

Kühlen und Schockgefrieren von Fleisch und Fleischwaren mit CO₂

P.-G. Klettner

Bundesanstalt für Fleischforschung,
Kulmbach/Bundesrepublik Deutschland

Das Kühlen und Schockgefrieren mit CO₂ kann bei richtiger Anwendung bei Fleisch und Fleischwaren an Bedeutung gewinnen. Es liegen verschiedene verfahrenstechnische Lösungen vor, einerseits die kontinuierlichen Verfahren wie die des Wendelband- und Langtunnels und andererseits das diskontinuierliche Verfahren, welches durch den CO₂-Schrank realisiert wird.

Ganz besonders hervorzuheben sind die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten, wie z.B. Gaslagerung, Kühlen und Schockgefrieren bei -70 [°C]. Bei den CO₂-Verfahren sollte man folgendes nicht vergessen: die inerte Atmosphäre, die durch ein Inline-System bis einschließlich zur Verpackung aufrecht erhalten bleiben kann, sowie die bakteriostatische Wirkung, die in einem begrenzten Zeitraum zur Haltbarkeitsverlängerung beiträgt und nicht zuletzt die weitgehende Erhaltung der Textur beim Schockgefrieren.

Cooling and rapid freezing of meat and meatproducts with CO₂

P.-G. Klettner

Bundesanstalt für Fleischforschung,
Kulmbach/Bundesrepublik Deutschland

Through correct application, cooling and rapid freezing with CO₂ may become of more importance to meat and meatproducts. Several processes are available, on one side there are continuous procedures such as spiral- and longtunnels whilst in the other hand there are the batch processes. All of these procedures are important because they are flexible enough to be used for storage under CO₂, cooling and rapid freezing at -70 °C. Processes involving CO₂ should not be overlooked: an inert atmosphere can be maintained in-line until packing, furthermore there is a bacteriostatic effect which gives a longer shelflife, and texture quality is also maintained by rapid freezing.

Kühlen und Schockgefrieren von Fleisch und Fleischwaren mit CO₂

P.-G. Klettner
Bundesanstalt für Fleischforschung,
Kulmbach/Bundesrepublik Deutschland

Einleitung

CO₂ ist für die Lebensmitteltechnologie von erheblicher Bedeutung. Der Einsatz ist auf folgenden Anwendungsgebieten gebräuchlich:

- Lagerung in geregelten CO₂-Luft-Atmosphären
- Verpackung von Lebensmitteln unter CO₂-Schutzatmosphäre
- Transportkühlung mit CO₂
- Getränkesektor
- Kühlen und Schockgefrieren von Lebensmitteln

Der Einsatz von CO₂ hat bei den erwähnten Punkten a-c den Sinn, die Haltbarkeit der Lebensmittel zu verlängern, hingegen soll auf dem Getränkesektor vor allem der Genußwert und die Haltbarkeit gesteigert werden.

Auf dem Gebiet Kühlen und Schockgefrieren von Lebensmitteln mit CO₂ sind nunmehr die technologischen Voraussetzungen praxisreif entwickelt.

1. Übersicht über Tiefgefrierverfahren mit CO₂

Gefriertunnel, die mit CO₂ arbeiten, kommen als Wendelband- und Langtunnel vor. Langtunnel eignen sich besonders für voluminöse Lebensmittel. Das Transportband läuft in linearer Richtung. Der Wärmeaustausch zwischen Lebensmitteln und tiefkaltem CO₂ erfolgt meist im Gegenstrom. Tunneleingang und -ausgang sowie Tunneloberfläche sind relativ groß. Damit erhöht sich der mögliche Wärmeeinfall von außen.

Hingegen hat der Wendelbandtunnel kleine Ein- und Ausgänge. Das Transportband ist wendelförmig angeordnet. Es befinden sich im allgemeinen sechs und mehr Wendelgänge im Tunnel. Diese verfahrenstechnische Lösung ermöglicht es, auf einer kleinen Grundfläche bzw. in einem kleinen Raum eine große Bandfläche unterzubringen.

- 3 -

Weiterhin wird die Entspannungstemperatur durch den CO₂-Partialdruck beeinflusst. Liegt eine CO₂-Atmosphäre von 90-80 [Vol. %] oder noch weniger vor, so sinkt der Partialdruck von CO₂ und damit ebenfalls die Temperatur. Sie beträgt bei den erwähnten Werten und dem Umgebungsdruck von 1 [bar] -80,0 bzw. -81,4 [°C].

3. Energieausnutzung

Für ein Kühl- bzw. Tiefgefrierverfahren ist nicht nur die optimale Erhaltung der Qualität wichtig, sondern es sind ebenfalls die Kosten des Verfahrens von Interesse. Gerade in der Praxis müssen die wirtschaftlichen Aspekte Berücksichtigung finden. Zunächst kann davon ausgegangen werden, daß die gesamte Entspannungsenergie zur Verfügung steht. Sie ist abhängig von der CO₂-Flüssigkeitstemperatur. Weiterhin kann über die Erwärmung des kalten Gases Energie aufgenommen werden. Die große Sublimationsenergie, die bei CO₂ entsteht, kann nicht von anderen Medien wie z.B. der Verdampfungsenergie von N₂ erreicht werden. Die folgende Tabelle zeigt, welche Enthalpien bei der Erwärmung von CO₂ bis zu den angeführten Temperaturen vorliegen.

Tabelle Wärmeaufnahmevermögen von CO ₂							
Druck in bar	Flüssigkeitstemperatur	Entspannungswärme	Ausbeute bei Erwärmung des Gases auf °C				
[10 ⁵ Nm ⁻²]	[°C]	[kcal kg ⁻¹]	-70	-60	-40	-20	0
22,9	-15	62,2	63,9	66,0	69,8	73,7	77,7
19,7	-20	64,7	66,4	68,5	72,3	76,2	80,2
16,8	-25	67,1	68,8	70,9	74,7	78,6	82,6
14,3	-30	69,4	71,1	73,2	77,0	81,0	85,0
12,0	-35	71,7	73,4	75,5	79,3	83,2	87,3
10,0	-40	74,0	75,7	78,4	82,2	86,1	90,1

1 [kcal] = 4186,8 [Joule]

- 2 -

Beim Wendelbandtunnel ist die Stellflächen- bzw. Raumaussnutzung bis um das Vier- und Mehrfache besser als beim Langtunnel. Für die bisher bekannten CO₂-Gefriertunnel ist jedoch die anwendbare Windgeschwindigkeit begrenzt. Beim Langtunnel können weitaus höhere Windgeschwindigkeiten eingesetzt werden. Der α-Wert [kcal·m⁻² h⁻¹ grad⁻¹] ist also größer. Damit erhöht sich die Gefriergeschwindigkeit.

Vom technologischen Standpunkt aus muß besonders hervorgehoben werden, daß es für das Kühlen von Fleischwaren und Gefrieren von Fleisch diskontinuierliche sowie kontinuierliche Verfahren gibt. Das Gefrierverfahren kann als kryogenes Verfahren bezeichnet werden (TRESSLER; 1968).

Unter hygienischen Aspekten muß u.U. der Reinigung des Tunnels bei Produktwechsel besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Der CO₂-Wendelbandtunnel läßt sich denkbar einfach säubern, da er durch große Türen leicht zugänglich ist. Die Innen- und Außenwände sowie alle Teile, die mit dem Lebensmittel in Berührung kommen können, sind aus nichtrostendem Stahl gefertigt. Die Bildung von Fäulnisgerüchen und Fremdgerüchen ist nicht möglich.

2. Stoffeigenschaften des Mediums CO₂

Zunächst müssen einige Stoffeigenschaften des Mediums CO₂ dargestellt werden. Von großer praktischer Bedeutung sind die verschiedenen Aggregatzustände von CO₂. Der flüssige Aggregatzustand ist unter Atmosphärendruck nicht existent, sondern nur der feste und gasförmige. Über einem Druck von 5,11 [bar] können alle Aggregatzustände vorliegen.

Für den technologischen Prozeß ist weiterhin die Temperatur interessant, die beim Entspannungsvorgang der CO₂-Flüssigkeit entsteht. Die Temperatur richtet sich einerseits nach dem Atmosphärendruck und andererseits nach dem Partialdruck des CO₂-Gases. Bei einer 100-%igen CO₂-Atmosphäre sind nach KUPRIANOFF (1953) im allgemeinen Temperaturen von -78,3 [°C] bis -78,9 [°C] möglich. Bei 1 [bar] liegt eine Entspannungstemperatur von -78,65 [°C] vor. Entsprechend ergibt sich für 1,01325 [bar] = 760 [mm Hg] -78,5 [°C] und -78,9 [°C] bei 0,98068 [bar] = 735 [mm Hg].

- 4 -

4. Technologie des Tiefgefrierens mit CO₂

Die Verweilzeit des Lebensmittels im Gefriertunnel richtet sich einerseits nach der Art des Lebensmittels und andererseits nach den verfahrenstechnischen Gegebenheiten im Tiefgefriertunnel. Beide Einflüsse wirken sich auf die Gefriergeschwindigkeit aus.

Das Lebensmittel beeinflusst die Gefriergeschwindigkeit durch: Wassergehalt, Inhaltsstoffe, Eingangs- sowie Ausgangstemperatur, Probendicke und -form, Art der Oberfläche und dem Wärmeleitvermögen. Die Enthalpien bei Fleisch und Fett sind durch die DKV-Blätter (8-10, 8-11) von RIEDEL exakt bestimmt.

Bei den verfahrenstechnischen Gesichtspunkten sind beim Schockgefrieren von Bedeutung, die kryogene Temperatur, die Menge des sich bildenden CO₂-Schnees, der Sublimationsvorgang und die Windgeschwindigkeiten. Die Menge der Schneebildung hängt von der Temperatur der CO₂-Flüssigkeit ab und der Temperatur, die im Tiefgefriertunnel herrscht. Beim Expansionsvorgang mit Tunneltemperaturen von -78,6 [°C] entspricht die Schneemenge exakt der, die aus dem Mollier-i, p-Diagramm ablesbar ist. Tiefe CO₂-Flüssigkeitstemperaturen erhöhen den Schneeanteil.

Der Wärmeentzug beim Lebensmittel erfolgt auf zweifachem Wege, da das Lebensmittel mit dem Schnee sowie dem tiefkalten CO₂-Gas in Berührung kommt. Durch die Sublimation des Mikroschnees auf dem Lebensmittel hat man es hier mit einem ganz intensiven, spezifischen Wärmeentzug zu tun. Der trockene Mikroschnee sublimiert nicht nur auf der Oberfläche des Lebensmittels, sondern auch in der etwas wärmeren CO₂-Atmosphäre. Diese kühlt sich dadurch ab. Das tiefkalte CO₂-Gas kommt ebenfalls mit dem Lebensmittel in Berührung und entzieht diesem die Wärme. Der letztgenannte Wärmeaustausch entspricht dem bei konventionellen Gefrierverfahren. Er erfolgt jedoch bei tieferen Temperaturen.

Der Wärmeaustausch wird noch verbessert durch die Wirkung von Axialventilatoren, die den Mikroschnee und das tiefkalte Gas an das Lebensmittel heranführen. Eine intensive Umwälzung der Tunnelatmosphäre kommt außerdem durch den hohen Einsprühdruck des CO₂-Mediums zustande. Es handelt sich hier um eine sporadische Umwäl-

- 5 -

zung der Tunnelatmosphäre, die jedoch geregelt abläuft.

Die Ventilatoren sind auf eine große Flächenwirkung ausgerichtet. Messungen mit einer Strömungssonde ergaben mittlere Windgeschwindigkeiten auf dem Wendelband von $1 \text{ [msec}^{-1}]$. In der Nähe der Ventilatoren liegen Windgeschwindigkeiten von $3-4 \text{ [msec}^{-1}]$ vor. Als Tunneltemperatur kann eine konstante Temperatur angesetzt werden, die lediglich in den Regelgrenzen von $+4 \text{ [}^\circ\text{C}]$ variiert. Die Temperatur ist stufenlos bis maximal $-75 \text{ [}^\circ\text{C}]$ wählbar.

5. Erfahrungen beim Gaslagern, Kühl- und Tiefgefrierverfahren mit CO_2

Besonderes Merkmal der Verfahren ist der direkte Kontakt zum Lebensmittel. Es muß differenziert werden zwischen Kühl- und Tiefgefrierphase.

5.1. Lagerung in geregelten CO_2 -Luft-Atmosphären

Eine umfassende Arbeit über das Lagern von Fleisch in CO_2 - und N_2 -Atmosphäre wurde auf der 13. Tagung der Europäischen Fleischforscher 1967 (Rotterdam) von POHJA und Mitarb. vorgelegt. Die Haltbarkeitszeit des Fleisches nimmt fast linear mit der Erhöhung des CO_2 -Gehaltes zu, während eine Erhöhung des Gehaltes an Stickstoff nur geringen Einfluß auf die Verlängerung der Haltbarkeitszeit hat. Die Erhöhung des CO_2 -Gehaltes ist bei frischem Fleisch jedoch begrenzt. Bei einem CO_2 -Gehalt von 10 bzw. 20 % und $0,5 \text{ [}^\circ\text{C}]$ bleibt die Farbe des Fleisches gleichmäßig rot, wohingegen sich die Farbe des Kontrollfleisches während der Lagerung verändert. Beträgt der CO_2 -Gehalt 20 % und mehr, so wird die Farbe der Fleischoberflächen nach 30 Tagen grau. Die Graufärbung geht aber nach zwei Tagen bei $0,5 \text{ [}^\circ\text{C}]$ wieder in rot über. Die Farbe in der N_2 -Atmosphäre bleibt während der Lagerung gleichmäßig rot.

Das CO_2 (10-40 %) hemmt sehr deutlich die Vermehrung und das Wachstum sowohl der aeroben als auch der anaeroben Bakterien an der Oberfläche sowie im Inneren des Fleisches. Die N_2 -Atmosphären haben ähnliche, aber erheblich geringere Wirkungen ausgenommen auf die anaeroben, deren Wachstum sie sogar fördern.

- 7 -

rechnet werden, wenn z.B. pflanzliche Lebensmittel langsam oder schnell gefroren werden. Das ist dann der Fall, wenn ein Fertigmehl tiefgefroren wird. Beim Schockfrieren von pflanzlichen Lebensmitteln bleibt die Textur besser erhalten als beim langsamen Gefrieren (FEINBERG und Mitarb.; 1968).

Ein allgemeiner Vorteil beim CO_2 -Schockfrosten liegt in der schnellen Bildung einer gefrorenen Schicht, die sich um das Lebensmittel ausbildet. Eine Verdunstung ist danach nicht mehr möglich. Lediglich eine Eissublimation ist denkbar, die jedoch unter den praktisch vorliegenden Gegebenheiten keine Bedeutung für den Gewichtsverlust hat.

Beim Tiefgefrieren hat eine inerte Atmosphäre weniger Bedeutung. Hier ist entscheidend die große Wärmemenge, die CO_2 -Schnee ohne Temperaturerhöhung aufnehmen kann. Es lassen sich hohe Gefriereschwindigkeiten erreichen. Durch die Zugabe von sublimierendem CO_2 -Schnee kann die Leistung von konventionellen Luftgefrieranlagen gesteigert werden.

Letzten Endes muß immer wieder betont werden, daß ein gutes Gefrierverfahren an Bedeutung verliert, wenn die nachfolgenden Operationen wie Verpackung, konstante tiefe Gefrierlagertemperatur sowie die folgende Handelskette nicht den Mindestanforderungen für tiefgefrorene Lebensmittel genügen. Hinweise auf die Haltbarkeitszeit und einen günstigen Auftauvorgang sowie u.U. Zubereitung zu einem verzehrgerechten Lebensmittel sollten auf der Verpackung nicht fehlen.

7. Literaturübersicht

FEINBERG, B; WINTER, F; ROTH, T.L. und BRATZLER, L.J.:
In: The freezing preservation of foods.
AVI Publ. Comp., Westport, Conn., 1968
4. Ausgabe, Bd. 3, S. 153, 202

KUPRIANOFF, J.: Die feste Kohlensäure
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1953
S. 85, 99, 100

- 6 -

PARTMANN und Mitarb. (1970) berichten über Lagerungsversuche bei verschiedenen Fleischarten in geregelten Gasatmosphären. Die Lagerung erfolgt bei $3 \text{ [}^\circ\text{C}]$ und $7 \text{ [}^\circ\text{C}]$. Entsprechend dem Frischfleischtransport auf dem Schienenwege werden Lagerzeiten von sechs bis acht Tagen zu Grunde gelegt. Eine 100-%ige N_2 -Atmosphäre führt zur besten Qualitätserhaltung. Eine Atmosphäre von 99 % N_2 und 1 % O_2 ergibt weitaus schlechtere Ergebnisse. Dagegen zeigt sich eine bessere Qualitätserhaltung bei 70 % CO_2 und 30 % Luft. Es wird bestätigt, daß CO_2 im Gegensatz zu N_2 bakteriostatische Eigenschaften hat. Die geringsten Gewichtsverluste sind bei den Proben, die unter CO_2 gelagert werden, zu verzeichnen.

1971 werden von PARTMANN und Mitarb. die Versuche erweitert, indem sie in einer 90-%igen N_2 - und 10-%igen CO_2 -Atmosphäre arbeiten. Die Erhaltung der Fleischqualität entspricht einer 100-%igen N_2 -Atmosphäre.

5.2. Kühlen mit CO_2

Die Bedeutung von CO_2 als Zusatzkühlmittel muß ebenfalls angesprochen werden. Es besteht die Möglichkeit kurzfristig die Wärme von Fleisch und Fleischwaren durch Zugabe von CO_2 -Schnee abzuführen, wie das z.B. bei Hähnchen erfolgt. In diesem Fall ist außer der Temperatursenkung die bakteriostatische Wirkung des CO_2 günstig für die Haltbarkeitsverlängerung. Diese liegt vor allem bei Temperaturen um $0 \text{ [}^\circ\text{C}]$ vor.

Die Kühlwirkung von konventionellen Kälteaggregaten kann erhöht werden durch die Zugabe von sublimierendem CO_2 -Schnee, wobei gleichzeitig eine inerte Atmosphäre geschaffen wird.

5.3. Tiefgefrieren mit CO_2

Nach BRATZLER (1968) sind die Qualitätsunterschiede, hervorgerufen durch unterschiedliche Gefriereschwindigkeiten, schwierig zu messen. Das Tiefgefrieren bei z.B. $-85 \text{ [}^\circ\text{C}]$ mit nachfolgender Lagerung bei $-18 \text{ [}^\circ\text{C}]$ liefert ein Fleischprodukt mit nur geringen Unterschieden zu einer Gefriertemperatur von $-29 \text{ [}^\circ\text{C}]$ und gleicher Lagerungstemperatur. Es kann u.U. jedoch mit anderen Ergebnissen ge-

- 8 -

POHJA, M.S.; ALIVAARA, A. und SORSAVIRTA, O.:

Die Einwirkung der Atmosphäre mit verschiedenen Konzentrationen von zugesetztem Kohlendioxid oder Stickstoff auf die Eigenschaften des kühlagelagerten Fleisches.

XIII. Tagung der Europäischen Fleischforscher, Rotterdam 1967

PARTMANN, W.; FRANK, H.K. und GUTSCHMIDT, J.:

Das Lagerungsverhalten von Fleisch in geregelten Gasatmosphären bei $+7^\circ\text{C}$ Fleischw. 50 (1970) 1067-1074

PARTMANN, W.; FRANK, H.K. und GUTSCHMIDT, J.:

Untersuchungen zur Lagerung von Fleisch in geregelten Gasatmosphären.

Kältetechnik-Klimatisierung 23 (1971) 113-116

RIEDEL, L.: Kalorimetrische Untersuchungen über das Schmelzverhalten von Fetten und Ölen.

Fette, Seifen, Anstrichmittel 57 (1955) 771-782

RIEDEL, L.: Kalorimetrische Untersuchungen über das Gefrieren von Fleisch.

Kältetechnik 2 (1957) 38-40

TRESSLER, D.K.: In: The freezing preservation of foods.
AVI Publ. Comp., Westport, Conn., 1968
4. Ausgabe, Bd. 1, S. 153