

ZNANSTVENA BILJEŠKA / SCIENTIFIC NOTE

Reološka svojstva mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća

Rheological properties of dairy products based on fresh cheese and fruit

Tijana Brčina*, Milica Vilušić, Amel Selimović

Odsjek za Prehrambenu tehnologiju, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, Univerzitetska 8, 75 000 Tuzla, Bosna i Hercegovina

* Corresponding author:

Tel: 00 387 35 320 806; Fax: 00 387 35 320 741; E-mail: tijana.brcina@untz.ba

Sažetak

Cilj rada je bio ispitati reološka svojstva mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća, u ovisnosti o udjelu mliječne masti i upotrijebljenih starter kultura. Reološka svojstva su ispitana na Physica MCR 301 reometru (Anton Paar, Austria). Rezultati reoloških ispitivanja su pokazali razlike u modulima elastičnosti G' i viskoznosti G'' u ovisnosti o sadržaju suhe tvari, masti i mikrobnjoj starter kulturi. Mliječni proizvod je proizveden upotrebom mikrobnih starter kultura CHN 22, XT - 303 i mješavina CHN-22 i Lyofasf SAB 440 B u omjeru 2:1, a svježi sir koji je korišten za dobivanje mliječnog proizvoda je proizveden od obranog (0.9% m.m.) i djelomično obranog mlijeka (1.5% m.m.). Produkcija egzopolisaharida od strane mikrobnje starter kulture Lyofast SAB 440 B je utjecala na manje vrijednosti G' , G'' i G^* u uzorcima koji su dobiveni inokulacijom sa ovom kulturom u kombinaciji sa CHN 22.

Ključne riječi: mliječni proizvod, modul elastičnosti G' , modul viskoznosti G'' , mikrobnje starter kulture, egzopolisaharidi.

Abstract

The aim of the paper was to examine the rheological properties of dairy products based on fresh cheese and fruit, depending on the proportion of dairy fat and the use of starter cultures. Rheological properties were tested on the Physica MCR 301 rheometer (Anton Paar, Austria). The results of rheological tests have shown differences in elasticity modulus G' and viscosity G'' depending on the content of dry matter, fat and microbial starter culture. The dairy product was produced using CHN 22, XT - 303 microbial starter cultures and CHN - 22 and Lyofasf SAB 440 B mixes in 2:1 ratio, and the fresh cheese used to obtain dairy products was manufactured from molded (0.9% mm) and partially skimmed milk (1.5% mm). The production of exopolysaccharide by microbial starter culture Lyofast SAB 440 B has affected the reduction of both modules in the samples obtained by inoculation with this culture in combination with CHN 22.

Key words: dairy product, modulus of elasticity G' , viscosity modulus G'' , microbial culture starter, exopolysaccharides.

Uvod

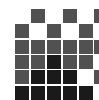
Uloga fermentiranih mliječnih proizvoda u ljudskoj prehrani je poznata od davnina. Ovi proizvodi odavno predstavljaju sastavni dio prehrane. Ljekovita i prehrambena svojstva raznih fermentiranih mliječnih proizvoda iskusile su mnoge generacije (Panesar, 2011). Reološka i mikroskopska istraživanja su pokazala da se svježi sir može opisati kao disperzija ili pasta hidratiziranog kiselog gela kazeinskih čestica u sirutki (Korolczuk, 1993; Tscheuschner i Nimbs, 1993; Ozer i sur., 1998; Senge i sur., 1998; Senge, 2002). Inače, svježi sirevi posjeduju viskoelastična svojstva.

Sir je viskoelastični materijal i sve teksturalne karakteristike su kombinacija mjerljivih reoloških i mehaničkih svojstava. Svježi sirevi posjeduju viskoelastična svojstva. Materi-

jali se smatraju viskoelastičnima, ako je za vrijeme i poslije deformacije dio dobivene mehaničke energije pohranjen u materijalu (elastični dio), a dio raspršen (viskozni dio).

Dinamičke metode prate proces geliranja proteina (koagulacije) i određuju reološka svojstva finalnog proizvoda (gruša). Kod ove metode, materijal koji se ispituje je podvrgnut kontroliranim oscilacijama, tj. frekvenciji koja određuje brzinu deformacije uzorka.

Ispitivanje proteinske mreže hrane, kao što je sir, obavlja se sa malim amplitudama oscilatornog smicanja, koje nisu destruktivnog karaktera, i pri tome daju informacije o modulima elastičnosti (G') i viskoznosti (G'') (Tunick i Hekken, 2012). Viskoelastične karakteristike, kao što su modul elastičnosti i viskoznosti pomažu da se bolje razumije struktura supstrata, utjecaj temperature, interakcije komponenata i fazna



transformacija (Velez-Ruiz, 2008). Reološka svojstva sira su ta koja daju odgovor na stres i naprezanje koji se primjenjuju tijekom kompresije, sječenja ili rezanja (Andronoiu i sur, 2010).

Viskoelastične gelove karakterizira određivanje modula G' i G'' u linearno viskoelastičnoj regiji (LVR). U linearno viskoelastičnoj regiji, moduli G' i G'' ostaju konstantni pri promjeni amplitude deformacije. Ova regija se uočava pri nižim vrijednostima frekvencije ili deformacije. Kako se vrijednost deformacije povećava, tako će vrijednosti modula G' i G'' početi smanjivati ili povećavati te to predstavlja kraj linearno viskoelastične regije.

Važno je razlikovati elastični i viskozni parametar u viskoelastičnim mliječnim proizvodima kako bi se mogao bolje procijeniti sam tijek razvoja varijabli proizvoda (Pechak i Smith, 2007).

Faktor gubitka (faktor prigušenja) $\tan \delta$ se računa iz odnosa G'' i G' ($\tan \delta = G''/G'$). "Gel točka" (točka križanja) se može odrediti određivanjem mjesta na kojem je $\tan \delta$ neovisan o frekvenciji ili temperaturi i gdje vrijednosti modula G' i G'' postaju jednake ($G' = G''$). Vrijednost $\tan \delta$ u ovoj točki je 1. Pojam $\tan \delta$ se spominje kao tangens gubitka i mjera je relativne vrijednosti viskozne i elastične komponente ili kao mjera energije koja se izgubila i energija koja se pohranila pod djelovanjem deformacije.

Kazeinski gelovi su odgovorni za strukturu i reološka svojstva proizvoda koji imaju gelastu strukturu, rastezljivi su i podložni frakturama. Reološka ispitivanja se koriste kao metode određivanja kvalitete proizvoda mliječne industrije i kao metode istraživanja strukture proizvoda (Tunick, 2000). Kiseli kazeinski gel se ponaša kao viskoelastični materijal.

Sa povećanjem viskoznih svojstava povećava se $\tan \delta$, dok se povećanjem elastičnih svojstava smanjuje $\tan \delta$. Također, može se zaključiti da je $\tan \delta$ idealan parametar za praćenje promjene iz viskoznog tečnog (mlijeko) u čvrsto (gel) stanje. Primjena malog napona na kiseli kazeinski gel, rezultira izduživanjem proteinskog matriksa (koje ima povratnu reakciju). Čvrstoća gela se povećava sa povećanjem sadržaja proteina, toplinskim tretmanom mlijeka, povećanjem temperature pri kojoj se dodaju kiseline ili sredstava za acidifikaciju, i sniženjem pH vrijednosti (Maćej i sur., 2004).

Dinamička mjerenja na kazeinskim gelovima daju informacije o kratkim interakcijama, posebno o konformaciji i strukturi kazeinskih čestica (Roefs i sur., 1990). Eksperimenti moraju biti provedeni pri linearnom viskoelastičnom rasponu kako bi struktura sira ostala netaknuta. Na taj način, moduli su funkcije vremena, a ne samo veličine naprezanja ili deformacije (Rao i Skinner, 1986).

Kelly i O'Donnell (1998) su ispitivali Quark, koji sadrži 80 % vode, utvrdivši da proteoliza i način proizvodnje smanjuju G' vrijednost. Schulz i sur. (1999) su razvili metodu za in-line (unutarnje) praćenje formacija kazeinskih gelova tijekom proizvodnje quark sira i jogurta upotrebom oscilacijske reometrije.

Bakterije mliječne kiseline koje su sposobne producirati egzopolisaharide (EPS) imaju važnu ulogu u mliječnoj industriji zbog njihovog doprinosa konzistenciji i reologiji fermentiranih mlijeka (Florenca, 2013). Također je utvrđeno da je niži modul elastičnosti i viskoznosti pri oscilatornom mjerenju kod jogurta sa egzopolisaharidima (EPS) nego kod jogurta bez egzopolisaharida zbog indikacija inicijalne neelastičnosti koja je

niža kod uzoraka koji sadrže egzopolisaharide (Hassan i sur., 2003). Do istih rezultata je došla i Florenca (2013) istraživanjem reologije kozjih sireva za mazanje koji su proizvedeni sa autohtonim starter kulturama sa i bez produkcije egzopolisaharida. Oba uzorka sira su okarakterizirana kao slabo viskoelastični gelovi i pseudoplastični proizvodi, gdje su sirevi sa EPS pokazivali manje vrijednosti G' , G'' i η^* , u istom rasponu frekvencije, od sireva bez EPS. Svrha rada je bila ispitati promjene modula G' i G'' ovisno o udjelu suhe tvari i masti u mliječnom proizvodu.

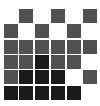
Također je praćen utjecaj EPS mikrobnog starter kulture na navedene module.

Materijali i metode

Proizvodnja prototipa miječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća provedena je u laboratoriju za Prehrambenu tehnologiju Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Tuzli. Za proizvodnju svježeg sira korišteno je komercijalno UHT mlijeko sa 0.9% (M1) i 1.5% (M2) mliječne masti. Za izravnu inokulaciju u mlijeko za sir korištene su FD-DVS kulture (proizvođača Chr. Hansen, Danska i Sacco, Italija):

- CHN-22 u sastavu:
 - Lactococcus lactis* ssp. *lactis*
 - Lactococcus lactis* ssp. *cremoris*
 - Lactococcus lactis* ssp. *lactis* biovar *diacetylactis*
 - Leuconostoc mesenteorides* ssp. *cremoris*
 - Streptococcus thermophilus*
- XT-303 u sastavu:
 - Lactococcus lactis* ssp. *lactis*
 - Lactococcus lactis* ssp. *cremoris*
 - Lactococcus lactis* ssp. *lactis* biovar *diacetylactis*
 - Leuconostoc mesenteorides* ssp. *cremoris*
 - Leuconostoc pseudomesenteorides*
- CHN - 22 : Lyofast SAB 440B = 2:1
 - Lyofast SAB 440 B (producira EPS) u sastavu:
 - Streptococcus thermophilus*
 - Lactobacillus acidophilus*
 - Bifidobacterium animalis* ssp. *lactis*

Kao voćni dodatak korišteno je voće iz pasteuriziranih kompoti ananasa (V1), breskve (V2) i kruške (V3), u laganom sirupu (Iska Qualität, I. Schroeder KG, Njemačka). Dodavanje je provedeno po odabranoj formulaciji (25% voća na masu sira). Mlijeko je termički obrađeno na temperaturi 75°C/30 sekundi, zbog homogenizacije i bolje denaturacije proteina sirotke i njihova uklapanja u strukturu grušta, ohlađeno na temperaturu inokulacije (25°C), naciepljeno sa mikrobnim starter kulturama.



Fermentacija je trajala između 11 i 12 sati na 25°C, do postizanja vrijednosti pH od 4.6 – 4.7. Potom je izvršeno rezanje gruša, hlađenje i cijedenje sirutke pomoću pamučnih tkanina, u trajanju od oko 8 sati, na 20 °C. Nakon završenog cijedenja gruša, svježi sir je dobro homogeniziran u mikseru i razdijeljen na 3 dijela. U svaki dio je dodana jedna vrsta sjeckanog voća. U jedan dio ananas, u drugi breskva i u treći je dodana kruška.

Dobiveni proizvodi su skladišteni u hladnjaku u plastičnim posudama i čuvani 10 dana na temperaturi +4°C. Oznake uzoraka, udjel mliječne masti, vrste mikrobnih kultura i vrste voća korištene pri laboratorijskoj proizvodnji sirnog deserta prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Oznake uzoraka sirnog deserta

Table 1. Samples of dairy desserts

Oznaka uzorka	Mliječna mast u mlijeku (%)	Mikrobna kultura	Voće
M ₁ K ₁ A	0.9	CHN -22	Ananas
M ₁ K ₁ B			Breskva
M ₁ K ₁ K			Kruška
M ₁ K ₂ A		XT - 303	Ananas
M ₁ K ₂ B			Breskva
M ₁ K ₂ K			Kruška
M ₁ K ₃ A		CHN – 22 : Lyofast SAB 440 B = 2:1	Ananas
M ₁ K ₃ B			Breskva
M ₁ K ₃ K			Kruška
M ₂ K ₁ A	1.5	CHN -22	Ananas
M ₂ K ₁ B			Breskva
M ₂ K ₁ K			Kruška
M ₂ K ₂ A		XT - 303	Ananas
M ₂ K ₂ B			Breskva
M ₂ K ₂ K			Kruška
M ₂ K ₃ A		CHN – 22 : Lyofast SAB 440 B = 2:1	Ananas
M ₂ K ₃ B			Breskva
M ₂ K ₃ K			Kruška

Mliječna mast i suha tvar uzoraka mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća je utvrđena standardnim analitičkim metodama: mliječna mast Gerber metodom, a suha tvar sušenjem na 105°C do konstantne mase.

Reološka mjerenja

Reološka svojstva mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća ispitana su na Physica MCR 301 reometru (Anton Paar, Austria). MCR reometri temelje se na konceptu tehnologije na granici rezanja (reznirub). Sva reološka mjerenja mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća

provedena su na temperaturi 20°C. Test amplitude proveden je sa utvrđenim parametrima: deformacija $\gamma = 0.01-100\%$ i kutne frekvencije $\omega = 10$ rad/s. Kod ove oscilacijske probe varira amplituda od $\gamma = 0.01-100\%$, a frekvencija se održava konstantnom. Ovim testom se ne ispituje stanje mirovanja uzorka, uz kutnu frekvenciju $\omega = 10$ rad/s gdje opterećenje smicanja ne odgovara mirovanju.

Ako bi se ispitalo stanje mirovanja uzorka onda bi trebalo smanjiti ω . Sve vrijednosti reoloških parametara su u logaritamskom obliku.

Dinamički test je definiran slijedećim karakteristikama: modula elastičnosti - G' , modula viskoznosti - G'' i dinamičkim viskozitetom (η) u obliku kompleksnog modula - G^* , gdje je

$$G^* = G' + iG''$$

G^* mjera ukupnog otpora gruša na deformaciju (Mezger, 2000; Vilušić, 2002).

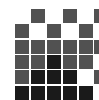
Statistička obrada

Analiza varijance (ANOVA) je provedena upotrebom SPSS softvera (verzija 22) gdje je određen utjecaj kulture, voća i udjela mliječne masti u mlijeku od kojeg je proizveden mliječni proizvod. Tukey test je korišten da bi se odredilo koji uzorci su statistički značajni ($p < 0.05$).

Rezultati i rasprava

Sadržaj mliječne masti u uzorcima mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća je varirao od 1.40 do 2.48%, a sadržaj suhe tvari od 15.13 do 20.62%. Dinamičke metode često se koriste za praćenje procesa koagulacije, odnosno formiranja gruša, i određuju reološka svojstva finalnog proizvoda.

Pri upotrebi dinamičkih metoda za reološka mjerenja sam proces koagulacije ne utječe na mjerenje. Izlazni signal je predstavljen kao dvije krivulje od kojih jedna predstavlja elastična svojstva, a druga viskozna svojstva reološko-deformacijskog ponašanja. Ovakva metoda se može primjenjivati za mjerenje elastičnih i viskoznih svojstava proizvoda tijekom cijelog procesa koagulacije ili praćenje svojstava gotovog proizvoda. Kada se provode mjerenja pri konstantnoj frekvenciji, ova metoda omogućava snimanje viskoelastičnog svojstva sustava kao funkcija vremena (Bohlin i sur., 1984; Ikeda i Foegeding, 2003). Kod dinamičkih metoda materijal, koji se ispituje je podvrgnut kontroliranim oscilacijama, tj. frekvenciji koja određuje brzinu deformacije uzorka. Nastanak gruša je osnova svakog fermentiranog mliječnog proizvoda, koji prema Kudryashov i sur. (2001), prati prvo povećanje energije gubitaka uslijed agregiranja kazeinskih čestica u nakupine i daljnjeg međusobnog povećanja modula elastičnosti i viskoznosti, obzirom da je gruša već formiran. Dinamički test je definiran sa modulom elastičnosti (G'), modulom viskoznosti (G''), dinamičkim viskozitetom (η -Pas) i kompleksnim modulom G^* . Vrlo niska temperatura inkubacije (23°C), sporo zakiseljavanje (fermentacija duže traje) i procesi formiranja gruša rezultiraju manjim vrijednostima $\tan \delta$ (krivulje su ravnije) u odnosu na



gruš nastao na višoj temperaturi (30°C) (Lucey, 2004). Temperatura fermentacije svih proizvedenih uzoraka mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira je bila 25°C i bila je relativno spora sa trajanjem od 11.5 i 12 sati. Na osnovu rezultata reoloških ispitivanja vrijednost G_{\gg} , koja opisuje viskozna svojstva mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća, niža je od G_{\rangle} , koja opisuje elastični dio reološko-deformacijskog ponašanja. Na osnovu toga, proizlaze elastična svojstva uzoraka mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća. Sumiranjem realne komponente G_{\rangle} i imaginarne komponente G_{\gg} dobije se kompleksni modul smicanja G^* koji predstavlja čvrstoću gruša. Paralelne krivulje G_{\rangle} i G_{\gg} pokazuju tipično viskoelastično ponašanje, što i odgovara tvrdnji da uzorci mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća posjeduju viskoelastična svojstva. Odnos G_{\rangle} i G_{\gg} nije puno odstupao kod uzoraka proizvoda na bazi svježeg sira i voća i iznosio je $G_{\rangle}/G_{\gg} \approx 4$. Odgovor gruša na oscilacijske deformacije i postojanje relativno veće vrijednosti modula elastičnosti, prikazane u obliku veće energije čuvanja na skali kraćeg frekvencijskog perioda ili skali deformacije,

moгу biti posljedica preniskog ili visokog napona smicanja iz linearnog viskoelastičnog područja dinamičkog testa napona smicanja. Kiseli kazeinski gel ima viskoelastična svojstva, a kao takav pokazuje karakteristike i čvrstih tijela (elastičnosti) i tekućina (viskozitet) (Lucey i sur., 1997b), (vrijednosti koja ovisi od fine ravnoteže spontane dezintegracije strukture i brzine deformacije primjenjene preko instrumenta). Analiza varijance (tablica 2) pokazala je statistički signifikantnu razliku za vrijednosti G_{\rangle} , G_{\gg} i G^* , jer je dobivena F-vrijednost (testna vrijednost) veća od granične tablične vrijednosti. Ovome u prilog govori i činjenica da je nivo signifikantnosti $p < 0.05$. Analiza varijance (tablica 3) pokazala je da postoji statistički signifikantna razlika unutar grupa podataka za G_{\rangle} , G_{\gg} i G^* ($p < 0.05$). S obzirom na statistički signifikantnu razliku, proveden je Tukey test (tablica 4). Radi uspoređivanja vrijednosti unutar grupa G_{\rangle} , G_{\gg} i G^* , proizvoljno su izabrane tri točke amplituda 0.0316, 0.1 i 1%, pri konstantnoj frekvenciji kako je ranije i navedeno.

Tablica 2. Analiza varijance podataka modula G_{\rangle} , G_{\gg} i G^*

Table 2. Analysis of variance G_{\rangle} , G_{\gg} i G^* moduls

Izvor		Sume kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosjeci kvadrata	F (testna vrijed.)	p-nivo sig.
Varijance						
moduli	Između proizvoda	$1.135 \cdot 10^7$	8	1418828.294	5.406	0,000
	Analitička greška	$4.016 \cdot 10^7$	153	262459.734		
	Ukupno	$5.151 \cdot 10^7$	161			

Tablica 3. Analiza varijance modula G_{\rangle} , G_{\gg} i G^* unutar grupe podataka

Table 3. Analysis of variance G_{\rangle} , G_{\gg} i G^* moduls in side group

Izvor		Sume kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosjeci kvadrata	F (testna vrijed.)	p-nivo sig.
Varijance						
G_{\rangle}	Između proizvoda	51003315,716	17	3000195,042	32,089	0,000
	Analitička greška	25524232,910	273	93495,359		
	Ukupno	76527548,626	290			
G_{\gg}	Između proizvoda	3646394,239	17	214493,779	125,977	0,000
	Analitička greška	464821,719	273	1702,644		
	Ukupno	4111215,958	290			
G^*	Između proizvoda	81926367,846	17	4819198,109	40,949	0,000
	Analitička greška	32128733,320	273	117687,668		
	Ukupno	114055101,166	290			

Tablica 4. Statistička obrada rezultata reoloških mjerenja (Tukey test)

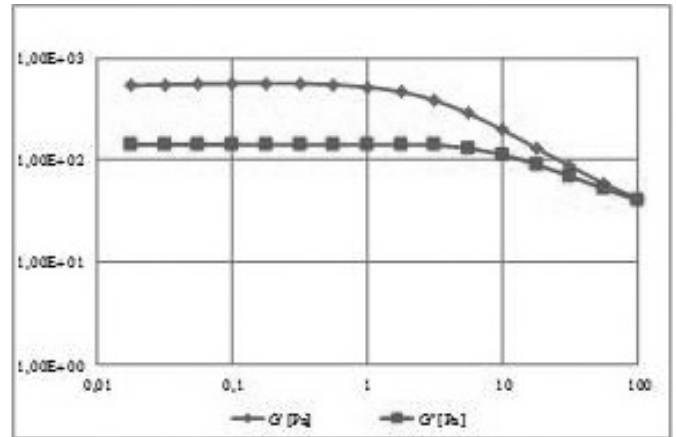
Table 4. Statistical analysis of rheological measurement results (Tukey test)

G'	G''	G*
M ₁ K ₁ A ^{5,6}	M ₁ K ₁ A ⁸	M ₁ K ₁ A ⁶
M ₁ K ₁ B ^{2,3}	M ₁ K ₁ B ³	M ₁ K ₁ B ^{3,4}
M ₁ K ₁ K ⁷	M ₁ K ₁ K ⁹	M ₁ K ₁ K ⁷
M ₁ K ₂ A ¹⁰	M ₁ K ₂ A ¹³	M ₁ K ₂ A ¹⁰
M ₁ K ₂ B ⁸	M ₁ K ₂ B ¹¹	M ₁ K ₂ B ⁸
M ₁ K ₂ K ⁹	M ₁ K ₂ K ¹²	M ₁ K ₂ K ⁹
M ₁ K ₃ A ⁴	M ₁ K ₃ A ⁶	M ₁ K ₃ A ⁵
M ₁ K ₃ B ^{1,2,3}	M ₁ K ₃ B ²	M ₁ K ₃ B ^{2,3,4}
M ₁ K ₃ K ⁴	M ₁ K ₃ K ⁵	M ₁ K ₃ K ⁵
M ₂ K ₁ A ^{1,2}	M ₂ K ₁ A ²	M ₂ K ₁ A ^{1,2,3}
M ₂ K ₁ B ¹	M ₂ K ₁ B ¹	M ₂ K ₁ B ¹
M ₂ K ₁ K ⁴	M ₂ K ₁ K ⁴	M ₂ K ₁ K ⁴
M ₂ K ₂ A ¹	M ₂ K ₂ A ²	M ₂ K ₂ A ^{1,2}
M ₂ K ₂ B ^{4,5}	M ₂ K ₂ B ⁵	M ₂ K ₂ B ⁵
M ₂ K ₂ K ⁶	M ₂ K ₂ K ⁷	M ₂ K ₂ K ⁶
M ₂ K ₃ A ⁷	M ₂ K ₃ A ¹⁰	M ₂ K ₃ A ⁷
M ₂ K ₃ B ^{1,2,3}	M ₂ K ₃ B ²	M ₂ K ₃ B ^{1,2,3}
M ₂ K ₃ K ¹	M ₂ K ₃ K ¹	M ₂ K ₃ K ^{1,2}

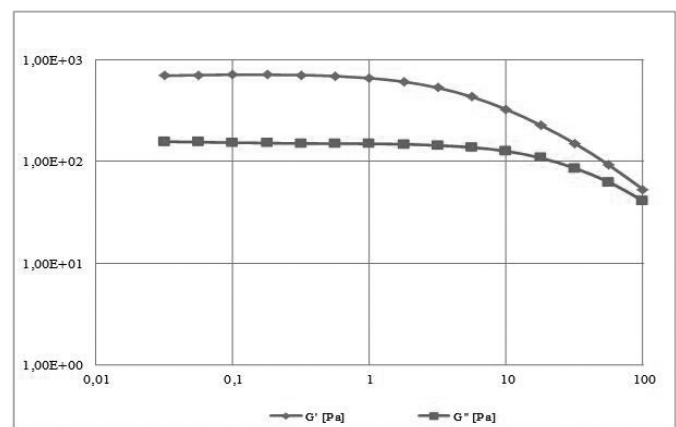
1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13 - srednje vrijednosti u istoj koloni, sa različitim eksponentom su značajno različite (p<0,05)

U reološkom dinamičkom spektru, modul elastičnosti (G') i modul viskoznosti (G'') se smanjuju pri zagrijavanju i povećavaju pri hlađenju. Svježi sirevi (Queso Blanco, Queso Blanco con Frutas, Queso Para Freir and Parela) imaju veći elastični modul G' 2.64-3.63 x 10⁴ Pa) i viskozni modul G'' (0.79 -1.12 x 10⁴Pa) u odnosu na sireve za topljenje. Sa povećanjem temperature i dužine čuvanja, G' i G'' kod svježih sireva značajno se smanjuju (Park, 2006). Na osnovu rezultata reoloških mjerenja vrijednosti modula G' i G'' bile su veće kod uzoraka proizvedenih od mlijeka sa 0.9 % mliječne masti, pa se može zaključiti da se vrijednosti modula G' i G'' smanjuju sa povećanjem sadržaja suhe tvari i masti u uzorcima mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća što je vidljivo na slikama 1(a), 1(c), 1(f), 2 (a) i 2(e).

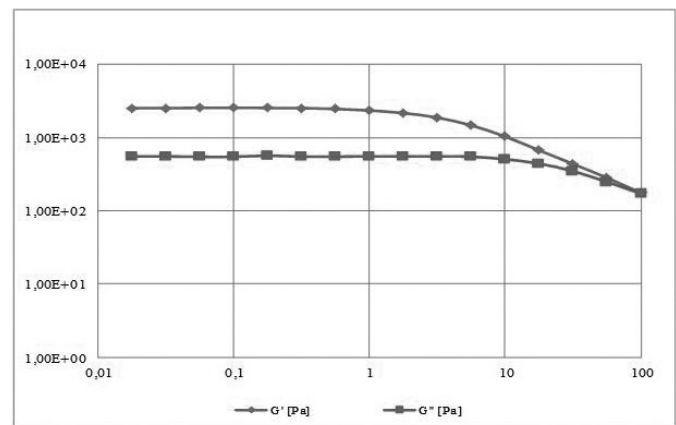
(a)



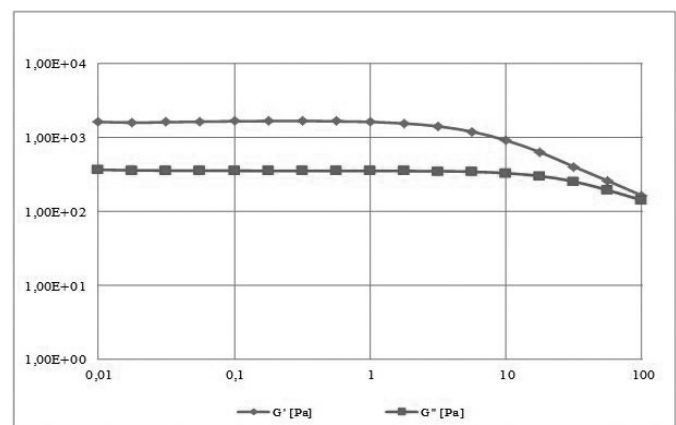
(c)

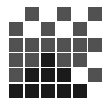


(d)

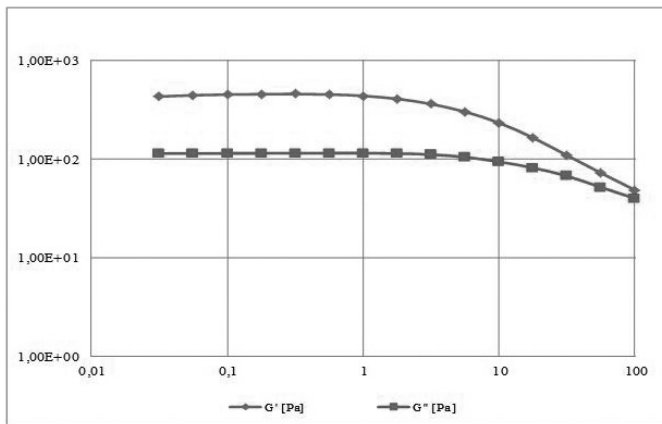


(f)

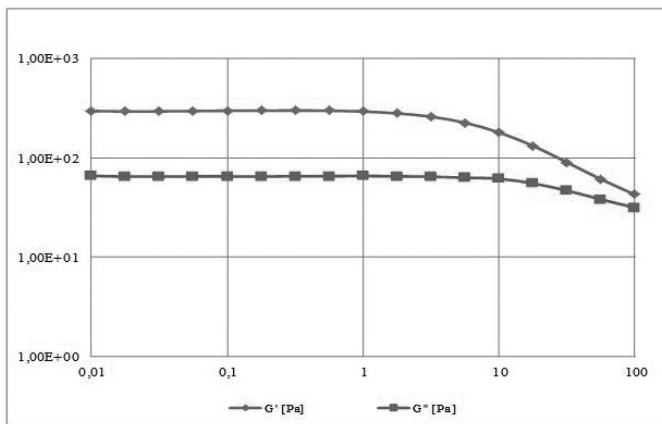




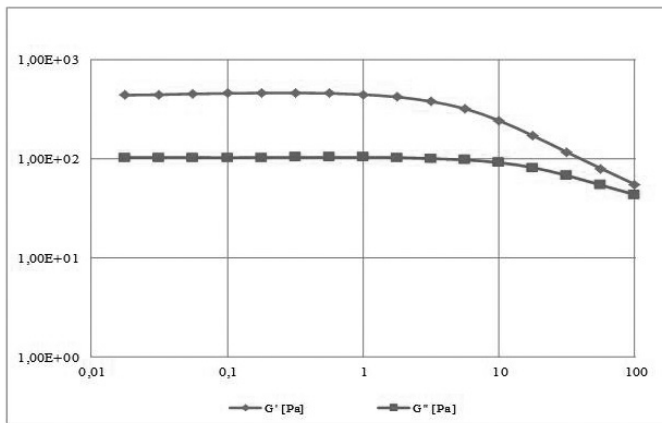
(g)



(h)



(i)



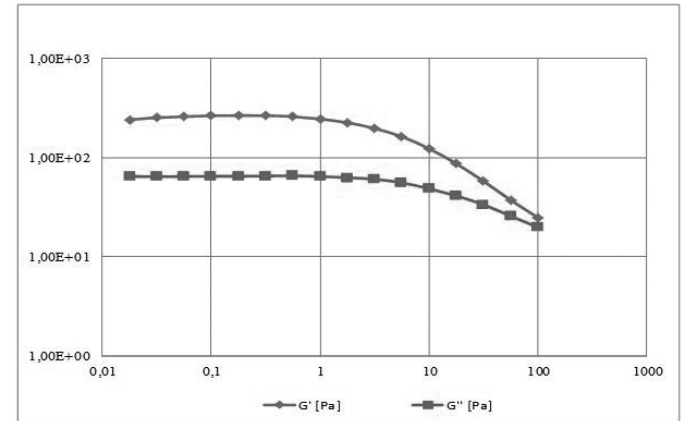
Slika 1. Promjene modula čuvanja G' i modula gubitka G'' u ovisnosti o deformaciji uzorka proizvedenog od mlijeka M1: M1K1A (a), M1K1K (c), M1K2A (d), M1K2K (f), M1K3A (g), M1K3B (h) i M1K3K (i)

Figure 1. Changes of G' (storage module and loss modulus G'') depending on deformation of the sample produced from M1 milk: M1K1A (a), M1K1K (c), M1K2A (d), M1K2K (f), M1K3A (g), M1K3B (h) and M1K3K (i)

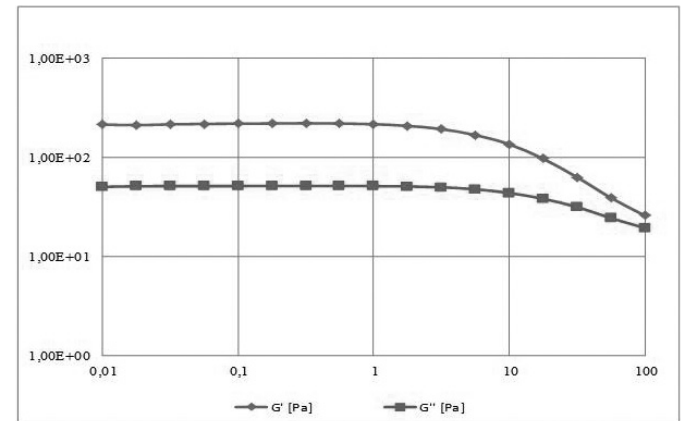
Uzorci koji su dobiveni od obranog mlijeka sa 0.9% mliječne masti imali su veće vrijednosti modula G' i G'' od uzoraka proizvedenih od djelomično obranog mlijeka s 1.5% mliječne masti. U uzorcima mliječnog proizvoda proizvedenih od

mlijeka sa 0.9% m.m., sadržaj suhe tvari iznosio je od 15.13 do 16.25%, a sadržaj masti od 1.40 do 1.76% dok su uzorci proizvedeni od mlijeka sa 1.5% m.m. sadržavali od 20.32 do 21.40% suhe tvari te od 1.96 do 2.48% mliječne masti.

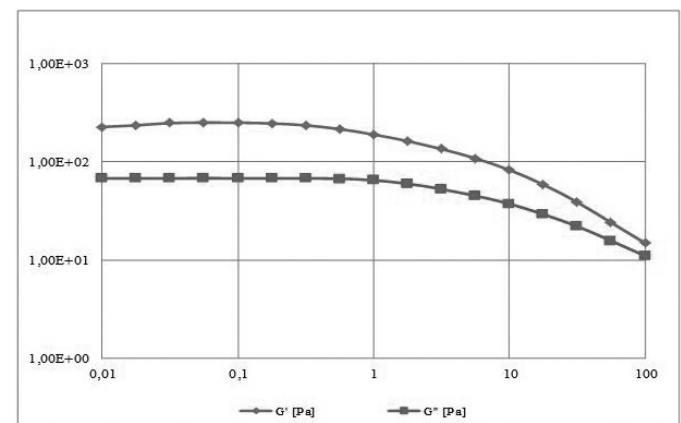
(a)

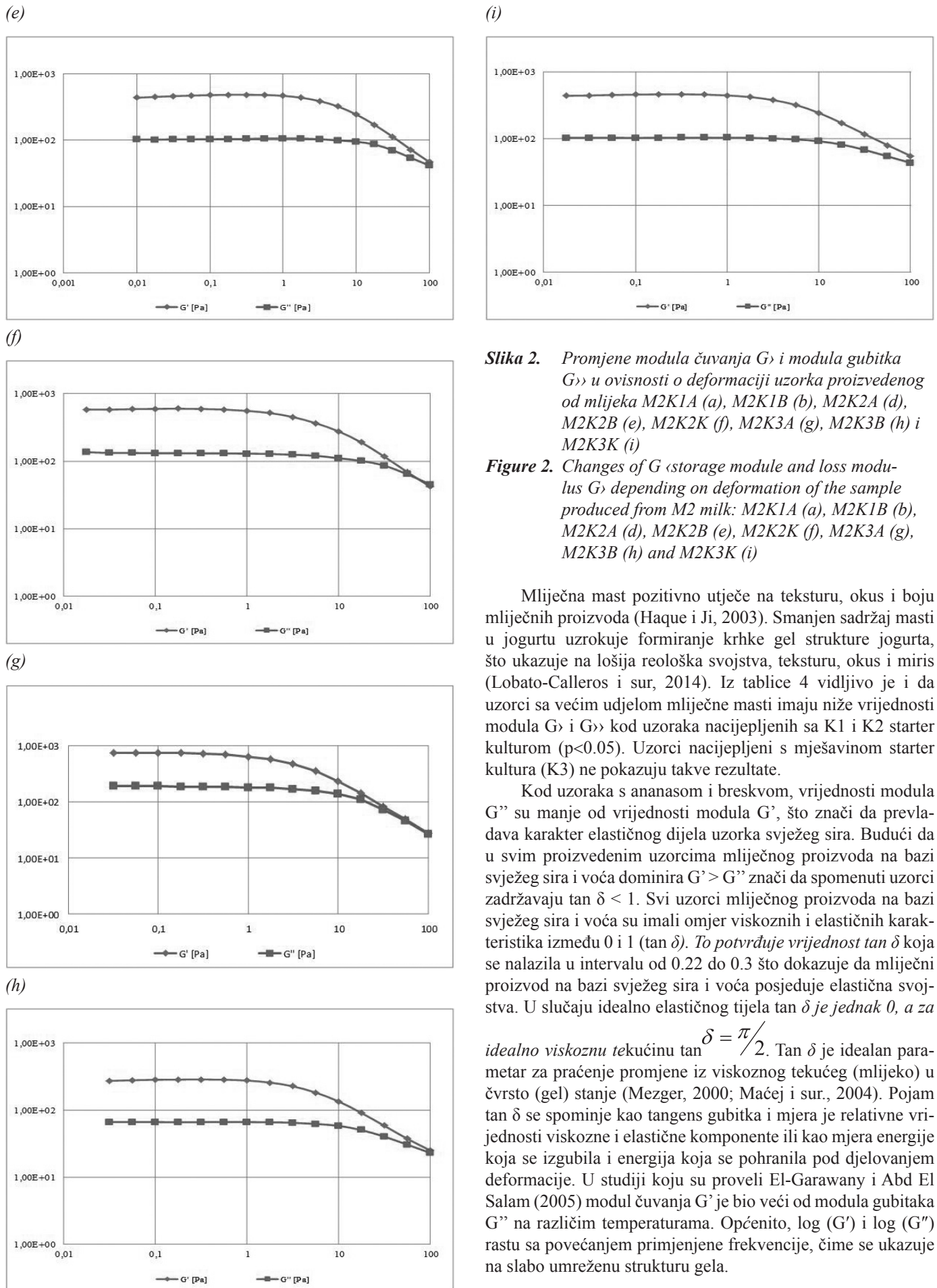


(b)



(d)





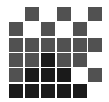
Slika 2. Promjene modula čuvanja G' i modula gubitka G'' u ovisnosti o deformaciji uzorka proizvedenog od mlijeka M2K1A (a), M2K1B (b), M2K2A (d), M2K2B (e), M2K2K (f), M2K3A (g), M2K3B (h) i M2K3K (i)

Figure 2. Changes of G' (storage modulus) and G'' (loss modulus) depending on deformation of the sample produced from M2 milk: M2K1A (a), M2K1B (b), M2K2A (d), M2K2B (e), M2K2K (f), M2K3A (g), M2K3B (h) and M2K3K (i)

Mliječna mast pozitivno utječe na teksturu, okus i boju mliječnih proizvoda (Haque i Ji, 2003). Smanjen sadržaj masti u jogurtu uzrokuje formiranje krhke gel strukture jogurta, što ukazuje na lošija reološka svojstva, teksturu, okus i miris (Lobato-Calleros i sur, 2014). Iz tablice 4 vidljivo je i da uzorci sa većim udjelom mliječne masti imaju niže vrijednosti modula G' i G'' kod uzoraka naciepljenih sa K1 i K2 starter kulturom ($p < 0.05$). Uzorci naciepljeni s mješavinom starter kultura (K3) ne pokazuju takve rezultate.

Kod uzoraka s ananasom i breskvom, vrijednosti modula G'' su manje od vrijednosti modula G' , što znači da prevladava karakter elastičnog dijela uzorka svježeg sira. Budući da u svim proizvedenim uzorcima mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća dominira $G' > G''$ znači da spomenuti uzorci zadržavaju $\tan \delta < 1$. Svi uzorci mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća su imali omjer viskoznih i elastičnih karakteristika između 0 i 1 ($\tan \delta$). To potvrđuje vrijednost $\tan \delta$ koja se nalazila u intervalu od 0.22 do 0.3 što dokazuje da mliječni proizvod na bazi svježeg sira i voća posjeduje elastična svojstva. U slučaju idealno elastičnog tijela $\tan \delta$ je jednak 0, a za

idealno viskoznu tekućinu $\tan \delta = \pi/2$. $\tan \delta$ je idealan parametar za praćenje promjene iz viskoznog tekućeg (mlijeko) u čvrsto (gel) stanje (Mezger, 2000; Mačej i sur., 2004). Pojam $\tan \delta$ se spominje kao tangens gubitka i mjera je relativne vrijednosti viskozne i elastične komponente ili kao mjera energije koja se izgubila i energija koja se pohranila pod djelovanjem deformacije. U studiji koju su proveli El-Garawany i Abd El Salam (2005) modul čuvanja G' je bio veći od modula gubitaka G'' na različitim temperaturama. Općenito, $\log(G')$ i $\log(G'')$ rastu sa povećanjem primjenjene frekvencije, čime se ukazuje na slabo umreženu strukturu gela.



Uzorci mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i ananasa proizvedenih od obranog mlijeka sa 0.9% mliječne masti i djelomično obranog mlijeka sa 1.5% mliječne masti inokulirani sa mikrobnim starter kulturama XT-303 i mješavinom starter kultura CHN-22 i Lyofast SAB 440 B u omjeru 2:1 imali su najveće vrijednosti modula G' (M1K2A i M2K3A) (slike 1(d) i 2(g)). Također, Tukey testom pokazalo se da ovi uzorci posjeduju veće vrijednosti. Najmanje vrijednosti pokazali su uzorci mliječnog proizvoda i breskve proizvedeni od obranog mlijeka s 0.9% mliječne masti i djelomično obranog mlijeka sa 1.5% mliječne masti inokulirani sa mikrobnim starter kulturama CHN-22 i mješavinom starter kultura CHN-22 i Lyofast SAB 440 B u omjeru 2:1 (M1K3B – G'), M1K3K – G' , M2K1B – G' , M2K2A – G') (slike 1(h), 1(i), 2(b) i 2(d)) (tablica 4). Najveće vrijednosti modula G'' su imali uzorci mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i ananasa proizvedeni od obranog mlijeka sa 0.9% mliječne masti i djelomično obranog mlijeka sa 1.5% mliječne masti inokulirani sa mikrobnim starter kulturama XT - 303 i mješavinom starter kultura CHN-22 i Lyofast SAB 440 B u omjeru 2:1 (M1K2A i M2K3A) (slike 1(d) i 2(g)), a najmanje vrijednosti pokazali su uzorci mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i breskve proizvedeni od obranog mlijeka sa 0.9% mliječne masti i djelomično obranog mlijeka sa 1.5% mliječne masti inokulirani sa XT – 303 i mješavinom starter kultura CHN-22 i Lyofast SAB 440 B u omjeru 2:1 (M1K3B i M2K1B) (slike 1 (h) i 2(b) Starter kulture također značajno mogu poboljšati reološke karakteristike proizvoda. Primjena i inkorporiranje probiotika u starteru također može utjecati na tijek fermentacije, proces formiranja gela i reološke karakteristike finalnog proizvoda. Poznato je da su egzopolisaharidi (EPS) produkti fermentacije koji poboljšavaju viskozitet proizvoda i smanjuju sinerezu u usporedbi sa proizvodima bez EPS kultura (Iličić, 2010). Utvrđeno je da je niži modul elastičnosti i viskoznosti pri oscilatornom mjerenju kod EPS jogurta nego kod jogurta bez EPS zbog indikacija inicijalne neelastičnosti koja je niža kod uzoraka koji sadrže egzopolisaharide (Hassan i sur., 2003). Mikroba starter kultura Lyofast SAB 440 B u svom sastavu pored dvije probiotičke bakterije sastoji se i od posebno odabranih sojeva *Streptococcus thermophilus* koji produciraju egzopolisaharide. Pet od šest uzoraka mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća koji su bili inokulirani ovom starter kulturom su imali niže vrijednosti modula G' i G'' (slike 1 (g-i), 2(h) i 2 (i)) jer je produkcija egzopolisaharida imala utjecaj na sniženje vrijednosti oba modula. Analiza varijance je pokazala statistički signifikantnu razliku unutar grupa podataka G' i G'' između uzoraka ($p < 0.05$). Tukey test (tablica 4) je pokazao da su egzopolisaharidi imali utjecaja na niže vrijednosti modula G' i G'' samo kod uzoraka koji su proizvedeni od mlijeka s 0.9 % m.m. To nije bio slučaj kod uzoraka proizvedenih od mlijeka sa 1.5% m.m. uz EPS kulture, gdje je došlo do porasta vrijednosti modula G' i G'' u odnosu na uzorke bez EPS kulture. Kod uzorka mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća proizvedenog od mlijeka s 1.5% m.m. dva od tri uzorka s EPS imaju više vrijednosti modula G' i G'' (M2K3A i M2K3K). Hook-ov zakon navodi da je proporcionalan odnos između naprezanja i deformacije za viskoelastične materijale kada je primijenjen mali napor. Ovaj fenomen se naziva linearna viskoelastičnost (LVE). Unutar ove linearno viskoznoelastične regije, viskoelastični parametri G' i G'' ostaju konstantni pri

promjeni deformacije. Iz rezultata reoloških ispitivanja, LVE regija se uočava na niskim frekvencijama u kojoj su moduli G' i G'' ostali konstantni pri promjeni frekvencije. Kako se frekvencija počela povećavati uočava se pad vrijednosti oba modula. Taj pad predstavlja kraj LVE regije. Kod nekih materijala, kraj LVE regije može predstavljati i porast ovih modula. Kako se vidi sa slika (1(a), 1(c), 1(f), 2 (a), 2(d), 2(e) i 2 (g)), dužina LVE regija je različita od uzorka do uzorka. Kod uzoraka mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i ananasa proizvedenih od djelomično obranog mlijeka s 1.5% mliječne masti i inokuliranih s mikrobnom starter kulturom XT-303 i mješavinom mikrobnih starter kultura CHN-22 i Lyofast SAB 440 B u omjeru 2:1 (M2K2V1 i M2K3V1) (slike 2 (d) i (g)) ova regija je najkraća. Kod ostalih uzoraka kraj LVE regije nastupio je u intervalu deformacije od 1 do 10%. Promatrajući rezultate reoloških ispitivanja, primjetno je da je kod uzoraka mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća proizvedenih od obranog mlijeka s 0.9% mliječne masti i djelomično obranog mlijeka s 1.5% mliječne masti inokuliranih s mikrobnim starter kulturama CHN-22, XT-303 i mješavinom mikrobnih starter kultura CHN-22 i Lyofast SAB 440 B u omjeru 2:1, od kojih su tri uzorka bila sa ananasom (M1K1A, M1K2A i M2K3A) (slike 1(a), 1(d) i 2(g)), a jedan sa kruškom (M2K2K) (slika 2(f)), na kraju mjerenja došlo do križanja krivih G' i G'' . Ova točka se često naziva "gel točka" u kojoj se vrijednosti modula G' i G'' izjednačavaju i $\tan \delta = 1$ ($\delta = 45^\circ$). U ovoj točki, dolazi do promjene viskoznog elastičnog ponašanja iz dominantnog elastičnog ($G' > G''$) u viskozno ponašanje ($G'' > G'$). To se vidi najbolje kod uzorka mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i kruške proizvedenog od djelomično obranog mlijeka s 1.5% mliječne masti i mikrobnom starter kulture XT-303 (M2K2K) koja je nastupila prije završetka mjerenog područja deformacije, tj. na nešto nižoj deformaciji od krajnje (slika 2(f)) za razliku od ostalih uzoraka kod kojih je ta točka nastupila točno na kraju mjernog područja. Budući da su moduli elastičnosti i viskoznosti ovisni o frekvenciji, i vrijeme postizanja "gel točke" je također ovisno o frekvenciji. Ova točka se koristi u reologiji emulzija za definiranje promjene ponašanja iz tekućeg u čvrsto i obratno. Ako su formirane idealne točke križanja, tada su moduli potpuno neovisni o frekvenciji.

Prema Allmere i sur. (1999) nađene su vrijednosti G' oscilacijskih mjerenja značajno promijenjene udjelom ukupnih proteina mliječnih uzoraka. Za razliku od vrijednosti G'' , gdje ni ukupni proteini, ni udio kazeina, nemaju značajan uzajamni odnos sa modulom gubitaka. Činjenica je da veći udio ukupnih proteina kreira mrežu sa većom gustoćom strukture matriksa, koja onda rezultira većim elasticitetom, bez utjecaja na viskozni modul.

Zaključci

Na osnovu reološke procjene, vrijednosti modula čuvanja G' i modula gubitaka G'' variraju kod svih uzoraka s obzirom na različit sadržaj suhe tvari i masti.

Svi uzorci mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća su imali $G' > G''$ odakle proizilazi da uzorci posjeduju elastična svojstva sa omjerom viskoznih i elastičnih karakteristika između 0 i 1 ($\tan \delta$).



Uzorci dobiveni od obranog mlijeka imali su veće vrijednosti modula G' i G'' od uzoraka proizvedenih od djelomično obranog mlijeka.

Niže vrijednosti modula G' i G'' kod pet uzoraka mliječnog proizvoda na bazi svježeg sira i voća (M1K3A, M1K3B, M1K3K, M2K3B i M2K3K) dobivenih inokulacijom sa mikrobnom starter kulturom Lyofast 440 SAB B, rezultat su utjecaja produkcije egzopolisaharida od strane sojeva *Streptococcus thermophilus*.

Literatura

Allmere, T., Åkerlind, M., Andrén, A. (1999) Rheological properties of acidified gels of skim milk from cows selected for high or low fat concentration, *International Dairy Journal*, 9 703-707.

Andronoiu, D.G., Diaconu G.G., Botez E., Rotaru, G., Nistor O.V., Mocanu G.D. (2010) Research concerning the changes of curd texture along the cascaval cheese making process. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 16 (2) 207-211

Florenca, S. (2013) Rheology of spreadable goat cheese made with autochthonous lactic cultures differing in their ability to produce exopolysaccharides, *Food Science and Technology*, 33(2) 233-238.

Haque, Z.U., Ji, T. (2003) Cheddar whey processing and source: II. Effect on nonfat ice cream and yogurt, *International Journal of Food Science And Technology*, 38 463-473.

Hassan, A.N., Ipsen, R., Janzen, T., Qvist, K.B. (2003) Microstructure and rheology of yoghurt made with cultures differing in the ability to produce exopolysaccharides. *Journal of Dairy Science*, 86 4632-4638.

Iličić, M.D. (2010) *Optimizacija tehnološkog procesa proizvodnje funkcionalnog fermentisanog mliječnog napitka*. Doktorska disertacija. Tehnološki fakultet. Univerzitet u Novom Sadu.

Korolczuk, J. (1993) Flow behaviour of low solids fresh cheeses, *Journal Dairy Research*, 60 593-601.

Lobato-Calleros, C., Ramirez-Santiago, C., Vernon-Carter, E.J., Alvarez-Ramirez J., (2014) Impact of native and chemically modified starches addition as fat replacers in the viscoelasticity of reduced-fat stirred yogurt, *Journal of Food Engineering* 131 110-115.

Mačej, O., Jovanović, S., Barać, M. (2004) Uticaj odabranih faktora na reološke osobine i mikrostrukturu kiselog kazeinskog gela, *Prehrambena industrija - mleko i mlečni proizvodi* 15 (1-2), 46-56.

Mezger, T. (2000) *Das Rheologie-Handbuch*, C. R. Vincentz Verlag, Hannover

Ozer, B.H., Bell, A.E., Grandison, A.S., Robinson, R.K. (1998) Rheological properties of concentrated yogurt (Labneh), *Journal of Texture Studies* 29, 67-79.

Panesar, P.S. (2011) Fermented Dairy Products: Starter Cultures and Potential Nutritional Benefits, *Food and Nutrition Sciences* 2, 47-51.

Park, H. J. (2006) Studies on Functional and Rheological Characteristics of Hispanic Cheeses *Theses and Dissertations*. 634. <http://openprairie.sdstate.edu/etd/634> (30.08.2016)

Pechak, D. G., Smith, A. K. (2007): *Instrumental Techniques for Sample Preparation*, Chapter 2, u *Structure of dairy foods*, Blackwell Publishing Ltd., ur. A. Tamime, 17-50.

Rao, V.N.M., Skinner, G. E. (1986): *Rheological properties of solid foods*, u *Engineering Properties of Foods*, Marcel Dekker, New York, NY, ur. M. A. Rao, S. S. H. Rizvi, 215-254.

Robinson, R. K. (1991) *Therapeutic Properties of Fermented Milks*, Elsevier Applied Science Publishers, London.