

Zmrazovanie kvapalných potravín

M. POLÁŠEK

Kvapalné potraviny majú z hľadiska spracovania a uchovania niektoré prednosti oproti tuhým potravinám. Z hľadiska tepelného spracovania je to najmä možnosť tvarového prispôsobenia kvapaliny technologickým požiadavkám, napr. utvorenie vrstvy alebo filmu, prípadne ľubovoľne veľkých dávok, kvapôčok, rozprašku atď. Tieto vlastnosti kvapalných potravín, ktoré sa značne využívajú v oblasti spracovania pri vyšších teplotách, javia sa často pri zmrazovaní ako nevýhodné. Tak napr. materiál sa musí zmrazovať v obaloch, takže zmrazovanie vo fluidnej vrstve alebo priamo pomocou kvapalných plynov naráža na ťažkosti. Aj z hľadiska biochemických zmien a poškodenia účinkom zmrazovania sa kvapalné potraviny odlišujú od tuhých potravín. Voľný pohyb molekúl v kvapaline umožňuje vznik veľkých zhlukov ľadových kryštálov, čím sa zvyšuje koncentrácia rozpustných tuhých látok s príslušnými škodlivými účinkami.

Na druhej strane sú kvapalné potraviny nedostihnuteľné v možnostiach zabrániť tomuto poškodeniu úpravou ich zloženia, posúvaním eutektického bodu, prípadne delením na miniatúrne objemové jednotky.

Z hľadiska svetového vývoja zmrazovacej techniky určenej na zmrazovanie kvapalných potravín možno uviesť zariadenie firmy Frigoscandia, nazvané Pellofreeze. Tekuté a polotekuté potraviny sa tu zmrazujú v podobe tabletiiek. Zariadenie pracuje kontinuálne a má výkon 1135 kg/h, pričom zmrazovanie trvá 2,5 až 3,5 min.

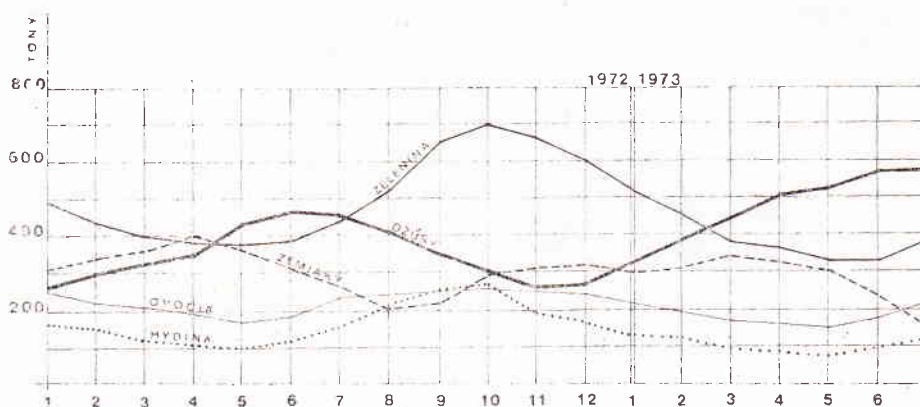
Kontinuálne zmrazujú aj valcové zmrazovače „Linde“ [1], určené pre pastovité mliečne produkty, ovocné džúsy, kaše, ovocné pyré, kávové extrakty, krv a krvné séra. Ich princíp spočíva v tom, že v nehrdzavejúcom mraziacom bubne sa priamo odparuje čpavok alebo R 22, prípadne je upravený na použitie solanky. Bubon je ponorený do zmrazovaného materiálu a otáča sa. Otáčky a hĺbku ponorenia možno plynule meniť. Namrazený výrobok sa z bubna zoškrabuje pomocou nožov (škrabiek). Bubnový zmrazovač je opísaný aj v britskom patente č. 1185968 [2].

Iný spôsob zmrazovania je uvedený v patente NSR č. 1 926 442 [3]. Materiál sa zmrazuje medzi dvoma dopravnými pásmi, ktoré sa vedú cez povrch dvoch chladených dosiek. Vzdialenosť medzi pásmi je nastaviteľná až do 15 mm (prednostne 2 až 6 mm). Konečný výrobok sa seká alebo granuluje na sypký materiál. Ďalší patent z NSR [4] predpokladá predbežné zmrazenie kvapaliny

na kon zistenciu zmrzliny a potom jej rozotretie na mraziaci pásový dopravník. Tesne pred úplným stuhnutím sa materiál granuluje na rovnaké čiastočky. Postup je určený na zmrazovanie kávového extraktu na účely lyofilizácie (instant coffee).

Zmrazovanie kvapalných potravín v rozprášenom alebo kvapkovitom stave opisujú ďalšie patentové spisy [5—8]. Ide tu o rozprášenie kvapaliny v hornej časti vežového zmrazovača, pričom proti padajúcim kvapkám prúdi studený plyn alebo vzduch, takže stuhnutie nastáva ešte pred dopadom čiastočiek na dno, kde sa domrazujú vo fluidnej vrstve.

O tom, že zmrazovanie kvapalných potravín si zasluhuje náležitú pozornosť, svedčí napríklad už kvantum zmrazených ovocných džúsov v USA [9], ktoré v porovnaní s ostatnými mrazenými produktmi patria medzi najviac zastúpené výrobky mraziarskeho priemyslu. Na obr. 1 je graficky znázornený pohľad na skladovaných množstiev niektorých mrazených výrobkov v USA od 1. januára 1972 do konca júna 1973.



Obr. 1. Niektoré mrazené výrobky v USA od januára 1972 do júla 1973 — skladované zásoby.

Na základe fyzikálnych vlastností kvapalín sa dá predpokladať, že nájdenie vhodnej zmrazovacej techniky a technológie možno práve tu získať dokonalejšie uchovanie mrazom, dokonca prežitie živých buniek, čo pri zmrazovaní tuhých potravín bude omnoho väčším problémom.

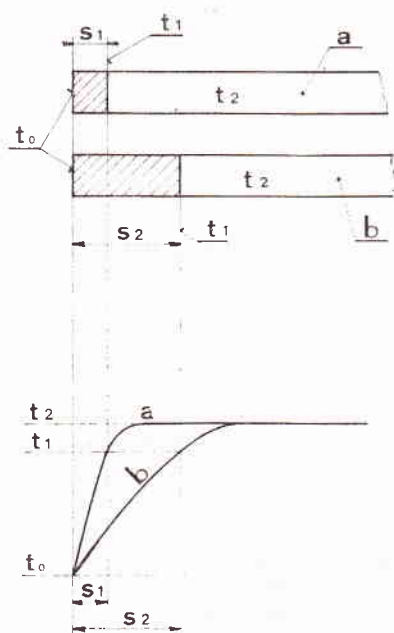
Na našom ústave riešime úlohu *Zmrazovanie kvapalných potravín pomocou kvapalných plynov*. Pri riešení tohto problému sa zaoberáme nielen vonkajším mechanizmom, t. j. utvorením zariadenia, ktoré by ekonomicky produkovalo zmrazený výrobok, ale chceme rešpektovať aj kvalitatívnu stránku veci, t. j. vnútorné procesy prebiehajúce v zmrazovanom materiáli. V svojej prednáške sa budem zaoberať najmä touto druhou časťou problému.

Konzervácia mrazom je zatiaľ najperspektívnejšia možnosť konzervovania živých buniek a ich znovuoživenia. V tomto smere sa už dosiahli pozitívne výsledky. Presvedčili sme sa o tom, keď sme zmrazili živé ryby pomocou kvapalného dusíka a rozmrazením ich znovu oživil. Azda najďalej v tomto

smere pokročila kryobiológia, kde najmä medicína má záujem o konzerváciu krvi na transfúzie, celých tkanív na transplantácie, ďalej je to kryochirurgia, uchovanie spermatozoidov za nízkych teplôt a pod.

Hoci potravinárstvo nie je také náročné na dosiahnutý výsledok, teda na prežitie buniek, jednako bude cenné, ak sa k tomuto cieľu čo najviac priblíži. Preto aj poznatky z kryobiológie môžu byť potravinárom v mnohom užitočné, najmä pokiaľ pôjde o zmrazovanie potravín v živej forme.

Pri mrazení sa začína voda vylučovať v podobe kryštálov, ktoré narastajú na úkor menších kryštálov. Závisí to od teploty a narastanie kryštálov sa zastaví až po dosiahnutí teploty bodu zosklovatenia. Ak by sa nám podarilo zmrazovať dostatočne rýchlo až pod bod zosklovatenia, predišlo by sa kryštalizácii vôbec (ale ani najrýchlejšie mraziace metódy to nie sú schopné dosiahnuť). Musíme sa uspokojiť aspoň s tým, že veľmi rýchle ochladzovanie spôsobuje rapidný vznik veľkého množstva zárodkových jadier kryštálov a znemožňuje ich ďalšie narastanie.



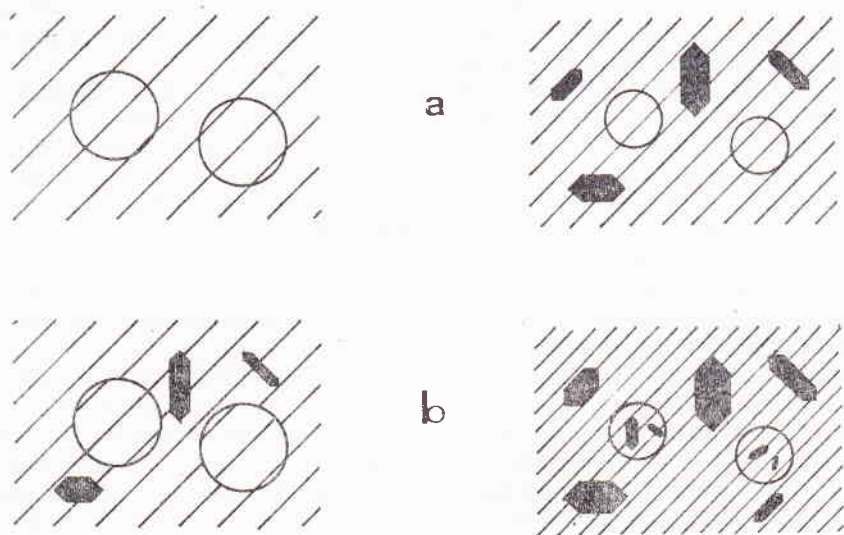
Obr. 2. Prestup tepla pri zmrazovaní.

Každý zmrazovaný materiál má istú veľkosť. Teplo sa z materiálu do chladiaceho média dostáva pomalšie, ako by sa dalo čakať z rozdielu teplôt medzi stredom materiálu a chladiacim médiom. Je to spôsobené tým, že v istom okamihu zmrazovania je na rozhraní medzi zmrazenou a rozmrazenou časťou materiálu teplota na bode mrazu a teplota v nezmrazenej časti sa usiluje vyrovnávať sa s touto teplotou, a nie s teplotou mraziaceho média (obr. 2).

Ak sledujeme priebeh teplôt pri zmrazovaní vzorky v závislosti od vzdiale-

nosti s od povrchu, ktorý je v kontakte s mraziacim médiom, povrch vzor má teplotu mraziaceho média t_0 , na vnútornej hranici zmrznutej vrstvy teplota bodu mrazu t_1 a vnútri materiálu je teplota t_2 . Krivka a znázorňuje priebeh teplôt pri hrúbke zmrznutej vrstvy S_1 , krivka b platí pre S_2 . Priebeh teplôt vnútri zmrazenej vrstvy je takmer lineárny, so značným spádom, ktorý v nezmrazenej časti sa teplota prudšie mení iba v blízkosti tejto vrstvy. Z uvedeného vyplýva, že pre rýchlosť zmrazenia celej vzorky je výhodnejšie zmeniť jej rozmer S , ako znížiť teplotu chladiaceho média. V tomto smere sa môžu uplatniť možnosti takmer neobmedzeného delenia kvapalných potravín na menšie objemové jednotky.

Roztok buniek obsahuje mnoho rozpustných tuhých látok, ktorých časť sa nachádza vo vnútrobunkových priestoroch, oddelených od ostatného prostredia bunkovými blanami. Tieto blany sú voľne priepustné pre vodu, ale celkom nepriepustné pre veľké molekuly neutrálnych tuhých látok. Keď sa takýto systém pomaly zmrazuje, ľad sa tvorí takmer výlučne v mimobunkovom priestore, ktorý je spojitý, a tak stačí, aby vznikol prvý kryštál, a ten naočkuje celý tento priestor k spontánnemu vzniku ľadu. Teda mimobunkový priestor mrazí najskôr, preto následkom narastania kryštálov a priepustnosti bunkových blán voda opúšťa vnútro buniek.



Obr. 3. Priebeh zvyšovania sa koncentrácie počas zmrazovania.

Poškodenie buniek sa dosť často prisudzuje skôr mechanickým účinkom kryštálov ľadu ako účinkom koncentrácie. Zistilo sa však, že už pri pomalom zmrazovaní nastalo poškodenie buniek, i keď sa ešte voľne pohybovali v okolo tej tekutine a neboli priamo atakované kryštálmi ľadu. Zdá sa teda, že v tomto ohľade majú koncentračné účinky dominantné postavenie [10]. Na obr. 3 je graficky znázornený priebeh koncentrácie. Pôvodný materiál (obr. 3a) :

rovnomernú koncentráciu rozpustných tuhých látok v bunkách aj v medzibunkovom priestore (bunky sú znázornené krúžkami). Pri zmrazovaní sa najskôr začnú tvoriť kryštály v medzibunkovom priestore (obr. 3b), čím sa v tomto priestore zvýši koncentrácia. Tým vznikne nerovnováha medzi koncentráciou vnútri buniek a v ich okolí, a keďže bunkové blany sú priepustné pre vodu, začne voda z buniek unikať za súčasného zmenšovania sa ich objemu. Toto unikanie sa zastaví až po dosiahnutí rovnováhy koncentrácií (obr. 3c). Pri ďalšom pomalom zmrazovaní sa utvoria kryštály ľadu aj vnútri buniek (obr. 3d), koncentrácia prebieha ďalej až do eutektického zloženia, keď materiál tuhne ako celok.

Pri dostatočne rýchlom zmrazení zostanú kryštály ľadu vo svojej zárodkovej forme, lebo celý materiál stuhne skôr, kým môže nastať presun vody. Stuhnutý materiál však nemožno pokladať za dokonale stabilizovaný ani pri -79°C , čo je teplota tuhého CO_2 , pretože aj pri tejto teplote sa zistilo postupné poškodzovanie buniek [10]. Kvapalný dusík (-196°C) poskytuje už dokonalú ochranu, čo je v súlade s hypotézou, že biologická nula je pri -150°C . Aj takto zmrazený a udržiavaný materiál možno však ešte poškodiť pri defrostácii. Tepelná vodivosť ľadu je asi štvornásobne vyššia oproti vode, a tak zmrazený materiál, ponorený do teplého kúpeľa, rýchlo nadobudne teplotu na bode mrazu. Proces vlastného topenia bude už pomalší, keďže latentné teplo vody je značné a môže tu nastať poškodenie, pretože koncentračné účinky sú pri vyššej teplote intenzívnejšie. V bunkách mrazených ultrarýchlymi metódami je množstvo nestabilných ľadových zárodkov a akékoľvek predĺženie topenia umožní rekryštalizáciu s nežiadúcimi následkami.

Z uvedeného by sa mohlo usudzovať, že pre potraviny sú tieto výsledky prakticky nepoužiteľné, pretože ich ultrarýchle zmrazovanie a udržiavanie na teplotách blízko biologickej nuly je ekonomicky nemysliteľné. Okrem toho výsledky rozličných autorov potvrdili, že aj za týchto podmienok sa bunky poškodzujú. Roku 1948 urobili Polge, Smith a Parkes dôležitý objav, že spermatozoidy hydiny zmrazené na -79°C v médiu obsahujúcom 1,1 M glycerolu sa regenerovali s veľmi malým poškodením. V nasledujúcich rokoch potom ďalší vedci dokázali, že látok s podobnými účinkami je viac, zisťovali sa mechanizmy pôsobenia ich ochranného účinku a vhodné aplikačné metódy. Pre tieto látky sa zaužíval názov „kryoprotektívne látky“.

Vhodnou zmrazovacou technikou a použitím látok chrániacich potraviny pred účinkami koncentrácie rozpustných tuhých látok by sa malo podať získať vysoký stupeň uchovateľnosti v natívnej forme a pri prijateľných skladovacích teplotách. Keď sme sa mali rozhodnúť, či zmrazovať v podobe tyčíniek, tabliet, kociek, šupín alebo prášku, na základe už uvedeného sme sa rozhodli pre metódu, ktorá poskytne veľké mraziace rýchlosti a malé zmrazené čiastočky, teda zmrazovanie v podobe kvapôčok až prachového snehu.

Ako som spomenul v úvode, táto časť problému patrí do riešenia vonkajšieho mechanizmu zmrazovania, t. j. konštrukcie vlastného zmrazovača, ktorou som sa nechcel pri tejto príležitosti zaoberať. Zostrojili a vyskúšali sme funkčný model zmrazovača a vyrobili sme jemný prachový sneh z rozličných kvapalín (smotana, koktail, čaj, káva, kofola, džús, ovocné šťavy). Na základe týchto skúšok chceme postaviť zariadenie s kontinuálnou prevádzkou. O tomto zariadení Vás rád poinformujem na niektorej ďalšej vedeckotechnickej konferencii s takýmto zameraním.

Autor opisuje niektoré techniky zmrazovania kvapalných potravín podľa patentovej literatúry. Ďalej rozoberá termofyzikálne deje, ktoré nastávajú počas zmrazovania, a uvádza, že kvapalné potraviny poskytujú svojimi vlastnosťami možnosť dlhšieho stupňa uchovania mrazom.

Literatúra

1. Tiefkühlpraxis, 12, 1971, č. 7.
2. Britský patent č. 1185968.
3. Patent NSR č. 1926442.
4. Patent NSR č. 1811669.
5. Britský patent č. 1222940.
6. Britský patent č. 171024.
7. Francúzsky patent č. 2040525.
8. Patent NSR č. 1551389.
9. Quick frozen Fds, 6, 1973, č. 1—12.
10. Advanc. cryog. Engng., 9, 1964.

Замораживание жидких пищевых продуктов

Выводы

Автор доклада приводит некоторые технические приемы замораживания пищевых продуктов согласно фирменной и патентной литературе. Далее рассматриваются термofизические процессы, происходящие в процессе замораживания и с тем, что жидкие пищевые продукты предоставляют своими свойствами возможность длительной степени хранения с помощью замораживания.

The Freezing of Liquid Foodstuffs

Summary

The author describes in his lecture some kinds of technology of the freezing of foods according to the thermophysical processes that arise during the freezing and the liquid foodstuffs being frozen offer possibilities of considerable grade of preservation.