

Štúdium vplyvu rýchlosti chladenia na frakcionáciu mliečneho tuku

B. KRKOŠKOVÁ, M. CUPÁKOVÁ

Fyzikálne vlastnosti masla a iných produktov na báze mliečneho tuku závisia od chemického zloženia tuku. Limitované zmeny týchto vlastností sa môžu dosiahnuť alternovaním podmienok výroby, t. j. ošetrovaním smotany, aby sa ovplyvnila kryštalizácia tuku, tepelným ošetrovaním masla, resp. mechanickým prepracovaním.

Tepelným ošetrovaním smotany pred zmaselnením možno významne ovplyvniť rozsah solidifikácie tuku v masle. Účinnosť tohto postupu sa zhoduje s Mulderovou teóriou tvorby zmiešaných kryštálov. Mechanické prepracovanie vedie k zníženiu tvrdosti masla redukciou veľkosti kryštálov pevného tuku a zmenou pomeru pevný/kvapalný tuk. V dôsledku komplexného chemického zloženia vykazuje mliečny tuk polymorfizmus a tvorbu pevných roztokov. Typický mliečny tuk sa začína topiť pri teplote pod -40°C , maximum topenia vykazuje pri teplote $15-18^{\circ}\text{C}$ a frakcia s najvyšším bodom topenia sa objavuje pri teplotách $20-37^{\circ}\text{C}$ [1].

Bezprostredne po výrobe má maslo určitú pevnosť, ktorá úzko súvisí s kryštalizáciou a tvorbou gélu v tuku smotany pred stĺkaním a s použitým spôsobom zmaselňovania. Tvrdosť masla je ovplyvnená povahou kryštalickej štruktúry pevnej fázy. Veľkosť kryštálov, ich rozmiestnenie a spôsob, akým sa kvapalná fáza zapája v kryštalickej mriežke, má významný vplyv na charakteristiku konzistencie [2].

Možnosti ovplyvnenia fyzikálnych vlastností mliečneho tuku, resp. výrobkov na báze mliečneho tuku uvedenými postupmi sú značne obmedzené najmä v porovnaní so širokou škálou fyzikálnych vlastností produktov na báze rastlinných olejov. Modifikácia mliečneho tuku chemickými metódami, ako sú interesterifikácia a hydrogenácia má často za dôsledok porušenie prirodzenej arómy a stratu mnohých žiadúcich vlastností. Vhodnejším procesom je separácia mliečneho tuku na frakcie s rozličným rozsahom topenia frakčnou kryštalizáciou [3].

Frakcionácia mliečneho tuku na jednotlivé frakcie podľa bodu tuhnutia poskytuje potravinárskemu priemyslu nové možnosti využitia mliečneho tuku. Zvyšovaním alebo znižovaním podielu určitej frakcie možno získať tuk s požadovanými modifikovanými vlastnosťami. Priemyselnou frakcionáciou možno

oddeliť tuhé, vyššie sa topiace podiely od podielov nižšie sa topiacich — olejovitých [1, 3, 4]. Olej je biologicky hodnotnejší, ale oxidatívne menej stály. Tuhá frakcia je odolnejšia voči oxidácii, možno ju použiť ako prísadu do čokolády, na výrobu trvanlivého sušeného mlieka, ľadového krému, pečiva a pod.

Proces frakcionácie sa najprv použil na výrobu mäkkých masiel (dobro roztierateľných pri chladničkových teplotách) a tuhých masiel pre použitie v trópoch. Mäkké maslo je v súčasnosti komerčným produktom v malom rozsahu a má vyššiu cenu ako obvyklé maslo. Aróma a iné organoleptické vlastnosti sa zachovávajú pri oboch frakciách [5].

Podľa najnovších poznatkov na zachovanie dobrej roztierateľnosti masla pri chladničkových teplotách by bolo potrebné úplne rekonštruovať glyceridové zloženie maslového tuku tak, aby pri zmene teploty od 5 do 20 °C neprebíhalo nijaké topenie alebo kryštalizácia. Za týchto podmienok by mal pomer pevný/kvapalný tuk zostať konštantný a roztierateľnosť, ktorá je reologickou vlastnosťou, by sa menila iba mierne v závislosti od zmeny viskozity kvapalnej frakcie [4].

Pri kryštalizačnej frakcionácii rozoznávame dve rozličné formy. Prvá z nich používa metódu kryštalizácie z rozpúšťadla. Tuk sa rozpustí v rozpúšťadle a pri kryštalizačnej teplote sa delí. Druhá forma používa metódu, pri ktorej dochádza ku kryštalizácii priamo z taveniny. Výhodou prvej metódy je, že ku kryštalickej rovnováhe dochádza veľmi rýchlo, kým pri druhej metóde môže tento proces trvať niekoľko dní. Okrem toho sa vykryštalizovaná hmota oveľa ľahšie oddeľuje od kvapalných zložiek. Nevýhodou je, že v neskoršej fáze treba rozpúšťadlo oddeľovať od získaného substrátu. Rýchlosť chladenia a miešania je rozhodujúca pre veľkosť kryštálov, a tým aj pre ich účinné oddeľovanie z čiastočne vykryštalizovaného maslového tuku. Keď sa schladzuje veľmi rýchlo, vznikajú príliš malé kryštály, ktoré sa potom v dôsledku uzatvárania olejovej časti len veľmi ťažko separujú z olejovej frakcie. Veľmi pomalé ochladzovanie je teda prvoradou a nevyhnutnou podmienkou správnej kryštalizácie [6].

Znalosť stavby vznikajúcich tukových kryštalizačných jadier, resp. sférolytov je dôležitým základom pre technológiu frakcionácie maslového tuku. Pri chladení roztopeného maslového tuku za určitých podmienok sa získajú takmer guľovité častice, ktoré sú zložené z početných jednotlivých kryštálikov. Medzi priebehom kryštalizácie a morfológiou vytvorených sférolytov existuje úzka súvislosť. Podobne existuje súvislosť medzi morfológiou a oddeliteľnosťou vykryštalizovanej tvrdej frakcie od kvapalného oleja. Veľké a kompaktné sférolyty sa dajú dobre odfiltrovať [7].

V posledných rokoch sa laboratórne pripravilo veľa frakcií. Takmer všetky frakcie sa pripravili progresívnou frakčnou kryštalizáciou buď z taveniny, buď z roztokov pri použití rozpúšťadiel, ako napr. etanol, acetón a i. Povaha získaných frakcií závisí od experimentálnych podmienok. Z faktorov, ktoré ovplyvňujú povahu frakcií, je najdôležitejšia kryštalizačná teplota, teplotný rozdiel medzi za sebou idúcimi kryštalizačnými stupňami, rýchlosť chladenia a v prípade kryštalizácie z rozpúšťadla aj koncentrácia tuku [1].

V rámci vypracovania novej technológie skladovania mrazeného masla sme získali veľa poznatkov o vplyve rýchlosti zmrazovania na fyzikálne vlastnosti a chemické zloženie rozličných mrazených vzoriek masla [8]. Ako prvú etapu štúdia postupov frakcionácie mliečného tuku sme v nadväznosti na tieto práce

sledovali vplyv rýchlosti chladenia na frakcionáciu mliečneho tuku vo forme masla, a to dlhodobe v priebehu mraziarenského skladovania. Experimentálne sme skúmali distribúciu mastných kyselín na povrchu a v strede vzoriek chladených pri rozličnej efektívnej rýchlosti.

Usporiadanie pokusov

Materiálom pre pokusy bol mliečny tuk vo forme masla vyrobeného zo sladkej smotany kontinuálne. Vzorky sa bezprostredne po výrobe zabalili po 250 g do hliníkovej, pergamenom kaširovanej fólie a chladili troma metódami, volne, kontaktné a kvapalným dusíkom, pri rozličných efektívnych rýchlostiach chladenia, resp. zmrazovania. Voľné zmrazovanie prebiehalo v mraziarenskej komore pri teplote -18°C , kontaktné mrazenie sa realizovalo v kontaktnom zmrazovači pri teplote -35°C . Pri zmrazovaní kvapalným dusíkom sme použili imerzný spôsob (vzorky masla sme ponorili asi na 6 minút do kúpeľa s kvapalným dusíkom pri teplote okolo -195°C).

Na stanovenie rýchlosti zmrazovania sa teplota v termickom jadre zmrazovaného produktu merala kontinuálne termistorovým teplomerom.

Po zmrazení a počas mraziarenského skladovania pri teplote -18°C sa v jednomesačných intervaloch odoberali vzorky na sledovanie konzistenčných vlastností penetračnou metódou a na určenie zastúpenia mastných kyselín plynovou chromatografiou. Osobitne sa analyzovala povrchová, asi 1 cm hrubá vrstva a zvyšok po odstránení povrchu. Penetrácia sa merala v závislosti od teploty vzorky v priebehu rozmrazovania v rozsahu teplôt od 0 do 16°C . Súčasne sa sledoval priebeh kriviek teploty v uvedenom teplotnom rozmedzí. Na meranie penetrácie sa použil automatický penetrometer AP 4/2.

Zastúpenie mastných kyselín sme sledovali po uvoľnení mastných kyselín zo zmydelneného podielu tuku plynovou chromatografiou. Na analýzu na plynovom chromatografe Fractovap model GB sme použili 60% éterické roztoky. [Plameňoionizačný detektor, sklenená kolóna $1850\text{ mm} \times 4\text{ mm}$, plnená DEGS 8% + 1% H_3PO_4 na chromosorbe W, silanizovanom, 80/100 mesh, teplota kolóny 210°C , teplota detektora 250°C (10).]

Výsledky pokusov a diskusia

Použité spôsoby zmrazovania sa výrazne líšili z hľadiska dosiahnutých efektívnych rýchlostí zmrazovania (ERZ). Pri voľnom zmrazovaní sa dosiahla ERZ 0,3 cm/hod. (pomalé mrazenie). Pri rýchlejšom, kontaktnom zmrazovaní bol ERZ 1,0 cm/hod. a pri imerznom zmrazovaní v kvapalnom dusíku sa dosiahla extrémne vysoká ERZ, priemerne 17 cm/hod. Odlišná zmrazovacia rýchlosť sa prejavila na fyzikálnych vlastnostiach mrazeného masla.

Sledovanie priebehu kriviek teploty rozlične mrazeného masla v rozsahu teplôt $0-16^{\circ}\text{C}$ ukázalo, že najrýchlejšie sa temperovalo maslo mrazené voľne. Preukazne pomalšie sa temperovala vzorka zmrazená kontaktné a najpomalšie vzorka zmrazená v kvapalnom dusíku, teda pri najvyššej ERZ. Odlišnú rýchlosť temperovania spôsobuje to, že rýchle ochladenie solidifikuje väčšie

množstvo tuku ako pomalé chladenie. Rýchlosť temperácie je nepriamoúmerná rýchlosti zmrazovania. Tento vplyv je výraznejší pri vzorkách z povrchu rozlične mrazeného masla v porovnaní so vzorkami zo stredu.

V tabuľkách 1 a 2 sa uvádzajú hodnoty penetrácie v rozličných mrazených vzorkách masla po zmrazení, resp. po trojmesačnom skladovaní.

Pri hodnotení vplyvu rýchlosti zmrazovania na fyzikálne vlastnosti vyjadrené hodnotou penetrácie sa zistilo, že so stúpajúcou rýchlosťou zmrazovania stúpa tvrdosť vzoriek. Najnižšie hodnoty penetrácie sa namerali pri vzorkách zmrazených v kvapalnom dusíku. Najvyššie hodnoty, ktoré sa však iba málo líšia od hodnôt pre vzorky mrazené voľne, sa zistili pri kontaktne zmrazenej vzorke. Výrazné rozdiely v tvrdosti, resp. v hodnote penetrácie medzi povrchom a stredom vzorky sa zistili pri voľnom a kontaktnom zmrazovaní (hodnoty pre stred vzorky sú vyššie). Pri masle zmrazenom v kvapalnom dusíku sú rozdiely medzi povrchom a stredom nevýznamné.

Sledovanie zmien hodnôt penetrácie počas skladovania ukázalo, že so stúpajúcou ERZ rastie rozsah týchto zmien. Vzorky zmrazované voľne javia iba nevýznamné zmeny, pri kontaktne mrazenej vzorke nastalo preukazné zníženie hodnôt penetrácie po trojmesačnom skladovaní. Najväčšie zmeny sa zistili pri vzorkách zmrazených v kvapalnom dusíku.

Rozličné ERZ pri jednotlivých spôsoboch zmrazovania mali za dôsledok odlišné percentuálne zastúpenie mastných kyselín na povrchu i v strede mrazených vzoriek.

V tabuľkách 3 a 4 uvádzame percentuálne zastúpenie mastných kyselín vo vzorkách rozlične mrazeného masla po zmrazení, resp. trojmesačnom skladovaní.

Vplyv rýchlosti zmrazovania bol najpreukaznejší pri maslovej, kaprónovej, myristovej, palmitovej a olejovej kyseline. So stúpajúcou ERZ klesá obsah nižších nasýtených mastných kyselín a stúpa obsah vyšších nasýtených mastných kyselín v povrchovej vrstve rozlične mrazených vzoriek. Najvýraznejší je tento trend pri porovnaní voľne mrazenej vzorky so vzorkou mrazenou kontaktne. Vzorka zmrazená v kvapalnom dusíku sa čo do obsahu jednotlivých mastných kyselín iba málo líšila od kontaktnej mrazenej. Vplyv rýchlosti zmrazovania na distribúciu mastných kyselín je výraznejší pri porovnaní ich obsahu v povrchovej a vnútornej vrstve rôzne mrazených vzoriek. Výrazne sa prejavil frakčionálny vplyv nízkych zmrazovacích rýchlostí. Najväčšie rozdiely v koncentrácii jednotlivých mastných kyselín sme zistili pri voľne mrazenej vzorke (pri najnižšej ERZ) a tieto sa so stúpajúcou rýchlosťou zmrazovania zmenšujú. Sledovanie dynamiky distribúcie mastných kyselín počas skladovania mrazeného masla (tab. 4) ukázalo v priebehu prvých 3 mesiacov najväčšie zmeny v obsahu nižších a vyšších nasýtených mastných kyselín. Zmeny v obsahu vyšších nenasýtených mastných kyselín nie sú preukazné vzhľadom na presnosť stanovenia.

Ak celkovo hodnotíme zmeny v distribúcii jednotlivých druhov mastných kyselín, treba konštatovať trend vyrovnávania zloženia povrchu a stredu voľne mrazenej vzorky.

K uvedeným výsledkom našich pokusov treba záverom poznamenať, že v sledovaní pokračujeme až do dosiahnutia skladovacej doby 6 mesiacov. Po skončení celého experimentu sa urobia konečné závery a získané výsledky sa komplexne zhodnotia.

je nepriamoúmerná
kľach z povrchu roz-
ličných mrazených
ovanií.

vlastnosti vyjadre-
losťou zmrazovania
merali pri vzorkách
e sa však iba málo
ontaktne zmrazenej
trácie medzi povr-
i zmrazovaní (hod-
kvapalnom dusíku

ázalo, že so stúpa-
né voľne javia iba
pukazné zníže-
nie zmeny sa zistili

mali za dôsledok
vrchu i v strede
masných kyselín
ymesačnom skla-

ovej, kaprónovej;
ERZ klesá obsah
ších nasýtených
žoriek. Najvýraz-
orkou mrazenou
obsahu jednotli-
Vplyv rýchlosti
i pri porovnaní
zoriek. Výrazne
losti. Najväčšie
zistili pri voľne
ýchlosťou zmra-
h kyselin počas
ých 3 mesiacov
stných kyselin.
e sú preukazné

hov masných
a stredu voľne

znamenat, že
v 6 mesiacov.
kané výsledky

Tab. 1. Hodnoty penetrácie v rozličných mrazených vzorkách masla po zmrazení

Voľne	Teplota, °C		0	2	4	6	8	10	12	14	16
	Penetrácia °P	povrch	65,3	63,6	72,0	72,0	77,3	88,6	106,3	124,0	116,0
		stred	58,0	59,0	70,0	91,3	99,0	110,6	122,3	126,6	149,0
Kontaktne	Teplota °C		0	2	4	6	8	10	12	14	16
	Penetrácia °P	povrch	84,6	79,3	84,6	89,6	95,0	109,0	122,3	139,3	141,0
		stred	63,6	76,0	90,6	107,6	117,6	137,3	135,3	133,0	—
Dusíkom	Teplota °C		—1	0	2	4	7,5	10	12	14	16
	Penetrácia °P	povrch	53,6	60,6	62,0	67,6	75,8	85,6	96,6	123,0	—
		stred	52,2	52,2	52,6	60,0	66,3	76,6	94,6	106,3	—

Tab. 2. Hodnoty penetrácie v rozličných mrazených vzorkách po trojmesačnom skladovaní

Mrazenie	Vzorka	Penetrácia „stred“ (°P)
----------	--------	-------------------------

Tab. 3. *Percentuálne zastúpenie mastných kyselín vo vzorkách rozlične mrazeného masla, hneď po zmrazení*

MK počet uhlíkov	Podmienky	Obsah MK v %					
		Mrazenie					
		voľne		kontaktné		dusíkom	
		P	S	P	S	P	S
C ₄		11,52	2,19	4,83	3,71	3,99	2,51
C ₆		6,39	2,95	3,32	2,61	2,73	2,18
C ₈		2,27	1,86	1,70	1,30	1,74	1,59
X ₁		—	0,19	0,14	0,32	0,18	0,16
C ₁₀		4,68	3,47	3,01	3,58	3,36	3,72
C ₁₀ : 1		0,16	0,41	0,37	0,51	0,29	0,44
C ₁₂		4,57	4,10	3,72	4,14	3,55	4,24
Σ 1		0,17	0,14	0,72	1,03	0,84	0,88
C ₁₄		10,84	11,25	11,13	9,63	10,49	10,00
Σ 2		1,95	5,09	2,40	3,70	5,00	3,71
C ₁₆		26,50	29,03	37,05	37,66	39,80	39,46
Σ 3		3,91	6,27	4,36	4,42	3,09	4,11
C ₁₈		6,05	9,07	6,99	7,62	6,62	6,54
C ₁₈ : 1		18,10	19,95	17,68	17,22	16,82	17,27
C ₁₈ : 2		—	2,30	1,79	1,87	0,18	1,71
C ₁₈ : 3		—	0,77	0,75	0,64	0,70	0,66

Legenda: Σ 1 : C₁₂ : 1 + i C₁₃ + C₁₃ + i C₁₄.
 Σ 2 : C₁₄ : 1 + i C₁₅ + C₁₅ + C₁₅ : 1 + i C₁₆.
 Σ 3 : C₁₆ : 1 + i C₁₇ + C₁₇ + C₁₇ : 1 + i C₁₈.
 X₁ — neidentifikovaná mastná kyselina,
 P — povrch; S — stred; MK — mastná kyselina.

Súhrn

V závislosti od metódy mrazenia a v priebehu mraziarenského skladovania sa sledovali fyzikálne zmeny mliečného tuku vo forme masla penetračnou metódou a frakcionačný vplyv rýchlosti zmrazovania na obsah mastných kyselín v povrchovej a vnútornej vrstve vzoriek.

Najväčšie zmeny hodnoty penetrácie v priebehu skladovania sa zistili pri najvyššej ERZ. Sledovanie zmien v distribúcii mastných kyselín ukázalo trend vyrovnávania zloženia povrchu a stredu voľne mrazenej vzorky (pri najnižšej ERZ).

Literatúra

1. SHERBON, J. W.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 51, 1974, č. 2, s. 22—25.
2. VASIČ, J. — de MAN, J. M.: XVIIth Int. Dairy Congr. München 1966, s. 149.
3. NORRIS, R. a kol.: J. Dairy Res., 38, 1971, s. 179.
4. WILSON, B. W.: Austr. J. Dairy Technol., 30, 1975, č. 1, s. 10—13.
5. LANG, F. — LANG, A.: Milk Industry, 75, 1974, č. 1, s. 22.

The cooling effect rate study on the fractionating of the milk fat

Summary

The physical changes of the milk fat in the butter form by means of the penetration method and the fractionating freezing rate effect on the fat acid content in the surface and inner sample layer in dependence upon the freezing method during the freezing storage were followed.

During the storage the highest penetration values were ascertained at the highest EFR (effective freezing rate). The equilibration of the surface and middle in free frozen sample had been shown by the following the fat acid distribution (at the lowest EFR).