

Možnosti využitia technológie zmrazovania kvapalným dusíkom v mliekárenstve

B. KRKOŠKOVÁ

Venované Prof. Dr. Ing. F. Görnerovi k jeho 50. narodeninám

Potraviny konzervované rôznymi spôsobmi majú v rôznej miere zachované organoleptické vlastnosti a nutričnú hodnotu, ale najviac podobné čerstvým produktom sú potraviny konzervované mrazením. Najväčším pokrokom v mraziarenskej technológii bolo zavedenie priemyselného využitia skvapalnených plynov na zmrazovanie potravín. Zo skvapalnených plynov je na zmrazovanie potravín najvhodnejší kvapalný dusík. Zmrazovanie použitím kvapalného dusíka jednak podstatne skráti zmrazovací čas, čím sa dosiahne zvýšenie produktivity práce a jednak rezultuje v zlepšenej akosti finálneho výrobku. Ďalšou výhodou tohto spôsobu zmrazovania je, že technické zariadenie na zmrazovanie je relatívne jednoduché, málo poruchové, na jeho umiestnenie je potrebná malá plocha. Cieľom tohto prehľadu je zhrnúť poznatky o možnostiach využitia tohto spôsobu zmrazovania v mliekárenskom priemysle.

Zmrazovanie je veľmi dobrý spôsob na zachovanie pôvodných chuťových vlastností mliečnych produktov, môže však spôsobiť deštrukciu významných konzistenčných a fyzikálnych vlastností. Keďže mlieko je menej sezónnou potravinou ako ovocie a zelenina, nie je tak dôležité zmrazovať mlieko a jeho produkty a udržať ho od obdobia prebytku do obdobia nedostatku. Napriek tomu je v súčasnom období výhodné zmrazovať niektoré mliečne produkty, aby sa tak udržala ich lepšia kvalita, resp. aby boli k dispozícii na neskoršie spracovanie.

V snahe konzervovať letný prebytok smotany a spracovať ju na maslo v zimnom nedostatkovom období, začala sa smotana zmrazovať a mraziarensky skladovať. Rozmrazená smotana sa potom zmieša s čerstvou a získa sa maslo, ktoré má výhodné vlastnosti letného aj zimného masla (vysoký obsah karotínov, dobrú roztieravosť). Zatiaľ čo sa spracovanie zmrazenej smotany na maslo úspešne vyriešilo (1), zmrazená smotana sa nedá použiť ako šľahačka. Zmrazenie a nasledovné rozmrazovanie vedie k rozhodujúcim zmenám zloženia smotany.

Chuť väčšiny mliečnych produktov zostáva počas zmrazovania a mraziarenského skladovania pomerne stabilná. Fyzikálne vplyvy zmrazovania sú dosť značné, zvlášť vtedy, ak sa predlžuje čas mraziarenského skladovania. Rozsah fyzikálnych zmien je tým menší, čím nižšia je teplota, pri ktorej

produkt začína mrznúť. Teplota mrznutia mliečnych produktov sa mení v závislosti od ich zloženia a tiež prídavkom soli alebo cukrov pri výrobe niektorých produktov. Reprezentatívne hodnoty tejto teploty niektorých mliečnych produktov sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1.

Produkt	Začiatok zmrazovania °C	Voda %
Mlieko	— 0,54	87,5
Zahustené mlieko (10 % tuku)	— 2,0	67,0
Smotana	— 3,13	64,0
Sladené zahustené mlieko	—15,0	27,0
Maslo	0,0	15,8
Maslo solené (2,0 % soli)	— 9,0	15,8
(3,5 % soli)	—19,8	15,8

Mlieko začína mrznúť pri teplote blízko bodu mrazu vody, ale aby sa uchovala vhodná štruktúra a chuťové vlastnosti, sú pre zmrazovanie mlieka vhodné oveľa nižšie teploty. Pri zmrazovaní mlieka najprv vymŕza voda. Rozpustené a dispergované zložky sa vo zvyšku vody koncentrujú. Pri teplotách od -5 do -15 °C ostáva nevymrznuté asi 7 % vody, pri teplote -25 °C len 3 %. Bod zmrazenia takto koncentrovanej kvapaliny je postupne nižší. Významné vlastnosti kryštalizačných štruktúr tenkých vrstiev surového mlieka a smotany a rozdelenie väčšiny zložiek v kvapalnej a pevnej fáze, tvoriacej sa pri čiastočnom zmrazení študoval Fluckinger (2). Pri obsahu ľadu 10 %, obsahuje táto pevná fáza 96 % ľadu a malé množstvo mliečnej hmoty. Vnútorný tlak pri zmrazovaní stúpa a spôsobuje mechanické porušenie membrán tukových guľôčok, čo sa prejaví ako „voľný tuk“ na povrchu rozmrazeného produktu. Tomuto poškodeniu možno zabrániť homogenizáciou mlieka pred zmrazovaním. Homogenizácia zvyšuje množstvo viazaného kazeínu adsorbovaného na povrchu tukových guľôčok. Pri 25 % tuku je v podstate všetok kazeín adsorbovaný na tuk.

Vplyv zmrazovania na stabilitu tukovej suspenzie

Tuk je v mlieku dispergovaný vo forme tukových guľôčok o priemere 3–6 μ . Tieto sú obalené adsorpčnou vrstvou pozostávajúcou z fosfolipidov a lipoproteínov, ktorá udržiava tukové guľôčky vo viac alebo menej stabilnej suspenzii. Keď sa vodná fáza pri zmrazovaní stane nepohyblivou, poruší sa stav rozpustených a suspendovaných komponentov. Pri tvorbe kryštálov ľadu a ich ďalšom narastaní sú tukové guľôčky mechanicky navzájom pritláčané a tvoria sa ich agregáty. Tukové guľôčky sa deformujú, ich obaly sa postupne dehydratujú a strácajú elasticnosť. Súčasne vo vnútri prebieha kryštalizácia triglyceridov, čím rastie ich objem, a pôsobením vonkajšieho a vnútorného tlaku sa konečne membrány tukových guľôčok porušia (3).

Porušenie tukovej suspenzie alebo emulzie počas zmrazovania je nevýznamné pri produktoch, ktoré sú určené na ďalšie spracovanie, ale pri produktoch určených bezprostredne na konzum musí byť pôvodná štruktúra zachovaná. Rozsah rozrušenia je veľmi závislý od rýchlosti a rozsahu tepelnej zmeny. Pri produkte zmrazovanom pomaly zistilo sa väčšie rozrušenie ako pri produkte zmrazenom rýchle. Veľmi rýchle zmrazenie môže zredukovať množstvo voľného tuku na 20 % celkového tuku, ale aj toto malé množstvo môže spôsobiť nežiadúce javy, najmä pri plnotučnom mlieku (4). Zatiaľ čo homogenizácia stabilizuje tukovú emulziu mlieka počas zmrazovania, nemá ten istý účinok na tukovú emulziu smotany, pretože v smotane je klesajúce množstvo bielkovín a oveľa väčší nový tukový povrch. Nechránený povrch tukových častíc dovoľuje splývanie tuku a rozrušenie emulzie. Pomer tuku, ktorý sa takto oddelí z mrazenej smotany, je závislý od zloženia a spracovania smotany a od podmienok zmrazovania a rozmrazovania. V predchádzajúcom sme uviedli, že homogenizácia bráni separácii tuku po rozmrazení mlieka. Tento účinok pokračuje, kým množstvo tuku v produkte neprekročí 25 %. Pri 30 % tuku homogenizácia má za následok rozrušenie emulzie. Je to dôsledok prebytku (prevahy) nového tukového povrchu nad proteínom, ktorý je na tento povrch adsorbovaný.

Vplyv zmrazovania na stabilitu proteínu

Rušiaci vplyv zmrazovania na emulziu mliečného tuku sa prejaví odrazu, vtedy, keď voda zamrzne na ľad. Na rozdiel od tohto vplyvu destabilizácia proteínu sa prejaví neskôršie. Bielkoviny mlieka sú v koloidnej forme. V koloidnej forme je aj časť minerálnych solí (koloidný fosforečnan vápenatý). Laktóza a ďalšie minerálne látky sú v pravom molekulovom, alebo iónovom roztoku. Časť vápnika viaže sa v mlieku na kazeín v koloidnej forme. Zmrazovanie samotné nemá patrný účinok na mliečne proteíny, ale počas mraziarskeho skladovania stráca komplex kazeinát vápenatý — fosforečnan vápenatý svoju stabilitu, čo má za následok vyvločkovanie. Görner a kol. sledovali počas zmrazovania reverzibilné a ireverzibilné vyvločkovanie bielkovín (5).

Reverzibilné zrážanie je spôsobené vysolením kazeínu zvýšenou koncentráciou solí v nevymrznutej vode. Na reverzibilnú koaguláciu kazeínu má veľký vplyv laktóza v mlieku. Mechanizmus tohto vplyvu je nasledovný. Laktóza, rozpustená v koncentrovanom, rýchle podchladenom tekutom podiele mrazeného mlieka, je schopná viazať vápenaté soli, ktoré sa týmto v tekutom podiele veľmi koncentrujú. Ak čiastka laktózy vykryštalizuje, bude zvyšný tekutý podiel viazať menej vápnika a kazeín sa vyzráža. Rozpustená laktóza chráni kazeín pred zrazením; ochranný účinok však zanikne, ak laktóza vykryštalizuje (6).

Na vyzrážanie bielkovín vo forme ireverzibilnej zrazeniny má vplyv vápnik. Je známe, že ak je prítomný vo väčšej koncentrácii, dáva s kazeínom zrazeninu kazeinátu vápenatého. Dá sa to dokázať blokovaním vápnika citrátom sodným alebo pyrofosforečnanmi na neionizované komplexné zlúčeniny. El — Negoumy [7] pozoroval pri práci s komplexom obsahujúcim α_s — k — kazeín, citrát a laktózu, že stabilita kazeinátovej micely počas zmrazovania

stúpa v prítomnosti týchto látok. Z toho vyplýva, že stabilizujúci účinok citrátu a laktózy spočíva v tvorbe komplexu s vápnikom.

Pasterizácia stabilizuje proteín v mlieku počas mraziarenského skladovania [8, 9]. Rozrušenie kazeinátového systému je oveľa výraznejšie pri koncentrovanom mlieku než pri obyčajnom. Veľa autorov sa zaoberalo štúdiom proteínovej stability v mrazenom zahustenom mlieku [10, 11]. Pod zahusteným mliekom rozumieme mlieko po pasterizácii koncentrované za vákua v pomere 3 : 1. Ukázalo sa, že kryštalizácia laktózy v mrazenom koncentráte je iniciátorom proteínovej denaturácie a výsledkom tohto deja je po rozmrazení gélovitý nepoužiteľný produkt.

Vplyv zmrazovania na chuť mliečnych produktov

Na chuť mliečnych produktov má vplyv tuková i netuková frakcia. Netuková frakcia pozostávajúca z laktózy, bielkovín a solí sa javí ako málo významná vzhľadom na zmenu chuti mrazených produktov. Najvýznamnejšie zmeny v netukových zložkách sú spojené s Mailliardovou reakciou.

Mliečny tuk je hlavným zdrojom žiadúcich i nežiadúcich príchutí pri mliečnych produktoch obsahujúcich tuk. Odpoveď na problémy zmeny chuti treba teda hľadať v štúdiu chemizmu mliečneho tuku. Mraziarensky sa vo veľkých objemoch spracovávajú väčšinou iba tri produkty, ktoré majú vysoký obsah tuku a sú citlivé na zhoršovanie chuti. Sú to: smotana, maslo a v niektorých krajinách aj plastická smotana.

Mliečny tuk podlieha skaze dvoma spôsobmi:

1. žltnutím, ktoré je katalyzované enzýmami,
2. oxidáciou, teda neenzymatickými chemickými premenami.

Teplné spracovanie obvykle inaktivuje väčšinu mliečnych lipáz, ale časť mikroorganizmov produkujúcich enzýmy preživa. Pri zmrazovacích teplotách je však biologická aktivita minimálna, kazenie tuku spôsobuje teda najmä oxidácia. Pri mrazených produktoch sú reakčné rýchlosti redukované v takej miere, že vznik oxidovanej chuti je dobre kontrolovateľný [12]. Oxidácia sa prejaví tak, že nenasýtené kyseliny maslového tuku, väčšinou kyselina olejová, linolová a linolenová, sú oxidované za tvorby hydroperoxidov. Tieto sa hneď rozkladajú na nasýtené a nenasýtené aldehydy. Okrem karbonylov teoreticky vzniknutých oxidáciou tukov, boli izolované a identifikované aj mnohé iné. Z tohto veľkého počtu produktov neboli bezpečne zistené tie, ktoré sú bezprostredne zodpovedné za tzv. oxidovanú chuť. Ukázalo sa, že samovoľný vznik oxidovanej chuti v mlieku spôsobuje oxidácia. [13].

V posledných rokoch vyvinulo sa niekoľko nových metód zmrazovania. Okrem fluidizačného zmrazovania je to najmä zmrazovanie v skvapalnených plynch, ako je hélium, freón a dusík. [14]. Tento spôsob zmrazovania sa začal využívať na zmrazovanie mäsa, hydiny, ovocia, zeleniny a mliekárenských produktov [15]. Pokusy urobené v priemysle ukázali, že niektoré produkty, ktoré sú pre zmrazovanie konvenčným spôsobom málo vhodné, sa v kvapalnom dusíku dajú dobre zmraziť. Ako sme už uviedli, konvenčné zmrazovanie mlieka vedie často k získaniu nekvalitného produktu. Až vývoj posledných rokov v mliekárenskej technológii priniesol možnosti výroby zmrazeného mlieka, ktoré by nemalo nedostatky konvenčne mrazeného mlieka. Nové

metódy výroby kvalitného mrazeného mlieka sa vyznačujú vysokou zmrazovacou rýchlosťou a hlbokými skladovacími teplotami. Lagoni a Merten [16] nezistili pri zmrazovacej teplote -40°C žiadne znaky denaturácie. Toto zistenie je v súlade s teoretickými úvahami autorov, podľa ktorých difúzia hydratačnej vody bielkovín do fázy ľadu je možná len vtedy, ak existujú vedľa seba fáza ľadu a vodná fáza. Pri teplote -40°C a pri zodpovedajúcej zmrazovacej rýchlosti sa tento prípad nemôže vyskytnúť. Za týchto podmienok neprichádza do úvahy ani denaturácia bielkovín. Skladovacia teplota mrazeného mlieka musí byť podľa Bella [17] pod -23°C .

O význame zmrazovania pre úchovu letnej smotany sme už hovorili. V tejto súvislosti je dôležité si uvedomiť, že i pri tomto produkte je rozhodujúcim činiteľom na úchovu vhodnej skladby a tým aj na zabezpečenie vyhovujúceho kvalitného finálneho produktu zmrazovania rýchlosť [18], ktorá sa použitím kvapalného dusíka dá niekoľkonásobne zvýšiť.

Krátkodobým ponorením do kvapalného dusíka riešila sa otázka fixácie kociek zmrzliny. Počiatočné pokusy ukázali, že teplotu -34°C v jadre kocky bolo možné dosiahnuť za menej ako 5 minút. Pri tomto spôsobe zmrazovania má zmrzlina homogénnu jemnú štruktúru bez rozvrstvenia. Farba zmrzliny mala mierne svetlejší odtieň, ako máva zmrzlina zmrazená bežným spôsobom [19].

Pomocou kvapalného dusíka sa dá podľa požiadaviek technológie nastaviť široká škála zmrazovacích rýchlostí. Vďaka tomu rozšíril sa sortiment mrazených produktov o také produkty, ktoré konvenčne zmrazené boli nevhodné. Použitie kvapalného dusíka na zmrazovanie umožňuje tzv. „zmrazenie za tvorby kôry“ – Krustengefrieren. Tým sa rozumie zmrazenie, pri ktorom sa povrch produktu – kôra – veľmi rýchle zmrazí, zatiaľ čo jadro sa domrazí až v mraziarenskom skladovacom priestore. Tento jav, ktorý je pri niektorých produktoch, ako napr. pri ovocí, nežiadúci, lebo spôsobuje praskanie produktov, na druhej strane umožnil vyvinúť niektoré nové výrobky, najmä šľahačkové. Pri týchto výrobkoch nehrozí nebezpečenstvo rozpraskania povrchu následkom zväčšenia vnútorného objemu [20].

Výskum posledných rokov priniesol využitie kvapalného dusíka v mliekárskom priemysle nielen pre zmrazovanie, ale aj pre chladenie. Rýchle chladenie sa využíva pri výrobe ovocného jogurtu, ktorý sa hneď po naplnení do pohárov rýchle schladzuje o 40 až 50°C . Čím rýchlejšie sa chladenie vykoná, tým lepšia je kvalita produktu a rovnomernejšia jeho konzistencia [20].

Aby sa vyhovel požiadavkám na prepravu mliečnych výrobkov, ktoré rýchle podliehajú skaze, potrebujú dodávkové vozidlá dobré chladiace jednotky. Vychádzajúc z predpokladu, že účelom účinnej konzervácie je rýchle zmrazenie a doprava v tepelne regulovaných podmienkach (teploty okolo -18°C), našiel kvapalný dusík uplatnenie aj pri preprave. Preprava mliečnych výrobkov použitím kvapalného dusíka sa môže uskutočniť v rôznych dopravných prostriedkoch, ako sú chladené vagóny, nákladné autá a cisterny [21].

Zmrazovanie mliečnych produktov použitím kvapalného dusíka je výhodné, ak sa pri výrobnom postupe dodržia nasledovné kritériá:

1. zlepšenie akosti výrobkov (vôňa, farba, retencia vitamínov, konzistencia),
2. zvýšenie výroby, výkonu alebo iných výrobných zložiek, napr. zníženie

mzdových nákladov, podstatné skrátenie zmrazovacieho cyklu a možnosť kontinuálnej výroby,

3. možnosť zavedenia výroby nových potravinárskych výrobkov, ktoré sa inými zmrazovacími metódami nedali spracovať.

Najväčšou výhodou zmrazovania použitím kvapalného dusíka je, ako sme už uviedli, rýchlosť zmrazovania. Ďalšou výhodou je, že zariadenie na zmrazovanie je málo poruchové a na jeho umiestnenie je potrebná relatívne malá plocha.

Súhrn

V predloženej práci sa pojednáva o princípe konzervácie mlieka a mliečnych produktov zmrazovaním. Sú tu zhrnuté literárne údaje o zmenách v bunečnej štruktúre, organoleptických vlastnostiach, o vplyve zmrazovania na stabilitu proteínu a na stabilitu tukovej emulzie. Ďalšia časť práce sa venuje použitiu kvapalného dusíka na zmrazovanie v mliekárenskom priemysle a vplyvu tejto novej technológie na kvalitu a sortiment mrazených produktov.

Literatúra

1. Mohr, W. — Dittmann, H., Zum Problem der Tiefkühlagerung von Sahne mit dem Zweck der späteren Verbutterung nach der Auslagerung. *Milchwiss.*, 15, 1960, 60 — 4.
2. Fluckinger, E., Formation of ice crystals in thin layers of milk. *Dairy Sci. Abst.*, 25, 1963, 337.
3. Brunner, J. R., *Fundamentals of Dairy Chemistry*, Avi Publishing Co., Westport, Conn. 1965.
4. Lagoni, H. — Peters, K. H., A contribution on the freezing behavior of milk and cream. *Proc. Intern. Dairy Congr.* 16 th. Copenhagen, 1962.
5. Görner, F. — Krébes, T., Problémy zmrazovania mlieka. *Bull. Výsk. ústavu pre konzerváciu potravín*, 3, 1964, 1.
6. Tessier, H. — Rose, D., Composition of the liquid portion of frozen milk. *Can. J. Technol.*, 34, 1956, 211 — 12.
7. El — Negoumy, A. M., Interaction of α_s — casein with H₂O — casein in model systems before and after freezing. *J. Dairy Sci.*, 49, 1966, 1478.
9. Rose, D. — Tessier, H., Effect of heat and of prefreezing storage on the stability of frozen milk. *J. Technol.*, 34, 1956, 139.
10. Desai, I. D. — Mickerson, T. A., Stability of frozen milk. *J. Dairy Sci.*, 44, 1961, 215.
11. Nickerson, T. A., Changes in concentrated milk during frozen storage. *J. Food Sci.*, 29, 1964, 443.
12. Schwartz, D. P. — Parks, O. W., The lipids of milk. in: *Fundamentals of dairy chemistry*. Avi Publishing Co., Westport, Conn. 1965.
13. Parks, O. W. — Keeney, M., Carbonyl compound associated with the off — flavor in spontaneously oxidized milk. *J. Dairy Sci.* 46, 1963, 295.
14. Mason, R. H., Has liquid nitrogen a future as a method of freezing? *Quick frozen foods*, 25, 1962, 41.
15. Brownlow, D., Liquid freezing — its succesful application. *Industrial Refrigeration*, 136, 1959, 4.
16. Lagoni, H., Über Denaturierungsvorgänge beim Gefrieren von Milch und Rahm und deren Ursachen. *Kieler. Milchwirtsch. Forsch. Ber.* 11, 1959, 141.
17. Bell, R. W. — Mucha, T. J., Stability of Milk and its concentration in frozen storage at various temperatures. *J. Dairy Sci.*, 35, 1952, 1.
18. Godbersen, Die Verwendung gefroreter Sahne zur Butterherstellung. *Milchwiss.*, 17, 1962, 170.

19. Pearson, A. M., Improved technique for ice cream hardening explored. Canad. Dairy and ice cream J., 41, 1962, 12.
20. Trappmann, W., Neue Erkenntnisse beim Kühlen und Gefrieren von Lebensmitt. Bulletin SPA – VÜP, 11, 1970, 2.
21. Scripture, C. W.: Liquid nitrogen in truck refrigeration The ice cream trade J. 57, 1961, 28.

Возможности использования технологии замораживания при помощи жидкого азота в молочном хозяйстве

Выводы

Автор трактует в данной статье принцип консервации молока и молочных продуктов при помощи замораживания. Он резюмирует литературные показания об изменениях в структуре клеток, об органолептических качествах, о влиянии замораживания на устойчивость протеинов и на устойчивость жировой эмульсии. Дальнейшая часть работы посвящена использованию жидкого азота для замораживания в молочной промышленности и влиянию данной новой технологии на качество и сортимент замороженных продуктов.

Possibilities in utilisation of Technology of Freezing by Liquid Nitrogen in Dairies

Summary

This work deals with the principle of the preservation, of milk and milk products by freezing. Summarized are literary data about the changes in cell structure, organoleptic qualities, influence of freezing on the protein's stability and on the stability of fat emulsion. Further part of the work is devoted to the use of liquid nitrogen for freezing in dairy industry and to the influence of this new technology on the quality and assortment of frozen products.