Puur chemisch bederf, diverse vormen van enzymatisch bederf en fysisch achteruitgang worden door lage temperaturen sterk geremd, maar gewoonlijk niet volledig stilgelegd. Een uitzondering hierop vormen een aantal enzymreacties die een temperatuur ondergrens kennen en geheel stoppen zodra die temperatuur ondergrens is bereikt. Andere enzymreacties zoals lipasen kennen geen temperatuurondergrens en gaan langzaam door zelfs ver beneden diepvriestemperaturen, en omdat het hierbij kan gaan om langdurige bewaartijden kan de schade aan het product als gevolg van deze reacties groot zijn. Hiernaast speelt dat tijdens het bevriezen van een vochtig levensmiddel de waterfase zich concentreert en zodra dit optreedt kunnen hierdoor chemische omzettingen en fysische acties zich versnellen door massawerking in de geconcentreerde waterfase. Daarom is onder het vriespunt voor veel producten een zogenaamde *kritische zone* van bederf aan te wijzen.

Omdat bederf door m.o. de belangrijkste oorzaak is kan het grote belang van zeer goede hygiëne en het laag houden van kiemgetallen niet snel worden overschat. Zeker als producten hun natuurlijke bescherming hebben verloren, zoals door reiniging, voorbereiding en/of opensnijding, zijn ze zeer gevoelig geworden voor besmetting en bederf. Panklare groenten bijvoorbeeld kunnen door de aanval van bederf veroorzakende m.o. in kwaliteit snel dalen en dienen dan ook tot aan hun verdwijning in de pan goed gekoeld te blijven.

5.2 Verloop van Bederf

Zodra landbouwproducten worden geoogst en vee wordt geslacht treedt in principe onmiddellijk het begin van bederf op. Als dit bederf niet snel wordt aangepakt of het product snel geconsumeerd gaat het in korte tijd verloren. Echter ook geconserveerde producten ondergaan veranderingen. Het blijft zaak de omstandigheden voor bederfmechanismen zo ongunstig mogelijk te maken met in het achterhoofd dat een product altijd een zekere houdbaarheid heeft, waarna het zijn kwaliteit heeft verloren.

Zoals uit het voorgaande blijkt berust de conservering door het toepassen van koude vooral op het afremmen en, afhankelijk van de temperatuur, het absoluut stoppen van de groei van micro-organismen. Andere omzettingen die de kwaliteit van het product kunnen verminderen, zoals enzymatische, fysische en niet-enzymatisch chemische worden door temperatuurdaling ook afgeremd in overeenstemming met hun temperatuur afhankelijke kinetiek. Zolang het systeem nog *vloeibare* componenten bevat zal temperatuurdaling de omzetting wel remmen maar niet stoppen, want mobiliteit is essentieel om omzettingen te laten verlopen. Een theoretisch aspect van bederf is dat ofwel twee stoffen samenkomen die niet hadden mogen samenkomen of dat iets essentieels uit de compositie is verdwenen.

Wat betreft enzymatische reacties is het beeld nog gecompliceerder. Beneden -20°C zijn veel enzymatische reacties praktisch gestopt (eigenlijk: verlopen nog zó langzaam dat ze praktisch gestopt zijn binnen de beschouwde periode) doch sommige enzymen zoals peroxidasen, lipoxigenasen en lipasen werken merkbaar door bij lagere temperaturen. Zelfs beneden -30°C kunnen sommige enzymen nog langzaam werken. Door hun werking bij diepvriestemperaturen ontstaan smaakafwijkingen, zoals ransheid, zepigheid, grijskleuring e.d., die na zekere tijd het product oneetbaar kunnen maken. Om een goede houdbaarheid te verkrijgen worden om deze reden met name groentes *geblancheerd* (blancheren is kortdurende verhitting met kokend water of stoom gedurende een halve tot enkele minuten) alvorens te worden diepgevroren.

5.3 Reactiekinetiek van Bederf, Activeringsenergie en Reactieverloop

Globaal kan worden gesteld dat de *houdbaarheid* van een product in direct verband staat met de mate van kwaliteitsachteruitgang ofwel voortschrijding van de veranderingen door bederf (conversiegraad van ongewenste omzettingen of louter ongewenst transport van componenten) in een product. In de praktijk bij gewone temperaturen blijken omzettingen (bederfreacties e.a.) in levensmiddelen gewoonlijk een lagere orde reactiekinetiek volgens Arrhenius te volgen of te benaderen. Bij hogere temperaturen wordt het karakter van de omzettingen meer divers. In de kou en bij kamertemperatuur verlopen verandering meestal 2 tot 3,5 maal zo snel bij een temperatuurverhoging van 10 centigraden, terwijl bij verhittingsprocessen, zoals tijdens pasteurisatie en sterilisatie, door 10 graden temperatuurverhoging de veranderingen tientallen malen sneller kunnen verlopen. Deze factor van versnelling van veranderingen bij 10 graden temperatuurstijging wordt in vervolg gewoonlijk Q_{10} genoemd.

De kwaliteitsachteruitgang tijdens bijv. diepvriesbewaring volgt vrijwel steeds een eerste-orde reactiepatroon. Ook de kinetiek van de groei van micro-organismen zoals in hoofdstuk 3 is behandeld volgt een eerste orde-reactiekinetiek. Daarom zullen we ons in het vervolg hiertoe beperken.

Bij zeer lage temperaturen, meestal ver onder het vriespunt als de laatste vloeibare delen van het systeem verglazen bij hun z.g. *glasovergangstemperatuur* (zie hoofdstuk 7), treedt een ander type bederfkinetiek dan Arrhenius voor de dag, nl. het z.g. WLF-kinetiek type dat voor zijn modellering gebruik maakt van een soort verschuiving van het absolute nulpunt. Hierover is echter kwantitatief nog weinig bekend en omdat de achteruitgang hierbij langzamer gaat dan bij Arrhenius (het Arrhenius type geeft hier dus een overschatting), zal dit verder geen aandacht krijgen.

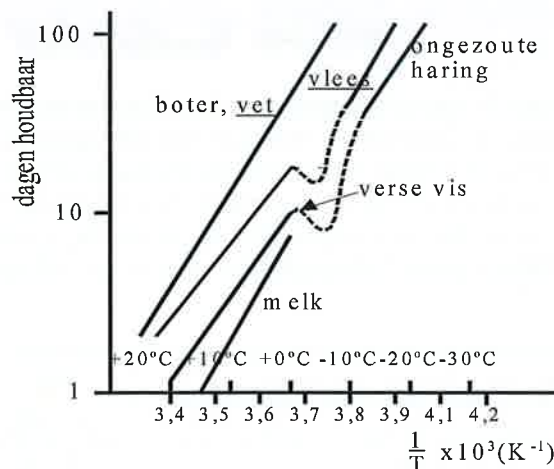
Een theoretisch aspect van bederf is dat ofwel twee stoffen samenkomen die niet hadden mogen samenkomen of dat iets essentieels uit de compositie is verdwenen. Beiden verlopen via een barrière en berusten vrijwel steeds op omzettingen die van chemische of biochemische aard zijn. Reacties spelen zich af als niet stabiele stoffen (reactanten) worden omgezet in reactieproducten. Dit verloopt theoretisch

waaruit volgt:

$$\log t_{cr} = a + b(1/T) \quad (5F)$$

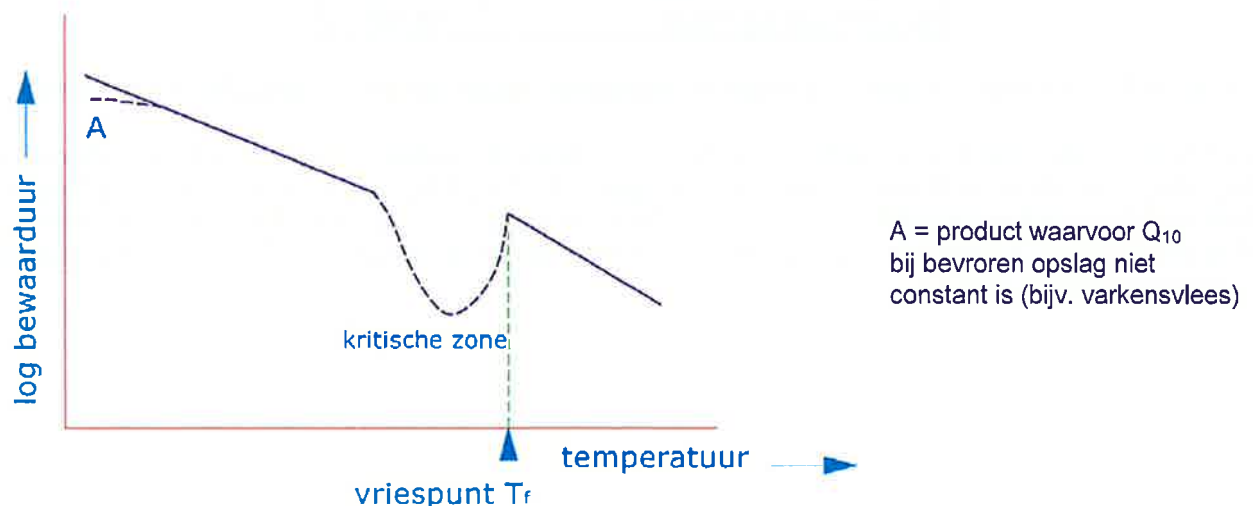
Hierin zijn a en b bij benadering constanten. Het blijkt dat de relatief eenvoudige vergelijking (5F) in de praktijk geldt voor veel levensmiddelenproducten over niet te lange temperatuurtrajecten. Een belangrijke uitzondering is hier de zgn. *kritische zone* juist onder het vriespunt, als het meeste water in ijs wordt omgezet en *vriesconcentratie* optreedt. De *aanvangskwaliteit* (hier $C_{A,0}$) bepaalt het beginniveau en heeft belangrijke invloed op de houdbaarheid.

De bewaartijd als functie van de absolute reciproque bewaartemperatuur volgens verg.(5F) voor enkele voedingsmiddelenproducten is weergegeven in Figuur 5.2.

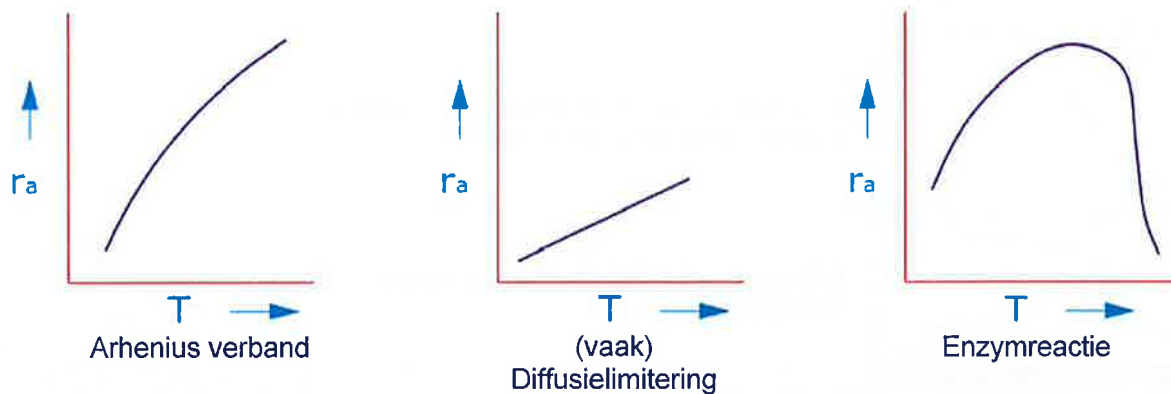


Figuur 5.2 Bewaartijd als functie van de bewaartemperatuur (Arrhenius plot).

Gewoonlijk zijn de hellingen van de lijnen niet gelijk boven en beneden het vriespunt. Mede door de natuurlijke variatie van levensmiddelen zijn deze bewaartijd functies slechts bij benadering bekend. Een fabrikant doet er verstandig aan niet exact te vertrouwen op de literatuur maar de betreffende curve voor zijn eigen producten opnieuw te bepalen. Omdat de functie $1/T$ [in K] voor niet te lange temperatuurtrajecten lijkt op T , wordt in de praktijk vaak hetzelfde verband uitgezet volgens figuur 5.3 gebruikt. Deze laatste figuur geeft schematisch de situatie van een vochtig levensmiddel weer bij praktische bewaartemperaturen. Let op de z.g. *kritische zone* onder het vriespunt.



Figuur 5.3 Schematisch verband tussen bewaarduur en opslagtemperatuur van een vochtig levensmiddel.



Figuur 5.4. Invloeden van temperatuur op reactiesnelheid, schematisch.

Uit de theorie over de stabilisatie van eiwitstructuren volgt dat eiwitdenaturatie niet alleen bij hoge temperaturen optreedt maar ook bij lage temperaturen ver onder het vriespunt, $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ of lager. Dit is experimenteel ook bevestigd met enkele eiwitten. Echter hierover is nog weinig kwantitatiefs bekend.

Tenslotte nog iets over de invloed van water bij chemische reacties. De chemische reactiesnelheid = hoeveelheid omgezette stof per tijdseenheid, is naast de temperatuur sterk afhankelijk van het aantal deeltjes dat in een bepaald volume (de massaconcentratie) aan de reactie kan deelnemen. Water is nu voor een groot aantal stoffen een goed oplosmiddel waardoor de in een hoeveelheid water aanwezige stof wordt verdeeld tot molecuul of iongrootte. Chemische reacties van deze stoffen zullen in waterig milieu dus optimaal verlopen. Daarnaast is water een goed transportmiddel waardoor aanvankelijk in ruimte gescheiden stoffen na hun oplossen bij elkaar gebracht kunnen worden en reageren. Ook kan water zelf als reactant aan veel reacties deelnemen, bijv. bij hydrolytische splitsingen.

Een tekort aan water in een voedingsmiddel kan er oorzaak van zijn dat stoffen gaan uitkristalliseren dus in deeltjesgrootte sterk toenemen en ruimtelijk gescheiden worden zodat direct chemische reacties met deze stoffen niet meer verlopen. Bij nog lagere watergehaltes kan water fysisch zo sterk geadsorbeerd zijn dat het niet meer kan deelnemen aan reacties.

Een laag watergehalte, na drogen bijvoorbeeld, kan de chemische stabiliteit van een voedingsmiddel verhogen. Figuur 5.5 geeft enkele voorbeelden van de werking van verlaging van de wateractiviteit op de stabilisatie van bederfmechanismen.

5.5 Enzymatisch en ander Chemisch Bederf

De invloed van de temperatuur op biochemische reacties is geschetst in figuur 5.4. De reactiesnelheid doorloopt bij oplopende temperaturen een traject van nul tot maximum en weer terug. Hierin is een *minimale*, een *optimale* en een *maximale* temperatuur zichtbaar.

De optimum temperatuur is die temperatuur waarbij per tijdseenheid de meeste substraat in product wordt omgezet, geholpen door de katalyse van het betreffende enzym. Opvallend is, dat de maximum temperatuur dicht bij de optimum temperatuur ligt, dan de minimum temperatuur. Dit kan worden uitgedrukt in een kleinere Q_{10} waarde voor dit proces gaande van minimum naar optimum, dan gaande van optimum naar maximum terwijl in dit gebied de Q_{10} een negatieve exponent krijgt.

Even boven de maximale activiteitstemperatuur ligt de *minimum vernietigingstemperatuur*: dat wil zeggen als het enzym langdurig bij deze temperatuur wordt gehouden is er niet alleen geen enzym-activiteit waar te nemen, maar zal de enzymactiviteit ook niet optreden als men het systeem in het oorspronkelijke werkzame temperatuurgebied terug brengt. Naarmate men deze minimum vernietigings-temperatuur verder overschrijdt zal de tijdsduur om onwerkzaamheid van het enzym te verkrijgen korter zijn. Dit vernietigingsproces heeft een Q_{10} waarde meestal tussen 6 en 18.

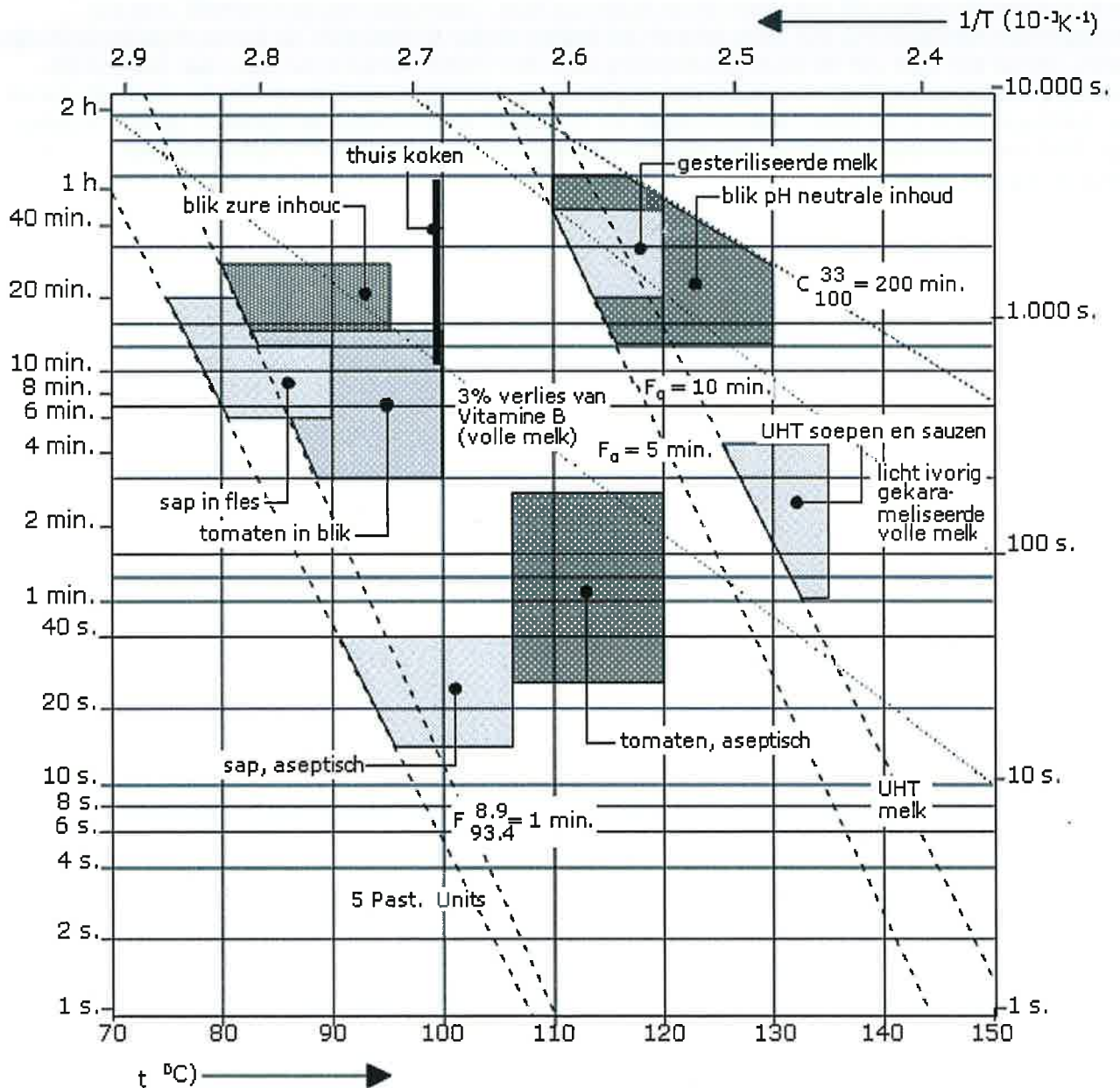
Een globale aanduiding waar voor vele voedingsmiddelen de optimum temperatuur van hun natieve enzymen ligt kan volgen uit de normale groeitemperatuur van de bronnen van deze voedingsmiddelen: dus voor producten van dierlijke oorsprong een optimum temperatuur tussen 45° en 55°C. Voor plantaardige producten tussen 50° en 60°C. De min. vernietigingstemperatuur ligt dan tussen 60° en 70°C. Bij temperatuur verlaging blijken de meeste enzymen bij -15°C niet meer actief te zijn met een enkele uitzondering van oxidatieve enzymen en dan speciaal de lipoxigenasen waarvan bij -35°C nog - zij het een geringe - activiteit is waargenomen. Uitzonderlijk t.o.v. het voorgaande gedragen zich ook enkele vetsplitsende enzymen, die na autolyse (zichzelf oplossen) van bacteriecellen zijn vrij gekomen. Hierbij heeft men vastgesteld dat deze zelfs na een verhitting van 16 min. op 136°C nog 10% van hun activiteit behielden dus uitzonderlijk hittestabiel zijn. Vele andere voorbeelden van uitzonderlijk enzymatisch gedrag in de biologie zijn bekend.

Van belang voor koudebewaring van producten met actieve enzymen is van belang zich te realiseren dat de verschillende enzymen in een stofwisselingsketen goed samenwerken bij de optimale groeitemperatuur van het plantaardig of dierlijk product, doch dat bij sterk verlaagde temperaturen het evenwicht tussen de enzymwerkingen verloren kan gaan. Sommige enzymen zijn al geheel gestopt terwijl anderen nog door kunnen werken. Dit verklaart bijv. het zoet worden van aardappelen grijs worden en smaakverlies van bananen en vele andere soorten koudebederf.

Naast de functie als oplosmiddel, transportmiddel en substraat (aan de reacties deelnemende stof) heeft water hier nog de functie van de enzymen (eiwit + actieve groep) in actieve toestand te brengen. Bovendien is bij biochemische reacties nog van belang dat de gevormde reactieproducten snel van het enzymstelsel worden verwijderd. Anders treedt er rond het enzym een evenwichtstoestand in tussen substraat en reactieproducten, waardoor geen meetbare verandering in stofconcentraties optreedt: de biochemische reactie staat schijnbaar stil. Een bepaald watergehalte is dus nodig om biochemische reacties merkbaar te laten verlopen. Dit watergehalte is vaak echter veel lager dan waarmee micro-organismen nog kunnen overleven. Een uitzondering vormen hier de lipoxigenasen, die onder gelijktijdige oxidatie vetten doen splitsen. Bij deze oxidatie reacties komt een molecule water vrij, dat kan worden gebruikt voor de hydrolyse, waarna het vrij gemaakte vetzuur met zuurstof (O_2) uit de omgeving kan worden geoxideerd, vooral op die plaatsen waar onverzadigde bindingen tussen C-atomen voorkomen. Men neemt aan dat deze enzymen in actieve toestand blijven ook als er geen water meer aanwezig is. De bij deze oxidatiereacties gevormde reactieproducten even gewoonlijk een sterk smaak-aromaprofiel aan het levensmiddel (parfumerigheid, ketonruchtigheid, zepig).

Typisch chemisch, dus niet-enzymatisch, bederf volgt in principe de algemene reactie theorie welke hiervoor is uiteengezet. Doordat deze bederfreacties niet worden gekatalyseerd verlopen ze veel langzamer dan de andere bederf omzettingen. Men zou ze kunnen zien als de 'tand des tijds' die

Afdoende sterilisatie geeft een bij kamertemperatuur lang houdbaar product, een z.g. *conserven*, gewoonlijk verpakt in glas of blik. Als er meerdere bewerkingen nodig zijn om hetzelfde resultaat van langdurige houdbaarheid te bereiken, dan spreekt men van een *halfconserven*. Voorbeelden hiervan zijn augurken en paprika's, zuur of zoetzuur, meestal verpakt in glas. Augurken, vooraf gesorteerd en goed gereinigd, met aangezuurde opgieter, iets gezout, eventueel gekruid, in potten afgevuld, en daarna licht gepasteuriseerd (dus mild verhit), dienen daarna toch koel (in de kelder bij 11°C) bewaard te worden voor optimaal resultaat, lange bewaartijd (tot het volgende seizoen) en geen of zeer weinig uitval door bederf. Ook voedingsmiddelen zoals worst, kaas zijn steeds door een combinatie van maatregelen houdbaar gemaakt, omdat een directe sterilisatie het product ontoelaatbaar zou aantasten.



Figuur 5.6 Verhittingsprocessen voor sterilisatie en pasteurisatie.

Belangrijke hoofdstuk

Hoofdstuk 6 WATERRELATIES VAN LEVENSMIDDELEN

6.1 Inleiding

Water, dat waarschijnlijk de meest wijd verspreide verbinding op aarde is, speelt een heel bijzondere rol in levensmiddelen en hun grondstoffen de biologische producten. In verse tuinbouwproducten is water vaak de bulkcomponent die het meest voorkomt (70 - 95%). Zelf bezit water geen voedingswaarde, maar toch maakt het allerlei processen mogelijk. Processen zoals de vertering zelf en het beïnvloedt vrijwel alle eigenschappen van levensmiddelen, zoals organoleptische eigenschappen, houdbaarheidseigenschappen en fysische eigenschappen die van belang zijn voor de technologische verwerking.

Wat betreft de eigenschappen van levensmiddelen valt op dat in het droge gebied water de mechanische hardheid van de producten zeer sterk beïnvloedt. Duidelijk is dat water hier een sterke weekmakerinvloed uitoefent, met name op de amorfe polymeercomponenten van het levensmiddel, die de onoplosbare matrix vormt van de meeste biologische producten. Een amorf polymeer is bij lage temperaturen hard en glasachtig; wordt dit product nu verwarmd dan wordt het bij een zekere temperatuur plastisch rubberachtig. De temperatuur van deze zgn. glasrubberovergang is kenmerkend voor amorfe polymeren. Een weekmaker zoals water (voor polaire polymeren) heeft als eigenschap deze glasovergangstemperatuur sterk te verlagen. In mechanische zin hebben hier verlaging van het vochtgehalte en verlaging van de temperatuur gelijksoortige uitwerkingen.

Als water aan een product wordt onttrokken treden sterke veranderingen op. Bij vergaande uitdroging bijv. wordt het aanvankelijk meestal zachte en buigzame product hard en vaak breekbaar. Bij wederbevochtiging komt niet het oorspronkelijke product terug maar een veranderd product. Hier blijkt dat het voor de eigenschappen van landbouwproducten van belang is dat ze in water zijn gegenereerd en niet droog zijn ontstaan en daarna pas gemengd met water.

Indien omgeven door lucht, wordt waterafgifte of -opname door het levensmiddel bepaald door de waterdampdruk van de omgevende atmosfeer waarmee het product in evenwicht wil zijn. Na een korte uiteenzetting over de bijzondere stof water zal in het navolgende de relatie tussen dampdruk en watergehalte van levensmiddelen, de zgn. dampdruk- of waterdampsorptie-isothermen worden behandeld en de invloed van lage temperaturen en ijsvorming daarop. Cruciaal hierbij is het begrip *wateractiviteit* dat een maat is voor de thermodynamische activiteit van water in het mengsel en afgeleid kan worden uit de eigen dampdruk van het product.

6.2 Water en ijs

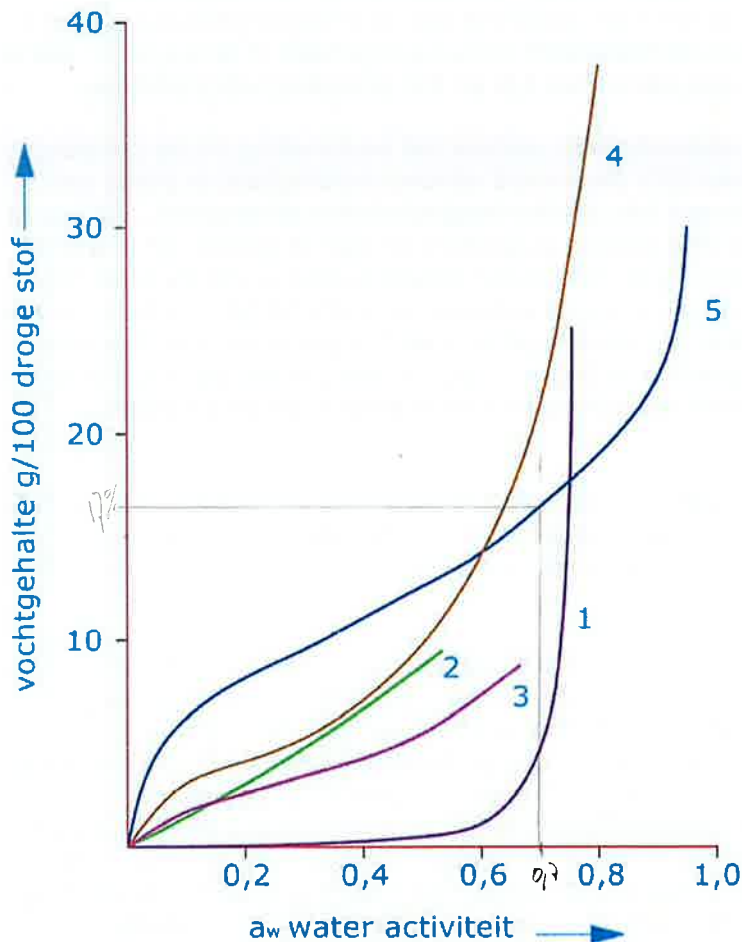
De stof H_2O is reeds inleidend behandeld in F2 lesmodule. Dat water een heel bijzondere stof is blijkt ondermeer uit het feit dat louter op grond van zijn molecuulmassa (**18 dalton** = 18 a.m.e.), ijs onder atmosferische druk mag worden verwacht te smelten omstreeks minus $100^\circ C$ en water te koken bij minus $80^\circ C$. Dat dit niet het geval is wordt veroorzaakt doordat het kleine watermolecuul in staat is om (maximaal vier) relatief sterke bindingen (waterstofbruggen) aan te gaan met zijn buurmoleculen. Als de naburige moleculen geen water zijn maar stoffen met polaire groepen, (bijv. $-OH$, $-NH_2$, $=O$ en $-SH$ groepen) die in levensmiddelen vaak voorkomen, dan vormt water deze waterstofbruggen daarmee. Deze $O-H$ bindingen zijn tetraëdrisch gericht en zo in staat om watermoleculen te oriënteren in hexagonale of kubische structuren. De eerste komt voor in het ons bekende ijs Ih (kristaltype I gerangschikt volgens hexagonaal patroon) waarin het watermolecule met vier burens is verbonden (gemiddeld twee waterstofbruggen per molecuul) (zie figuur 6.1). Ic (cubic - kubisch) ijs komt ook voor, namelijk als watermoleculen kristalliseren beneden ca. $-100^\circ C$ (dit kan bijv. door sublimatie op zeer koude oppervlakken). De kubische structuur van ijs is perfect regelmatig en vergelijkbaar met de structuur van diamant.

het totaal aantal moleculen in de oplossing:

$$a_w = N_w / (N_w + N_s) \quad (6)$$

De relatieve vochtigheid wordt uitgedrukt in procenten, dus geldt rekenkundig:

$$\text{ERV} = 100 \text{ maal } a_w \quad (6A)$$



Producten:

- 1) samengesteld zoet snoepgoed (vnl. geperste poedersuiker)
- 2) gespreidroogd cichorei-extract
- 3) geroosterde Columbia koffie
- 4) varkenspancreas-extractpoeder
- 5) natief zetmeel.

Figuur 6.2. Waterdampdruk isothermen van enkele voedingsmiddelensystemen onder resorptie condities, (gemeten bij 20 °C met uitzondering van 1 die gemeten is bij 40 °C)

Dit is theorie, die in natte systemen met hoge a_w , omstreeks 0,9 en hoger, goed toepasbaar is. Echter in de praktijk van de drogere systemen is echt evenwicht nogal eens moeilijk en vaak niet onomstotelijk vaststelbaar, hetgeen betekent dat er geen thermodynamisch evenwicht is.

Bij metingen van dampdruk-isothermen in drogere systemen treedt vaak zgn. *hysteres* op, d.w.z. een verschillende uitkomst tussen desorptie en resorptie, tussen veronderstelde evenwichten gemeten bij drogen en bevochtigen (*figuur*). Zodra het product hogere vochtigheden bereikt in de buurt van 0,9 dan verdwijnt deze hysteres en kan worden aangenomen dat goed evenwicht kan worden bereikt.

Deze complicatie bij het toepassen van het begrip wateractiviteit bij levensmiddelensystemen is deels verklaarbaar uit de aard van deze producten. Kwa aard (hoofdstuk 4) zijn levensmiddelen bijna altijd multicomponent systemen, soms bestaand uit één fase (homogeen) (bijv. helder appelsap), maar meestal bestaand uit twee of meer fasen (heterogeen). In hun oorspronkelijke vochtige toestand zijn de meeste landbouwproducten en de direct hieruit afgeleide levensmiddelen gedeeltelijk opgelost en in plastische gel-conditie. Hierin vormt de hoogmoleculaire polymeercomponent meestal de vaste fase, waarbinnen zich dispers of continu een vloeibare fase bevindt. In deze vloeibare fase zijn de meeste

$$a_w(\text{mengsel}) = a_w(1) * a_w(2) * a_w(3) * \dots \quad (6C)$$

waarin $a_w(1)$ aangeeft de wateractiviteit van component 1 die is opgemengd met alle water van het mengsel, $a_w(2)$ idem voor component 2, enzovoort.

Het goed meten van isothermen is een precies karwei dat zonder voldoende voorzorg makkelijk flinke fouten geeft. Het resultaat kan aanmerkelijk worden beïnvloed door kleine temperatuurafwijkingen en onvoldoende geduld bij het wachten op evenwicht. Daarom dient de literatuur op dit punt kritisch te worden gelezen. Vooral het vochtgehalte "nul" (ijking van de watergehalte-as), dat in de meeste gevallen goed bereikbaar en dus ook meetbaar is, blijkt in de gepubliceerde metingen vaak procenten uiteen te lopen.

Dampdruk-isothermen van levensmiddelen kunnen beïnvloed worden door: (1) chemische aard en samenstelling, (2) fysische aard en structuur (ruimtelijke ordening, kristallijn-amorf e.d.), (3) temperatuur, (4) voorgeschiedenis (bewaarcondities en procesbewerkingen zoals drogen, temperatuurbehandeling, e.d.), (5) desorptie of resorptie (hysterese) bij vaste systemen.

6.4 Temperatuurinvloed op waterdampsorptie

Bij hogere temperaturen neemt het watergehalte langzaam af bij gelijke relatieve dampdruk en bij temperatuurdaling vice versa. Sommige stoffen vertonen hier een groter effect (zetmeel bijv.) dan anderen (bijv. suikeroplossingen). Beneden het vriespunt is bij evenwicht de relatieve dampdruk (wateractiviteit) van het mengsel per definitie gelijk aan de ratio van dampdrukken van ijs en onderkoeld water bij gelijke temperatuur:

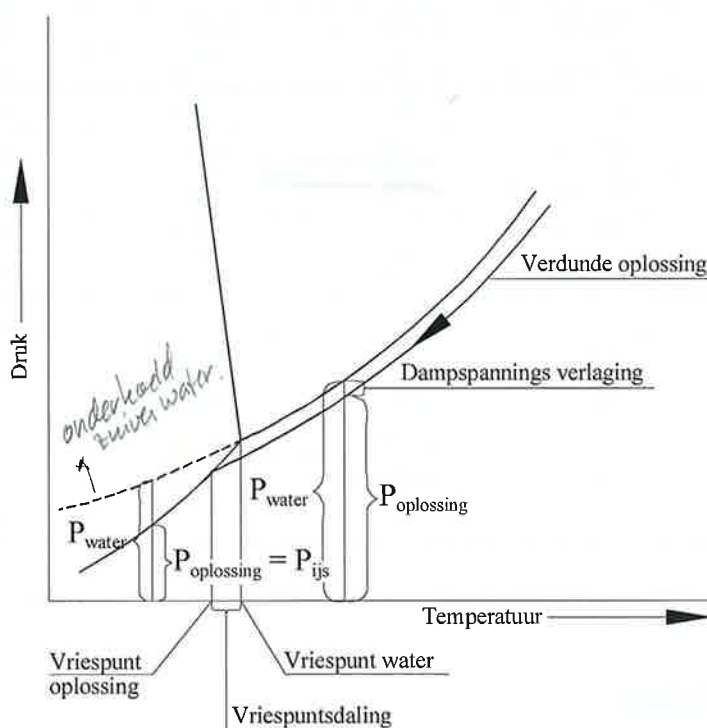
$$a_w = p_{\text{ijs}} / p_{\text{onderkoeld water}}(T) \quad (6D)$$

Dit maakt relatieve dampdruk of wateractiviteit metingen van bevroren producten overbodig omdat temperatuurmeting nu voldoende is. Met behulp van de dampspannings-gegevens van water en ijs (zie Tabel 6.1) kan de a_w of ERV van het beschouwde product bij de gemeten temperatuur worden vastgesteld.

Praktisch wil dit zeggen dat dampdruk-isothermen van een willekeurig nat levensmiddel van verschillende temperaturen beneden het vriespunt van het product allemaal uitkomen op een algemene curve, die we hier willen noemen de "vriespuntsmastercurve" voor water in het bevroren product". Deze curve is specifiek voor het beschouwde product. Hij geeft het verband weer tussen de wateractiviteit van ijs bij die temperatuur en het bijbehorende gehalte niet-bevroren water. Figuur 6.3 illustreert dit met de meetresultaten van McKenzie die dampdruk-isothermen van rundvlees bepaalde bij uiteenlopende lage temperaturen in een voor dit doel omgebouwd diepvrieskabinet. Waarneembaar is ook dat bij verdere daling van de temperatuur steeds meer water in het product bevriest.

In de literatuur over diepvriezen en vriesopslag wordt vaak verondersteld dat producten die ijs bevatten een evenwichtsrelatieve vochtigheid hebben van 100% ofwel een wateractiviteit gelijk aan 1. Uit het bovenstaande volgt dat dit onjuist is. Mogelijk moeten we even wennen aan de idee dat ijs, als zijnde 100% water, een wateractiviteit heeft kleiner dan 1 en wel verder dalend naarmate de temperatuur daalt. Numeriek kwantitatief staat dit verband in Tabel 6.1 weergegeven. Overzichtelijk teruggebracht in het P,T-diagram ontstaat Figuur 6.4. Hierin is ook het verloop van de dampspanning van een oplossing met verlaagde wateractiviteit weergegeven als functie van de temperatuur.

Inzicht in dit algemeen geldige P,T-verband van producten boven en beneden het vriespunt maakt het gedrag van natte producten tijdens bewerking en bewaring in de kou voorspelbaar. Voorbeelden van deze bewerkingen zijn verpakken, opslag, vriesdrogen, en vriesconcentreren. Een verschijnsel als ijsmigratie in dat waargenomen wordt bij de bewaring van diepvriesproducten van het product naar de luchtruimte in de verpakking wordt begrijpelijk door wisselende uitdroging-sublimatie evenwichten als gevolg van de fluctuaties in de temperatuur regeling.



Figuur 6.4. P-T fasediagram van een willekeurige oplossing of product met verlaagde wateractiviteit vergeleken met zuiver water.
(De gestippelde lijn geldt voor onderkoeld water.)

In de meeste gevallen vindt de afkoeling plaats door het levensmiddel hetzij direct, hetzij gescheiden door een vaste wand (indirect) in contact te brengen met een fluïdum van lagere temperatuur, meestal koude lucht of een gekoelde vloeistof. Is het voedingsmiddel zelf een vloeistof of is het een vast product met een geschikte vorm dan vindt de warmteonttrekking meestal plaats naar een gekoelde vaste wand. Afkoeling van producten van onregelmatige vorm moet door direct contact met een fluïdum van lagere temperatuur plaatsvinden. Als dit koudere fluïdum lucht is of een ander gas zal er met de warmteonttrekking ook waterdamp aan het waterrijke voedingsmiddel onttrokken worden. In de ruimte waarin het product met behulp van recirculerende lucht wordt gekoeld zien wij twee locaties waar warmteoverdracht plaats vindt: (i) als de koellucht over het warmere productoppervlak strijkt, en (ii) als deze lucht over de luchtkoeler strijkt. Boven het productoppervlak stijgt de luchttemperatuur waardoor de lucht minder verzadigd wordt met waterdamp. Omdat de eigen dampspanning (ERV) van het product meestal hoog is bestaat of ontstaat er tussen de lucht en het product een dampspanningsverschil en zal er verdamping van water uit het product optreden. De uit de productstapel tredende lucht stroomt nu naar de luchtkoeler en wordt daarin teruggekoeld tot de temperatuur waarmee de lucht weer intreedt in de productstapel.

Door de luchttoestand van vóór en na de luchtkoeler in te tekenen in het Mollier diagram voor vochtige lucht, deze beide punten met elkaar te verbinden en vervolgens deze lijn door evenwijdige verschuiving door de oorsprong van het diagram te leggen vinden wij in de randschaal de verhouding h/x , waarmee het verband tussen de hoeveelheid afgevoerde warmte en de daarbij aan de lucht onttrokken hoeveelheid water wordt aangegeven in de gegeven situatie in de luchtkoeler. Deze verhouding wordt gunstiger als de afkoeling van de lucht in de luchtkoeler kleiner is. En dit is te bereiken door meer lucht over het productoppervlak te voeren en als het productoppervlak zelf een lagere temperatuur krijgt. Dit verklaart bijv. de snelkoeling van vlees met zeer koude lucht met hoge windsnelheid, waarbij wordt geaccepteerd dat de oppervlaktelaag tijdelijk bevriest.

De verhoogde luchtsnelheid verhoogt de warmteoverdracht van het productoppervlak naar de lucht en tegelijkertijd de vochtoverdracht van uit het product naar de lucht. In het geval dat het warmtetransport door het product naar het productoppervlak relatief klein is, daalt de productoppervlak temperatuur snel, zowel door de directe warmteoverdracht als door het onttrekken van verdampingswarmte aan de buitenste laag product. De ongunstige situatie waarbij veel water per afgevoerde hoeveelheid warmte aan het product wordt onttrokken blijft korte tijd bestaan en gaat over in een veel gunstiger verhouding tussen water- en warmteafvoer. Bij dezelfde hoeveelheid totaal af te voeren warmte zal dus bij 'snelle' afkoeling van het product in het totaal minder water aan het product worden onttrokken.

Uit boven geschetst verloop van warmte- en wateroverdracht in de luchtkoeler volgt ook dat tijdens het *bewaren* van een gekoeld product bij afvoeren van warmte anders dan om het product in temperatuur te doen dalen vochtonttrekking aan de lucht zal plaats vinden, zodat de RV daarvan daalt en dus ook vochtonttrekking aan het product (mits niet waterdampdicht verpakt) kan optreden. De conclusie mag dan zijn: het afkoelen en gekoeld bewaren van onverpakte waterrijke producten voert tot vochtverlies dus tot gewichtsverlies en kan tot blijvende kwaliteitsachteruitgang van het product als het gewichtsverlies bepaalde grenzen overschrijdt.

Naast invloed op gewichtsverlies heeft de relatieve vochtigheid van de bewaarlucht ook invloed op de microbiële houdbaarheid van het product. Een $RV > 0,91$ maakt de groei van schimmels en gisten en $RV > 0,96$ van bacteriën mogelijk.

In de praktijk zullen gewichtsverlies als gevolg van uitdroging en daling van bewaarduur door groei van m.o. tegen elkaar afgewogen worden.

Een bijzondere toepassing die juist gebruik maakt van de simultane koeling bij waterverdamping mag hier niet onvermeld blijven. Dit is het zgn. *vacuümkoelen*. Hierbij worden natte producten met groot oppervlak in vacuümatmosfeer, eventueel na bevochtigen, zeer snel ingekoeld door latente verdampingswarmte aan het product te onttrekken. Dit leidt bij sla bijv. tot koelsnelheden die anders niet haalbaar zijn zonder het product ernstig te schaden.

Goede verpakking die slecht waterdampdoorlatend is, heeft een gunstig effect op uitdroging. Daarnaast

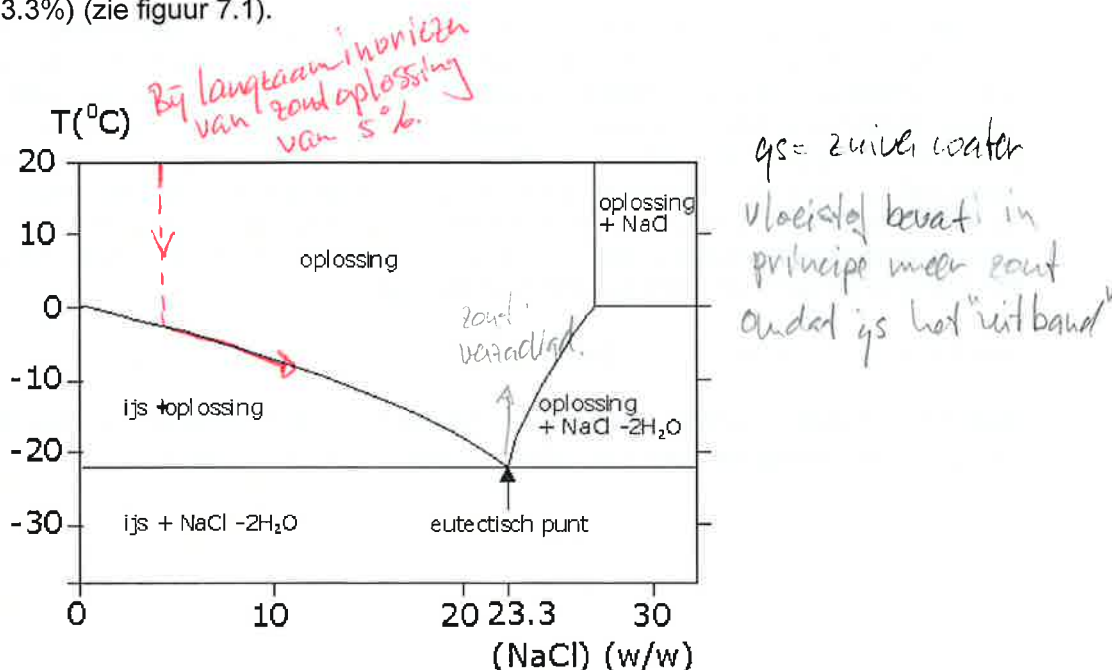
Hoofdstuk 7 BEVRIEZING VAN LEVENSMIDDELEN EN BIOLOGISCHE MATERIALEN

7.1 Inleiding

De afkoeling van biologische materialen is gewoonlijk omkeerbaar totdat bevroering (faseovergang) optreedt. Bij afkoeling beneden het vriespunt van een waterige oplossing ontstaat ijs. In biologische materialen en waterhoudende levensmiddelen is dit vanzelfsprekend ook zo, echter hier is het milieu waarin de kristallisatie plaats vindt veel ingewikkelder dan bij eenvoudige oplossingen. Kristalvorming is in wezen het gevolg van twee processen, namelijk de *kiemvorming* (of *nucleatie*) en de *kristalgroei*, d.w.z. *eerst het ontstaan van de allereerste kristalkiem (ook nucleus of embryo genoemd) gevolgd door de aangroei daarvan*. Zoals we zullen zien volgen beide processen verschillende mechanismen. Verder worden in dit hoofdstuk de met bevroering samenhangende verschijnselen behandeld (ijsvorming, concentratie van celvocht, eutecticum, glasovergang en (niet)bevroersbaar water), alsmede de vaak ingrijpende gevolgen van ijsvorming in levensmiddelensystemen. Afgesloten wordt met een korte paragraaf over overlevingsmechanismen van levende organismen in de natuur als de koude toeslaat.

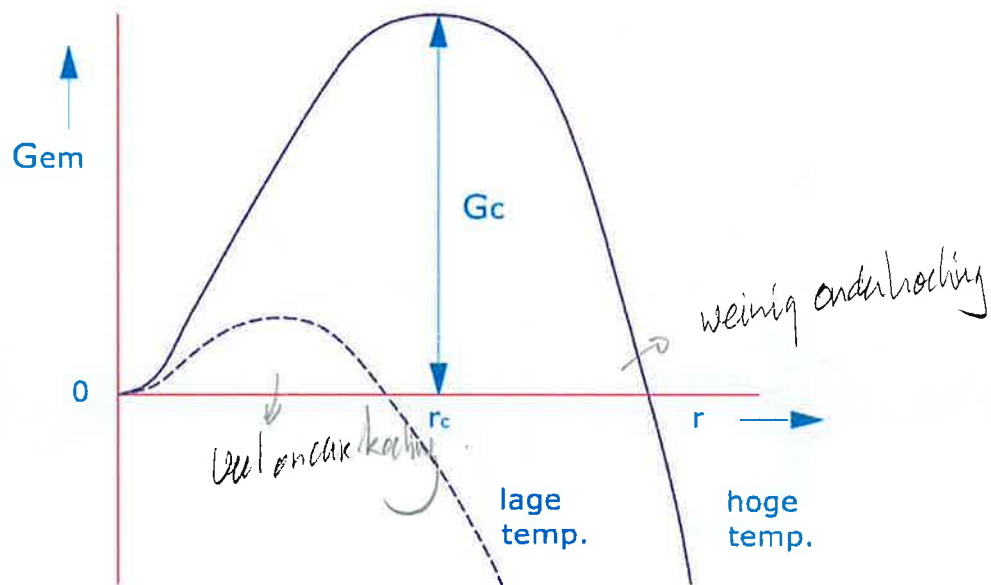
7.2 Vriespunt, Nucleatie en Kristalgroei

Het vriespunt van een stof is die temperatuur (bij gegeven druk) waarbij de vaste en de vloeibare fase van die stof met elkaar in evenwicht zijn. Bij een verdunde oplossing is het vriespunt hiervan de temperatuur waarbij de vaste en vloeibare fase van het oplosmiddel met elkaar in evenwicht zijn. Deze temperatuur is, bij gegeven druk, afhankelijk van de hoeveelheid opgeloste stof. Het vriespunt daalt met de toename van de concentratie opgeloste stof tot aan het eutectisch punt van de oplossing, waarbij naast de kristallen van het oplosmiddel ook de opgeloste stof begint uit te kristalliseren omdat deze verzadigd is geraakt. Voor keukenzoutoplossing in water is het eutecticum -21.1°C bij een concentratie aan keukenzout van (23.3%) (zie figuur 7.1).



Figuur 7.1 Gedeeltelijk fasendiagram van waterige keukenzoutoplossing

Wanneer zet nu de kristallisatie in? Daartoe is het nodig dat de vloeistof (zuivere oplosmiddel of oplossing) eerst wordt onderkoeld, dat wil zeggen op een temperatuur tot beneden zijn vriespunt wordt gebracht. Bij het vriespunt treedt dus nog geen kristallisatie in, want dan zou door het vrijkomen van de



Figuur 7.2 De vrije enthalpie van een embryo G_{em} als functie van zijn straal r .

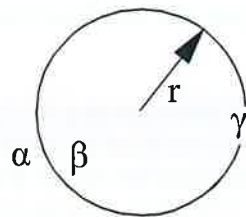
Als de straal van een embryo kleiner is dan de kritieke straal r_c zal het embryo weer oplossen: bij afnemende van r daalt immers de vrije enthalpie. Als $r > r_c$ zal het embryo aangroeien: het is een kiemend kristal geworden. De 'vrije-enthalpieberg' G_c , dat wil zeggen G_{em} voor $r = r_c$, kan worden beschouwd als een activeringsenergie voor kiemvorming. Men moet de moleculaire fysica van kiemvorming zo opvatten dat er voortdurend geordende aggregaten van moleculen ontstaan en verdwijnen. Er is een kritische afmeting van deze aggregaten waarbij de kans op aangroei gelijk is aan die van afname; daarboven wordt de kans op aangroei groter en er zullen bij een geschikte temperatuur zulke grote aggregaten ontstaan dat zij als kristallisatiekiemen gaan fungeren.

De kritische afmeting r_c is sterk temperatuurafhankelijk. Als zich nu toevallig door de warmtebeweging een zodanig groot aantal moleculen tegen elkaar leggen in de ordening van fase 2 dat ze gezamenlijk een volume overeenkomend met een bol van straal r_c innemen, is een nieuwe kiem gevormd. De kans daarop is groter naarmate r_c (of G_c) kleiner is.

Ook G_c zal sterk afhangen van de temperatuur. Binnen een nauw temperatuurgebied is $\gamma_{1,2}$ nagenoeg constant, maar $G'_1 - G'_2$ is ongeveer evenredig aan $T_e - T$, waarin T_e de evenwichtstemperatuur is (hier de stoltemperatuur). Naarmate de temperatuur lager is (d.w.z. de onderkoeling groter is of de oververzadiging groter is) zal de tweede term van vergelijking (7A) al bij een kleinere r belangrijker worden dan de eerste term en zullen G_c en r_c dus kleiner zijn; een voorbeeld geeft de onderbroken lijn in figuur 7.2. Als r_c klein genoeg is, bijvoorbeeld overeenkomende met tientallen moleculen, is er een reële kans op spontane kiemvorming. De achterliggende theorie leert dat de snelheid van spontane kiemvorming, dat wil zeggen het aantal kiemen dat per tijdseenheid en per volume-eenheid wordt gevormd, zal evenredig zijn aan $\exp(-G_c/kT)$; (temperaturen in Kelvin). Ook blijkt dat G_c globaal, omgekeerd evenredig is aan $(T_e - T)^2$, en daardoor hangt de kiemvormings-snelheid I zeer sterk af van de temperatuur: zie Figuur 7.3.

onzuiverheid (niet te verwarren met een kristallisatiekiem!). Dit mechanisme van *heterogene* kiemvorming wordt toegelicht in figuur 7.4. Bij kiemvorming aan een wand blijft de kritieke straal gelijk, maar het totale volume van de kiem is kleiner. Hoe veel kleiner hangt onder meer af van de drie vrije grensvlakenergieën, $\gamma_{1,2}$, $\gamma_{1,w}$ en $\gamma_{2,w}$. Voor het simpelste geval, dat wil zeggen een vlakke, vaste wand en 1 en 2 beide fluïda, kan met gebruik van de wet van Young (zie figuur 7.4) de randhoek Θ en daaruit het relatieve volume van de bolschijf worden berekend. De vrije activeringsenergie voor kiemvorming G_c is kleiner naarmate Θ kleiner is.

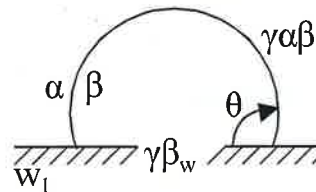
Homogene kiemvorming



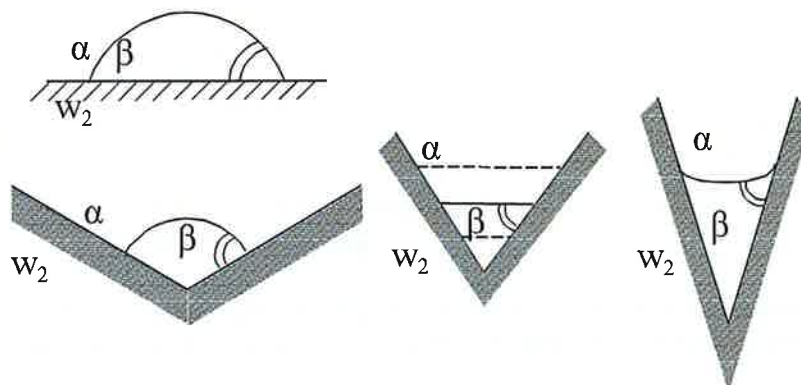
$$G_{em} = 4 \pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 (G_\alpha - G_\beta)$$

$$r_c = 2 \gamma / (G_\alpha - G_\beta)$$

Heterogene kiemvorming



$$\cos \theta = (\gamma_{\alpha w} - \gamma_{\beta w}) / \gamma_{\alpha \beta}$$



Figuur 7.4. Schema van homogene en heterogene kiemvorming in verband met de bevochtigingsrandhoek (wet van Young)

Als de wand niet vlak is, kan de kiem en daarmee G_c nog kleiner zijn, zoals onder in Figuur 7.4 is aangegeven. Zelfs is het mogelijk dat in een kleine spleet een beetje van de fase 2 een hol oppervlak krijgt: zie rechtsonder. In dat geval is de oplosbaarheid van de kiem niet groter maar juist kleiner dan de bulkoplosbaarheid. Dit kan men zich het eenvoudigst voorstellen aan de hand van de Laplace-druk: de druk (en daarmee de oplosbaarheid) is kleiner aan de bolle kant van het grensvlak. Naarmate er minder fase 2 in de spleet is, is de kromtestraal (bij deze geometrie) en daarmee de oplosbaarheid kleiner. Er kan nu theoretisch een kiem blijven bestaan bij $T > T_e$. Koelt men dan weer af tot maar heel weinig beneden T_e dan is geen kiemvorming meer nodig: de fase-overgang begint spontaan.

Heterogene kiemvorming heeft dus tot gevolg dat een veel geringere onderkoeling (of oververzadiging) nodig is voor kristalvorming, vergeleken met homogene kiemvorming.

7.2.2 Kristalgrootte

Bij bevriezing blijkt dit van groot praktisch belang. Doordat de snelheid van kiemvorming relatief snel

suikeroplossing de spontane vorming van soorteigen kristallen tegen. In het algemeen kunnen soorteigen kristallen makkelijker spontaan ontstaan als:

- de oplossing dieper wordt onderkoeld;
- kleine vaste deeltjes aanwezig zijn;
- kleine geladen deeltjes aanwezig zijn;
- licht roeren of doen trillen van de vloeistof bevordert de inzet van kristallisatie en hoge viscositeit vertraagt de inzet hiervan.

7.3 IJsvorming in de praktijk

In de praktijk blijkt dat er grote verschillen zijn tussen de ijsvorming in verschillende producten. Het zal voorts duidelijk zijn dat men door roeren in vloeistoffen veel gelijkmatiger condities verkrijgt dan bij vriezen van weefsels. De invloed van de roersnelheid blijkt gecompliceerd te zijn.

Algemeen neemt men waar dat ook in biologische materialen onderkoeling optreedt, evenwel minder dan in zuiver water en afhankelijk van vele omstandigheden. Het is een bekend feit dat de grootte van het beschouwde object een grote rol speelt; heel kleine druppels water vertonen bijv. een veel grotere onderkoeling alvorens ijs te vormen dan grotere hoeveelheden water (in druppels water < 1 mm neemt men wel een onderkoeling waar van 25°C, in meren zelden meer dan een paar honderdste graad). Hiermede houdt waarschijnlijk ook het feit verband dat in bacteriecellen geen ijskristallen zijn waargenomen.

Het is verder bekend dat colloïden en stoffen als glycerol onderkoeling bevorderen. Opgeloste stoffen verlagen bovendien de temperatuur waarbij kiemen gevormd worden.

De groei van de kristallen is de tweede fase in het kristallisatieproces. De snelheid van kristalgroei is vooral van twee factoren afhankelijk:

1. het temperatuurverschil tussen het oppervlak van het kristal en de omgeving, dus de mate van onderkoeling (of ook de snelheid van warmteonttrekking); hoe groter dit temperatuurverschil hoe groter de drijvende kracht dus sneller de kristallen groeien;
2. het temperatuurniveau: bij eenzelfde onderkoeling is de groei langzamer naarmate de temperatuur lager is; dit is een gevolg van de hoger wordende viscositeit (dit effect kan bij kristallisatie van ijs niet worden aangetoond omdat temperatuur en onderkoeling afhankelijke variabelen zijn).

Laatstgenoemde factor werkt eerstgenoemde tegen. In het temperatuurgebied van belang bij het vriezen van levensmiddelen, overheerst eerstgenoemde factor. Eerst beneden ca -80°C gaat de groeisnelheid van ijskristallen ten gevolge van de tweede factor achteruit. Bij zeer snel afkoelen tot bijv. -160°C ontstaan geen kristallen meer maar stolt water tot een "glas"; men zou kunnen zeggen dat de groeisnelheid van ijskristallen dan tot nul is gedaald. Waarschijnlijker is echter dat microkristallijne ijs ontstaat want bij een vrij gemakkelijk kristalliserende stof als water-naar-ijs is een begin van kristalvorming moeilijk te vermijden. Hierbij speelt de homogene kiemvormings-temperatuur een rol. Zodra die is bereikt kristalliseert water momentaan, echter bij het zeer snel passeren van dit punt kunnen de ontstane kristalkiemen niet meer uitgroeien tot kristallen en is het verschil tussen microkristallijn systeem en glas klein geworden.

Enkele cijfers betreffende de lineaire groeisnelheid van ijskristallen in zuiver water mogen het voorgaande illustreren (tabel 7.1):

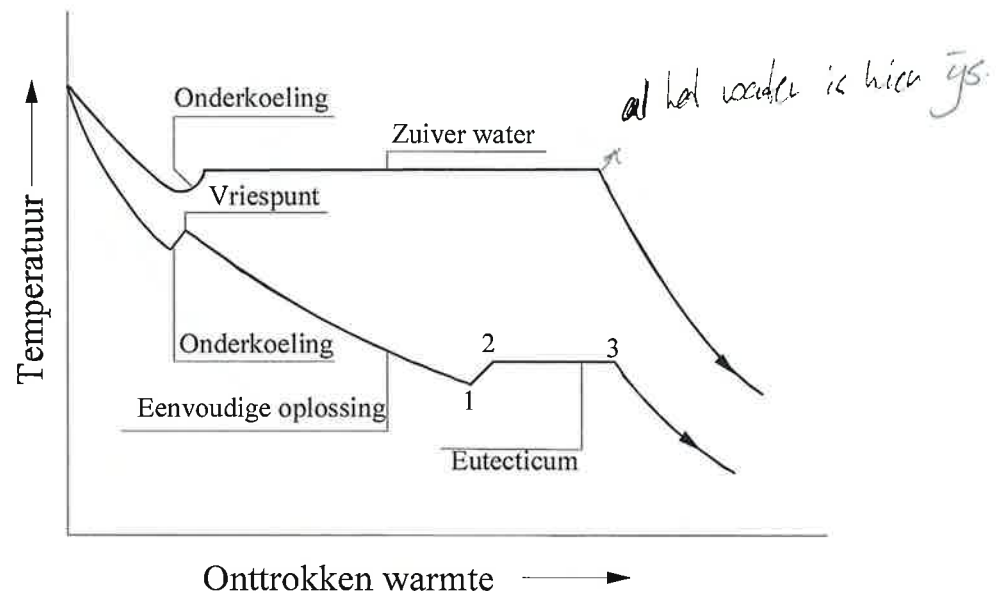
TEMPERATUUR BIJ BEGIN VAN DE KRISTALLISATIE	[°C]	-0.9	-1.9	-2.0	-2.2	-3.5	-5.0	-7.0
LINEAIRE GROEISNELHEID	[mm/min]	230	520	580	680	1220	1750	2800

Tabel 7.1. Lineaire groeisnelheid van ijskristallen als functie van de aanvangstemperatuur van het kristallisatieproces.

Voor het bevriezen van weefsels is belangrijk dat het vriespunt van het tussencelvocht iets hoger ligt dan van het celvocht. Bij het langzaam vriezen van levende cellen migreert water uit de cellen naar de extracellulaire ruimten waar zich de eerste ijskristallen vormen; de cellen krimpen en verschrompelen door uitdroging en hun osmotische druk stijgt en vriespunt daalt. Er ontstaan dan een gering aantal grote kristallen in de tussencelruimten. Wanneer echter het weefsel eerst wordt verhit of bevroren en daarna ontdooit, dan zijn de celmembranen niet zo impermeabel meer en ontstaan daarna bij vriezen ook binnen de cellen gemakkelijk kristallen. In dit geval is het verschil in osmotische druk (turgor) binnen en buiten de cel verloren gegaan. Bij snel vriezen is er voor de vochtmigratie niet voldoende tijd en moeten dus ook kristallen in de cellen ontstaan. Deze krimpen dan niet en verliezen geen water. Ook is de grootte van de cellen van belang. In plantaardige cellen is meestal een kleinere vriessnelheid voldoende om intracellulaire kristallisatie te doen ontstaan dan in de kleinere dierlijke cellen. In gistcellen is nog grotere snelheid nodig, in bacteriecellen is geen kristallisatie geconstateerd.

7.4 Eutecticum, Glasovergang en Niet-bevriesbaar Water

In Figuur 7.7 zijn vrieskrommen van zuiver water en een eenvoudige oplossing getekend. Vrieskrommen geven weer het temperatuurverloop bij een bepaalde afkoelsnelheid. Bij afkoelen tot beneden het vriespunt van een verdunde oplossing ontstaat zuiver ijs, de overblijvende oplossing wordt dus geconcentreerder; dit gaat door bij verdere koeling en het vriespunt daalt derhalve voortdurend. Bij nadering van punt 1 wordt de vloeibare fase verzadigd, eerst ontstaat enige *oververzadiging*, vervolgens kristalliseert de opgeloste stof uit en stijgt de temperatuur door het vrijkomen van kristallisatiewarmte tot punt 2 (het *eutectische punt*). Verdere afvoer van warmte doet de kristallisatie voortgaan; bij constante temperatuur kristalliseren water en vaste stof tegelijkertijd in een constante verhouding uit, zodat de samenstelling van de resterende oplossing niet meer verandert. Bij punt 3 is de kristallisatie van ijs en opgeloste stof compleet.



Figuur 7.7 Vrieskrommen van water en een eenvoudige oplossing

Figuur 7.1 geeft een voorbeeld hiervan voor het keukenzout (NaCl) - water mengsel. De temperatuur van het eutecticum is fysisch bepaald door de maximale oplosbaarheid van de opgeloste stof. Voor goed oplosbare zouten kunnen dit zeer lage temperaturen zijn (magnesiumchloride: ca. -33°C). Een volledig bevroren zoutwater systeem kan aldus dienen als goede koudebuffer bij -20°C . Van dit principe wordt in de koeltechniek gebruik gemaakt d.m.v. de *eutectische platen als koudebuffers*.

Als geen suiker wordt toegevoegd of uitkristalliseert (bij voldoende afkoelsnelheid) dan wordt de vries-curve verder gevolgd tot punt T_g is bereikt. Op dat punt is de viscositeit van de oplossing zo hoog geworden dat de diffusie van watermoleculen uit de geconcentreerde suikeroplossing naar het oppervlak van de ijskristallen stopt. De viscositeit heeft dan waarden ter grootte van 10^{12} Pa.s bereikt (ter vergelijking: water heeft bij kamertemperatuur als viscositeit 10^{-3} Pa.s) en de suikeroplossing is een *glas* (*vaste oplossing* - dit is een vloeistof die niet meer stroomt maar zichzelf draagt) geworden. Voor saccharoseoplossing is dit bij -33°C en 81% suiker. Verder zijn in figuur 7.8 aangegeven het smeltpunt van saccharosekristallen (185°C) en de temperatuur van de *glasovergang* (ook wel glasrubberovergang genoemd) van amorfe saccharose 70°C (dit is pure saccharose die niet heeft kunnen kristalliseren) en de glasovergangstemperatuur van zuiver water (waarschijnlijk omstreeks -136°C).

Diagrammen zoals figuur 7.8 heten *toestandsdiagram*. Het bevat gegevens die specifiek zijn voor het beschouwde systeem. Deze gegevens betreffen zowel (thermodynamisch) evenwicht (dat deel van het diagram heet fasediagram) als wel niet-evenwichtsgegevens, namelijk de samenstelling - temperatuur gegevens waar de glasrubber overgang plaatsvindt.

De situatie bij voedingsmiddelen is ingewikkelder dan bij eenvoudige oplossingen. Er zijn niet alleen vele opgeloste stoffen in wisselende hoeveelheden met verschillende oplosbaarheden in aanwezigheid van andere componenten, uiteenlopende eutectica en kristallisatiewarmtes, maar bovendien is er water-binding aan polaire groepen van organische stoffen. Derhalve zijn de vrieskrommen meestal gecompliceerd om te interpreteren.

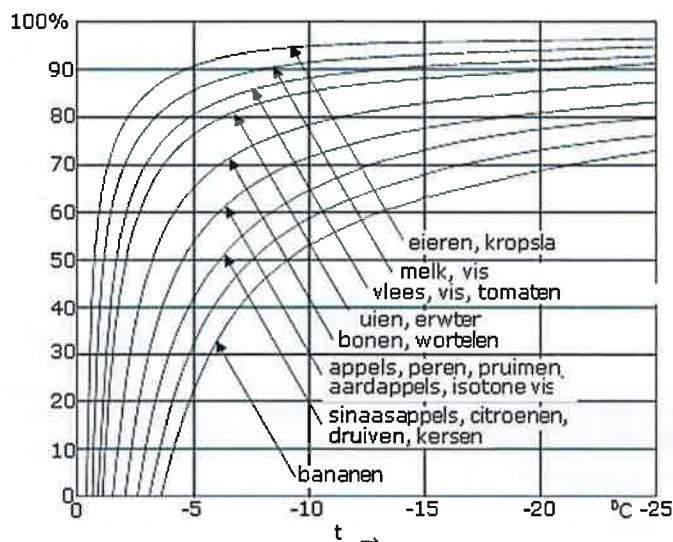
De voorheen genoemde vriespunten gelden voor waterrijke producten. Men kan deze vergelijken met de hiervoor besproken verdunde oplossing; bij afkoeling wordt dus de ijslijn bereikt links van het eutecticum in figuur 7.1. Er kristalliseert dan ijs uit, de resterende oplossing wordt achtereenvolgens verzadigd van de verschillende aanwezige stoffen, die stoffen kristalliseren al of niet uit. Zowel bij de kristallisatie van ijs als bij die van de meeste opgeloste stoffen komt warmte vrij; hierdoor zal de temperatuur langzamer dalen. Strikt genomen zal het uiteindelijke evenwicht worden bereikt wanneer de oplossing verzadigd wordt aan de component met het laagste eutectische punt. Echter doordat sommige componenten niet uitkristalliseren zal tijdens verder vriezen buiten de ijsfase op zeker moment een glastoestand optreden. Hoe homogeen een dergelijke toestand verdeeld is over het monster is in onderzoek. Deze glastoestand kan, afhankelijk van de samenstelling van de stof, optreden ergens tussen -7°C (T_g van het macromolecuul zetmeel) en -75°C . Wel is duidelijk dat de glastoestand door zijn sterke onbeweeglijkheid een veel *grotere stabiliteit* kent dan meer vloeibare toestanden. Om deze reden loopt er momenteel veel onderzoek om de glasovergangstemperaturen van bederfelijke waar beter te leren kennen.

Het blijft echter moeilijk om deze lage temperatuur toestanden van stoffen goed te karakteriseren. Wel kan men stellen dat zo lang ijs in het systeem aanwezig is, de waterdampspanning van de systeemonderdelen gelijk zal moeten zijn aan die van de aanwezige ijskristallen, zodat blijft gelden

$$a_w = p_{\text{ijs}} / p_{\text{water}}.$$

Bij deze redenering is aangenomen dat er evenwicht heerst tussen de bestanddelen van het mengsel en dat het water uitkristalliseert in de vorm van zuiver ijs.

Zodra bij vriezen van een levensmiddel de glastoestand bereikt is, is de diffusie van de componenten in de glastoestand vele ordegrootten langzamer geworden, zó langzaam dat er geen veranderingen meer optreden op de *tijdschaal* die voor ons interessant is. De ijskristalgroei is gestopt en het niet-bevroren water dat nog in het geconcentreerde product zit is kan worden beschouwd als *niet-bevriezend* water, althans niet bevriesbaar binnen de tijd van ons experiment. Als we lang genoeg zouden wachten zouden de kristallen zonder twijfel verder aangroeien want het kristal is de thermodynamisch meest stabiele toestand van een verbinding. [Hier mag de vergelijking worden gemaakt met de stroming van vensterglas. In Amsterdamse grachtenhuizen waar soms het nu ongeveer 400 jaar oude glas nog aanwezig is blijkt dit glas boven in de sponning duidelijk dunner dan onderaan].



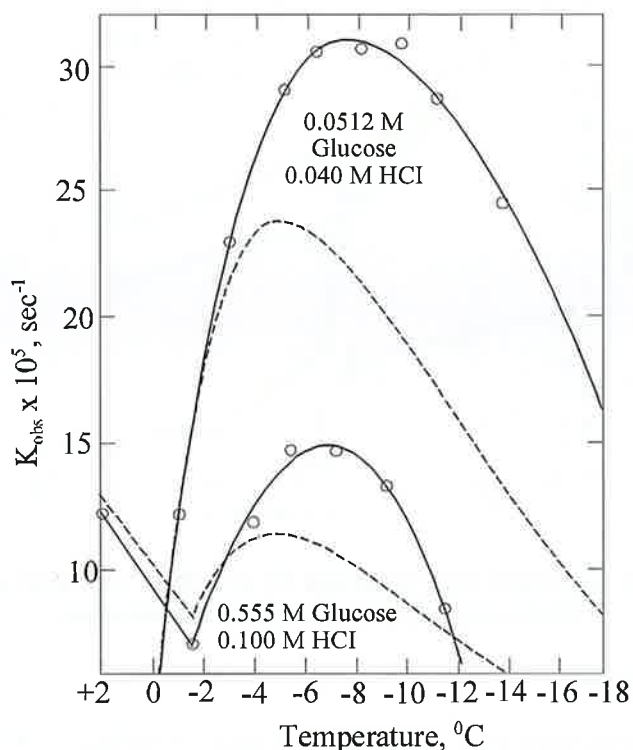
Figuur 7.10 Percentage van het water omgezet in ijs tijdens bevroering van voedingsmiddelen met uiteenlopend watergehalte

7.5 Vriesconcentratie, Kritische Zone en Vrieskrommen in de praktijk

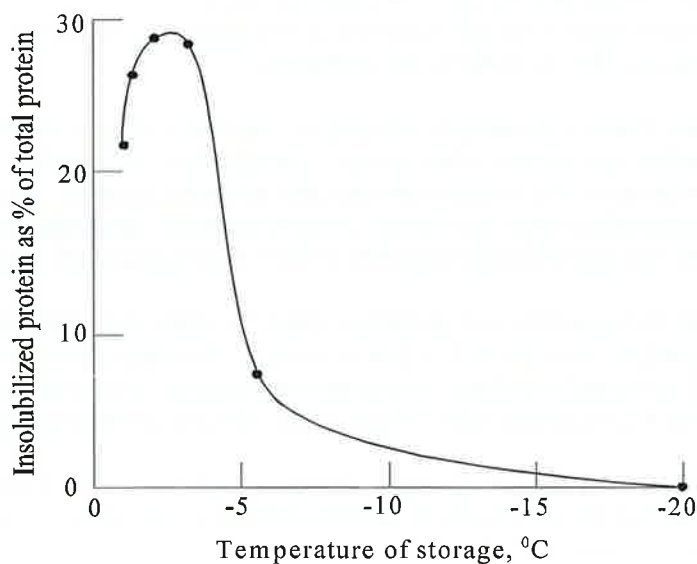
Wat in figuur 7.9 zichtbaar wordt is dat in het beschouwde product water voor ca 83% in ijs wordt omgezet. Dat wil zeggen als er opgeloste stoffen aanwezig zijn worden deze ca. 6 keer geconcentreerd. De sterkste ijsvorming treedt op juist onder het vriespunt van het product, het traject tussen het vriespunt en 5 tot 8 graden daaronder. Dit is de zgn. *kritische zone*, een zone die bij bevroering van een bederfelijk levensmiddel liefst snel moet worden doorlopen. De temperatuur om het bederf voldoende te stoppen is nog te hoog en door het concentratie-effect is de reactiesnelheid aanmerkelijk groter geworden. Het totale bederf verloopt dus versneld. Vooral enzymatisch bederf en beschadiging van productstructuur door ijskristalvorming treden hier op. Met name vis bederft in de kritische zone enkele malen sneller dan onbevroren bewaard op ijs.

Door kristallisatie van ijs neemt de concentratie in de overblijvende vloeistof sterk toe en wel sterker naarmate de oplossing aanvankelijk minder geconcentreerd is (zie figuur 7.11).

Enkele voorbeelden van een sterke versnelling van reacties onder het vriespunt van de oplossing zijn gegeven in figuur 7.13 A $t/m\ C$ (Fennema, 1975).



Figuur 7.13 A Toename van de mutarotatie van α -D-Glucose tijdens bevrozing. Twee aanvangsconcentraties glucose en zoutzuur, gemeten (meetpunten) en berekend (stippellijnen)



Figuur 7.13B Eiwitafbraak in kritische zone, gemeten als percentages onoplosbaar geworden eiwit in uitgeperst visvleesvocht als functie van de bewaartemperatuur.

7.6 Gevolgen van ijsvorming

Naast het effect van de kritische zone is een belangrijk gevolg van ijsvorming de volumevergroting die de structuur van veel producten schade toebrengt. Vooral snel bevriezende producten lopen hierdoor schade op. Als men een verse vis onderdompelt in vloeibare stikstof dan hoor men de vis krakend bevriezen. En na weer ontdooien loopt er vocht uit en is het visvlees gescheurd. De mechanische schade aan de productstructuur door uitzetting van ijs is bij plantaardige producten meestal groter dan bij rood vlees, waarvan de fractie bindweefsel de schade grotendeels kan opvangen. Vis dat minder bindweefsel heeft neemt hier een tussenpositie in. De expansie die optreedt als water bevroert bedraagt ongeveer 9 volume % want de dichtheid van water bij 0°C is 0,9999 en van ijs bij 0°C is 0,9168. Bij lagere temperatuur neemt de dichtheid van ijs relatief snel toe, bij -20°C : 0.9481 en zou de expansie minder groot zijn.

Verder gaat de vorming van ijs gepaard met een wateronttrekking aan de oplossingen (celvocht) en vaste stoffen in het product. Uitvriezen is een concentreerproces dat uitdrogend werkt. Voor temperatuurgevoelige waterige producten, zoals sommige vruchtensappen, die geconcentreerd moeten worden wordt dit ook praktisch toegepast.

Concentratieverhoging van de opgeloste stoffen in levensmiddelen heeft vaak invloed op de stabiliteit van colloïden. Zo kunnen eiwitten worden gedenatureerd, waardoor het waterbindend vermogen, de oplosbaarheid -en de organoleptische eigenschappen (textuur) schade kunnen ondervinden. Ditzelfde geldt ook ten aanzien van enzymen en micro-organismen; de hoge zoutconcentraties die ontstaan zijn één der oorzaken van afsterving van de micro-organismen tijdens bevriezing.

Bij verder gaand vriezen beginnen achtereenvolgens verschillende zouten uit te kristalliseren. Dit veroorzaakt weer veranderingen in de zuurgraad (pH). Het is gebleken dat er tijdens vriezen geen evenwicht heerst. De pH-veranderingen kunnen zich nog maanden lang voortzetten gedurende de koudeopslag. Blijkbaar geschiedt de (her)kristallisatie bijzonder langzaam (lage temperatuur, hoge viscositeit). Er zijn schommelingen van enkele pH-eenheden geconstateerd. Ook deze factor heeft niet alleen invloed op de lading van de eiwitten, maar bijv. ook op de kleur: omzetting van chlorophyll is pH afhankelijk en aardbeien worden roder wanneer de pH daalt.

De vergaande wateronttrekking aan de biocolloïden heeft invloed op het waterbindend vermogen en ook treden irreversibele veranderingen op. Zo is het bekend dat de eiwitten en andere polymeren na ontdooiing niet meer de oorspronkelijke hoeveelheid water kunnen opnemen. Dit is een van de oorzaken dat uit ontdooide producten water (met opgeloste stoffen) weglekt; men spreekt van *drip*. Plantaardige producten zijn hier gevoeliger voor dan dierlijke producten. Met name vlees is door zijn flexibele bindweefsel beter in staat het vries-dooi proces goed te doorstaan. De mate waarin drip optreedt hangt af van allerlei factoren zoals de vriessnelheid en de mate van wateronttrekking en van de bewaartijd.

De vorming van ijs heeft voorts mechanische aspecten. In ernstige gevallen kunnen grote kristallen celwanden beschadigen, scheuren of doorboren en worden de cellen plat gedrukt (dit is een ander verschijnsel dan de eerder genoemde permeabiliteit van membranen). Als de tonoplast om een vacuole van een plantencel kapot gaat heeft dit een vermenging van de celinhoud tot gevolg en een complete desorganisatie van de cel.

Voor de kwaliteit van levensmiddelen kan in het algemeen worden gesteld dat snel invriezen gewoonlijk gunstiger zal zijn dan langzaam invriezen en dit geldt temeer voor plantaardige producten met een celstructuur. Dit is door twee effecten. (i) Door snel vriezen ontstaan kleinere kristallen die structuren van weefsels minder beschadigen. Als de kristallen ook binnen de cellen kunnen ontstaan is dit effect sterker. (ii) de kritische zone van bederf door concentratie en ijsvorming wordt sneller gepasseerd.

Hoofdstuk 8 THERMOFYSICA VAN LEVENSMIDDELEN

8.1 Inleiding

Dit hoofdstuk heeft ten doel om vanuit het aspect van productkennis levensmiddelen en vergelijkbare biologische producten in aanzet warmtefysisch kwantificeerbaar te maken, teneinde op grond van de product samenstelling warmteberekeningen mogelijk te maken. Zo kan de koellast worden bepaald en ontwerpen vastgesteld.

Aan de theorie van warmteoverdracht wordt ruim aandacht besteed in andere lesmodules van de cursus zodat hier kan worden volstaan met een samenvatting van de essenties. Dit wordt vervolgens uitgebouwd met warmtefysische kennis van producten en hun gedrag. Uitgaand van het product trachten we warmtefysische eigenschappen te begrijpen en te voorspellen, en *waarom* verlopen processen zoals ze verlopen? Bijvoorbeeld, waarom bakt een standaard brood gaar in bijna 1 uur terwijl een exact gelijkend broodmodel van kunststof met schuimstructuur en identiek geleidingsvermogen meer dan 2 uur nodig heeft om onder gelijke omstandigheden dezelfde eindtemperatuur te bereiken?

Er zijn inmiddels een aantal grotendeels numerieke rekenprogramma's ontwikkeld, bijvoorbeeld het TNO programma *Baktix*, dat de *eindig-element* rekenmethode toepast. Dit hoofdstuk beperkt zich tot methoden die niet gebaseerd zijn op voornamelijk puur wiskundige modellen maar op biofysica en productkennis, zoals daar zijn Costherm, en bepaling van de vriestijd volgens Plank. Dit is bedoeld om het inzicht te verdiepen en handmatig een goede schatting van enthalpie en vriestijd te kunnen maken.

8.2 Afkoeling, beknopte Theorie

In het algemeen wordt een product technisch afgekoeld om één van de volgende redenen:

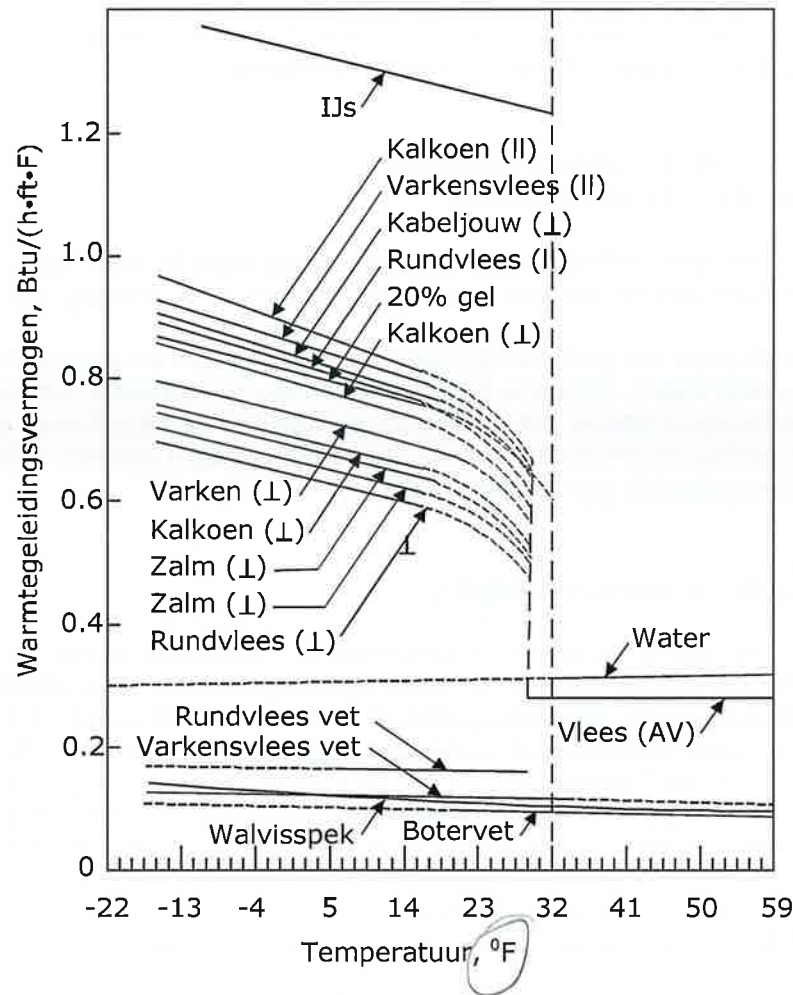
- I. Gewenste verandering van stofeigenschappen; bij voedingsmiddelen is dit meestal de houdbaarheid die men wil verlengen door bewaring bij lage temperaturen, maar ook kan gedacht worden aan bewerkingen zoals koud malen omdat het product dan brosser is en gemakkelijker breekt. Alle stofeigenschappen zijn afhankelijk van de temperatuur;
- II. Onttrekking van warmte speelt een belangrijke rol bij diverse fysische bewerkingen, vooral die waarbij faseveranderingen worden gerealiseerd. Voorbeelden hiervan zijn: condenseren, kristalliseren, vriezen, coaguleren e.d.;
- III. Even belangrijk is de invloed van temperatuur op de snelheid van chemische reacties en fysische omzettingen. Snel verlopende reacties kunnen in de hand worden gehouden door het reactiemengsel af te koelen. Naast reacties in de chemische industrie zijn bederfreacties van levensmiddelen voorbeelden hiervan; door bederf te remmen neemt de houdbaarheid toe. Een ander voorbeeld is de vergisting van wort om pilsbier te bereiden; de optimale procesvoering verloopt bij 10°C voor goede smaak en aromavorming door het juiste type *Saccharomyces* gist;
- IV. Afvoering van overtollige warmte die is ontstaan tijdens het proces; regeneratie, terugwinnen van warmte of koude;
- V. Koeling tijdens bewaring van producten bij verlaagde temperaturen.

Warmtetransport maakt gebruik van 3 mechanismen:

- stroming of convectie,
- geleiding of conductie,
- straling of radiatie.

Straling speelt in de koelwereld een zeer ondergeschikte rol. Dit type warmtetransport vindt vooral plaats in media van lage dichtheid (gassen of vacuüm). Bij koeltemperaturen is de energieoverdracht als gevolg hiervan erg klein, want de stralingsintensiteit is evenredig met de derde macht van de absolute temperatuur.

Blijven over *stroming* en *geleiding* als warmtetransport mechanismen. Warmtetransport vindt plaats



Figuur 8.2 Warmtegeleidingscoëfficiënt als functie van de temperatuur voor vleessoorten, vetten, gelatine, gel en water (uit: ASHRAE-handboek).

In de eerste situatie, voor warmteoverdracht tussen fasen kan voor de warmtestroom door een oppervlak (fasegrensvlak) aangetoond worden dat geldt:

$$J = k \cdot A \cdot (T_1 - T_2) \quad (8B)$$

Hierin is J weer de warmtestroomdichtheid (Joule/m².s). A is de grootte van het beschouwde fasegrensvlak (oppervlak, m²). $T_1 - T_2$ is het temperatuurverschil tussen de fasen, dwz. de drijvende kracht voor het warmtetransport. De evenredigheidsconstante k heet *overall* warmteoverdrachtscoëfficiënt; deze is afhankelijk van de soort fasen, de contactgeometrie en het temperatuurniveau. Bestaat het fasegrensvlak bijv. uit een wand met dikte d die aan beide zijden wordt omringd door fluïde fasen dan is k opgebouwd uit een warmteoverdracht van fase 1 naar de wand, warmtegeleiding door de wand en warmteoverdracht van de wand naar fase 2.

Zo geldt voor k :

$$k^{-1} = \alpha_1^{-1} + d/\lambda + \alpha_2^{-1} \quad (8C)$$

α_1 en α_2 zijn de *partiële* warmteoverdrachtcoëfficiënten aan weerszijden van de wand in fase 1 en fase 2. λ is het warmtegeleidingsvermogen van het materiaal van de wand met dikte d . Aangenomen hierbij is dat ideale omstandigheden bestaan (isotrope fasen en ideale geometrie).

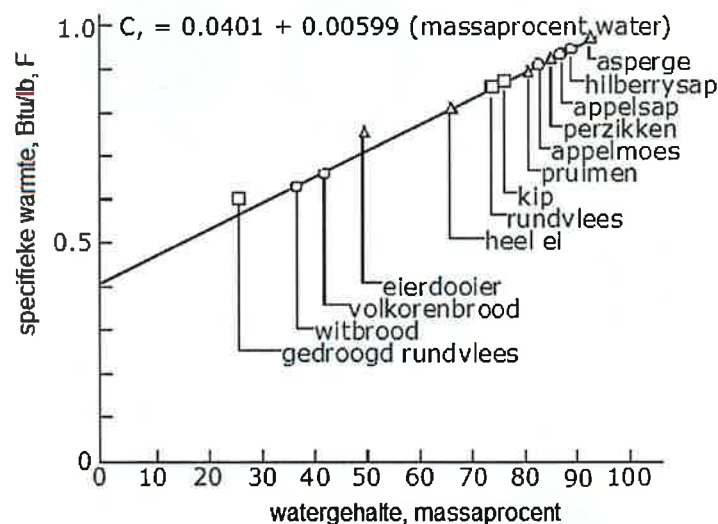
8.3.1 Soortelijke warmte

Voor een schatting van de meeste fysische eigenschappen van levensmiddelen in eerste benadering mag worden aangenomen dat levensmiddelen een fysisch mengsel van hun componenten zijn zonder bijzondere interacties. Voor schattingen van ordegrottes gaat dit goed op. Echter voor nauwkeurige berekening dient een nadere beschouwing plaats te vinden. Bijvoorbeeld vetten, die niet zelden een smelttraject hebben ergens tussen -50 en $+60^{\circ}\text{C}$, kunnen bij deze berekening belangrijke fouten geven. Ook het water, dat onder de gegeven omstandigheden niet bevroert, (in het COSTHERM-rekenprogramma "gebonden water" genoemd, zie bijlage 8), en dus een sterke interactie heeft met de levensmiddelen-droge stof, kan een notoire foutenbron zijn. Verder zijn sommige componenten, bijv. eiwitten, zo ingewikkeld dat voor die categorie niet nauwkeurig maar alleen bij benadering een waarde voor dichtheid of soortelijke warmte is aan te geven.

Echter met inachtneming van enige marge kan de soortelijke of specifieke warmte (C_p) van een levensmiddelenproduct mag bij benadering worden afgeleid uit de sommatie over de rekenkundige producten van gewichtsfractie en C_p van de zuivere componenten.

$$C_p(\text{mengsel}) = \sum [\text{Gew.fractie} \times C_p(\text{comp})] \quad [\text{Joules/g.K.}] \quad (8D)$$

Figuur 8.3 laat zien dat het watergehalte een belangrijk effect heeft op de soortelijke warmte. Verschillende levensmiddelen met uiteenlopende watergehalten zijn weergegeven.



Figuur 8.3 Effect van watergehalte op de soortelijke warmte van diverse levensmiddelen

8.3.2 Warmtegeleidingsvermogen (λ)

Voor het warmtegeleidingsvermogen van een complex samengesteld product kan een gelijksoortige redenering worden toegepast als voor de soortelijke warmte ervan, echter met één verschil. Omdat warmtegeleiding ruimtelijk van molecule naar molecule plaatsvindt, moet het geleidingsvermogen van producten worden bepaald vanuit de *volume fracties* van het beschouwde product en niet uit de gewichtsfracties. Een belangrijke rol hierbij speelt vaak het al of niet aanwezig zijn van lucht in het levensmiddel. Door de geringe dichtheid van lucht kan deze bij gewichtsfracties worden verwaarloosd. Bij volume fracties, daarentegen, speelt deze een belangrijke rol.

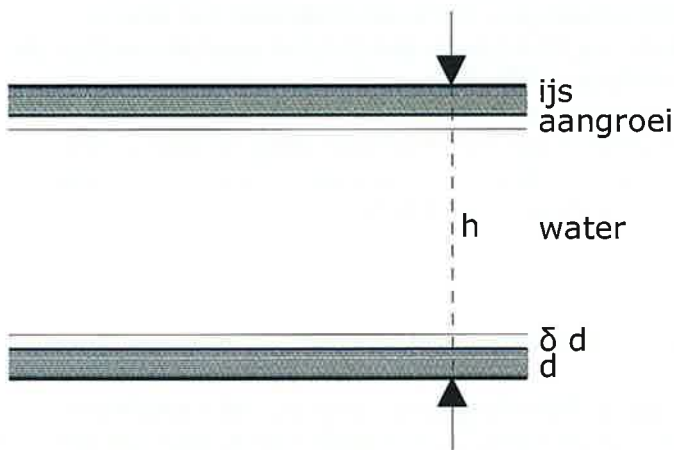
$$\lambda_{\text{mengsel}} = \sum [\text{volume fractie} \times \lambda_{\text{comp}}] \quad [\text{W/m.K}] \quad (8E)$$

Met behulp van de dichtheid (soortelijk gewicht) van de beschouwde component kan zijn gewichtsfractie in de volume fractie worden omgerekend. Uitgaande van 1000 kg product wordt het volume van iedere fractie berekend door zijn gewicht gedeeld door zijn massadichtheid [kg/m^3]. De volumes van alle

8.4 Vriestijd volgens Plank

Uit de beschouwingen in hoofdstuk 7 is gebleken dat, in vergelijking met vers product, invriezen steeds de verskwaliteit van een product zal verlagen. Door echter niet langzaam maar relatief snel in te vriezen kan dit kwaliteitsverlies worden beperkt. Snel invriezen betekent dat men in staat moet zijn in korte tijd veel warmte aan het product te onttrekken. R.Plank van het vroegere Kälte Institut in Karlsruhe is er als eerste (R.Plank, Z.ges.Kälteind. 20 109-114 (1913)) in geslaagd dit warmtetransportprobleem kwantitatief te formuleren op fysisch correcte wijze en wel zodanig dat zijn methode nog steeds veel wordt gebruikt. Door aan te nemen dat: (I) 'alle' water wordt omgezet in ijs bij het vriespunt van het product en dat (II) tijdens het invriezen dus alleen latente stollingswarmte aan het product wordt onttrokken, kon Plank het warmtetransport probleem vereenvoudigen en het voor voorwerpen van eenvoudige meetkundige vorm mathematisch weergeven.

Voor begrip van Plank's afleiding beschouwen we een uitgestrekte vlakke laag waterrijk homogeen product die wordt ingevroren door tweezijdige warmte-onttrekking via boven- en onderzijde. De dikte van de laag is heel klein vergeleken met zijn uitgestrektheid, dus geldt dat lengte l groter is dan breedte b en deze is weer veel groter dan de laagdikte h ; $l > b \gg h$. Op een gegeven moment is aan onder- en bovenzijde een laag met dikte d het water omgezet in ijs. Figuur 8.5 schets de doorsnede van de beschouwde plaat.



Figuur 8.5 Doorsnede van bevezende plaat

Om nu verder het laagje (δd) te laten bevriezen moet uit dit laagje de stollingswarmte worden afgevoerd via de reeds gevormde ijslagen aan beide oppervlakken $l \times b$ naar het afkoelend medium met een temperatuur beneden het product vriespunt. De warmtebalans wordt nu als volgt:

afgevoerde stollingswarmte uit δd = opgenomen warmte in het koelmedium in de tijd die nodig is om het laagje δd te laten bevriezen:

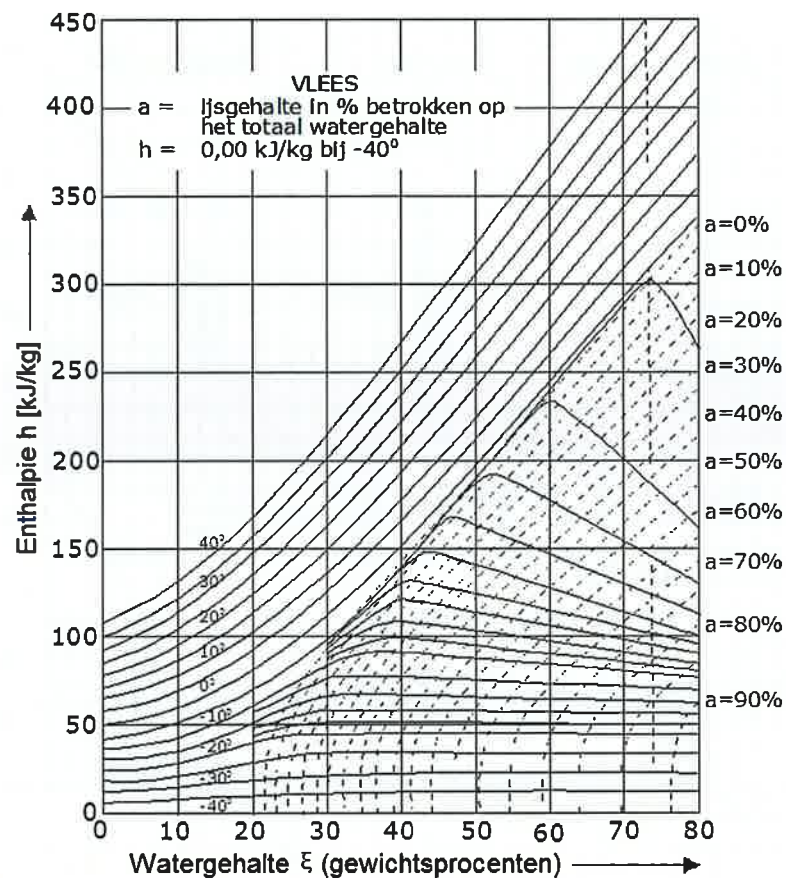
$$l \times b \times \delta d \times r_0 = \{1 / (1/\alpha + d/\lambda)\} l \times b \times \Delta T \times dt$$

$$\text{ofwel } dt = (r_0 / \Delta T) (1/\alpha + d/\lambda) \delta d$$

De plaat wordt tweezijdig gekoeld en is dus bevroren als de ijsfronten elkaar bij $0,5h$ bereiken. Integratie van dit vriesproces over afstand Δd ($0 \rightarrow 0,5h$) en tijd dt ($0 \rightarrow t$):

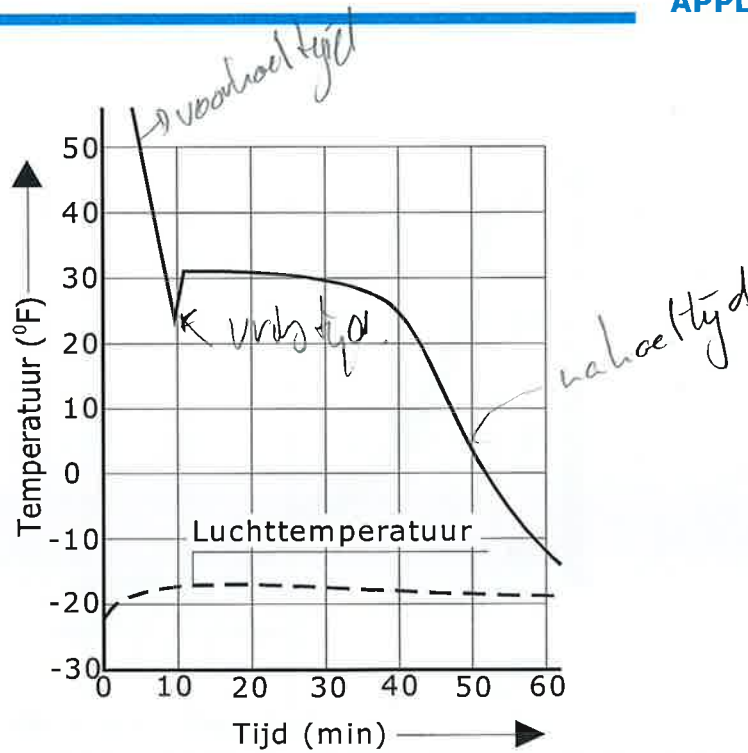
levert een uitdrukking op voor de invriestijd volgens Plank voor een vlakke plaat:

$$t_{\text{vries}} = (r_0 / \Delta T) (h/2\alpha + h^2/8\lambda) \quad (8G)$$



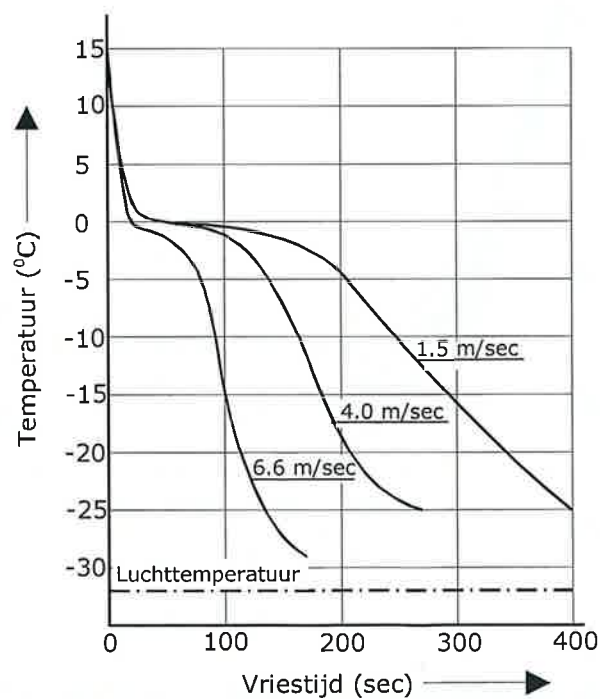
Figuur 8.6 Enthalpie van rundvlees als functie van het watergehalte (naar Riedel)

In figuur 8.7 staan het verloop van de enthalpie en de soortelijke warmte van diverse oliën en vetten met de temperatuur weergegeven.



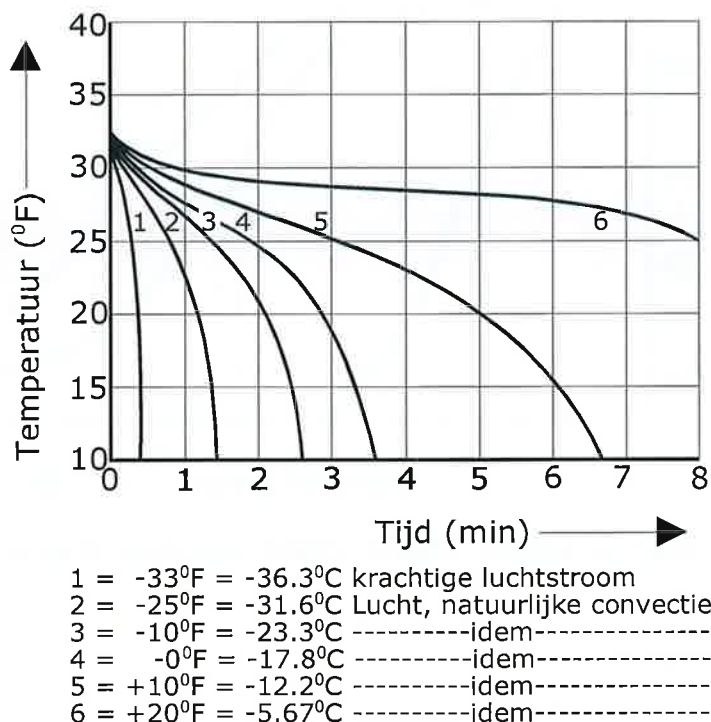
Figuur 8.8. Bevriezen van één aardbei (Amerikaanse literatuur °F)

Uit analyse van de warmteovergangsweerstanden tijdens afkoelen, zoals toepassing van het dimensieloze kental van Biot, volgt dat de warmte weerstand aan de luchtzijde van het productgrensvlak één der belangrijkste is. Deze α kan worden beïnvloed door de windsnelheid van de afkoelende lucht. Dit effect wordt goed geïllustreerd in de figuren 8.9 en 8.10. Figuur 8.9 toont het temperatuurverloop van bevrozende doperwten en figuur 8.10 dat van brood bij verschillende snelheden van de koude lucht



Figuur 8.9 Temperatuurverloop tijdens het vriezen van doperwten bij verschillende lichtsnelheden

gevormd, maar ook kan het bij natuurlijke convectie in een diepvries vele uren of zelfs enkele dagen duren alvorens een beviezend product de gemiddelde temperatuur van -10°C heeft bereikt. Al die tijd bevindt het zich in de eerder behandelde kritische zone waar het bederf gewoonlijk sneller gaat dan juist boven het vriespunt. In geen der vrieskrommen zijn eutectische punten te zien.



Figuur 8.12 Temperatuurverloop van rundvlees (Amerikaanse biefstuk) tijdens het bevroren bij verschillende temperaturen

Tenslotte nog een kort woord over de invloed van verpakking op het afkoelen van producten. Bij het koelen en bevroren van levensmiddelen zorgt de verpakking voor extra warmteovergangsweerstanden. Hierdoor worden de koel- en vriestijden langer en wel meer naarmate de verpakking beter isoleert zoals door een extra laagje lucht tussen het product en de verpakking.

Een voorbeeld van de grote invloed van de verpakking op de vriessnelheid is weergegeven in figuur 8.13, waarin het vriezen van kuikens, verpakt in goed aansluitende folie (I), afgebeeld is; (II) als (I) maar ook nog in een kartonnen doos zonder deksel; (III) als (II) doch in een doos met gesloten deksel.

Uit het oogpunt van warmtetransport zijn goed aansluitende verpakkingen te prefereren. Voor nogal wat producten wordt hierom krimpfolie toegepast. Uiteraard is dit wat minder effectief bij materialen die veel luchtholten bevatten. In het algemeen is het wijs om bij verpakkingen voor diepvriesproducten de verhouding luchttruimte/product zo klein mogelijk te houden, teneinde de kans op ijsmigratie van het product naar de luchttruimte, dus uitdroging, te minimaliseren. Op verpakkingen voor producten in de kou en de functies van verpakking zal in het vervolg (A4 koudeketen) verder worden ingegaan.

BIJLAGE

Module wijzer A1

Conservering van Levensmiddelen met nadruk op Koude

Leerdoelen

Omdat koeling als methode voor praktische voedselconservering het meest wordt toegepast en gekoelde levensmiddelen het grootste product volume innemen binnen de koelwereld is het leerdoel van A1:

kennis en begrip krijgen van de aard van levensmiddelen en hun herkomst, biologische producten uit land- en tuinbouw, veeteelt, visserij ed., begrip van hun bederfelijkheid en het tegengaan hiervan door toepassing van lage temperaturen.

De deelnemer krijgt inzicht in de samenstelling en structuur van levensmiddelensystemen, hun waterrelaties en gedrag tijdens bevroering. Hij of zij leert het vriespunt en de wateractiviteit van eenvoudige levensmiddelen systemen te berekenen en hun warmtefysische eigenschappen te kwantificeren; met name berekening van de vriesenthalpie met Costherm en de invriestijd volgens Plank om over betrouwbare productgegevens van enthalpie en warmteoverdracht te kunnen beschikken voor bepaling van de benodigde koelcapaciteit.

Aantal lesuren: 20 (5 blokken à 4 lesuren van 50 minuten; inhoud zie hieronder)

Zelfstudie : 2 uur per middag (gemiddeld)

Blok 1: Inleiding, koude en levensmiddelen

Het belang van lage temperaturen; koude gebruik in de historie.
Biologische productie in natuur en landbouw; van primair product naar levensmiddel.
Industriële verwerking; soorten levensmiddelenprocessen, voedingsstoffen en voedingswaarde; voedselveiligheid en rol van de overheid.
Karakterisering van levensmiddelen, structuur, samenstelling en kwaliteit; vriespunten, producten van plantaardige en dierlijke oorsprong.

Blok 2: Veranderingen in levensmiddelen

Microbiologie en bederf van levensmiddelen; oorzaken van bederf; verloop van bederf; stabilisatie maatregelen zoals lage temperaturen, drogen, steriliseren, pasteuriseren; begrippen als conserve, halfconserve en milde conservering.

Blok 3: Waterrelaties van levensmiddelen

Bijzondere eigenschappen van water, ijs en damp; P - T diagram; vriespunt berekening voor eenvoudige systemen; waterrelaties van levensmiddelen, wateractiviteit en watergehalte; wateractiviteit beneden het vriespunt; waterdampabsorptie isothermen; uitdroging door koude; gebonden water.

Blok 4: Bevroeren van levensmiddelen en biologische materialen

Theorie van het invriezen, vriespunt en ijsvorming, kiemvorming en kristalgroei; eutecticum en glasovergang; niet bevroren water in een bevroren levensmiddel; concentratie-effecten.
Kritische zone en keuze voor -18 Celsius als diepvries temperatuur.
Praktische vrieskrommen; gevolgen van het ontstaan van ijskristallen.
Bevroeren en overleven in de natuur.

Blok 5: Thermofysica van levensmiddelen

Thermofysische eigenschappen, soortelijke warmte en warmtegeleidingsvermogen van producten; convectie- en conductie-type producten, vriesenthalpie berekening met behulp van Costherm en de invriestijd volgens Plank, afkoeling in de praktijk.