

Изучение процесса вымораживания воды в мороженом различного химического состава

Галина Полищук, Максим Масликов, Ольга Рыбак

Национальный университет пищевых технологий, ул. Владимирская 68, г. Киев, Украина; тел. (+38044) 413-24-98; эл. почта milknift@i.ua

Римгаудас Раманаускас

Пищевой институт Каунасского технологического университета, пр. Тайкос 92, LT-51180 Каунас, Литва; тел. (837) 311361; эл. почта lmai@lmai.lt

Исследован характер льдообразования в мороженом различного химического состава. Доказана целесообразность применения в составе мороженого влагосвязывающего растительного сырья – плодовоовощных пюре и зерновых ингредиентов. Проведен сравнительный анализ состояния водной фазы низкожирного и плодовоовощного мороженого при низких температурах. Установлено, что яблочное и тыквенное пюре являются технологически активными ингредиентами, существенно влияющими на характер вымораживания воды в мороженом. Из зернопродуктов наибольшая технологическая эффективность характерна для зародышей пшеницы, а наименьшая – для овсяной муки.

Подтверждено, что наиболее эффективно (более 50 %) вода вымораживается в процессе фризирования смесей в температурном диапазоне от криоскопических температур до $-5\dots-6$ °C и при дальнейшем охлаждении мягкого мороженого до температуры -10 °C. Льдообразование практически прекращается при низкотемпературном закаливании ($-35\dots-40$ °C). Выявлен одинаковый характер процесса вымораживания водной фазы для всех видов мороженого. При этом более жесткие температурные режимы закаливания могут применяться, в первую очередь, к мороженому с более низкой криоскопической температурой – молочному со стабилизационной системой, плодовоовощному и молочному с плодовоовощными пюре.

Наибольший риск возникновения грубокристаллической структуры существует для мороженого молочного с овсяной мукой за счет предельно высокого содержания в нем свободной воды. Это свидетельствует о необходимости дальнейшего усовершенствования состава молочно-овсяного мороженого путем дополнительного использования эффективных влагосвязывающих агентов.

Изучен характер изменения соотношения между свободной и вымороженной водой в мороженом при технологически значимых температурах. Приведены диаграммы, иллюстрирующие изменение агрегатного состояния водной фазы в мороженом при отрицательных температурах, в сравнении с таковым для смесей мороженого перед фризированием.

Ключевые слова: криоскопическая температура, вымороженная вода, растительное сырье, мороженое.

Введение

В процессе фризирования смесей мороженого содержащаяся в них свободная вода частично вымораживается в виде кристаллов льда, за счет чего в ее остатке концентрация лактозы, сахарозы и минеральных солей существенно повышается. Подобное концентрирование веществ с низкой молекулярной массой в водной фазе смесей и насыщенность пищевых систем воздухом снижает их криоскопическую температуру, повышает вязкость, способствует образованию множественных центров

кристаллизации, что позволяет перемешивать мягкое мороженое в фризере и употреблять его после закаливания.

При изготовлении мороженого на молочной основе в качестве основного источника сухого обезжиренного молочного остатка (СОМО) используют сухое цельное молоко или сухое обезжиренное молоко. При его частичной замене либо при дополнительном внесении в его состав влагосвязывающих компонентов необходимо исследовать их влияние на криоскопическую температуру смесей и степень вымораживания

воды в мороженом при отрицательных температурах [1]. Растительные белки, полисахариды, а также, в большей степени, моно- и дисахара могут влиять на криоскопическую температуру ($t_{кр}$) и, соответственно, на количество вымороженной воды и структуру мороженого при отрицательных температурах.

Поведение водной фазы в мороженом типового состава достаточно детально изучено многими учеными [2–7], однако информация относительно значений криоскопических температур и количества вымороженной воды для различных по химическому составу смесей мороженого значительно различается [6, 8, 9]. Это связано с разной концентрацией водорастворимых компонентов.

Исследования состояния водной фазы в новых видах мороженого позволят выявить образцы, наиболее подверженные риску излишней кристаллизации воды при закаливании и ее рекристаллизации при колебании температурных режимов хранения, транспортировки и реализации.

Целью исследований являлось изучение степени и интенсивности льдообразования в мороженом новых видов для разработки рекомендаций при его низкотемпературной обработке и хранении.

Материалы и методы

Ранее были разработаны оригинальные рецептуры мороженого на молочной основе с растительными компонентами – зародышами пшеницы, овсяной мукой и овсяным толокном, тыквенным и яблочным пюре [8]. Содержание сухих веществ зерновых компонентов и плодовоовощных пюре в смесях составляло не менее 3 % при соблюдении типового химического состава для молочного мороженого: молочного жира – 3,5 %; сахара – 15,0 %; СОМО – 10 %. В качестве классических видов было изучено мороженое молочное, содержащее 0,6 % стабилизационной системы Cremodan Ice Pro (фирмы “Danisco”, Дания) и 2,0 % пшеничной муки. Типовой химический состав смесей мороженого яблочного и овощного был принят следующим, проц.: сахароза – 20; инвертный сахар – 6; сухие вещества плодовоовощного сырья – не менее 3.

Криоскопическую температуру смесей мороженого определяли с помощью измерительного комплекса, разработанного учеными кафедры теплоэнергетики и холодильной техники Национального университета пищевых технологий (г. Киев) [10]. В состав комплекса входят: устройство для

контроля температуры с комплектом медь-ксантановых термоэлектрических преобразователей (термопар) типа Т с погрешностью измерений не более 0,05 °С; блок измерений ICP i7018; блок преобразования сигнала стандарта RS-485–RS-232 марки ICP i7520. Регистрацию значений температуры осуществляли с помощью персонального компьютера и программы NDCONUTIL v.3xx.

Количество вымороженной воды в мороженом определяли расчетным методом на основе закона Рауля в соответствии со следующей формулой [11]:

$$\omega = 1 - (t_{кр}/t),$$

где: ω – доля вымороженной воды; $t_{кр}$ – криоскопическая температура, °С; t – температура обработки и хранения смесей и мороженого, °С.

Рассчитанное количество вымороженной воды переводили в проценты.

В конце исследований был проведен анализ характера распределения вымороженной и не вымороженной воды в мороженом при технологически значимых температурах.

Результаты и их обсуждение

Результаты измерений криоскопических температур исследуемых смесей для производства мороженого представлены на рисунке 1.

С помощью установленных значений криоскопических температур исследуемых смесей было рассчитано содержание вымороженной воды в мороженом при отрицательных температурах в интервале значений от $t_{кр}$ до -40 °С. Подобные расчеты являются весьма важными, поскольку в смесях и в мороженом в течение всего технологического процесса постоянно изменяется соотношение между вымороженной и не вымороженной водой, что существенно влияет на формирование физико-химических показателей готового продукта. Анализ содержания вымороженной воды в новых видах мороженого, в сравнении с мороженым традиционного химического состава, дает возможность определить образцы, наиболее подверженные риску возникновения широко распространенных пороков консистенции этого продукта – песчанистой и ледянистой структуры. В первом случае качество продукта снижается вследствие укрупнения кристаллов лактозы в условиях падения ее растворимости при низких температурах и пересыщенности раствора, во втором – из-за избыточной кристаллизации свободной воды при ее высоком содержании в охлаждаемой пищевой системе. При медленном

закаливании и, особенно, при нарушениях режимов хранения в продукте также могут происходить процессы рекристаллизации водной фазы, снижающие его потребительские свойства.

Количество вымороженной воды в мороженом при различных температурах представлено в таблице 1.

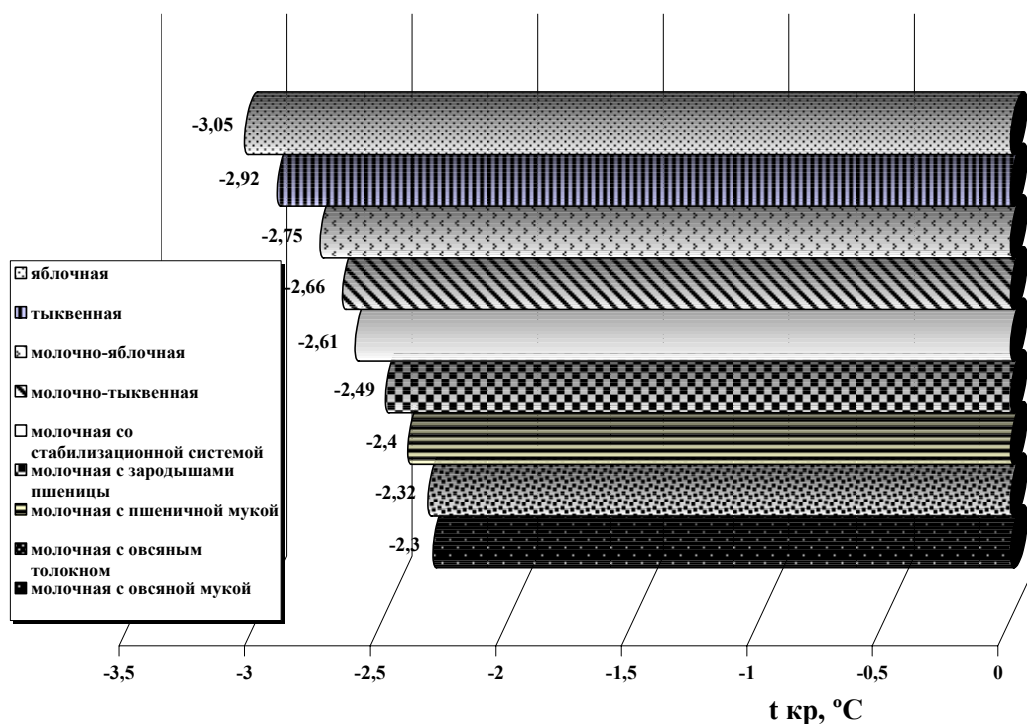


Рис. 1. Криоскопические температуры смесей для производства мороженого различного химического состава

Fig. 1. Freezing point temperature of ice cream mixes with different chemical compositions

Таблица 1. Содержание вымороженной воды в мороженом различного химического состава (%) при отрицательных температурах

Table 1. The frozen-out water content of ice cream with different chemical compositions (%), measured at temperatures below zero

Температура, °C	Вид мороженого								
	Молочное с овсяной мукой	Молочное с мукой из цельных овсяных зерен	Молочное с пшеничной мукой	Молочное с пшеничными зародышами	Молочное со стабилизационной системой	Молочное с тыквенным пюре	Молочное с яблочным пюре	Тыквенное	Яблочное
-5	54,00	53,60	52,00	50,20	47,80	46,80	45,00	41,60	39,00
-10	77,00	76,80	76,00	75,10	73,90	73,40	72,50	70,80	69,50
-15	84,67	84,53	84,00	83,40	82,60	82,27	81,67	80,53	79,67
-20	88,50	88,40	88,00	87,55	86,95	86,70	86,25	85,40	84,75
-25	90,80	90,72	90,40	90,04	89,56	89,36	89,00	88,32	87,80
-30	92,33	92,27	92,00	91,70	91,30	91,13	90,83	90,27	89,83
-35	93,43	93,37	93,14	92,89	92,54	92,40	92,14	91,66	91,29
-40	94,25	94,20	94,00	93,78	93,47	93,35	93,12	92,70	92,47

Сравнительный анализ степени вымораживания воды для исследуемых образцов дает возможность определить лучшие из них с точки зрения формирования гомогенной кремообразной структуры. Таковыми являются: мороженое молочное со стабилизационной системой и молочное с плодовоовощными пюре и плодовоовощное, в которых количество вымороженной воды минимально – в среднем менее 50 % в мягком мороженом и не более 87 % при температуре хранения -20 °С.

Таким образом, наиболее технологически функциональным является пектиносодержащее плодовоовощное сырье, существенно снижающее криоскопическую температуру смесей, и традиционно используемая стабилизационная система. Самыми эффективными из зернопродуктов являются зародыши пшеницы,

даже в сравнении с пшеничной мукой. Можно предположить, что другие виды зернопродуктов могут лишь частично выполнять влагосвязывающую функцию в сравнении со стандартными стабилизационными системами и таким образом снижать потребность в них. Однако данное утверждение требует дополнительных научных исследований.

На рисунке 2 представлены кривые вымораживания наиболее характерных видов мороженого, в которых количество вымороженной воды максимальное (мороженое молочно-овсяное), минимальное (яблочное) и имеет промежуточное значение (молочное со стабилизационной системой) в температурном диапазоне наиболее интенсивного льдообразования от $t_{кр}$ до температуры выгрузки мороженого из фризера.

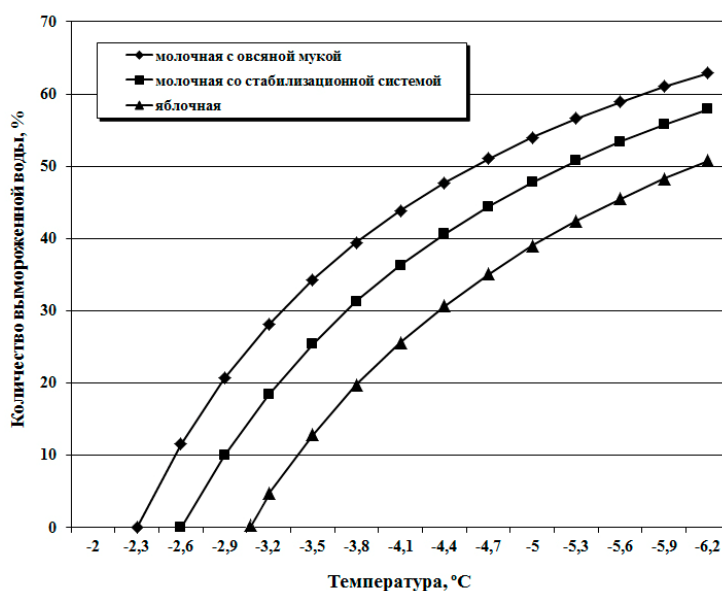


Рис. 2. Кривые вымораживания воды в смесях в температурном диапазоне фризирования
Fig. 2. Curves of the freezing out water in ice cream mixes at freezing temperatures

Подтверждено, что наиболее существенные изменения количества вымороженной воды происходят в процессе фризирования смесей в температурном диапазоне от $t_{кр}$ до -5...-6 °С с вымораживанием в мягком мороженом до 50...65 % свободной воды. Сравнение интенсивности вымораживания воды при различных температурах дает возможность отметить практически одинаковый характер изменения этого показателя для всех видов мороженого. Согласно данным таблицы 1, существенная часть воды (до 23...29 %) продолжает вымораживаться по достижении смесями температуры -10 °С. Дальнейшее

изменение этого показателя при температурах -30...-35 °С незначительно – в пределах 1,1...1,8 %, а при -40 °С для большинства видов составляет менее 1 %. Таким образом, очевидной является необходимость быстрого охлаждения мягкого мороженого исследуемых видов, выходящего из фризера, до температуры не выше -10 °С, а также подтверждается целесообразность режима закаливания мороженого на современных поточных линиях в интервале температур от -30 до -40 °С. При этом более жесткие температурные режимы закаливания могут применяться, в первую очередь, к мороженому с более низкой криоскопической температурой –

молочному со стабилизационной системой, плодоовощному, молочному с плодоовощными пюре.

Довольно актуальным вопросом является также определение соотношения между вымороженной и не вымороженной водой в мороженом при технологически значимых температурах, каковыми являются:

- -6 °С (температура мягкого мороженого на выходе из фризера);
- -9 °С (температура, рекомендуемая для органолептической оценки закаленного мороженого);
- -12 °С (пороговая температура для закаленного мороженого);
- -18 °С (температурный режим хранения мороженого длительностью до 10 месяцев);
- -24 °С (температурный режим хранения мороженого длительностью до 12 месяцев).

Для расчета содержания свободной и вымороженной воды при технологически значимых температурах были использованы результаты исследований Ю. А. Оленева [8], согласно которым влагосвязывающая способность отдельных рецептурных компонентов мороженого составляла (г/г сухого вещества): восстановленного обезжиренного молока – 1,16; сахарозы – 0,98; лактозы – 1,68.

Также были использованы результаты проведенных ранее собственных исследований содержания связанной воды в плодоовощных пюре и гидратированных зернопродуктах с

помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (табл. 2) [12].

Таблица 2. Влагосвязывающая способность зернопродуктов и плодоовощных пюре

Table 2. The water binding property of cereals and vegetable purees

Рецептурный компонент	Удельное содержание связанной воды, г/г сухого вещества
Пюре из тыквы	1,225±0,026
Пюре из яблок	1,352±0,033
Пшеничная мука	0,666±0,010
Овсяная мука	0,645±0,011
Овсяное толокно	0,680±0,010
Пшеничные зародыши	0,830±0,020

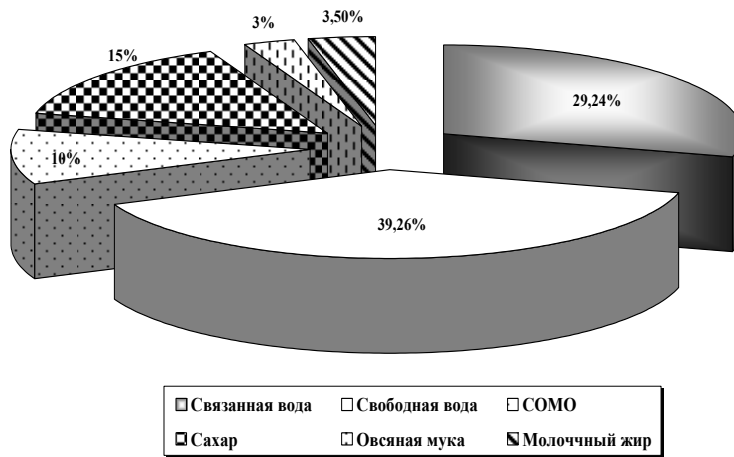
Содержание связанной и свободной воды в смесях мороженого различного химического состава, обусловленное влагосвязывающей способностью ее отдельных составляющих компонентов, и соотношение между содержанием не вымороженной и вымороженной воды приведено в таблице 3.

В соответствии с данными таблицы 3, были построены диаграммы изменения состояния воды в смесях и мороженом в температурном диапазоне от 0 до -24 °С на примере молочно-овсяной смеси как системы с наибольшим содержанием свободной воды (рис. 3 а, б, в).

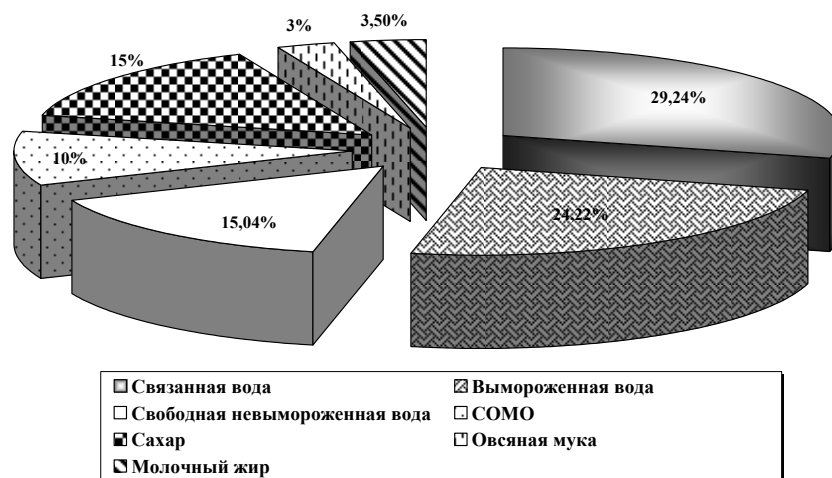
Таблица 3. Соотношения “связанная/свободная вода” в смесях при 0 °С и “не вымороженная/вымороженная вода” в мороженом при отрицательных температурах, (%)

Table 3. The ratio of bound water to free water in ice cream mixes (at 0 °С) and the ratio of unfrozen water to frozen-out water in ice cream (at temperatures below 0 °С), %

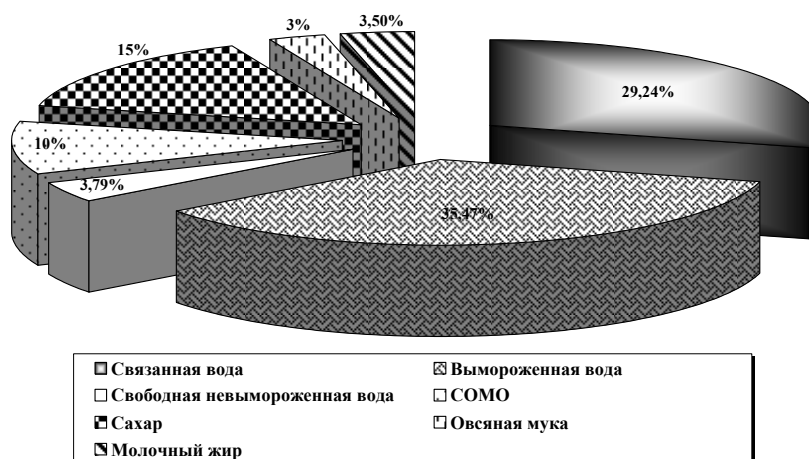
Смесь мороженого	Температура, °С					
	0	-6	-9	-12	-18	-24
Молочного с пшеничной мукой	30,33/39,17	15,67/23,50	10,46/28,71	7,83/31,34	5,21/33,96	3,92/35,25
Молочного с овсяной мукой	29,24/39,26	15,04/24,22	10,05/29,21	7,54/31,72	5,03/34,23	3,79/35,47
Молочного с овсяным толокном	29,39/39,11	15,14/23,97	10,09/29,02	7,55/31,56	5,05/34,06	3,81/35,30
Молочного с зародышами пшеницы	29,78/38,72	15,37/23,35	10,22/28,50	7,66/31,06	5,11/33,61	3,83/34,89
Молочно-тыквенного	30,80/37,52	17,18/20,34	11,48/26,04	8,59/28,93	5,74/31,78	4,28/33,24
Молочно-яблочного	31,34/37,16	16,46/20,70	11,00/26,16	8,25/28,91	5,50/31,66	4,12/33,04
Тыквенного	32,17/38,83	18,75/20,08	12,50/26,33	9,40/29,43	6,25/32,58	4,70/34,13
Яблочного	32,53/38,47	18,08/20,39	12,04/26,43	9,04/29,43	6,04/32,43	4,54/33,93



а)



б)



в)

Рис. 3. Распределение компонентов в смеси при 0 °С (а) и мороженом молочно-овсяном при температурах -6 °С (б) и -24 °С (в)

Fig. 3. The percentage of oatmeal ice cream mixes components at 0 °C (a) and the percentage of oatmeal ice cream components at minus 6 °C (б) and at minus 24 °C (в)

Диаграммы демонстрируют существенные изменения водной фазы в смесях и мороженом молочно-овсяном в температурном диапазоне от 0 до -24 °С на фоне уменьшения содержания воды-растворителя в 10,3 раза. Для остальных видов этот показатель несколько меньше и составляет до 8,5...10,1 раза. Для предотвращения возможного формирования грубокристаллической структуры в мороженом молочно-овсяном необходимо дальнейшее усовершенствование его рецептуры путем использования эффективных влагосвязывающих агентов в различных комбинациях.

Анализ диаграмм подтверждает, что в смесях и мороженом происходят значительные изменения их структуры, связанные с кристаллизацией водной фазы. Так, в начале технологического процесса смеси мороженого можно отнести к дисперсным системам с коагуляционной структурой. В процессе фризирования в них появляется новая фаза – кристаллы льда, которые при интенсивном перемешивании не могут образовывать сплошной кристаллизационный каркас. Поэтому мягкое мороженое можно отнести к системам со смешанной коагуляционно-кристаллизационной структурой с преобладанием коагуляционной. При закаливании и хранении в мороженом при статических условиях образуется сплошной кристаллизационный каркас, который формирует типичную кристаллизационную структуру.

Содержание вымороженной воды и условия ее вымораживания являются основополагающими факторами, которые влияют на формирование структуры мороженого. Чем меньше содержание вымороженной воды в мороженом при низких температурах, тем лучше качество продукта, и тем менее он подвержен влиянию колебаний температурных режимов, сопровождающих его хранение, транспортировку и реализацию.

Проведенные исследования дают возможность регулировать распределение между свободной и вымороженной водой в мороженом путем правильного подбора влагосвязывающих рецептурных компонентов, а также уточнять температурные режимы его фризирования, охлаждения и закаливания.

Выводы

1. Плодоовощное сырье (яблочное и тыквенное пюре) является более технологически функциональным для производства мороженого по сравнению с зерновыми ингредиентами.

2. Интенсивность льдообразования для мороженого различного химического состава сохраняет одинаковый характер и является максимальной в интервале температур от криоскопических до -10 °С.
3. Низкие температуры закаливания (до -35...40 °С) следует применять лишь к мороженому молочному со стабилизационной системой, плодоовощному и молочному с плодоовощными пюре.
4. Наибольший риск возникновения грубокристаллической структуры существует для мороженого молочного с овсяной мукой, что свидетельствует о необходимости дальнейшего усовершенствования его рецептуры путем дополнительного использования эффективных влагосвязывающих агентов.

Литература

1. **Творогова А. А.** Теоретическое и экспериментальное обоснование формирования и стабилизации структуры мороженого. Дис. д-ра техн. наук. 05.18.04. Москва, 2006. 352 с.
2. **Goff H. D.** Water crystallization and recrystallization in ice cream // *Rencontres AGORAL TEC and DOC*. Paris, 1999. P. 147–160.
3. **Goff H. D., Regand A., Tharp B.** Changing the ice in ice cream // *Dairy Industry International*. 2002. Vol. 67, No. 1. P. 30–32.
4. **Goff H. D., Montoya K., Sahagian M. E.** The effect of microstructure on the complex glass transition occurring in frozen sucrose model systems and food // *Progress in Amorphous Food and Pharmaceutical Systems*. Royal Society of Chemistry, 2002. P. 145–157.
5. **Hartel R.** Mechanism and kinetics of recrystallization in ice cream // *The Properties of Water in Foods: ISOPOW VI*. Reid D.S., ed. London, Blackie Academic & Professional, 1998. P. 287–320.
6. **Marshall R. T., Goff H. D., Hartel R. W.** Ice Cream. 6th ed. Kluwer Academic, New York, 2003. 366 p.
7. **Regand A., Goff H. D.** Effect of biopolymers on structure and ice recrystallization in dynamically frozen ice cream model systems // *Journal of Dairy Science*. 2002. Vol. 85, No. 11. P. 2722–2732.
8. **Оленев Ю. А., Творогова А. А., Казакова Н. В., Соловьева Л. Н.** Справочник по производству мороженого. М.: ДеЛи принт, 2004. 798 с.
9. **Лещенко М. Е.** Особенности определения холодильной нагрузки при производстве мороженого // *Мороженое и замороженные продукты*. 2001. № 1. С. 22–23.
10. **Потапов С. Г., Масликов М. М.** Лабораторная установка для непрерывного контроля та

реєстрації параметрів газового середовища // Наукові праці НУХТ. 2009. № 29. С. 78–80.

11. **Масліков М. М.** Холодильна технологія харчових продуктів. Навч. посібник. НУХТ, К., 2007. 335 с.
12. **Поліщук Г. Є., Згурський А. В., Михайлик В. А., Парняков О. С.** Вплив режимів термомеханічного оброблення на стан води в рослинній сировині та молочно-рослинних сумішах // Наукові праці НУХТ. 2010. № 33. С. 71–74.

Pateikta spaudai 2012-09

G. Polischuk, M. Maslikov, O. Rybak, R. Ramanauskas

STUDIES OF THE WATER FREEZE-OUT PROCESS IN ICE CREAM WITH VARIOUS CHEMICAL COMPOSITIONS

Summary

The nature of ice formation in ice cream with different chemical compositions was established. It was found that there are good reasons to use cereal, fruit and vegetable purees as moisture-binding ingredients in the ice cream production. The water phase condition in low fat and vegetable-containing ice cream was analyzed at low temperatures. The results showed that apple and pumpkin purees are technologically active ingredients which significantly affect the nature of ice formation in ice cream. As for cereals, wheat germ was found to be the most efficient technologically, while oatmeal – the least efficient.

It was confirmed that water is frozen in ice cream mixes most effectively (more than 50 %) at the freezing process temperature (from freezing point to minus 5–6 °C) and further cooling of soft ice cream to minus 10 °C. Practically, ice formation stops at low temperature hardening (minus 35–40 °C). Moreover, the same nature of ice formation was observed for all kinds of ice cream samples. At the same time, lower temperature conditions of hardening can be used, primarily, for lower freezing point ice cream (milk-containing ice cream with a stabilization system, vegetable, and milk-containing ice cream with fruit and vegetable purees).

The greatest risk of coarse crystal structure formation was established for milk-containing ice cream with oatmeal due to extremely high content of free water. On the ground of this result, the conclusion has been drawn that it is necessary to improve this kind of ice cream by means of additional use of moisture-binding agents.

Changes of the ratio “free water/frozen water” in ice cream were studied at technologically significant temperatures. Figures that show changes of water phase aggregation in ice cream at temperatures below zero as well as before freezing process are given in this paper.

Keywords: freezing point temperature, frozen out water, raw material, ice cream.

G. Poliščiuik, M. Maslikov, O. Rybak, R. Ramanauskas

ĮVAIRIOS CHEMINĖS SUDĖTIES VALGOMŲJŲ LEDŲ VANDENS UŽŠALDYMO PROCESO TYRIMAI

Santrauka

Tyrinėti įvairios cheminės sudėties valgomųjų ledų gamybos ypatumai. Nustatyta, kad valgomųjų ledų gamyboje tikslinga naudoti augalinės kilmės hidratacinę žaliavą – grūdų ingredientus ir daržovių tyrę.

Išanalizuota liesų ir mažo riebumo valgomųjų ledų vandens fazės būklė žemoje temperatūroje. Nustatyta, kad obuolių ir arbūzų tyrė yra aktyvūs ingredientai, intensyviai stimuliuojantys vandens užšaldymą valgomuosiuose leduose. Iš grūdinės kilmės produktų efektyviausi yra kviečių daigai, o mažiausiai aktyvūs – avižiniai miltai.

Nustatyta, kad efektyviausiai (virš 50 %) vanduo užšaldomas frizeruojant mišinį temperatūrų diapazone nuo krioskopinio taško iki -5...-6 °C bei šaldant minkštuosius valgomuosius ledus iki -10 °C temperatūros. Ledo formavimasis baigiasi esant žemai grūdinimo temperatūrai (-35...-40 °C). Nustatyta, kad vandens užšaldymo procesas yra autentiškas visiems valgomųjų ledų tipams. Žemesnės grūdinimo temperatūros gali būti naudojamos valgomiesiems ledams su žemiausia krioskopine temperatūra. Pagal šį rodiklį ledai išsidėsto taip: stabilizuoti pieniški, vaisių-daržovių bei pieniški su vaisių-daržovių tyre.

Didžiausia stambiakristalinės struktūros susidarymo tikimybė yra charakteringa pieniškiems ledams su avižiniais miltais, kadangi juose yra daug laisvo vandens. Vadinas, būtina tobulinti šio tipo ledų sudėtį panaudojant efektyvius hidratuojančius agentus.

Ištirta laisvo ir užšaldyto vandens kiekio priklausomybė nuo valgomųjų ledų gamyboje naudojamų temperatūrų. Pateikiamos diagramos, charakterizuojančios vandens agregatinės būklės pokyčių ypatumus valgomuosiuose leduose užšaldymo metu.

Raktažodžiai: krioskopinė temperatūra, užšaldytas vanduo, augalinė žaliava, valgomieji ledai.