

PROBLÉMY ZMRAZOVANIA MLIEKA

F. GÖRNER, T. KRĚBES, V. KNOPPOVÁ-GREGUŠOVÁ

Mrazené mlieko, ako obchodný produkt nie je u nás bežne známe. Počas druhej svetovej vojny sa týmto spôsobom uchovávalo mlieko v armáde Spojených štátov, kde mrazené homogenizované mlieko nahrádzalo vo vojenských nemocniciach a na nemocničných lodiach mlieko čerstvé (1). Vo svetovom písomníctve však nachádzame stále ďalšie zprávy o výskume na tomto poli. Veľká pozornosť sa venuje tiež zmrazovaniu smotany za účelom zachytenia sezónnych prebytkov. Zdá sa, že zmrazovanie smotany má niektoré prednosti pred mraziarenským skladovaním masla (2, 3).

V SSSR so zmrazovaním mlieka a s problémami s týmto spojenými zaoberali najmä Davidov a spol. (4). Podľa ich zprávy sa zmrazovanie mlieka používa v závodoch, kde v zime teplota ovzdušia klesá hlboko pod bod mrazu a je nebezpečie zmraznutia mlieka pri doprave. V takýchto prípadoch sa môžu použiť dva spôsoby: a) zmrazovanie vo vrstvách a b) zmrazovanie v kaňvách s miešaním.

Zmrazovanie vo vrstvách sa robí v plechových nádobách rozmerov 430×270×130 mm (pri dne), na vrchnom okraji širších, aby sa z nich dalo mrazené mlieko ľahšie vyklopiť. Do nádob poukladaných na voľnom priestranstve sa nalieva po 0,5 až 3 litre mlieka, čo závisí od teploty ovzdušia. Jedna vrstva mlieka (0,5 až 3 cm) má zamrznúť asi za 50 až 60 minút. Plné nádoby sa nechajú 3—4 hodiny domrznúť a potom sa z nich, po ponorení do vriacej vody, mrazené mlieko vyklopí a za hygienických podmienok dopravuje alebo skladuje.

Zmrazovanie v kaňvách s miešaním sa používa núdzovo. Takto zmrazené mlieko sa nedá použiť na výrobu syrov.

Priemyselné zmrazovanie mlieka je neustále predmetom nových návrhov technologických postupov. Tak napr. Doan a Leederer (5, 6) používali na zmrazovanie čerstvé kvalitné mlieko, ktoré pasterizovali pri 82 °C 15 min., zahustili na 1/3 objemu a homogenizovali pri tlaku 211 atm. Po ochladení na 4 °C zmrazovali v dvoch stupňoch. V prvom použili obyčajný zmrazovač na zmrazenú smotanu (ice-cream). Získanú polozmrazenú, ešte tekutú hmotu balili do spotrebiteľských obalov a potom mrazili pri -23 °C, skladovali pri rovnakej alebo nižšej teplote. Mlieko sa rozmrazovalo a rekonštituovalo bez miešania v dvojnásobnom objeme vody zahriatej na 80 °C.

Randall (7, 8) vykonal sériu pokusov v poloprevádzkovom merítku. Použil normálne tržné mlieko, toto homogenizoval, pasterizoval pri 68 °C 30 min. a balil do asi litrových papierových obalov. Priemerný obsah tuku v mlieku bol

3,8 %. Zmrazovalo sa pri -33°C a bolo bez značných zmien do 115 dní. Najlepšie výsledky však dosiahol, keď mlieko mrazil a skladoval pri -40°C . Mlieko mrazené pri tejto teplote a potom skladované pri -10°C bolo už po 50 dňoch menormálne čo do vzhľadu, chuti a vône.

Jacobs (9) robil pokusy so zahusteným mliekom. Plnotučné mlieko zahrial na 68°C za 30 min. alebo na 77°C za 1 min., homogenizoval pri tlaku 176 atm., zahustil na 1/3, ochladil, rozplnil a mrazil. Skladoval pri -23°C . V priebehu prvých 8 týždňov sa neprejavili žiadne pozorovateľné zmeny chuti, vône a vzhľadu. Skladovanie pri vyššej teplote malo za následok vyvločkovanie.

Fox (10) použil mlieko o obsahu tuku 3,8 %, pasterizoval pri 82°C 16 sek., homogenizoval pri 141 atm. a odparil vo vákuu na 1/3. Znovu rovnako pasterizoval a homogenizoval. Takto spracované mlieko rozplnil do asi litrových obalov, rýchle zmrazil a skladoval pri -26 až -29°C . Rozmrazovalo sa v chladiarenskej komore za 48 hod. Rozmrazené zahustené mlieko sa použilo ako kávová smotana. Rekonštituované malo vlastnosti normálneho tržného mlieka.

Iná metóda, ako dosiaľ popísané, bola zverejnená v časopise Packaging Review (11). Podľa tejto sa mlieko najprv schladí na $+5^{\circ}\text{C}$ potom sa púšťa v tenkej vrstve na dlhý rotujúci valec, ktorý je z vnútrajška chladený. Mlieko na povrchu valca postupne zmrazne a potom sa oškrabuje nožmi. Šupiny zmrazeného mlieka sa plnia do papierových obalov. Táto metóda sa údajne používa, ako na pasterizované, tak aj na surové mlieko.

V roku 1951 sa v Itálii zaviedlo priemyselné zmrazovanie mlieka v blokoch (Rice 12).

Svartling a Johansson (13) dosiahli najlepšie výsledky, keď mlieko pasterizovali pri 75°C , homogenizovali pri 60°C a tlaku 230 až 250 atm. Pridali citran sodný a antioxydačné činidlo NDGA (nordihydroguajaretová kyselina). Zaujímavé je, že citran sodný nepridávali, ako by sa dalo očakávať za účelom zamedzenia vyvločkovania bielkovín, ale zistili, že má iný neočakávaný účinok, a to potláčať vznik horkej príchuti počas skladovania. Zmrazovali v 10 librových blokoch, balených do papiera kaširovaného plastickou látkou.

Podľa Wearmoutha (14) vyvinuli v Národnom výskumnom ústave mliekárskom v Anglicku (National Institute for Research in Dairying, Reading) postup patentovaný vo viacerých štátoch, pozostávajúci z pasterizácie mlieka pri 72°C za 15 sek., pôsobenia ultrazvuku a mrazenia pri -15°C . Celý postup nemá trvať dlhšie ako 60 min. Toto mrazené mlieko bolo skladovateľné najmenej 12 mesiacov pri -12°C bez akýchkoľvek zmien.

V súvislosti s používaním domácich chladničiek s väčšou mraziacou časťou, venujú v zahraničí pozornosť aj domácejmu mrazeniu mlieka v papierových obaloch. Skean a spol. (18) popisujú tento postup: Normálne homogenizované pasterizované mlieko mrazili v papierových fľašiach štvorcového tvaru a obsahu asi liter pri teplote -23°C . Pri tejto ho skladovali 16 týždňov. Rozmrazovali ho 22 hodín v chladničke s teplotou $+5^{\circ}\text{C}$, potom nechali ohriať na izbovú teplotu, obsah pretrepali a vyšetrovali. Do 12 týždňov sa v žiadnom prípade podľa chuti a zápachu nedalo rozoznať mrazené mlieko od čerstvého. Aj fyzikálne zmeny boli zjavné až po 12. týždňoch skladovania. Vyskytla sa tvorba vložiek, ktorých počet sa pretrepaním zmenšil.

Mrazenie mlieka a smotany má, ako sme ukázali, aj niektoré ťažkosti súvisiace so zložením mlieka a jeho fyzikálnymi a chemickými zmenami prebiehajúcimi aj pri nízkych teplotách.

Mlieko pozostáva z vody, bielkovín, tuku, laktózy, minerálnych solí anorganických a organických kyselín, vitamínov a malého množstva iných, menej významných súčiastok. Tuk je v mlieku dispergovaný vo forme tukových guľôčok o priemere 3 až 6 μ . Tieto sú obalené adsorpčnou vrstvou pozostávajúcou z fosfolipidov a lipoproteínov, ktorá udržiava tukové guľôčky vo viac alebo menej stabilnej suspenzii alebo emulzii. Bielkoviny mlieka sú v koloidnej forme a u kravského prevažuje kazeín. V koloidnej forme je aj čiastka minerálnych solí, napr. koloidný fosforečnan vápenatý. Laktóza a ďalšie minerálne látky sú v pravom molekulovom alebo iontovom roztoku. Napr. čiastka vápnika je v mlieku viazaná na kazeín v koloidnej forme. Normálny fosforečnan vápenatý je tiež v koloidnej forme predchádzajúcej ultrafiltru a v iontovej forme. Ich vzájomný pomer sa v mlieku ľahko mení, ale mechanizmus týchto zmien nie je detailne známy (15). Podľa Zajkovského (16) sa môže 40 až 50 % vápnika z mlieka odstrániť dialýzou (je v rozpustnej forme). V sladkej srvátke ostáva 30 až 40 % anorganického fosforu, v kyslej celých 100 %.

Pri zmraznutí mlieka tak, ako u iných zriedených roztokov najprv vymŕza voda. Rozpustené a dispergované súčiastky sa v zvyšku vody koncentrujú. Davidov (4) napr. udáva, že pri teplotách od -5 do -15 °C ostáva nevymŕznuté asi 7 % vody a pri teplote -25 °C len 3 %. Koncentrovanejšie roztoky majú nižší bod mrazu a pri ďalšom znížení teploty, po dosiahnutí kryohydratického bodu pre tú-ktorú látku, zmrazne celý roztok. Nekomplikované zmrazené roztoky nadobúdajú pri rozmrazení pôvodné vlastnosti. U mlieka a smotany sú však pomery zložitejšie. Preto mlieko po rozmrazení niekedy mení svoje fyzikálne a chemické vlastnosti. Príčina týchto zmien je v tom, že ako tuk, tak aj bielkoviny a minerálne látky sa navzájom ovplyvňujú a mení sa ich pôvodný rovnovážny stav. Adsorpčné obaly tukových guľôčok sa môžu porušiť a ich tekutý obsah sa spojí (koalescencia) a bielkoviny koagulujú. Presuny nastávajú aj medzi minerálnymi látkami. Ostatné súčiastky, najmä laktóza, sa v rozmrazenom mlieku nachádzajú v pôvodnom stave.

Mnoho výskumných prác dotýkajúcich sa výroby a skladovania mrazeného mlieka a smotany bolo a je zameraných na zistenie príčin vzniku rôznych chýb mrazeného mlieka a smotany a na najdenie spôsobov ich odstránenia. Chyby mrazeného mlieka sa najčastejšie dotýkajú jedného alebo viacerých nasledovných faktorov: a) porušenie tukovej emulzie, b) vyvložkovanie bielkovín, c) vznik cudzích príchutí, d) mikrobiologické zmeny po rozmrazení (17).

Experimentálna časť

V našich pokusoch sme si chceli predovšetkým overiť chovanie sa mlieka pri rôznych spôsoboch mrazenia a rozmrazenia a na základe literárnych údajov pokúsiť sa vysvetliť príčiny vzniklých zmien. Tam, kde niektoré zmeny neboli v literatúre popísané alebo nie sú dostatočne vysvetlené, chceme v budúcnosti k ich objasneniu prísť.

K pokusom sa používalo vždy úplne rovnaké zmiešané plnotučné mlieko, t. j. z jednej kaňvy. Pasterizovalo sa tak, že sa kaňva s mliekom ponorila do nádrže s vodou, ktorá sa zahrieva priamou parou. Teplota 85 °C sa za mierneho miešania dosiahla asi za 30 min., potom sa mlieko ochladilo v solanke o teplote asi -18 °C za 10 až 15 min. na asi 10 °C.

Ochladené mlieko sa rozplnilo do parafinovaných krabičiek rozmerov 17×10,5×5 cm po pol litri. V nich sa vzorky mlieka zvoleným spôsobom zmrazili, skladovali a roztápali.

V ďalšom sa sledoval vplyv týchto spôsobov zmrazovania a skladovania:

1. Kontaktné zmrazenie mlieka pri -30°C a skladovanie pri teplotách -5 , -10 , -18 a -30°C maximálne 30 dní.

2. Voľné zmrazenie v komore pri -8°C a skladovanie pri rovnakej teplote 30 dní.

3. Voľné zmrazenie pri -5°C a skladovanie pri rovnakej teplote 30 dní.

4. Kontaktné zmrazenie mlieka pri -30°C a skladovanie pri teplotách -8 , -18 a -30°C maximálne za 30 dní.

Rozmrazenie mlieka sa robilo a) pomocou neustále pretekajúcej vodovodnej vody teplej 8 až 9°C . Rozmrazenie a ohriatie na teplotu vody trvalo 3 až 4 hodiny. Tento spôsob rozmrazovania sa pomenoval „rýchly“. b) vložením mrazeného mlieka do chladničky na miesto, kde teplota dosahovala asi 8°C . Rozmrazenie tu trvalo okolo 30 hodín a mlieko dosahovalo teplotu asi 6°C . Tento spôsob sa pomenoval „pomalý“.

Pôvodné surové mlieko, ako aj pasterizované, mrazené a rozmrazené sa vyšetrovali 1. na obsah tuku, 2. špecifickú hmotu, 3. kyslosť pri 20°C , 4. koncentráciu vodíkových iónov (pH), 5. obsah bielkovín v mlieku a 6. obsah bielkovín v mlieku nad sedimentom podľa ČSN 57 0530 (19).

7. Obsah sedimentu sa stanovoval v centrifugačných skúmavkách zvlášť k tomu účelu zhotovených. Do skúmavky sa napipetovalo 20 ml mierne zamiešaného mlieka a odstredovalo sa 15 min. pri asi 1.000 obr./min. Množstvo sedimentu sa odčítalo v kalibrovannej časti skúmavky oproti intenzívnemu svetlu a prepočítalo na percento. Robili sa vždy 2 paralelné vyšetrenia, ktorých výsledky boli temer vždy zhodné a preto sú v tabuľkách uvedené ich aritmetické priemery.

8. Obsah vložiek v rozmrazenom mlieku sa vyšetroval pomocou lupy, tak, že sa na dve normálne Petriho misky napipetovalo po 1 ml mierne zamiešaného mlieka, zo spodu sa presvietilo a vložky sa spočítali. Výsledky v tabuľkách sú aritmetické priemery.

9. Obsah mikroorganizmov sa stanovoval len v surovom mlieku pre získanie informácií či nejde o mlieko, v ktorom sa už značnejšie pomnožili mikroorganizmy. Použila sa reduktázová skúška (20).

10. Organolepticky sa mlieko vyšetrovalo na chuť, zápach, farbu a vzhľad. Na porovnávanie sa bralo normálne čerstvé pasterizované mlieko.

V ý s l e d k y

Pokus 1: Zmrazenie vzoriek mlieka sa robilo v kontaktnom etážovom zmrazovači zn. „Birdsey“. Mlieko sa pri -30°C zmrazilo za cca 90 min. a prebiehalo bez pohybu vo vrstve asi 3 cm. Zmrazené vzorky sa potom uložili a) v chladiacom boxe, kde sa teplota pohybovala medzi $-4,8$ až -5°C , b) v ďalšom boxe s teplotou okolo -10°C , c) v skladovacej komore pri teplote okolo -18°C a v kontaktnom zmrazovači pri -30°C . Skladované vzorky sa vyšetrovali po 5., 10., 15. a 30. dňoch. Na každé vyšetrenie sa vždy vzali dve krabice. Jedna sa rozmrazila „rýchle“ a druhá „pomaly“.

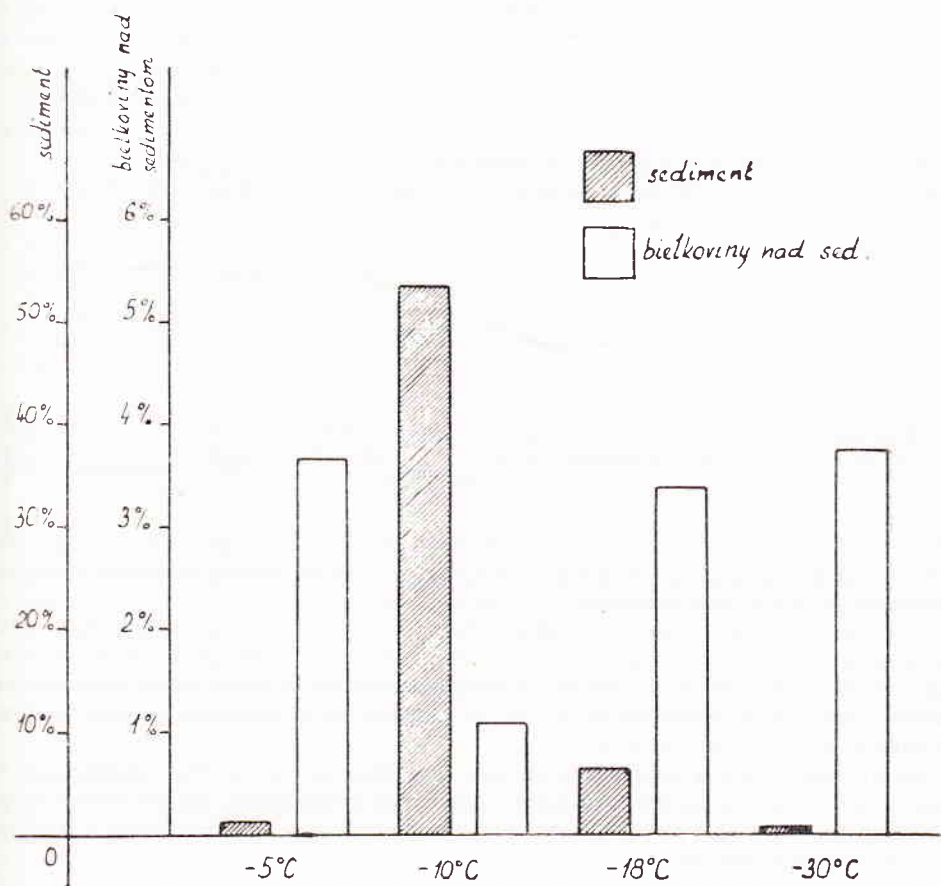
Výsledky jednotlivých stanovení po rozmrazení sú uvedené v tabuľke 1. Z tejto

Tabuľka 1. Zmeny vzoriek mlieka vplyvom zmrazovania a rozmrazovania.
Mlieko pred zmrazením malo: 8,0 °SH, 3,10 % tuku, 0,05 % sedimentu, 3,82 % bielkovín

sklad. °C	spôsob rozmraze- nia	5 dní				10 dní				15 dní				30 dní			
		kyslosť °SH	sediment %	bielk. nad sed. %	vločky ml	kyslosť °SH	sediment %	bielk. nad sed. %	vločky ml	kyslosť °SH	sediment %	bielk. nad sed. %	vločky ml	kyslosť °SH	sediment %	bielk. nad sed. %	vločky ml
Mrazené pri -30 °C a skladované pri -30 °, -18 °, -10 ° a -5 °C																	
-30°	rýchlo pomaly	7,7	0,65	3,75	62	8,1	0,50	3,76	150	8,7	0,50	3,78	50	8,8	0,75	3,72	0
		7,5	0,90	3,63	50	8,2	0,75	3,79	0	8,1	0,75	3,75	254	8,3	0,50	3,73	0
-18°	rýchlo pomaly	8,1	0,75	3,73	95	8,3	1,00	3,70	70	7,8	0,50	3,79	0	8,7	5,5	3,44	520
		7,7	0,75	3,69	0	8,3	0,50	3,75	0	8,3	1,00	3,68	0	8,0	7,5	3,37	250
-10°	rýchlo pomaly	7,9	1,00	3,75	120	8,4	35,0	1,93	n. m.	8,3	35,0	1,90	n. m.	7,8	55,0	0,96	n. m.
		7,7	0,50	3,82	0	8,3	9,50	3,30	1200	8,0	42,5	1,80	n. m.	7,5	52,5	1,21	n. m.
- 5°	rýchlo pomaly	7,7	0,50	3,76	60	8,1	1,40	3,63	120	8,1	1,0	3,69	348	8,1	1,25	3,66	1540
		7,7	0,75	3,69	60	8,3	0,90	3,70	140	8,1	0,65	3,76	80	8,3	1,00	3,69	128
Mrazené pri -18 °C a skladované pri rovnakej teplote																	
-18°	rýchlo pomaly	8,1	0,40	3,76	136	8,7	3,75	3,36	450	8,6	0,65	3,74	20	8,3	3,25	3,44	600
		7,7	0,75	3,69	108	8,8	0,75	3,69	0	8,1	1,40	3,62	0	8,4	2,00	3,50	580
Mrazené pri -5 °C a skladované pri rovnakej teplote																	
- 5°	rýchlo pomaly	7,9	0,20	3,82	60	8,4	1,00	3,72	340	7,9	0,65	3,76	1100	8,4	0,90	3,69	1840
		8,2	0,80	3,76	40	8,2	0,50	3,82	40	8,1	0,90	3,69	1310	8,3	0,55	3,69	800

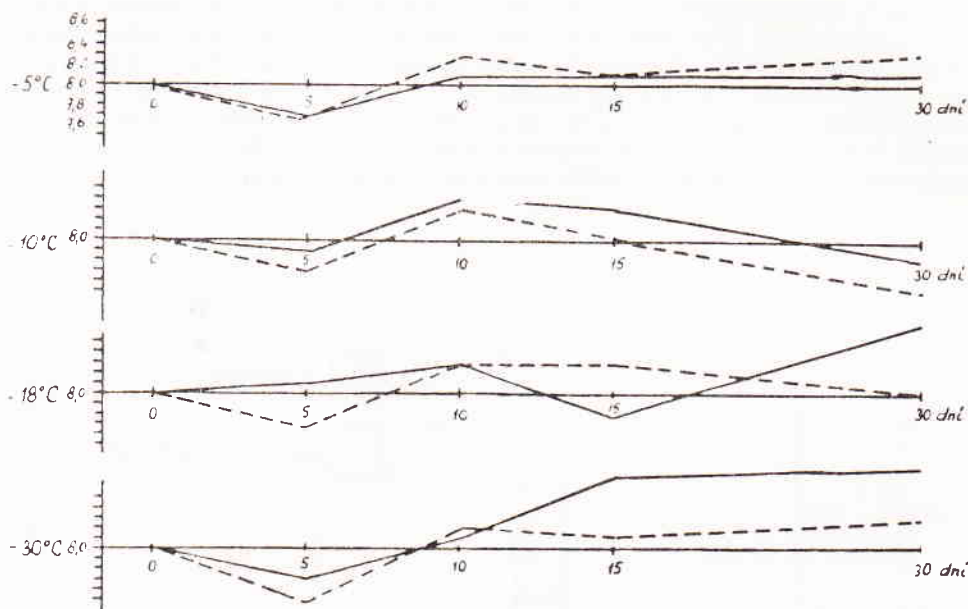
n. m. = nespočítateľné množstvo

a grafu 1. je vidieť markantný vplyv skladovacej teploty na vznik vložiek v rozmrazenom mlieku. Ak si všimneme vzorky rozmrazené po 30. dňoch skladovania, najväčší počet vložiek, až úplne zrazenie nastalo u tých, ktoré boli skladované pri -10°C . Druhé v poradí boli skladované pri -18°C , tretie pri -5°C a najmenej vložiek bolo pri -30°C . Pritom je tiež vidieť, že u pomaly rozmrazeného mlieka bolo skoro vo všetkých prípadoch vložiek menej. Vložky sa dali čiastočne odstrániť pretrepaním alebo úplne zahriatím mlieka do varu.



Graf 1. Množstvo sedimentu a bielkovín nad sediment v rozmrazených vzorkách mlieka, mrazených pri -30°C a skladovaných pri -5 , -10 , -18 a -30°C za 30 dní.

Ďalším znakom rozmrazeného mlieka, ktorý bol závislý od teploty skladovania bolo množstvo „sedimentu“. Poradie množstva bolo rovnaké ako u „vločiek“. Teda najviac u vzoriek skladovaných pri -10°C a najmenej pri -30°C . Zvýšený obsah sedimentu sa zaznamenal už po 5. dňoch skladovania u všetkých vzoriek. Možno z toho uzatvárať, že už samotné zmrazovanie malo vplyv na tvorbu sedimentu. Tvorba ďalšieho sedimentu sa potom ovšem vyvíjala rôzne. U vzoriek skladovaných pri -10°C jeho obsah vzrástol podstatne už do 10 dní.



Graf 2. Zmeny kyslosti vzoriek mlieka vplyvom zmrazovania, skladovania a rozmrazovania. Mrazené pri -30°C a skladované pri -30 , -18 , -10 a -5°C . — — — — pomalý, ————— rýchlo.

Pri -18°C až do 30 dní. U ostatných, teda skladovaných pri -5 a -30° sa ani za 30 dní podstatne nezmenil. Paralelne s rastom obsahu sedimentu klesal aj obsah bielkovín nad sedimentom (graf 1.).

Zaujímavé sú zmeny kyslosti mlieka. Ako je z tabuľky 1 a grafu 2 vidieť, bola prakticky vo všetkých prípadoch vo vzorkách rozmrazených po 5 dňoch, nižšia, ako u pôvodného mlieka. Pritom pomaly rozmrazené mlieko malo ešte nižšiu kyslosť ako rýchle rozmrazené. Po 15 a 30 ňoch skladovania sa kyslosť mlieka menila aj ďalej, ale nepravidelne.

Po stránke chuti a pachu mlieka nastali zmeny len u vzoriek skladovaných pri -10°C . Tu sa už po 10 dňoch objavili po rozmrazení spojitě ostrovčeky tzv. maslového oleja. Pri jeho výskyte neboli rozdiely medzi pomaly a rýchlo rozmrazeným mliekom.

Pokus 2: V tomto pokuse sme sa zamerali na sledovanie zmien mlieka voľne zmrazeného pri -8°C a pri tejto teplote skladovaného 30 dní. Mlieko použité v pokuse bolo rovnaké ako u pokusu 1. Výsledky získané vyšetrovaním pôvodného, ako aj obidvoma spôsobmi rozmrazeného mlieka, sú uvedené v tab. 2.

Tvorba vložiek bola zaznamenaná až po 5. dni. U pomaly rozmrazeného mlieka 10. a 15. deň neboli žiadne vločky a 15. deň aj u rýchle rozmrazeného bolo podstatne menej vložiek. Toto zrejme súvisí s väčšou alebo menšou rehydratáciou pri rozmrazovaní aj keď bola snaha udržať rovnaké podmienky. 30. deň však vidieť u obidvoch vzoriek podstatné zvýšenie počtu vložiek. S ich počtom možno dať tiež do súvisu vzhľad rozmrazeného mlieka, ktorý bol podľa počtu vložiek buď úplne bez zrazeniny, alebo bola zistiteľná len jemná zrazenina.

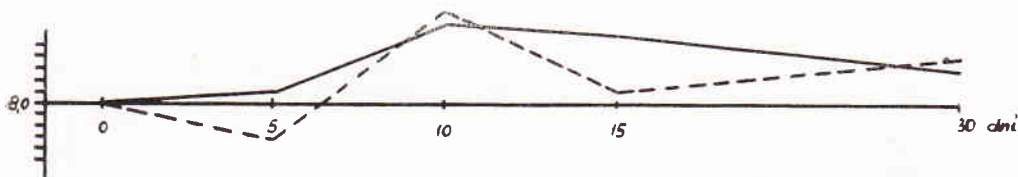
Dalšie zmeny, ako tvorba sedimentu a s ním súvisiaci úbytok bielkovín nad sedimentom, javia až na nepravidelnosti u 10 dňovej, rýchle rozmrazenej vzorky, pravidelne stúpajúcu alebo klesajúcu tendenciu.

Kyslosť rozmrazených vzoriek mlieka javila aj v tomto prípade podobnú tendenciu ako u pokusu 1.

Ak porovnáme všetky výsledky u vzoriek mlieka zmrazeného pri -30°C a skladovaného 30 dní pri -18°C v pokuse 1 a zmrazeného pri -18°C a skladovaného tiež 30 dní pri tejto teplote, nevidíme podstatný rozdiel u oboch spôsobov.

Pokus 3: U tohto pokusu sme sa zamerali na vyšetrenie pôsobenia teplôt, ktoré sa môžu dosiahnuť v obyčajnej domácej chladničke, v jej mraziacej sekcii. Zaujímavé by snáď bolo zmrazenie mlieka v papierovom obale, prípadne preliateho do takéhoto, zakúpené napr. len dvakrát alebo raz týždenne, namiesto každý deň. Moderné chladničky majú na to dosť veľký mraziaci priestor.

Rovnaké mlieko ako v predchádzajúcich pokusoch sa nechalo voľne zmraziť v boxe, v ktorom sa teplota pohybovala od $-4,8$ do 5°C . Zmrzalo asi za 24 hodín. Výsledky analýz takto zmrazeného a skladovaného mlieka sú uvedené v tab. 1. Z týchto výsledkov je vidieť, že počet vložiek v rozmrazených vzorkách s časom skladovania stúpol, aj keď nepravidelne. Pri povarení však všetky vložky úplne



Graf 3. Zmeny kyslosti vzoriek mlieka vplyvom zmrazovania, skladovania a rozmrazovania. Mrazené pri -18°C a skladované pri rovnakej teplote. — — — pomalý, ————— rýchly.

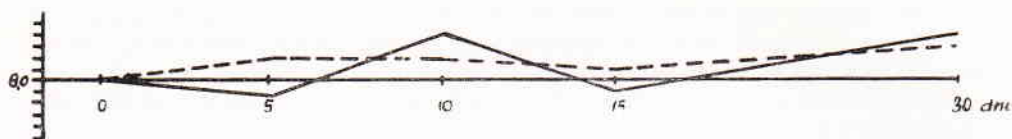
zmizli aj vtedy, keď sa mrazené mlieko vložilo priamo do nádoby na varenie a pri zahrievaní sa roztopilo a hneď povarilo. Na rozmrazenom mlieku bolo vidieť menšie množstvo voľného tuku.

Zaujímavé je v tomto prípade, že napriek značnému vzrastu počtu vložiek počas skladovania sa množstvo sedimentu medzi 5. a 30. dňom významne nezmenilo. Aj pri tomto zmrazení mlieka, pri pomerne vysokej teplote, došlo hneď od začiatku k tvorbe určitého sedimentu, ktorého akosť treba ešte zistiť. Súhlasne s minimálnou tvorbou sedimentu sa prakticky nemenil ani obsah bielkovín nad sedimentom.

Zmeny kyslosti (graf 4) rozmrazeného mlieka tu nemajú určitý charakter, ako u predošlých pokusov. Organoleptické zmeny, okrem tvorby vložiek a mierneho vylúčenia maslového tuku, neboli zaznamenané.

Súhrnne k tomuto pokusu možno povedať, že mrazenie mlieka v domácich chladničkách aj pri teplotách -5°C a jeho uchovanie do 30 dní je zásadne možné, ale rehydratácia bielkovín sa dosiahne až povarením.

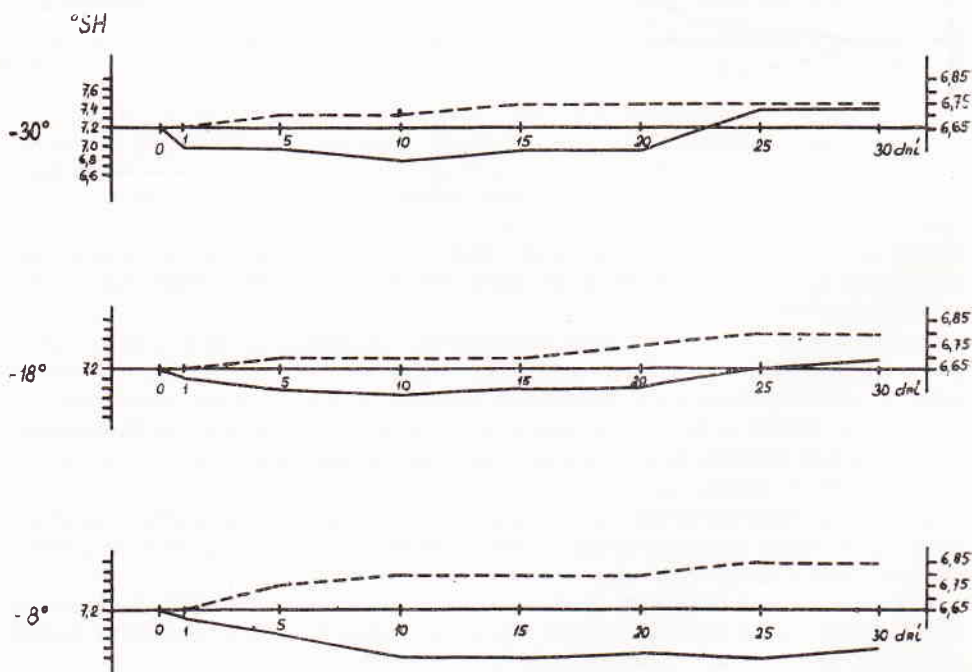
Pokus 4. V tomto pokuse sme si chceli ešte raz na inom mlieku overiť zmeny kyslosti rozmrazeného mlieka. Súčasne sa meralo aj pH. Mlieko bolo pasterizované ako v predošlých pokusoch a jeho zloženie bolo nasledovné: obsah



Graf 4. Zmeny kyslosti vzoriek mlieka vplyvom zmrazovania, skladovania a rozmrazovania. Mrazené pri -5°C a skladované pri rovnakej teplote. — — — — pomalý, ————— rýchlo.

tuku 2,0 %, obsah bielkovín 3,5 %, špecifická hmota $1,032\text{ g/cm}^3$ a kyslosť $7,2^{\circ}\text{SH}$. Zmrazovalo sa rovnako v kontaktnom zmrazovači pri -30°C v rovnakých papierových krabičkách. Skladovalo sa pri -30 , -18 a -8°C . Rozmrazovalo sa len pomocou vodovodnej vody, teda rýchlo.

Zaznamenané výsledky zmien kyslosti a pH sú znázornené na grafe 5. Vidieť z neho, rovnako ako u predchádzajúcich pokusov, klesnutie kyslosti vplyvom zmrazenia mlieka. Tu sa maximálne zníženie objavilo do 10. dňa skladovania. Potom pri -30 a -18°C opäť stúpalo. pH s klesaním kyslosti stúpalo, avšak už nereagovalo na opätné stúpnutie kyslosti.



Graf 5. Zmeny kyslosti a pH vzoriek mlieka mrazených pri -30°C a skladovaných pri -30 , -18 a -8°C (len rýchlo mrazené). — — — — pH, ————— $^{\circ}\text{SH}$.

V diskusii sa pokúsime vysvetliť príčiny jednotlivých pozorovaných zmien mlieka pri mrazení a rozmrazení, na základe dostupných prác, ktoré sa problémami mrazenia mlieka zaoberajú.

Markantné bolo vyvložkovanie bielkovín. Najmenšie bolo pri -5 a pri -30 °C. Davidov (4) prirovnáva zmrazovanie mlieka sušeniu. V oboch prípadoch sa v produkte znižuje obsah voľnej vody. Sušené mlieko je dobre rozpustné zatiaľ, kým jeho vlhkosť neprestúpi 4 %. V tomto prípade nie je v koloidnom systéme sušeného mlieka prakticky žiadna voľná voda a preto nedochádza k zmenám bielkovín. Naopak, za prítomnosti voľnej vody, v ktorej sú rozpustené v značnej koncentrácii minerálne látky a laktóza, prebiehajú v systéme pochody, ktorých následok je koagulácia bielkovín. Rovnako u mrazeného mlieka napr. pri -10 °C môže byť ešte dostatok voľnej vody a prebehnú podobné procesy, ako u zvlhnutého sušeného mlieka. Pri -25 až -30 °C, keď zmrazené mlieko neobsahuje voľnú vodu, je toto rovnako stabilné, ako suché sušené. Týmto sa dá čiastočne vysvetliť aj náš prípad, ale nevieme, prečo bolo pomerne stabilné mlieko pri -5 °C a prečo proces koagulácie bielkovín závisí od času.

Podľa našich výsledkov môže byť koagulácia kazeínu reverzibilná a ireverzibilná. Prvá bola pravdepodobne u mlieka pri -5 °C, lebo napriek vysokému obsahu vložiek bolo sedimentu o 30 dní len o niečo málo viac, ako na začiatku a povarením sa vložky dali úplne odstrániť. U mlieka skladovaného pri -10 a pri -13 °C bolo podľa značného množstva vložiek aj veľa sedimentu. Vložky tu zrejme obsahovali aj ireverzibilne vyzrážanú bielkovinu, ktorá mala väčšiu špecifickú hmotu. Aj tu sa vložky síce dali povarením odstrániť, ale nevieme, či sa ireverzibilne koagulovaná bielkovina len nerozptýlila v mlieku tak, ako varom vyzrážaný albumín. Že zvýšený obsah sedimentu tvorili bielkoviny, nasvedčuje ich paralelný úbytok v mlieku nad sedimentom.

Doan a Warren (21) súdia, že reverzibilné zrážanie je spôsobené vysolením kazeínu zvýšenou koncentráciou solí v nevymrznutej vode. K tomuto názoru sa prikláňajú aj Christianson (22) a Tessier a Rose (23). Týmto by sa dalo vysvetliť aj malé množstvo sedimentu, teda málo ireverzibilne vyzrážanej bielkoviny u mlieka pri -5 °C. Tu zrejme došlo len k vysoleniu kazeínu. Na vyzrážanie bielkovín vo forme ireverzibilnej zrazeniny má vplyv aj vápnik. Je známe, že tento, ak je prítomný vo väčšej koncentrácii, dáva s kazeínom zrazeninu kazeínanu vápenatého (24). Že tomu skutočne tak je, dá sa dokázať blokováním vápnika citrátom sodným alebo pyrofosforečnanmi na neionizované komplexné zlúčeniny, ako navrhli napr. Doan a Warren (25).

Podľa Christiansona (22) má na reverzibilnú koaguláciu kazeínu veľký vplyv laktóza v mlieku. Táto pri kryštalizácii z presýtených roztokov absorbuje vodu a pravdepodobne tvorí monohydrát. Týmto sa ďalej znižuje obsah voľnej vody, čo má za následok vyzrážanie kazeínu. K podobnému poznatku došiel aj Stimpson (26). Dokázal, že stabilné mrazené mlieko sa dá pripraviť znížením obsahu laktózy v ňom, pomocou laktózu hydrolyzujúcich enzýmov. Tumermann a spol. (27) sú tiež toho názoru, že koagulácia kazeínu je v priamej súvislosti s kryštalizáciou laktózy. Mechanizmus vysvetľujú nasledovne: Laktóza rozpustená v koncentrovanom, rýchle podchladenom tekutom podiele mrazeného mlieka, je schopná viazať vápenaté soli, ktoré sa týmto v tekutom podiele

veľmi skoncentrujú. Už bolo spomenuté, že ionizovaný vápnik má negatívny vplyv na stabilitu kazeínu. Ak čiastka laktózy vykryštalizuje, bude zvýšený tekutý podiel viazať menej vápnika a kazeín sa vyzráža. Svoju teóriu krátko formulujú takto: Rozpustená laktóza chráni kazeín pred zrazením; ochranný účinok však zanikne, ak laktóza vykryštalizuje. Títo autori tiež merali obsah nevymrznutej vody v mrazenom zahustenom odstredenom mlieku a zistili, že pri -25°C je asi 75 % vody vo forme ľadu. Nevymrznutá voda bola presýtená laktózou, ktorá začala kryštalizovať až po istej indukčnej periode, ktorej dĺžka závisela od teploty presýteného roztoku. Ak sa teplota znížila natoľko, že vymrzlo viac ako 90 % vody, laktóza ostala amorfná, kvapalná fáza stabilná a laktóza nevykryštalizovala. Za týchto podmienok sa kazeín vyzrážal len v malej miere. Týmto možno pravdepodobne vysvetliť aj skutočnosť, že vyzrážanie kazeínu neprebehne naraz, ale že je závislé od času, od ktorého je tiež závislá kryštalizácia laktózy. Toto dokazuje aj Tessier a spol. (28). Zistili, že kryštalizácia laktózy prebehne pri nízkych teplotách veľmi pomaly. Pri -24°C pri teplote, pri ktorej mlieko už vykazuje dobrú stabilitu, vykryštalizovalo len 40 % laktózy.

Častejší výskyt menšieho množstva vložiek v mlieku pomaly rozmrazenom, možno vysvetliť dlhším časom, ktorý mal reverzibilne koagulovaný kazeín na rehydratáciu.

V súvislosti s vyzrážaním bielkovín môže sa ešte vyskytnúť otázka, či sa pri tomto zachovávajú pôvodné vlastnosti kazeínu. Saito a Hashimoto (1) zistili, že elektroforetické vlastnosti a vzhľad čiastočiek kazeínu pod elektrónovým mikroskopom neboli iné po ako pred zmrazením. Sediment, ktorý našli v zahustenom mlieku po rozmrazení, pozostával z najväčšej čiastky z kazeínu.

V niektorých prípadoch bolo viac alebo menej pozorovať, že už na mrazenom mlieku a neskôr aj v rozmrazenom sa vyskytol voľný tuk. Tento vznikal zrejme už počas mrazenia porušením obalov tukových guľôčok. Pritom z nich vytekli triglyceridy s nízkym bodom tuhnutia a spojili sa. Tento úkaz pozorovali aj iní autori.

King (29) vo svojej práci o membránach tukových guľôčok mlieka uvádza možné príčiny ich porušovania pri mrazení mlieka a smotany. Pri tvorbe kryštáľkov ľadu a ich ďalšom narastaní sú tukové guľôčky mechanicky pritláčané jedna k druhej 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.

Rozsah týchto zmien závisí od viacerých faktorov. Webb a Hall (30) poukázali na význam rýchlosti zmrazovania. Pri rýchlom nedochádza k dehomogenizácii tukovej suspenzie a vznikajú malé kryštáľky ľadu, ktoré na tukové guľôčky nevyvíjajú taký tlak ako veľké. To platí aj o tukových kryštáľkoch v tukových guľôčkach. Čas skladovania mrazeného mlieka alebo smotany mal na porušenie tukových guľôčok malý vplyv, ak sa skladovali pri -29°C . Pri -15°C mal, opačne, značný vplyv a prejavil sa aj obsah tuku v skladovanej smotane. V 20 %-nej sa porušilo asi 20 % tukovej suspenzie a v 40 %-nej až 60 % (Bell 31). Bell a Sander (32) mimo iného zistili, že pasterizovaná smotana mala po rozmrazení značne viac voľného tuku ako nepasterizovaná. Toto bolo podľa nich zapríčinené pravdepodobne zmenami bielkovinného podielu tukových guľôčok. Títo autori (33) určili na základe svojich experimentálnych skúseností podmienky, za ktorých sa dá očakávať, že pri zmrazení smotany na-

stanú najmenšie zmeny tukovej emulzie alebo suspenzie: a) má sa použiť surové nechladené mlieko, v ktorom je menšia tendencia agregácie tukových guľôčok; je výhodné, ak sú menšie. b) Aj v smotane má ostať obsah tukových guľôčok pokiaľ možno tekutý a emulzia má byť čo najviac dispergovaná. c) zmrazovať sa má čo najrýchlejšie, a to tak, aby vytvorené kryštáliky ľadu boli čo najmenšie a aby sa zamedzilo miestnej agregácii tukových guľôčok. d) Skladovať sa má pri veľmi nízkych teplotách t. j. aspoň pri -30°C . Trout (34) zistil, že aj rýchle rozmrazovanie kladne vplýva na zamedzenie tvorby voľného tuku.

Viacerí autori odporúčajú, aby sa mlieko pred zmrazovaním homogenizovalo. Tukové guľôčky menšie ako 1μ ľahšie znášajú tlak vzniklý pri zmrazovaní a homogenizácia tiež zabráni vystávaniu smotany pri pomalom zmrazovaní (Corley a Doan 35, Trout 36, Bell 37 a iní).

Zaujímavé a málo prebádané sú zmeny v oblasti minerálnych látok v mlieku. Ich zmeny z hľadiska konzumného mlieka nie sú závažné, ale majú podstatný význam, ak by sa rozmrazené mlieko malo použiť na výrobu syrov, ako sme na to už poukázali (38).

V úvode sme spomenuli, že minerálne látky sú v mlieku vo forme koloidných, molekulárnych a iónových zlúčenín. Tieto formy nie sú stabilné a akékoľvek zmeny mlieka (napr. teplota, kyslosť) menia ich rovnovážny stav (39).

V našom prípade bolo predovšetkým zaznamenané zníženie kyslosti rozmrazeného mlieka a neskôršie jej opätovné stúpnutie. Pritom sa zistilo, že s poklesom kyslosti súčasne stúpalo aj pH, ale nereagovalo už na opätovné stúpnutie kyslosti. Aj Saito a Hashimoto (1) zistili, že mrazením klesá kyslosť mlieka, ale sa nezaoberali systematickým skúmaním zmien kyslosti behom skladovania. Van den Berg (40) skúmal zmeny pH a zistil, že mrazenie mlieka a jeho skladovanie pri -7 až -12°C naopak pH znižuje do 2 až 3 týždňov a potom ho opäť zvyšuje. Tento zjav vysvetľuje vyvráňaním fosforečnanu vápenatého a v menšej miere aj sekundárneho fosforečnanu sodného a pravdepodobne aj uhličitanu sodného, pokiaľ opätovné zvýšenie pH vysvetľuje vyvráňaním ďalších solí, ako primárneho citranu draselného.

Toto sú domnienky a nakoľko ani experimenty nedávajú jednoznačné výsledky, bude potrebné na objasnenie tohoto problému zaoberať sa s ním ďalej.

Z á v e r

Zmrazovanie mlieka, ako spôsob jeho konzervovania na dlhší čas, je zásadne možné. Na dosiahnutie dobrých výsledkov treba však použiť nízke teploty zmrazovania a skladovania. Nám sa najlepšie osvedčilo rýchle zmrazenie a schladzovanie pri -30°C .

Podľa našich výsledkov by bolo možné aj domáce zmrazovanie mlieka v mraziaciach oddeleniach normálnych chladničiek, za predpokladu, že by teplota v nich neklesla pod -5°C . Vyvložkovanie kazeínu je v tomto prípade reverzibilné a dá sa bez zvyšku ľahko odstrániť krátkym povarením.

Na základe literárnych údajov sme sa pokúsili vysvetliť jednotlivé vyskytujúce sa zmeny zmrazeného mlieka, ako vznik voľného tuku a reverzibilné a ireverzibilné vyvložkovanie bielkovín. Málo sú popísané zmeny v oblasti minerálnych látok, ktoré majú význam pri ďalšom spracovaní mlieka. Zistilo sa, že mrazením sa znižuje kyslosť mlieka. Príčiny tohoto javu sa budú sledovať ďalej.

Literatúra

1. Saito Z., Hashimoto Y. J., Facult. Agr. Hokkaido Univ., Sapporo 52. 162 (1962)
2. Görner F., Fuchsová J., Tejipari kutatási közlemények, 2. 1 (1961).
3. Goldberger W., Milchwissenschaft 17, 19, (1962).
4. Davidov R. B., „Moloko i moločnoe delo”, Selchozgiz, Moskva 1949.
5. Doan F. J., Leederer J. G., J. Dairy Sci. 27. 683 (1944).
6. Doan F. J., Leederer J. G., Food Industr. 16. 532 (1944).
7. Randall R., J. Milk Food Techn. 12. 101 (1949).
8. Randall R., Refrig. Engng 57. 883 (1949).
9. Jacobs M. B., „The chemistry and technology of food and food products II”. Interscience Publishers Inc., New York 1951.
10. Fox H., Milk Ind. 36. 79 (1955).
11. N. N., Pack. Rev. 73. 82 (1953).
12. Rice F. E., Int. Dairy Congr. 2. 421 (1953).
13. Svartling P., Johansson S., Svenska Mejeritidn. 42. 225 (1953).
14. Wearmouth N. G., Dairy Engng. 74. 193 (1957).
15. White J. C. D., Davies D. T., J. Dairy Res. 25. 281 (1958).
16. Zajkovskij J. S., „Chimija i fizika moloka i moločnych produktov” Piščepromizdat Moskva 1950.
17. Samuelsson E. G., Thomé K. E., Borgström G., Hjalmdahl M., Dairy Sci. Abstr. 19. 875 (1957).
18. Slean J. B., Overcast W. W., Demott B. J., South. Dairy Prod. J. (1958).
19. ČSN 57 0530 „Metody zkoušení mléka a tekutých mléčných výrobků”. Vyd. Úřadu pro vynálezy a normalizaci, Praha 1957.
20. Mucha V., Görner F., „Vademecum Slovenského lekára” Vyd. Spolok slov. lekára, Bratislava 1950.
21. Doan F. J., Warren F. G., J. Dairy Sci. 30. 837 (1947).
22. Christianson G., Diss. Abstr. 13. 645 (1953).
23. Tessier H., Rose D., Canad. J. Tech. 34. 211 (1956).
24. Djačenko P. F., „Issledovanie belkov moloka”, Piščeprom. Moskva 1959.
25. Doan F. J., Warren F. G., Canad Dairy Ice Cr. J. 26. 60 (1947).
26. Stimpson E. G., U. S. Pat. 2. 668, 765 (1954).
27. Tumermenn L., Fram H., Cornely K. W., J. Dairy Sci. 37. 830 (1954).
28. Tessier H., Rose D., Lusena C. V., Canad. J. Techn. 34. 431 (1956).
29. King N., „Oboločki žirovych šarikov moloka”, Piščeprom. Moskva 1956.
30. Webb B. H., Hall S. A., J. Dairy Sci. 18. 275 (1935).
31. Bell R. W., J. Milk Food. Techn. 10. 149 (1947).
32. Bell R. W., Sander C. F., J. Dairy Sci. 28. 581 (1945).
33. Bell R. W., Sander C. F., J. Dairy Sci. 29. 213 (1946).
34. Trout G. M., Food Freez., 2. 628 (1947).
35. Corley R. T., Doan F. J., Food Res. 5. 369 (1940).
36. Trout G. M., J. Dairy Sci., 24. 277 (1941).
37. Bell R. W., J. Dairy Sci., 22. 89 (1939).
38. Görner F., Krébes T., Oravcová V., Behúň M., Celecová H., Kratochvílová H., Kačenák I., Referát na XX. sjezde chemikov, Žilina 1963.
39. Jennes R., Patton S., „Principles of dairy chemistry” Vyd. John Wiley & Sons Inc., New York (1959).
40. Van den Berg L., J. Dairy Sci. 44. 26 (1961).