

# STUDIES ON THE FROZEN STORAGE OF YOGHURT

## Summary

Yoghurt was frozen at  $-20^{\circ}\text{C}$  and stored at  $-5^{\circ}\text{C}$ ,  $-20^{\circ}\text{C}$  and  $-27^{\circ}\text{C}$ . The quick frozen yoghurt (freezing to 4 hours) has the little crystals and the granular structure. The slow frozen yoghurt (freezing to 24 hours) has the big crystals and the laminal structure.

The consistency and the separation of whey after defrosting are affected by structure. The decrease of viscosity (Fig. 3) and strong whey separation (Tab. 1) were appeared by thawing of yoghurt with laminal structure at all storage temperatures. Yoghurt with granular structure (quick frozen) stored at  $-5^{\circ}\text{C}$  separates whey after thawing in second week, at  $-20^{\circ}\text{C}$  after 50—60 days, and at  $-27^{\circ}\text{C}$  does not separate whey during the 180 days.

On the basis of the changes consistency, flavour, odor and some chemical properteis can be concluded that yoghurt can be stored in frozen state at  $-5^{\circ}\text{C}$  during one week, at  $-20^{\circ}\text{C}$  about one month and at  $-27^{\circ}\text{C}$  about 2—3 months if it is quick frozen.

## Literatura

1. Tressler D., Evers C.: Freezing of Fresh Food. 1957. Prevod: Stručno udruženje tehnike hladenja Jugoslavije, Beograd, 1959.
2. Schulz M.: Die Notwendigkeit der Förderung des Tiefgefrier-Vertriebes von Milchprodukten und die gesetzlichen Bestimmungen in Deutschland. Milchwissenschaft 17 (1) 25—32 1962.
3. Davidov R.: K voprosu o teoriji zamoraživanja moloka. Mol prom. 9 (4) 1948. Ref.: D.S.A. 10 1949.
4. Plank R.: Handbuch der Kältetechnik. Band IX, Springer Verlag, 1952.
5. Čižov G.: Voprosi teoriji zamoraživaniji pišćevih produktova. Pišće promizdat, Moskva, 1956.

Dr Davor Baković, Zagreb

Tehnološki fakultet

## STABILIZATORI U PROIZVODNJI KREM-SLADOLEDA

### UVOD

U ovom radu želim prikazati ulogu stabilizatora u tehnologiji sladoleda. Naglašeno je korištenje stabilizatora proizvedenih u našoj zemlji, jer je do sada industrija proizvodnje sladoleda kod nas isključivo orjentirana na uvozne stabilizatore.

Iako je ovdje većinom upotrebljen izraz sladoled, to se u stvari odnosi na krem-sladoled, prema nomenklaturi u našem Pravilniku (2). Iznosim klasifikaciju sladoleda prema ovom Pravilniku:

Sirovina	mlječni sladoled %	krem- sladoled %	krem- sladoled s jajima %	voćni sladoled %
žumanjak	min. 6	—	min. 10	—
mlječna mast	„ 2,8	min. 12	„ 12	—
dođani šećer	„ 18	min. 16	„ 16	min. 30
suha tvar	„ 32	„ 35	„ 40	„ 32
stabilizator	maks. 0,5	maks. 0,5	maks. 0,5	maks. 0,5
voća	—	—	—	min. 20

## Uloga stabilizatora u proizvodnji sladoleda

Stabilizatori kod proizvodnje sladoleda djeluju svojom sposobnošću da formiraju gel strukturu u vodi ili da se vežu vodom. Ovdje ću se najprije osvrnuti na utjecaj stabilizatora na:

1. konzistenciju i teksturu
2. rast kristala i
3. otpornost od otapanja

Ovo su najvažnije osobine na koje može utjecati kvaliteta i kvantiteta stabilizatora. Preko ovih utječu stabilizatori i na niz drugih osobina, jer je kvalitet gotovog proizvoda funkcija niza faktora koji su svi više ili manje uzajamno povezani (2).

Definirat ćemo pojam konzistencija kod sladoleda kao osobinu mase da posjeduje određenu čvrstoću na što se neposredno nadovezuje otpornost otapanja koju ćemo posebno razmotriti. Tekstura se pak odnosi na finoću strukture, na veličinu, oblik i međusobni razmještaj sitnih djelića.

Stabilizatori utječu povoljno na stvaranje glatke teksture sladoleda. Oni sprečavaju hrapavu strukturu stvaranjem gel stanja u smrznutom sladoledu. Prema Dahlbergu gel sprečava rast kristala (3). Također i sposobnost stabilizatora da upija prilične količine vode povoljno utječe na stvaranje glatke teksture i bolju otpornost od otapanja (4). Ovo je važno kod smrznutog sladoleda koji je izložen temperaturnim kolebanjima. Zrnata pak tekstura uvjetovana je veličinom kristala laktoze. Iako stabilizator smanjuje mogućnost stvaranja takovih kristala ovakvo djelovanje stabilizatora nema veće važnosti u tehnologiji sladoleda. Ispravnim sastavljanjem smjese s određenom sadržinom suhe tvari sprečava se zrnatost (3). Sitniji kristali dobivaju se također bržom kristalizacijom, miješanjem, inokulacijom sa centrima kristalizacije te većim viskozitetom (3).

Formiranjem kristala leda u sladolednoj smjesi otopina oko kristala postaje koncentriranija. To traži sve niže temperature smrzavanja otopine, jer veće koncentracije snižuju temperaturu ledišta. Mogućnost difundiranja favorizira stvaranje velikih kristala. Međutim viskozitet raste logaritamski s koncentracijom. Viskozitet smanjuje sposobnost difundiranja i time gomilanje molekula na pojedinom kristalu (5). Ako pak sladoledna smjesa ima prije procesa smrzavanja relativno visoki viskozitet, onda će to, uz ostale jednake tehnološke uvjete, moći povoljno utjecati na formiranje velikog broja sitnih kristala. Dodatkom stabilizatora povećavamo viskozitet te na taj način utječemo na stvaranje malih kristala, a time i na glađu teksturu sladoleda. Veći viskozitet smjese utječe i na stvaranje malih stanica zraka što također pomaže stvaranju glatke teksture (Mortenson, Müller i Button) (3).

Poslije smrzavanja sladoled se mora što brže unijeti u prostoriju za duboko smrzavanje, na  $-25$  do  $-45^{\circ}\text{C}$ . U protivnom slučaju počeo bi se sladoled djelomično otapati što bi bio uzrok hrapave teksture. Zrenjem smjese veća količina vode vezana stabilizatorom i bjelančevinom kao hidratacijska voda, topljenjem se oslobađa i ponovno smrzava u veće kristale (7).

Prevelika sadržina stabilizatora otežava otapanje što je obično praćeno gumastom ili tjestastom konzistencijom, a može uzrokovati i loš okus.

Krem-sladoled se mora otapati u tekućinu konzistencije gustog vrhnja. Kad se ne bi odvajala tekućina kod topljenja, to bi se smatralo nepovoljnim. Brzo odvajanje vodenaste tekućine kod topljenja također je pogreška sladoleda.

Uzrok tome je malena sadržina ukupne suhe tvari te premali dodatak stabilizatora.

Na početku je spomenuta uzajamna povezanost raznih faktora koji utječu na tehnološki proces, a time i na kvalitetu krem-sladoleđa. Tako je sposobnost tučenja sladoleđa, a s tim u vezi i povećanje volumena važna osebina ovog proizvoda. Količina primljenog zraka u krem-sladoleđu obično se izražava u postotku povećanja volumena. Povećanje volumena je važno radi prinosa, što ima i svoj ekonomski aspekt, kao i radi njegova utjecaja na konzistenciju, teksturu i okus sladoleđa. Količina zraka u smjesi uvjetovana je sastavom smjese kao i njenom obradom. Visoki postotak suhe tvari uglavnom utječe na povećanje volumena, a to se odražava u sposobnosti i brzini tučenja smjese. Sposobnost tučenja očituje se i u postizavanju malih stanica zraka što omogućava smrzavanje bez štete na povećanje volumena, a također uvjetuje glađu teksturu. Uloga većine stabilizatora kod tučenja sladoleđa smjese normalnog sastava uglavnom je negativna (Baer, Mortenson i dr.). Iznimno natrijev alginat poboljšava sposobnost tučenja. To se tumači smanjenjem broja kalcijevih iona uslijed stvaranja kalcium alginata. Ova promjena smanjuje mogućnost nakupljanja masti, što bi inače nepovoljno utjecalo na ovu sposobnost. Upravo na ovom djelovanju dobile su u tehnologiji sladoleđa važnost tvari koje nazivamo emulgatorima (3).

Emulgatori su također stabilizatori, ali njihovo djelovanje je ograničeno na sisteme voda—mast. Oni su obično derivati prirodnih masti. Njihov značaj u tehnologiji sladoleđa porastao je otkako je uvedena homogenizacija smjese. Povećanjem broja masnih kapljica uz istu količinu prirodnih emulgatora, lecito-proteinski kompleks, tendencija je nakupljanja masti. Emulgator to sprečava te tako utječe na finu disperznost i stabilnost emulzije sladoleđa (4 i 7). Time se postizava bolja sposobnost tučenja, glađa tekstura te smanjenje stepena otapanja. Od god. 1936. emulgatori su se, uglavnom monogliceridi i digliceridi, počeli sve više uvoditi u tehnologiju sladoleđa. U SAD se također pojavljuju kao emulgatori polioksietilenski derivati (8). Neki proizvođači sladoleđa upotrebljavaju stabilizatore u čijem sastavu se nalazi emulgator, dok ih drugi radije koriste odvojeno. Prije nego spomenemo neke važnije stabilizatore treba znati da niti jedan od njih sam potpuno ne zadovoljava u industriji sladoleđa (9).

Stabilizatori koji se upotrebljavaju u industriji sladoleđa su želatina (životinjskog porijekla); natrijev alginat i njegovi derivati, agar-agar, irska mahovina (od morskih biljaka); pektin, smole raznih biljaka kao tragacanth, karaya i druge te natrijeva karboksimetilceluloza — CMC (porijeklom od kopnenih biljaka) (10).

Emulgatori su pak gliceridi, lecitin i esteri masnih kiselina. U mlijeku i mlječnim proizvodima nalaze se prirodne emulgirajuće tvari kao mlječni proteini, lecitin masti pa fosfati i citrati. Također lecitin iz žumanjka jaja ima istu ulogu. Ove tvari imaju slabije djelovanje nego industrijski proizvedeni stabilizatori.

U upotrebi stabilizatora i emulgatora u industriji sladoleđa problem je u pronalaženju najpovoljnijih količina jednog i drugog dodatka i to s obzirom na sastav pojedine sladoleđne smjese. Kod toga također treba znati da veća količina mlječne masti povećava ukupnu suhu tvar, te smanjuje količinu vode koju treba stabilizirati (11). Hidratacijska voda neće se tokom smrzavanja i skrućivanja sladoleđa pretvoriti u led, tj. smrznuti.

Posebno se mora voditi računa o bakteriološkoj čistoći stabilizatora kako se tim putem ne bi sladoled onečistio. (12).

### Metodika pokusnog rada

#### Sastav smjese

U ovim ispitivanjima uzeti su u obzir stabilizatori bilo sami, bilo zajedno s emulgatorom. Kao stabilizator uzet je domaći proizvod algal o kojem nije data tačna deklaracija sastava. Smatra se da je algal proizveden na bazi sjemenaka rogača. Natrijevu karboksimetilcelulozu (CMC) sintetski proizvedenu na bazi celuloze, proizvodi naša industrija. CMC se u SAD počela upotrebljavati god. 1939. u industriji sladoleda, a zatim se raširila i u drugim zemljama. Zato je ovaj stabilizator u ovom radu uzet u pokus. Radi mogućnosti upoređivanja uzet je u ispitivanje danski proizvod Cremodan S 49, kojega ćemo nadalje nazivati samo Cremodan. To je kombinacija emulgatora i stabilizatora. U njegovom sastavu se nalazi glicerol monostearat, alginati, želatina i polifosfati. U pokusima br 4 i 5 uz stabilizator algal uzet je i emulgator tailjanskog porijekla saharoglicerid palminog ulja. Bolje ćemo ga nazivati samo emulgator i označiti sa eT.

Navedeni proizvodi uzimani su obično s većim i manjim doziranjem. Time se želilo upoznati ne samo djelovanje pojedinog stabilizatora, nego također i približno optimalna količina. Veće količine stabilizatora mogu dati loše rezultate na svojstva sladoleda kako je ranije navedeno.

Kod svih postavljenih pokusa, zbog pravilne ocjene stabilizatora, sladoledna smjesa je bila jednakog sastava. Posebno su se dodavali stabilizatori koji su se željeli ispitati.

Sastav sladoledne smjese u pokusu je uobičajen za industrijsku proizvodnju sladoleda. Kao aroma je uzeta isključivo vanilija kako različiti okusi ne bi imali utjecaja na ocjenjivanje. Sastav smjese je ovalkav:

Sirovina	kg	%
mlijeko, 3.2% masti	7.34	45,85
vrhnje, 32% masti	5.26	32,90
obrano mlijeko u prahu	0.71	4,40
šećer	2.56	16,00
sol	0.008	0,05
vanilin	0.008	0,05

U ovoj smjesi mlječne masti je 12% te time dobiveni proizvod spada u krem-sladoled (1).

#### Tehnološki proces

Mlijeko i vrhnje dodato u duplikator istovremeno se počme miješati i zagrijavati. Prije nego je temperatura dosegla 50°C dodaje se šećer, sol i vanilin. Stabilizator se dodaje na 60°C. Jedino u pokusu 3 i 5 emulgator se prethodno otopio u toploj vodi (55°C) kroz 15 minuta te nalio u smjesu zagrijanu na nekih 70°C. Naglašavam, da to nije učinjeno kod pokusa br. 4. Pasterizacija se provodila u kotlastom pasteru na 80°C oko 15 minuta. Kada je nakon pasterizacije temperatura smjese snižena na 65—70°C provedena je homogenizacija. Homogenizator je jednostepeni, a radi pod pritiskom od 130—150 atm. Odmah poslije homogenizacije smjesa je naglo ohlađena preko rebrastog hladionika na približno 5°C. Na toj temperaturi se provodilo zrenje koje je trajalo oko 24 sata.

Tokom zrenja skrućuju se masne kapljice, bjelančevina se malo mijenja i stabilizator bubri. Većina ovih promjena utječe na povećanje viskoziteta sladoledne smjese. Sve ovo povećava tehnološki kvalitet smjese, a time i kvalitet gotovog sladoleda.

Smrzavanje smjese provodilo se u diskontinuiranom izmjenjivaču topline (zamrzivaču, batch freezer) zapremnine 10 litara (Emery Thompson, New York). Hlađenje se u ovom zamrzivaču provodi direktnim isparavanjem rashladnog sredstva — freon 12 (13). U zamrzivaču se temperatura smjese kretala između 7°C do -5°C, a samo tučenje je trajalo od 6—22 minute. Skrućivanje gotovog sladoleda provodilo se na temperaturi između -25 i -30°C.

Nastojalo se da tehnološki proces bude u svim pokusima izjednačen. Različite duljine trajanja tučenja uglavnom su uvjetovane djelovanjem različitih stabilizatora.

### Način ispitivanja

1. *Određivanje povećanja volumena.* Tokom smrzavanja svake dvije minute ispitivano je povećanje volumena. Kod toga se paralelno kontrolirala temperatura. Postotak povećanja volumena izračunat je prema formuli:

$$\frac{T_s - T_{sl}}{T_{sl}} \cdot 100,$$

gdje je  $T_s$  težina smjese, a  $T_{sl}$  težina sladoleda (4).

2. *Određivanje momenta pojave prve kapi na sobnoj temperaturi oko 23°C.* Sladoled izvađen iz čašice položen je na mrežicu i lijevak te je na sobnoj temperaturi izmjereno vrijeme kada se pojavila prva kap. Također se djelomično ustanovila količina otopljenog sladoleda u vremenskim intervalima. Kako nije upotrebljena metoda s trozubom (14) trajanje otapanja se produljilo, te je bilo potrebno izmijeniti kriterije. Pojava prve kapi prije 10 minuta ocijenjena je sa 0, između 10 i 20 minuta 0,5, a iznad 20 minuta 1 bod.

3. *Ocjenjivanje sistemom bodovanja.* Sistemi bodovanja na bazi 100 (2 i 3) prikladni su za zemlje s jako razvijenom industrijom sladoleda, odnosno s većim zahtjevima potrošača. Za naše uvjete bolje odgovara sistem od 20 bodova, tim više, što se takvo bodovanje već uvelo kod većine drugih mlječnih proizvoda, kao kod sira i maslaca (15). Predložena je ova tabela za ocjenjivanje:

	najveći broj bodova	10
okus i miris	"	7
konzistencija i tekstura	"	2
boja, vanjski izgled i pakovanje	"	1
otapanje	"	

Kod toga nije kod bodovanja uzet u obzir broj bakterija (2 i 3), jer se smatra, da u jednom gramu sladoleda ne smije biti više od 150 000 klica, te takav sladoled ne bi smio doći u obzir za ocjenjivanje. Pokusne uzorke sladoleda ocijenile su dvije grupe ocjenjivača. Jedna grupa je sastavljena od stručnjaka iz proizvodnje, a druga s fakulteta i instituta. Iz svih ocjena dobivena je prosječna ocjena. Prema broju bodova izvršten je pokusni uzorak u određenu klasu i to po ovom kriteriju:

ekstra	19—20 bodova
I klasa	18—19 "
II "	17—18 "
III "	16—17 "

Uzorci ocijenjeni sa ispod 16 bodova smatraju se lošima. Uzorci ocijenjeni s 19 ušli su u ekstra klasu, s 18 u I i sa 17 u II klasu.

Većina pokusa su s ponavljanjima: 1, 3, 5, 6, 7 i 8. Ostali pokusi su imali više orijentacioni karakter, jer su doziranja stabilizatora kod ovih pokusa manje uobičajena u praksi. To su pokusi 2 i 4. Međutim, u skupnoj obradi i ovi podaci su uzeti u obzir, jer daju upotrebljive podatke.

(Nastavak slijedi)

**Dr Matilda Grüner, Zagreb**

Laboratorij za analitiku živ. namirnica

Tehnološkog fakulteta

## **PRIOG POZNAVANJU KEMIJSKOG SASTAVA TRAPISTA NA ZAGREBAČKOM TRŽIŠTU**

### UVOD

Pravilna prehrana naroda osigurana je samo u onim zemljama u kojima se troše znatne količine namirnica životinjskog porijekla, a naročito mlijeka i mlječnih prerađevina.

Među mlječnim prerađevinama posebno su značajne pojedine vrste sireva, jer po hranjivim, organoleptičkim i tehnološkim svojstvima zauzimaju naročiti položaj u usporedbi s ostalim namirnicama. Među sirevima koje se kod nas proizvode u industrijskim razmjerima, a ujedno i najviše troše, na prvom je mjestu sir trapist.

S obzirom na činjenicu, da u našoj stručnoj literaturi postoje ograničeni podaci o njegovom kemijskom sastavu (1), kompletnije sam ispitala dvadeset uzoraka trapista sa zagrebačkog tržišta. U razdoblju od 24. 4. — 19. 6. 1963. uzeti su uzorci iz nekoliko prodavaonica namirnica i s tržnice na Dolcu. Pori-jeklom su to bili različiti uzorci trapista u obliku koluta, a potjecali su od 10 proizvođača (većih i manjih mljekara) iz SR Hrvatske, 3 iz SR Slovenije i od 4 proizvođača iz AP Vojvodine. Starost uzoraka kretala se (prema oznakama datuma proizvodnje otisnutim na kori sira ili pripadajućoj omotnici) od 10 do 43 dana, odnosno pobliže: 8 uzoraka bilo je staro 10—20 dana, 4 uzorka 20—30 dana, 6 uzoraka preko 30 dana, dok su 2 uzorka bila nepoznate starosti (bez oznake datuma proizvodnje).

U ovom članku iznijeti su rezultati, koji se odnose samo na osnovne sa-stojke, kao: bjelančevine, mlječnu mast, mlječni šećer, pepeo i natrijev klorid te kiselost sira.

### Metode rada

Budući da u analitičkoj kemiji postoji čitavi niz metoda za kvantitativno određivanje osnovnih sastojaka izabrala sam takve, koje su relativno brze, i daju pouzdane rezultate. Za određivanje bjelančevina, mlječnog šećera, pepela i kiselosti primijenjene su, uz male modifikacije, američke standardne metode (2). Voda je određivana direktnim sušenjem uzorka uz dodatak natrijevog klorida (3), a mast acidobutirometrijskom metodom (3).

Izvod iz doktorske disertacije