

## Kryoskopia v mliekárstve

VLADIMÍR PALO

Súhrn. Kryoskopia má v mliekárstve, najmä v mliekárskej laboratórnej praxi, nezastupiteľné miesto.

Práca zhŕňa poznatky o kryoskopickom stanovení zvodnenia mlieka a o faktoroch, ktoré môžu ovplyvniť presnosť stanovenia. Ďalej podáva prehľad kryoskopických metód na stanovenie obsahu NaCl v mliečnych výrobkoch a v soľnom kúpeli, uvádza príklady kryoskopického stanovenia sacharidov v mlieku a mliečnych výrobkoch, stupňa zrenia syrov, vodnej aktivity syrov, molekulovej hmotnosti rozpustenej zložky v roztoku, dôkazu prítomnosti srívátky v sušenom mlieku, stanovenie obsahu beztukovej sušiny v obohatenom mlieku, ako aj kryoskopického stanovenia stupňa zahustenia mlieka spracúванého ultrafiltráciou alebo reverznou osmózou.

Kryoskopiou sa označuje stanovenie teploty tuhnutia kvapalných sústav, kvapalín alebo roztokov. Mlieko má teplotu tuhnutia ( $t_f$ ) nižšiu ako voda. Spôsobujú to tie zložky mlieka, ktoré sú v ňom prítomné v pravom roztoku (pozri obr. 1).

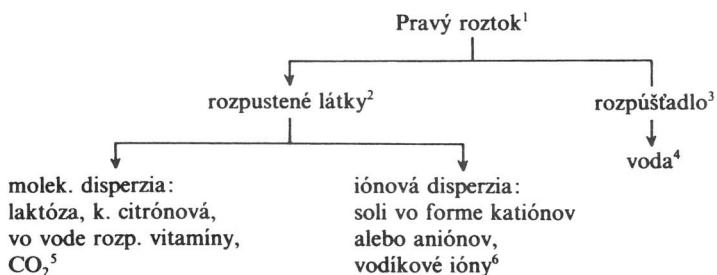
Teplota tuhnutia mlieka má pomerne konštantnú hodnotu. Úzko súvisí s osmotickým tlakom mlieka, ktorého hodnota je veľmi blízka osmotickému tlaku krvi pretekajúcej sekrečnou žľazou dojnice.

Termodynamické základy a experimentálnu techniku kryoskopie dopracovali už pred viac ako sto rokmi Raoult, vant' Hoff a Beckmann. Vant' Hoffov zákon zaoberajúci sa depresiou teploty tuhnutia ideálnych zriedených roztokov sa môže považovať za matematický základ kryoskopie [44]. Teória kryoskopie vzhľadom na jej aplikáciu v mliekárstve je obšírne opísaná [3, 21—23, 33, 40, 44, 45].

Od r. 1921, keď Hortvet vyvinul kryoskopickú metódu na stanovenie zvodnenia mlieka [28], až po súčasnosť aplikácia kryoskopie v mliekárskej laboratórnej

Doc. Ing. Vladimír Palo, CSc., Katedra mlieka, tukov a hygieny poživatín, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

praxi zaznamenala veľký rozmach. Postupne sa prešlo od zdíhavého a experimentálne náročného stanovenia  $t_t$  s použitím termometrovej techniky k termistorovej kryoskopii vyznačujúcej sa jednoduchostou, zvýšenou presnosťou a možnosťou rýchlej sériovej analýzy. Zavedením termistorovej kryoskopie do mliekárskej laboratórnej praxe sa výrazne zvýšil význam tejto metódy a jej rozšírenie.



Obr. 1. Mliečne sérum ako pravý roztok [41].

Fig. 1. The milk serum like true solution [41]. (1 — true solution, 2 — diluted compounds, 3 — solvent, 4 — water, 5 — molecular dispersion: lactose, citric acid, water-soluble vitamins,  $\text{CO}_2$ , 6 — ionic dispersion: salts in a form of cations or anions, hydrogen ions.)

U nás sa podľa ČSN 57 0530 na stanovenie  $t_t$  mlieka predpisuje klasická metóda použitím Beckmannovho teplomera. Štandard IDF 108:1982 alebo 108:1986 [27] už ráta s použitím termistorového kryoskopu. Táto metóda má opakovateľnosť  $0,004^\circ\text{C}$  a reprodukovateľnosť  $\pm 0,005^\circ\text{C}$ .

Experimentálne bola preverená vhodnosť rôznych kryoskopov, ale i osmotrov na stanovenie  $t_t$  mlieka. Poukázalo sa pritom, okrem iného, i na možný výskyt chýb pri stanovení  $t_t$  termistorovým kryoskopom [45, 46]. Dôležitosť jednotlivých pracovných operácií ako aj charakteru niektorých častí termistorového kryoskopu pre presnosť metódy stanovenia  $t_t$  mlieka je zvýraznená i v mezinárodnom štandarde ISO [60].

V posledných rokoch sa aplikácia kryoskopie v mliekárskej laboratórnej praxi rozšírila okrem kontroly zvodnenia mlieka, aj na sledovanie iných vlastností mlieka a mliečnych výrobkov, kde vhodne nahradza niektoré experimentálne zložité a zdíhavé klasické metódy [55].

Ďalej prehľadne opíšeme možnosti využitia kryoskopie v mliekárstve.

## Kryoskopické stanovenie porušenia mlieka vodou

Z prehľadu literatúry vidieť, že kryoskopia sa doteraz najviac využívala a ešte stále využíva na rýchle a presné stanovenie zvodnenia mlieka. Princíp metódy je založený na tom, že štandardná hodnota  $t_i$  mlieka sa prídavkom vody znižuje smerom k  $t_i$  vody ( $0^\circ\text{C}$ ). Zmena  $t_i$  mlieka je priamo úmerná množstvu pridanej vody. Príklad je uvedený v tab. 1.

Tabuľka 1. Zmena hodnôt  $t_i$  mlieka zapríčinená účinkom zvodnenia [21]

Table 1. Changes of  $t_i$  values caused by watering of milk [21]

	$t_i$ ( $^\circ\text{C}$ )	Zniženie $t_i$ <sup>4</sup> ( $^\circ\text{C}$ )
Destilovaná voda <sup>1</sup>	0,00	—
Kravské mlieko <sup>2</sup>	-0,524	-0,524
Kravské mlieko + voda <sup>3</sup>	-0,492	+0,032

1 — Distilled water, 2 — Cow milk, 3 — Cow milk + water, 4 — decrease of  $t_i$  value.

Hodnota  $t_i$  surového čerstvého kravského mlieka sa podľa ČSN 57 0530 pohybuje v rozmedzí  $-0,530^\circ\text{C}$  až  $-0,570^\circ\text{C}$ . Kozie mlieko má priemernú hodnotu  $t_i -0,578^\circ\text{C}$ , ovčie  $-0,550^\circ\text{C}$  až  $-0,590^\circ\text{C}$  a spravidla nikdy neklesne pod hodnotu  $-0,560^\circ\text{C}$  [30].

Presnosť stanovenia zvodnenia mlieka ovplyvňuje správne určenie skutočnej hodnoty  $t_i$  pôvodného, vodou nenarušeného mlieka. Zistili sa viaceré faktory, ktoré môžu ovplyvniť hodnotu  $t_i$  štandardného mlieka. Tieto sú uvedené v mnohých prácach [8—13, 21, 35, 43, 44, 47—50, 56]. Ide najmä o vplyv zastúpenia niektorých zložiek mlieka, a to najmä laktózy (napr. korelačný koeficient medzi pridanou vodou do mlieka a obsahom laktózy je  $-0,7915 \pm 0,0264$  [3]), solí, beztukovej sušiny, plemená dojníc, počtu mikroorganizmov a bunkových elementov v mlieku, laktačnej periody, zdravotného stavu dojnice, spôsobu dojenia, spôsobu ustajnenia, intervalov medzi pôdojmi, úrovňou výživy, ročného obdobia a pod. Podobné štúdium sa robilo i pri ovčom mlieku [1].

Pri konzumných druhoch mlieka k faktorom, ktoré by mohli ovplyvniť  $t_i$ , patrí mliekárske spracovanie mlieka. Pri ňom sa čiastočne mení obsah beztukovej sušiny a tým i hodnota  $t_i$ . Stupeň zmien závisí od rôznych postupov mliekárskeho ošetroania mlieka a od prevádzkových podmienok (pasterizácia, UHT ohrev, skladovanie mlieka a pod.). Táto problematika bola obšírne spracovaná a opísaná [7, 20, 22, 34].

Z príspevku mliekárskeho spracovania mlieka na zmenu  $t_i$  možno odvodiť, že záhrevom mlieka nedochádza k takému ovplyvneniu v zastúpení laktózy (ktorá sa zo zložiek mlieka podielala na hodnote  $t_i$  až 80 %), aby sa to výraznejšie prejavilo na zmene  $t_i$ . O ostatných látkach, ktoré sa podieľajú na tvorbe  $t_i$

mlieka, možno zhrnúť: chloridy sa záhrevom mlieka nemenia, zmeny v bilancii rozpustných a nerozpusťných Ca solí kyseliny fosforečnej sú ohraničené a takmer bezvýznamné. Hodnoty  $t_f$  mlieka surového a tepelne ošetreného sú v tab. 2.

Tabuľka 2. Porovnanie hodnôt  $t_f$  tepelne ošetreného mlieka [22]

Table 2. Comparison of  $t_f$  values in the heat-treated milk [22]

Druh mlieka <sup>1</sup>	Teplota tuhnutia <sup>2</sup> (°C)	
	1. séria <sup>3</sup>	2. séria <sup>4</sup>
Surové mlieko <sup>5</sup>	-0,514	-0,532
Paster. mlieko <sup>6</sup> (82 °C)	-0,516	-0,533
UHT mlieko – priamy záhrev	-0,519	-0,534
UHT mlieko – nepriamy záhrev	-0,516	-0,532
UHT mlieko – priamy záhrev + sterilizácia	-0,516	

1 Sort of milk, 2 freezing point depression, 3 1st series, 4 2nd series, 5 Raw milk,

6 Pasteurized milk, 7 UHT milk direct heating, 8 UHT milk indirect heating, 9 UHT milk direct heating + sterilization.

Z uvedeného vyplýva, že presnosť kryoskopického stanovenia narušenia mlieka vodou závisí od správnej voľby hodnoty  $t_f$  štandardného neporušeného mlieka. Preto treba experimentálne zistiť priemernú hodnotu  $t_f$  mlieka produkovaného v danej lokalite s prihlásením na plemeno, krmný režim a pod. IDF odporúča pre tento účel použiť štandardnú hodnotu  $t_f = -0,520$  °C. S touto hodnotou sa spracovala aj bilancia zvodnenia mlieka v Českej republike [39]. Pre mlieko v juhozápadnej časti Slovenska sa aplikovala hodnota  $t_f = -0,530$  °C [38].

### Kryoskopické stanovenie obsahu NaCl

Princíp metódy spočíva v tom, že zmena koncentrácie NaCl priamo ovplyvňuje zmenu hodnôt  $t_f$  v mlieku a mliečnych výrobkoch, či v iných vedľajších výrobkoch a pomocných materiáloch. V tejto súvislosti treba pripomenúť, že vodný roztok NaCl sa používa aj na kalibráciu kryoskopov (tab. 3).

Uvedeným spôsobom možno stanoviť obsah soli v solenom masle – vo vodnom výluhu masla, v syre a v soľnom kúpeli [51, 54–57]. Ide o rýchlu, presnú a lacnú metódu. Pri masle a syre treba poznať aj ich  $t_f$  pred solením.

Tabuľka 3. Hodnoty  $t_f$  roztokov chloridu sodného [27]  
Table 3.  $t_f$  values of sodium chloride solutions [27]

g NaCl.l <sup>-1</sup>	Teplota tuhnutia <sup>1</sup>	
	°C	°H*
6,849	−0,408	−0,422
7,818	−0,464	−0,480
8,149	−0,483	−0,500
8,314	−0,492	−0,510
8,480	−0,502	−0,520
8,646	−0,512	−0,530
8,811	−0,521	−0,540
8,977	−0,531	−0,550
9,143	−0,541	−0,560
10,155	−0,600	−0,621

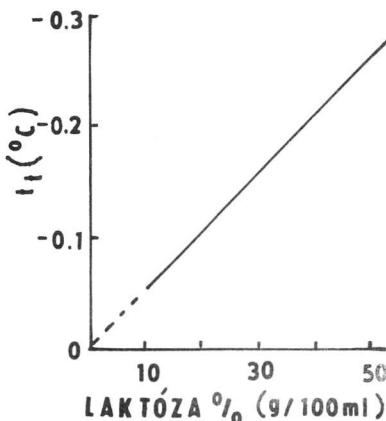
\*1 °H (Hortvetov stupeň; Hortvert's degree) = 1,0356 °C.

1 freezing point depression

### Stanovenie sacharidov v mlieku a v mliečnych výrobkoch

Hydrolýza disacharidov na jednoduché sacharidy má za následok zvýšenie  $t_f$  oproti pôvodnému disacharidu. Zvýšenie  $t_f$  roztoku je v priamej závislosti od počtu mólov uvoľneného monosacharidu. Z uvedeného vyplýva, že kryoskopiu možno použiť na stanovenie koncentrácie laktózy v mliečnych výrobkoch [59], alebo na monitorovanie enzymovej hydrolýzy laktózy použitím  $\beta$ -galaktozidázy [2, 29, 36, 37, 42, 58]. Na rovnakom princípe je založené stanovenie sacharózy (invertáza).

Enzymovo-kryoskopická metóda sa úspešne využila na stanovenie laktózy a sacharózy v základnej zmesi mrazených smotanových krémov [26], pri štúdiu vplyvu tepelného ošetroenia mlieka na enzymovú hydrolýzu laktózy [52], pri sledovaní nárastu kyslosti a hydrolýzy laktózy pri príprave jogurtu so zníženým obsahom laktózy [18], ako aj pri stanovení laktózy v mäkkých syroch [55]. Enzymovo-kryoskopickú metódu možno použiť tiež na stanovenie laktózy v prítomnosti iných redukujúcich sacharidov [55]. Z ďalších aplikačných možností kryoskopického stanovenia sacharidov možno uviesť štúdium interakcií rôznych sladičiel a stabilizátorov v základnej zmesi mrazených smotanových krémov [53]. Na obr. 2 je znázornená závislosť  $t_f$  od obsahu laktózy v svätke.



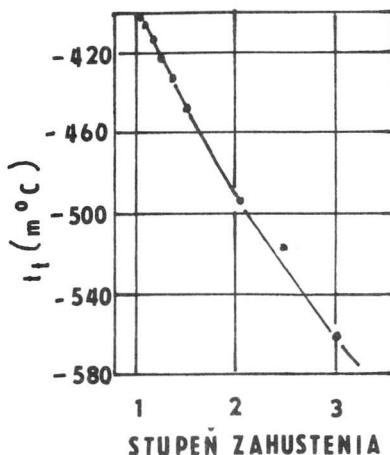
Obr. 2. Vzťah medzi obsahom laktózy v srvátku a príslušnými hodnotami  $t_i$  [59].

Fig. 2. Relationship between lactose amount in a whey and respective  $t_i$  values [59].

### Použitie kryoskopie pri kontrole stupňa zahustenia mlieka ultrafiltráciou

Kessler a kol. [32] upozornili, že pomocou kryoskopie možno rýchlo a spoločne určiť stupeň zahustenia mlieka pri jeho spracovaní ultrafiltráciou (aj reverznou osmózou). Zistili totiž lineárnu závislosť medzi hodnotami  $t_i$  ultrafiltrátu a stupňom zahustenia (obr. 3).

Pri reverznej osmôze je uvedená závislosť ešte výraznejšia. Výskum širšej použiteľnosti kryoskopie v membránových procesoch ďalej pokračuje.



Obr. 3.  $t_i$  permeátu získaného ultrafiltráciou plnotučného mlieka [32, 55].

Fig. 3.  $t_i$  of permeate which was obtained by ultrafiltration of whole milk [32, 55].

## Použitie kryoskopie pri monitoringu proteolýzy v syroch

Francúzski mliekárski výskumní pracovníci vyvinuli jednoduchú, rýchlu a lacnú metódu na stanovenie stupňa zrenia syrov (tzv. index zrenia). Metóda je založená na kryoskopickom vyšetrení vodného výluhu syra [17].

Stručný opis metódy je nasledovný: 10 g syra sa vyluhuje v 40 ml vody 20 min pri 80 °C. V prefiltrovanom výluhu sa stanoví  $t_t$ . Zistená hodnota  $t_t$  sa porovná s hodnotou  $t_t$  použitej vody, čím sa získa tzv. index zrenia syra. Táto metóda má dobrú reprodukovateľnosť. Úspešne sa odskúšala na ementálskom syre, na camemberte a na syre Münster.

Vzťah tzv. indexu zrenia a N-zložiek syra je veľmi dobrý (tab. 4).

Tabuľka 4. Vzťah tzv. indexu zrenia k niektorým zložkám syra [17]

Table 4. Relationship between "ripening index" and some cheese components [17]

Vzťah indexu zrenia k:	
N-nebielkovinný: celkový N <sup>2</sup>	$r = 0,835$
NH <sub>3</sub>	$r = 0,824$
N-rozpustný: celkový N <sup>3</sup>	$r = 0,697$
NaCl	—
Ca	—
Laktát <sup>4</sup>	—
Sušina <sup>5</sup>	—

$r$  = korelačný faktor; Correlation factor.

1 — Relationship of the "ripening index" to: 2 — N-non-proteinous : total N, 3 — N-soluble : total N, 4 — Lactate, 5 — Dry matter.

## Kryoskopické stanovenie vodnej aktivity

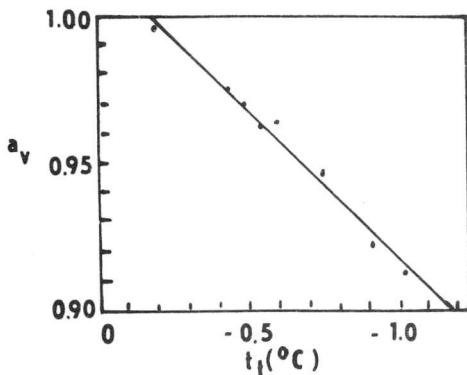
Vodná aktívita ( $a_v$ ) sa vyjadruje pomerom tlaku párov vzorky ( $P$ ) a tlaku párovody ( $P_0$ ) a to pri rovnakej teplote:

$$a_v = \frac{P}{P_0}$$

Vodná aktívita i teplota tuhnutia vychádzajú zo spoločného základu vyjadreného v Raoultových zákonoch [16]. Ich vzájomný vzťah je zjednodušene vyjádený vo viacerých práciach, týkajúcich sa najmä stanovenia  $a_v$  v syroch — presnejšie v ich vodnom extrakte [14, 25, 31, 55].

Pri tejto príležitosti treba upozorniť aj na prehľadnú prácu o metodach stanovenia vodnej aktivity v potravinách [40].

Na obr. 4 je vyjadrená závislosť  $t_t$  a  $a_v$  syra.



Obr. 4. Vzťah  $t_f$  vodného extraktu syra k  $a_v$  [25].

Fig. 4. Relationship between  $t_f$  of cheese water extract and  $a_v$  [25].

Metóda je zafázená chybou  $\pm 0,002$  jednotiek  $a_v$ . Dá sa použiť na stanovenie  $a_v$  v kvapalných mikrobiologických živných pôdach, ako aj v základnej zmesi smotanových mrazených krémov [55].

### Iné možnosti aplikácie kryoskopie

Pomocou kryoskopie možno za určitých podmienok stanoviť molekulovú hmotnosť rozpustenej látky v roztoku, a to zo vzťahu:

$$t_f = E_k \frac{g_2 \times 1000}{M_2 g_1}$$

kde  $t_f$  je teplota tuhnutia,  $E_k$  — kryoskopická konštantá rozpúšťadla,  $g_1$  — hmotnosť rozpúšťadla,  $g_2$  — hmotnosť rozpustenej látky,  $M_2$  — molekulová hmotnosť rozpustenej látky.

Uvedený spôsob aplikácie kryoskopie spomína Wolfschoon—Pombo vo svojej práci o využití kryoskopie v mliekárskej laboratórnej praxi [55]. Uvádzia príklad stanovenia molekulovej hmotnosti oligopeptidov pomocou diferenciálnej kryoskopie [19].

Sušená sladká sravátka obsahuje viac vo vode rozpustných molekúl na jednotku hmoty ako sušené mlieko. Z toho vyplýva, že sravátka musí mať i vyššiu teplotu tuhnutia. Na tomto princípe sa vypracovala spoľahlivá metóda, ktorou možno kryoskopicky určiť množstvo pridanéj sravátky do sušeného mlieka. Možno stanoviť už 2,5 % prípadok sravátky do mlieka [15].

Z ďalších príkladov aplikácie kryoskopie v mliekárskej laboratórnej praxi možno ešte uviesť stanovenie beztukovej sušiny mliečneho séra v obohatenom (fortified) mlieku. Zistilo sa, že každé zvýšenie prípadku beztukovej mliečnej sušiny o 0,1 % spôsobí pokles hodnoty  $t_f$  o  $0,0067^\circ\text{C}$  [24].

## Záver

Kryoskopia má v mliekárskej laboratórnej praxi nezastupiteľné miesto. Uplatňuje sa v nej už niekoľko desaťročí. Zatiaľ čo v začiatkoch sa používala najmä na dôkaz náhodného alebo cieleného zvodnenia mlieka a k štúdiu faktorov, ktoré môžu ovplyvniť štandardnú hodnotu teploty tuhnutia mlieka, v ďalších rokoch sa kryoskopia začala uplatňovať i v ďalších oblastiach mliekárskej analytiky. Na základe kryoskopie sa v posledných desiatich rokoch vyvinulo viacero rýchlych a presných metód na stanovenie zložiek mlieka a mliečnych výrobkov. Kryoskopia patrí k progresívnym analytickým metódam využívajúcich modernú prístrojovú techniku. Ďalší vývoj prístrojovej techniky pre kryoskopiu jej poskytne nové aplikačné možnosti a ešte širšie využitie v mliekárskej praxi.

## Literatúra

1. ANIFANTAKIS, E.—SIMIRIOTI, G., Deltio Ethnikes Epitropes Galaktos Ellados, 2, 1985, s. 5—15.
2. BAER, R. J.—FRANK, J. E.—LOEWENSTEIN, M., J. Assoc. Off. Anal. Chem., 63, 1980, s. 587—590.
3. BLAU, G., Dtsch. Milchwirtschaft, 35, 1984, s. 164—166.
4. BOSSET, J. O.—RÜEGG, M., Alimenta, 23, 1984, s. 163—170.
5. BROUWER, T., Neth. Milk Dairy J., 35, 1981, s. 159—175.
6. BUCHBERGER, J., Dtsch. Molkerei-Ztg., 107, 1986, s. 244, 246—252.
7. BUCHBERGER, J., Dtsch. Molkerei-Ztg., 107, s. 375—380.
8. BUCHBERGER, J., Dtsch. Molkerei-Ztg. Welt der Milch, 40, 1986, s. 497—503.
9. BUCHBERGER, J., Milchwissenschaft, 41, 1986, s. 278—280.
10. BUCHBERGER, J., Tierzüchter, 38, 1986, s. 248—250.
11. BUCHBERGER, J., Tierzüchter, 38, 1986, s. 471—474.
12. BUCHBERGER, J.—GRAML, R., Dtsch. Molkerei-Ztg., 109, 1988, s. 1346—1350.
13. BUCHBERGER, J.—GRAML, R.—WOLFSCHOON-POMBO, A. F., Dtsch. Molkerei-Ztg., 107, 1986, s. 1066—1077.
14. CABEZAS, L.—MARCOS, A.—ESTEBAN, M. A.—FERNANDEZ-SALGUERO, J.—AL-CALÁ, M., Food Chem., 30, 1988, s. 59—66.
15. CASTAÑEDA, R.—FERNANDEZ, G.—CALÓ, M.—PASQUALINI, A., Neth. Milk Dairy J., 41, 1987, s. 69—79.
16. CAURIE, M., Food Sci., 48, 1983, s. 648—649.
17. COURROYE, M., Rev. Laitiere Fr., 1987, č. 462, s. 53—54.
18. DARIANI, D. N.—FRANK, J. F.—LOEWENSTEIN, M., Cultured Dairy Prod. J., 17, 1982, s. 18—22.
19. DAWENPORT, G.—STIMSON, E. R.—SCHERAGA, H. A., Anal. Biochem., 142, 1984, s. 500—505.
20. DILLIER-ZULAUF, A., Dtsch. Molkerei-Ztg., 92, 1971, s. 1704—1710.
21. DILLIER-ZULAUF, A., Alimenta, 23, 1984, s. 139—143.

22. DILLIER-ZULAUFI, A., Dtsch. Molkerei-Ztg., 37, 1985, s. 1214—1227.
23. DILLIER-ZULAUFI, A., Sci. Tec. Lattiero-Cassearia, 36, 1985, s. 473—507.
24. EFSTATHIOU, J. D., Chimica Chronica, 11, 1982, s. 111—119.
25. ESTEBAN, M. A.—MARCOS, A.—FERNANDEZ-SALGUERO, J., Food Chem., 25, 1987, s. 31—39.
26. FRANK, J. F.—CHRISTEN, G. L., J. Food Sci., 49, 1984, s. 1332—1334, 1349.
27. HARDLING, F., IDF Bull., 207, 1986, s. 198—207.
28. HORTVET, J., Ind. Eng. Chem., 13, 1921, s. 198—216.
29. CHEN, S. L. Y.—FRANK, J. F.—LOEWENSTEIN, M., J. Assoc. Off. Anal. Chem., 64, 1981, s. 1414—1419.
30. JANÁL, R.—BLAHOVEC, J.: Fysikální vlastnosti mléka. Praha, STI PP 1974, 158 s.
31. KAIRYUKSHTENE, I., In: Sborn. Nauč. Trudov. Litovskii Filial Vsesojuzn. Naučno-Issled. Inst. Maslodelnoj i Syrodelnoj Promyšl., 17, 1983, s. 75—77 (cit z Dairy Sci. Abstr., 49, 1987, s. 370 (3183)).
32. KESSLER, H. G.—FINK, R.—KULOZIK, U., Dtsch. Molkerei-Ztg. Welt der Milch, 39, 1985, s. 397—401.
33. KLOSTERMEYER, H.—WOLFSCHOON-POMBO, A. F.—GRAMM, R.—BUCHBERGER, J., Milchwissenschaft, 41, 1986, s. 278—280.
34. MAYR, M., Dtsch. Milchwirtschaft, 37, 1986, s. 797—801.
35. MITCHELL, G. E., Austr. J. Dairy Technol., 41, 1986, s. 57—62.
36. NICKERSON, T. A.—VUJICIC, I. F.—LIN, A. Y., J. Dairy Sci., 59, 1976, s. 386—390.
37. NIJPELS, H. H.—EVERS, P. H.—NOVAK, G.—RAMET, J. P., J. Food Sci., 45, 1980, s. 1684—1687.
38. PALO, V.—FÁBRY, I.—HOSTÍN, S.: Kryoskopické štúdium akosti mlieka. I. Mlieko nakuované bratislavským mliekárskym závodom. Poľnohospodárstvo 1991 (v tlači).
39. PETERKOVÁ, L.—CVAK, Z.—HAVELKA, J., Prům. Potr., 40, 1989, s. 81—82.
40. PRIOR, B. A., J. Food Protection, 42, 1979, s. 668—674.
41. PUHAN, Z., Alimenta, 23, 1984, s. 82—84.
42. RAMET, J. P.—NOVAK, G.—EVERS, P. A.—NIJPELS, H. H., Lait, 59, 1979, s. 46—55.
43. RIEDER, K.—JEGERLEHNER, T.—GLATT-HARD, R., Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., 74, 1983, s. 99—109.
44. RÜEGG, M.—BOSSET, J. O.—BLANC, B., Alimenta, 23, 1984, s. 102—108.
45. RÜEGG, M.—BOSSET, J. O.—WITWER, A., Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., 72, 1981, s. 345—358.
46. SCHÄFER, K., Dtsch. Milchwirtschaft, 37, 1986, s. 796.
47. SCHMID, H.—GUTHY, K., Dtsch. Molkerei-Ztg., 104, 1983, s. 1162—1168.
48. SOBECK-SKAL, E., Milchwirtsch. Berichte, 39, 1974, s. 135—137.
49. THOMASOW, J., Dtsch. Molkerei-Ztg. Welt der Milch, 36, 1982, s. 813—816.
50. UNGER, A.—TAKÁČZ, G.—BABELLA, G.—KISS, G.—TÓTH, M., Tejipar, 33, 1984, s. 49—56.
51. WALENTA, W., Dtsch. Molkerei-Ztg., 106, 1985, s. 1078—1084.
52. WENDORFF, W. L.—AMUNDSON, C. H.—OLSON, N. F., J. Food Milk Technol., 33, 1970, s. 377—379.
53. WITTINGER, S. A.—SMITH, D. E., Milchwissenschaft, 41, 1986, s. 766—769.
54. WOLFSCHOON-POMBO, A. F., Milchwissenschaft, 39, 1984, s. 328—329.
55. WOLFSCHOON-POMBO, A., Dtsch. Molkerei-Ztg., 3, 1986, s. 36—43.
56. WOLFSCHOON-POMBO, A. F.—DA COSTA, D. L. S., Milchwissenschaft, 40, 1985, s. 276—278.

57. WOLFSCHOON-POMBO, A. F.—De LIMA, A.—EMALDI, J. C., Milchwissenschaft, 38, 1983, s. 349—351.
58. ZALAZAR, C. A.—MEINARDI, C. A.—De ZALAZAR, S. B., Sci. Tec. Lattiero-Cassearia, 32, 1981, s. 309—315.
59. ZARB, I. M.—HOURIGAN, J. A., Austr. J. Dairy Technol., 34, 1979, s. 184—186.
60. Int. Organization for Standardization. Milk Determination of freezing point. Thermistor cryoscope method. Int. Standard 1987 ISO 5764:1987.

Do redakcie došlo 6. 2. 1991

## **Криоскопия в молочной промышленности**

### **Резюме**

Криоскопия имеет в молочной промышленности — главным образом в молочной лабораторной практике незаменимое место.

Работа обобщает знания о криоскопическом определении обводнённости молока и о факторах, которые могут повлиять на точность определения. Далее улучшает наглядность криоскопических методов для определения содержания NaCl в молочных продуктах и в соляной ванне, приводит примеры криоскопического определения углеводов в молоку и в молочных продуктах, степень созревания сыров, активности воды сыров, молекулярной массы растворимого компонента в растворе, доказательство присутствия сыворотки в сушенном молоку, определение содержания безжирного сухого остатка в обогащенном молоку как и криоскопическое определение степени сгущения молока обработанного ультрафильтрацией или реверсивным осмосом.

## **Cryoscopy in dairy industry**

### **Summary**

Cryoscopy represents the non-replaceable method in dairy industry, especially in dairy laboratory practice.

This paper completes the information on cryoscopic determination of watered milk, as well as on the factors which can have an influence upon the determination accuracy. Furthermore, the review of cryoscopic methods for NaCl determination in dairy products and in a salt bath, is shown. The following examples of cryoscopic determination are quoted in this paper: sugar determination in milk and dairy products, degree of cheese ripening, water activity of cheese, molecular weight of diluted component in a solvent, the proof of the whey occurrence in a milk powder, determination of fat-free dry matter in the fortified milk, cryoscopic determination of the concentration degree of milk was treated by ultrafiltration or by reverse osmosis.