

## Reološka i termofizikalna svojstva modelnih smjesa za sladoled sa smanjenim udjelom masti i šećera

*Drago Šubarić<sup>1\*</sup>, Jurislav Babić<sup>1</sup>, Đurđica Ačkar<sup>1</sup>, Borislav Miličević<sup>2</sup>, Mirela Kopjar<sup>1</sup>, Vedran Slačanac<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, F. Kuhača 18, Osijek  
<sup>2</sup>Zvečevo, Prehrambena industrija Požega, Kralja Tomislava 1, Požega

Prispjelo - Received: 01.02.2010.  
Prihvaćeno - Accepted: 24.05.2010.

### Sažetak

Cilj rada bio je istražiti utjecaj karagena, škroba tapioke i sirutke u prahu na reološka i termofizikalna svojstva modelnih smjesa za sladoled sa smanjenim udjelom šećera i masti. Mjerenja su provedena odmah nakon pripreme uzoraka te nakon dva mjeseca skladištenja pri -18 °C. Rezultati istraživanja pokazali su da se dodatkom hidrokoloida i sirutke u prahu može utjecati na poboljšanje reoloških svojstava modelnih smjesa za sladoled sa smanjenim udjelom šećera i masti, posebno pri niskim temperaturama (0 i -5 °C). Poboljšanje svojstava pri niskim temperaturama posebno je bitno za navedenu skupinu proizvoda, kao i činjenica da su u recepturi primijenjene jeftinije i nutritivno vrednije sirovine. Čuvanje uzoraka tijekom dva mjeseca pri -18 °C dovelo je do promjene vrijednosti reoloških parametara (porasta) kod svih uzoraka. Temperature zamrzavanja, odnosno odmrzavanja modelnih smjesa bile su vrlo slične i nisu se značajno mijenjale nakon dva mjeseca skladištenja. S druge strane, entalpije zamrzavanja, odnosno odmrzavanja značajno su se promijenile (u većini slučajeva snizile) nakon skladištenja.

*Ključne riječi:* sladoled, reološka svojstva, termofizikalna svojstva

### Uvod

U posljednje vrijeme sve je veća potražnja za prehrambenim proizvodima sa smanjenim udjelom masti i/ili šećera. Posljedica toga je i sve veća potražnja za ledenim desertima takve vrste (Hegeđušić i sur., 1994.; Yilsay i sur., 2006.). Sladoled predstavlja kompleksni - koloidni sustav koji sadrži 10 do 17 % mliječne masti, 13 do 17 % šećera, 8 do 11 % bezmasnih tvari mlijeka (laktoza, proteini, mineralne soli i dr.), 0,2 do 0,5 % stabilizatora/emulgatora te vodu (Lal i sur., 2006.). Osim toga, volumen sladoleda čini 40 do 50 % inkorporiranog zraka. Osnovne operacije u proizvodnji sladoleda su: miješanje sastojaka, pasterizacija, homogenizacija, hlađenje, aeracija, zamrzavanje te pakiranje gotovog proizvoda (Goff, 2002.).

Masti, prije svega mliječna mast, vrlo su važne u izgradnji stabilne strukture sladoleda. U sladoledu

se nalaze u obliku malih aglomerata međusobno povezanih na površini mjehurića zraka. Stabilizacijom zračnih mjehurića postiže se fina kremasta tekstura sladoleda. Osim toga, masti pospješuju zadržavanje arome i postizanje odgovarajuće topljivosti (Ohmes i sur., 1998.). Zbog svega navedenog, modificiranje sastava sladoleda (proizvodnja niskokaloričnog proizvoda) je vrlo složen zadatak i predstavlja pravi izazov za prehrambenu industriju.

Danas su kao alternativa visokokaloričnim mastima (kao što je mliječna mast) razvijene različite tzv. zamjenske masti i/ili zamjene za masti. Navedene sirovine imaju vrlo malu kalorijsku vrijednost i ne narušavaju okus, teksturu, viskoznost ili neko drugo senzorsko svojstvo proizvoda (Yilsay i sur., 2006.). Zamjene za masti na bazi ugljikohidrata koriste se u proizvodnji različitih ledenih deserata sa smanjenim udjelom masti (Li i sur., 1997.). Schmidt i sur. (1993.) objavili su da zamjenom dijela mliječne

\*Dopisni autor/Corresponding author: E-mail: dsubaric@ptfos.hr

masti sa zamjenama za masti na bazi ugljikohidrata dolazi do porasta viskoznosti pripravljenih smjesa. Slične rezultate dobili su Adapa i sur. (2000.), međutim, zamjenske masti nisu imale značajan utjecaj na elastična svojstva smjesa.

Različiti nemliječni sastojci uglavnom se dodaju zbog njihovog utjecaja na okus, aromu, boju, miris, konzistenciju te stabilizaciju i emulgiranje smjese (Murgić i Božanić, 2008.; Batur i sur., 2010.). Površinski aktivne tvari, kao što su mono- i digliceridi, koriste se kao emulgatori u proizvodnji sladoleda sa smanjenim udjelom masti, gdje imaju ulogu poboljšanja teksture (Zhang i Goff, 2005.). Različiti polisaharidi (galaktomananski hidrokoloidei, karagen, škrobovi, i dr.) koriste se kao stabilizatori za sprječavanje rasta kristala leda tijekom skladištenja te za poboljšanje teksture, viskoznosti i otapanja sladoleda (Nielsen, 1984.; Vega i Goff, 2005.). Međutim, u sustavima koji sadrže proteine i polisaharide može doći do razdvajanja faza (Schorsch i sur., 1999.; Bourriot i sur., 1999.; Thaiudom i Goff, 2003.). Razdvajanje faza sprječava se upotrebom drugog stabilizatora u proizvodnji sladoleda,  $\kappa$ -karagena. Način na koji  $\kappa$ -karagen djeluje kao stabilizator u mliječnim sustavima još uvijek nije razjašnjen, iako su ga proučavali mnogi znanstvenici (Hermansson i Lundin, 1997.; Schorsch i sur., 1999.; Schorsch i sur., 2000.; Rodd i sur., 2000.; Thaiudom i Goff, 2003.).

Poznavanje reoloških svojstava hrane od velikog je značenja, bilo da se radi o postizavanju određenog svojstva hrane, ili o vođenju procesa pri proizvodnji hrane. Reologija se pokazala kao korisna metoda za

mjerenje fizikalnih svojstava sladoleda te utjecaja promjene sastava na spomenuta svojstva (Byars, 2002.).

Diferencijalna motridbena kalorimetrija (DMK) pripada grupi termičkih analiza i ima vrlo široku primjenu u prehrambenoj industriji u istraživanju faznih prijelaza koji uključuju: kristalizaciju, taljenje, otapanje, želatinizaciju, staklasti prijelaz i dr. (Camacho i sur., 2001.; Babić i sur. 2006.; Režek Jambrak i sur., 2010.). DMK je relativno brza i vrlo precizna metoda (Cogne i sur., 2003.; Babić i sur., 2009.a). Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj hidrokoloida karagena, nativnog škroba tapioke te sirutke u prahu na viskoznost i termofizikalna svojstva modelnih smjesa za sladoled sa smanjenim udjelom šećera i masti. Nadalje, istraživao je utjecaj spomenutih dodataka na promjene svojstava modelnih smjesa nakon dva mjeseca skladištenja pri  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### Materijali i metode

Za pripremu modelnih smjesa korišteni su: mlijeko u prahu; udio vode do 4 %; udio mliječne masti 26 % (Zvečevo, Hrvatska); sirutka u prahu; udio vode 1,9 %; mliječna mast 0,5 % (Dukat d.d. Hrvatska); karagen; Aquagel GU 805; udio vode 3,95 % (Herbstreith & Fox KG Neuenbürg, Austria); saharoza (Šećerana Osijek, Hrvatska); glukozni sirup; suha tvar 89 %, pH=4,7, DE=38-40 (International Starch Trading, Aarhus, Danska); škrob tapioke; udio vode 13,6 % (International Starch Trading, Aarhus, Danska); hidrogenirana biljna mast; Akolat P (Karlsahamns, Danska).

Tablica 1. Sastav modelnih smjesa (MS)  
Table 1. Composition of model mixtures (MS)

Sirovina/Ingredient (%)	MS-1	MS-2	MS-3
Saharoz/Sucrose	15	15	10
Hidrogenirana biljna mast/Hydrogenated vegetable fat	10	7	7
Glukozni sirup/Glucose syrup	7,5	7,5	7,5
Karagen/Carrageenan	0,25	0,25	0,5
Mlijeko u prahu/Milk powder	11	11	11
Škrob tapioke/Tapioca starch	0	2	2
Sirutka u prahu/Whey powder	0	0	5
Suha tvar/Dry matter	42,35	39,38	39,69

### Priprema modelnih smjesa

U radu su priređena tri tipa modelnih smjesa (Tablica 1). Karagen je otopljen pri temperaturi od 80-85 °C uz miješanje na magnetskoj mješalici. Zatim su, uz konstantno miješanje, dodane ostale sirovine prema redosljedu: škrob, šećer, mlijeko u prahu, sirutka u prahu i glukozni sirup. Nakon dodatka spomenutih sirovina, smjesa je ohlađena za desetak stupnjeva te je uz miješanje dodana hidrogenirana biljna mast. Smjesa je zatim pasteurizirana pri 80 °C u trajanju od 10 minuta. Nakon toga, modelne smjese (MS) su ohlađene na sobnu temperaturu te je provedeno mjerenje reoloških i termofizikalnih svojstava. Određena količina MS je zamrznuta na -18 °C te je skladištena pri toj temperaturi dva mjeseca, nakon čega su provedena mjerenja reoloških i termofizikalnih svojstava.

### Mjerenje reoloških svojstava

Mjerenje reoloških svojstava provedeno je na rotacijskom viskozimetru, model DV III+ Digital Rheometer, Brookfield Engineering Laboratories (SAD), primjenom koncentričnih cilindara SC4-27 i SC4-29. Viskozimetar je povezan sa računalom, koje preko software-a Rheocalc 2,4 upravlja mjerenjem i vrši obradu podataka.

Mjerenje reoloških svojstava modelnih smjesa provedeno je pri 10, 5 i 0 °C tako da je brzina smicanja povećavana od 1 do 125 o/min., a pri -5 °C tako da je brzina smicanja povećavana od 0 do 50 o/min. Nakon provedenog uzlaznog mjerenja provedeno je i povratno mjerenje. Za svaki uzorak provedena su dva mjerenja.

Reološki parametri (koeficijent konzistencije i indeks tečenja) izračunati su na osnovi ovisnosti smičnog naprezanja o brzini smicanja. *Power-law model* korišten je za izračun reoloških parametara modelnih smjesa:  $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$

gdje je:  $\tau$  - napon smicanja (Pa);  $k$  - koeficijent konzistencije (Pas<sup>n</sup>);  $\dot{\gamma}$  - brzina smicanja (s<sup>-1</sup>);  $n$  - indeks tečenja.

Prividna viskoznost,  $\mu$  (Pas) pri 100s<sup>-1</sup> izračunata je primjenom izraza:  $\mu = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$

### Mjerenje termofizikalnih svojstava

Za određivanje termofizikalnih svojstava uzoraka korišten je kalorimetar Mettler-Toledo DSC model 822<sup>e</sup>, a mjerenja su provedena u atmosferi dušika čistoće 5.0 (Linde). Za mjerenje termofizikalnih svojstava modelnih smjesa korištene su odvage uzoraka od 10 do 20 mg. Tijekom mjerenja uzorci su bili podvrgnuti temperaturnom programu hlađenja od 25 do -30 °C, brzinom hlađenja od 5 °C/min., zatim od -30 do 30 °C brzinom zagrijavanja od 5 °C/min. Za svaki uzorak provedena su tri mjerenja.

Kao rezultati mjerenja dobivene su DMK krivulje iz kojih je pomoću "STARE" softvera određena početna temperatura zamrzavanja/odmrzavanja ( $T_o$ ), temperatura vrha (peaka) zamrzavanja/odmrzavanja ( $T_p$ ) te entalpija zamrzavanja/odmrzavanja ( $\Delta H$ ).

### Statistička obrada rezultata

Izračunate su srednje vrijednosti i standardna devijacija izmjerenih, odnosno izračunatih parametara u svim uzorcima. Za obradu podataka korišten je program Statistica 7.0.

### Rezultati i rasprava

Proizvodnja sladoleda i krema sa smanjenim udjelom masti i/ili šećera predstavlja trend u prehrambi, ali i veliki izazov za proizvođače, prije svega zbog problema vezanih za promjenu organoleptičkih i fizikalnih svojstava proizvoda koji nastaju kao posljedica izostanka navedenih sastojaka u recepturi. Da bi se navedeni problemi izbjegli, često se koriste različiti dodaci koji, dodani u malim udjelima, utječu na poboljšanje i stabilnost svojstava proizvoda (BeMiller i Whistler, 2009.; Babić i sur., 2009.b). U ovome radu praćen je utjecaj dodatka karagena, škroba tapioke i sirutke u prahu na reološka i termofizikalna svojstva modelnih smjesa za sladoled u kojima je smanjen udio masti i/ili šećera. Mjerenja su provedena odmah nakon pripreme uzoraka te nakon 60 dana čuvanja pri -18 °C.

U Tablici 2 dane su vrijednosti reoloških parametara modelnih smjesa izmjerenih pri 10, 5, 0 i -5 °C, odmah nakon pripreme smjesa.

Uzorci MS-1 i MS-2 razlikovali su se po udjelu masti i škroba. Snižanjem udjela masti (s 10 % na 7 %) i dodatkom nativnog škroba tapioke (2 %) dobiven je proizvod MS-2 koji je pri 10 °C imao

Tablica 2. Reološki parametri modelnih smjesa (MS) prije skladištenja. Reološka svojstva mjerena su pri 10, 5, 0 i -5 °C.

Table 2. Rheological parameters of model mixtures (MS) before storage. Rheological properties were measured at 10, 5, 0 and -5 °C.

	n	k (Pas <sup>n</sup> )	$\mu$ (Pas) pri 100 s <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
10 °C				
MS-1	0,254±0,017	16,133±0,194	0,519±0,017	0,998
MS-2	0,345±0,015	16,761±0,151	0,821±0,015	0,999
MS-3	0,301±0,021	15,514±0,224	0,620±0,021	0,992
5 °C				
MS-1	0,210±0,035	20,452±0,413	0,538±0,035	0,978
MS-2	0,305±0,029	21,643±0,057	0,882±0,029	0,999
MS-3	0,317±0,033	19,139±0,376	0,824±0,033	0,995
0 °C				
MS-1	0,241±0,039	20,5836±0,168	0,624±0,039	0,992
MS-2	0,312±0,033	29,5656±0,293	1,244±0,034	0,997
MS-3	0,316±0,201	21,1786±0,362	0,908±0,021	0,994
-5 °C				
MS-1	0,359±0,025	54,166±0,507	2,829±0,025	0,992
MS-2	0,577±0,038	55,542±0,489	7,918±0,038	0,995
MS-3	0,375±0,013	103,122±0,771	5,799±0,013	0,999

Power-law parametri: n - indeks tečenja; k - koeficijent konzistencije;  $\mu$  - prividna viskoznost; R<sup>2</sup> - koeficijent determinacije

Power-law parameters: n - flow behaviour index; k - consistency coefficient;  $\mu$  - apparent viscosity; R<sup>2</sup> - coefficient of determination

vrijednost koeficijenta konzistencije približno kao i MS-1 (MS-2=16,761 Pas<sup>n</sup> te MS-1=16,133 Pas<sup>n</sup>). U uzorku MS-3 smanjen je udio saharoze (s 15 na 10 %), a povećan je udio karagena (s 0,25 na 0,5 %) te dodano 5 % sirutke u prahu. Snižanjem temperature vrijednosti viskoznosti uzoraka su rasle, s tim da su kod uzoraka MS-2 i MS-3 pri nižim temperaturama (0 i -5 °C) rasle znakovito brže, što je posebno značajno za proizvode koji se konzumiraju i/ili čuvaju pri niskim temperaturama gdje je porast konzistencije jedan od načina (mehanizama) za sprječavanje tvorbe velikih kristala leda uslijed otežanog prijenosa mase. Navedena pojava je vjerojatno posljedica dodatka škroba i višeg udjela hidrokoloidea (kod uzorka MS-3), odnosno njihove sposobnosti vezanja vode uslijed čega dolazi do značajnijeg porasta vrijednosti koeficijenta konzistencije kao i viskoznosti suspenzije. U prilog tome idu i znatno niže vrijednosti entalpije zamrzavanja navedenih uzoraka (Tablica 4) koje su iznosile: MS-2=112,73 J/g te MS-3=115,02 J/g, a za MS-1=152,9 J/g. Naime, vrijednost entalpije

zamrzavanja se proporcionalno snižava sa sniženjem količine slobodne vode (Tran i sur., 2007.).

Smjese MS-1, MS-2 i MS-3 imale su pri 5 i 10 °C približno jednake vrijednosti koeficijenta konzistencije koje su se kretale u rasponu 15,51-16,76 Pas<sup>n</sup>, dok su vrijednosti prividne viskoznosti (pri 100 s<sup>-1</sup>) smjesa MS-2 i MS-3 bile znatno više. Pri nižim temperaturama (0 i -5 °C) došlo je do dodatnog porasta prividne viskoznosti smjesa MS-2 i MS-3 u odnosu na smjesu MS-1, naročito pri -5 °C, što je posebno značajno za ovakav tip proizvoda koji se konzumira u zamrznutom stanju. Tako su vrijednosti prividne viskoznosti pri 100 s<sup>-1</sup> na -5 °C iznosile: MS-2=7,91 Pas te MS-3=5,79 Pas te MS-1=2,82 Pas. Navedena pojava je rezultat međudjelovanja svih hidrofилnih tvari koje su korištene u pripremi suspenzija. Ako se uzme u obzir da je u navedenoj recepturi dio šećera (saharoze) zamijenjen sa sirutkom u prahu, odnosno da je iz recepture izostavljen dio masti i šećera, dobiveni rezultati su dobra osnova za pripremu receptura za niskokalorične proizvode.

Tablica 3. Reološki parametri modelnih smjesa (MS) nakon 2 mjeseca skladištenja pri -18 °C. Reološka svojstva mjerena su pri 10, 5, 0 i -5 °C  
 Table 3. Rheological parameters of model mixtures (MS) measured after two months of storage at -18 °C. Rheological properties were measured at 10, 5, 0 and -5 °C

	n	k (Pas <sup>n</sup> )	$\mu$ (Pas) pri 100 s <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
10 °C				
MS-1	0,243±0,019	24,773±0,495	0,756±0,033	0,991
MS-2	0,166±0,025	25,235±0,191	0,548±0,016	0,980
MS-3	0,269±0,030	13,088±0,234	0,456±0,016	0,993
5 °C				
MS-1	0,244±0,033	32,523±0,389	0,999±0,061	0,995
MS-2	0,202±0,033	25,019±0,214	0,624±0,012	0,988
MS-3	0,293±0,024	13,853±0,276	0,553±0,034	0,993
0 °C				
MS-1	0,242±0,023	38,036±0,485	1,147±0,147	0,994
MS-2	0,177±0,021	34,931±0,109	0,782±0,018	0,979
MS-3	0,296±0,031	18,016±0,207	0,720±0,034	0,994
-5 °C				
MS-1	0,644±0,044	47,769±0,197	9,126±0,532	0,993
MS-2	0,294±0,017	67,137±0,376	2,578±0,417	0,998
MS-3	0,363±0,037	85,331±0,465	4,542±0,228	0,996

Power-law parametri: n - indeks tečenja; k - koeficijent konzistencije;  $\mu$  - prividna viskoznost; R<sup>2</sup> - koeficijent determinacije  
 Power-law parameters: n - flow behaviour index; k - consistency coefficient;  $\mu$  - apparent viscosity; R<sup>2</sup> - coefficient of determination

Smjesa MS-1 imala je pri 0 i -5 °C najniže vrijednosti koeficijenta konzistencije, dok je pri 0 °C najvišu vrijednost imala smjesa MS-2 (29,56 Pas<sup>n</sup>), a pri -5 °C smjesa MS-3 (103,12 Pas<sup>n</sup>). Najviša vrijednost koeficijenta konzistencije uzorka MS-3 pri -5 °C vjerojatno je posljedica višeg udjela karagena u smjesi (0,5 % u odnosu na 0,25 % u smjesama MS-1 i MS-2). Šubarić i sur. (1994.) u svom su radu proučavali reološka svojstva različitih hidrokoloida i njihovih smjesa pri niskim temperaturama. Rezultati istraživanja pokazali su da sniženjem temperature od 5 do -5 °C koeficijent konzistencije otopine karagena (0,2 %) raste za oko 100 %. Nakon dva mjeseca skladištenja pri -18 °C provedeno je mjerenje reoloških svojstava na isti način kao i prije skladištenja, a izračunati reološki parametri dani su u Tablici 3. Iz rezultata je vidljivo da je pri svim temperaturama (10, 5, 0 i -5 °C) smjesa MS-1 imala najviše vrijednosti prividne viskoznosti (pri 100 s<sup>-1</sup>). Osim toga, vrijednosti prividne viskoznosti uzorka MS-1 nakon dva mjeseca skladištenja bile su znakovito više u odnosu

na iste prije skladištenja, naročito na -5 °C. Tako je vrijednost prividne viskoznosti uzorka MS-1 pri -5 °C prije skladištenja iznosila 2,829 Pas, a nakon dva mjeseca skladištenja 9,126 Pas.

Smjese MS-2 i MS-3, nakon skladištenja su imale niže vrijednosti prividne viskoznosti u odnosu na vrijednosti prije skladištenja (pri svim temperaturama mjerenja). Jedan od uzroka sniženja viskoznosti uzoraka MS-2 i MS-3, nakon skladištenja, je retrogradacija škroba. Naime, skladištenjem sustava želatiniziranog škroba sustav spontano prelazi u stanje s manjim sadržajem energije, pri čemu dolazi do povezivanja molekula škroba vodikovim vezama. Retrogradacijom škrob prelazi iz otopljenog, disperznog i amornog stanja u netopljivo kristalinično stanje. Kristalizacija škroba dovodi do razdvajanja faza polimera i otapala te sniženja viskoznosti (Chang i Liu, 1991.; Funami i sur., 2005.). Uzorak MS-3 (sadrži sirutku) imao je nešto niže vrijednosti prividne viskoznosti od uzorka MS-2 pri temperaturama 10, 5 i 0 °C. Thaiudum i Goff (2003.) su objavili



Tablica 4. DMK parametri zamrzavanja i odmrzavanja modelnih smjesa (prije skladištenja)

Table 4. DSC freezing and thawing parameters of model mixtures (before storage)

	$T_o$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
Zamrzavanje/Freezing				
MS-1	-16,84±0,123	-17,39±0,022	-18,48±0,174	152,90±0,568
MS-2	-15,73±0,147	-16,67±0,117	-17,54±0,055	112,73±0,985
MS-3	-17,47±0,023	-18,24±0,065	-18,68±0,098	115,02±0,358
Odmrzavanje/Thawing				
MS-1	-6,82±0,182	-1,34±0,071	2,38±0,028	134,88±0,854
MS-2	-6,84±0,173	-1,66±0,022	1,54±0,217	105,38±0,747
MS-3	-6,55±0,258	-1,88±0,117	0,92±0,191	107,23±0,233

$T_o$  - početna temperatura zamrzavanja;  $T_p$  - temperatura vrha;  $T_c$  - završna temperatura zamrzavanja;  $\Delta H$  - entalpija zamrzavanja/odmrzavanja  
 $T_o$  - onset temperature;  $T_p$  - peak temperature;  $T_c$  - conclusion temperature;  $\Delta H$  - freeze/defreeze enthalpy

Tablica 5. DMK parametri zamrzavanja i odmrzavanja modelnih smjesa (mjereno nakon dva mjeseca skladištenja pri -18 °C).

Table 5. DSC freezing and thawing parameters of model mixtures (measured after two months of storage at -18 °C).

	$T_o$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
Zamrzavanje/Freezing				
MS-1	-16,52±0,036	-16,95±0,235	-17,62±0,168	117,54±0,963
MS-2	-16,32±0,187	-17,16±0,174	-17,37±0,047	106,99±0,089
MS-3	-18,09±0,165	-18,75±0,129	-19,22±0,055	117,89±0,574
Odmrzavanje/Thawing				
MS-1	-6,27±0,025	-1,60±0,045	0,76±0,087	101,68±0,562
MS-2	-6,79±0,156	-2,23±0,254	0,10±0,032	104,48±0,623
MS-3	-6,80±0,177	-1,75±0,042	1,31±0,092	117,46±0,384

$T_o$  - početna temperatura zamrzavanja;  $T_p$  - temperature vrha;  $T_c$  - završna temperatura zamrzavanja;  $\Delta H$  - entalpija zamrzavanja/odmrzavanja  
 $T_o$  - onset temperature;  $T_p$  - peak temperature;  $T_c$  - conclusion temperature;  $\Delta H$  - freeze/defreeze enthalpy

da prisutnost karagena u modelnim otopinama proteina i polisaharida dovodi do povišenja heterogene distribucije micela kazeina što je posljedica nastanka karagen-kazein kompleksa. Termofizikalna svojstva modelnih smjesa za sladoled mjerena su pomoću diferencijalnog motridbenog kalorimetra (DMK). Mjerenja su provedena odmah nakon pripreve i nakon dva mjeseca skladištenja, pri čemu su određivane: početna temperatura zamrzavanja/odmrzavanja ( $T_o$ ), temperatura vrha (peaka) zamrzavanja/odmrzavanja ( $T_p$ ) te entalpija zamrzavanja/odmrzavanja ( $\Delta H$ ).

U Tablici 4 dani su DMK parametri zamrzavanja i odmrzavanja modelnih smjesa odmah nakon pripreve. Svi uzorci imali su približno jednake početne temperature zamrzavanja, pri čemu je najnižu

$T_o$  imala MS-3 (-17,47 °C), slijedi MS-1 (-16,84 °C) te MS-2 (-15,73 °C). Iako je MS-3 imala niži udio suhe tvari u odnosu na MS-1, do zamrzavanja pri nižoj temperaturi došlo je uslijed višeg udjela hidrofilnih tvari (hidrokoloida karagena, škroba tapioke te proteina iz dodane sirutke). Naime, hidrofilne tvari uzrokuju sniženje temperature smrzavanja na dva načina: povećanjem viskoznosti (dva puta viša) čime je otežan prijenos mase i time povezivanje molekula vode u rešetku te mehanizmom vezanja vode koja je na taj način teže dostupna za nastanak leda. Najvišu entalpiju zamrzavanja imao je uzorak MS-1 (152,90 J/g), zatim MS-3 (115,02 J/g) te MS-2 (112,73 J/g). Sniženje entalpije zamrzavanja proporcionalno je povećanju udjela hidrofilnih tvari, odnosno sniže-

nju udjela slobodne vode (Tran i sur., 2007.). DMK parametri odmrzavanja su, očekivano, imali isti trend kao i parametri zamrzavanja.

Temperature i entalpije zamrzavanja i odmrzavanja modelnih smjesa nakon dva mjeseca skladištenja na  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  prikazane su u Tablici 5. Modelne smjese MS-1 i MS-2 imale su približno jednake vrijednosti početne temperature ( $T_0$ ) zamrzavanja (MS-1= $16,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  te MS-2= $16,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), dok je nešto nižu vrijednost imala smjesa MS-3 ( $-18,09\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Navedeno je vjerojatno posljedica već prije spomenutog (višeg udjela hidrofilnih tvari). Entalpije zamrzavanja uzoraka MS-1 i MS-3 bile su približno jednake (MS-1= $117,5\text{ J/g}$ , MS-3= $117,8\text{ J/g}$ ), dok je MS-2 imala nešto nižu vrijednost, koja je iznosila  $106,99\text{ J/g}$ .

Uspoređujući parametre zamrzavanja i odmrzavanja uzoraka prije i nakon dva mjeseca skladištenja pri  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  vidljivo je da nije došlo do značajnijih promjena početnih temperatura zamrzavanja, odnosno odmrzavanja. Navedene temperature nakon dva mjeseca skladištenja bile su blago povišene (za oko  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) u odnosu na rezultate mjerenja odmah nakon pripreme smjesa. S druge strane, entalpije zamrzavanja i odmrzavanja bile su značajno promijenjene nakon skladištenja, naročito kod uzorka MS-1. Tako je entalpija zamrzavanja uzorka MS-1 prije skladištenja iznosila  $152,9\text{ J/g}$ , a nakon dva mjeseca skladištenja  $117,5\text{ J/g}$ . Kod uzorka MS-2 entalpija zamrzavanja također je bila niža (za  $5,74\text{ J/g}$ ), dok je kod uzorka MS-3 bila nešto viša (za  $2,87\text{ J/g}$ ) nakon skladištenja.

## Zaključci

Smanjenjem udjela masti i šećera u modelnoj smjesi za sladoled, uz dodatak hidrofilnih tvari (škroba tapioke, sirutke u prahu i karagena) dobiveni su uzorci sličnih vrijednosti reoloških parametara pri  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dok je pri nižim temperaturama ( $5, 0$  i  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) vrijednost koeficijenta konzistencije uzoraka s dodatkom škroba ili višeg udjela hidrokoloida znatno brže rasla. Čuvanjem uzoraka pri  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  došlo je do promjene vrijednosti koeficijenta konzistencije (porasta), izuzev kod uzorka s najvišim udjelom hidrokoloida karagena, kod kojeg je došlo do pada vrijednosti uslijed promjene na sustavu uzrokovanog zamrzavanjem i odmrzavanjem.

Sve tri modelne suspenzije imale su približno jednake početne temperature zamrzavanja i odmrza-

vavanja koje se nisu značajno mijenjale nakon dva mjeseca skladištenja. Međutim, entalpije zamrzavanja, odnosno odmrzavanja značajno su se promijenile (u većini slučajeva snizile) nakon skladištenja.

## Zahvala

Prikazani rezultati proizašli su iz znanstvenog projekta "Razvoj novih modificiranih škrobova i primjena u prehrambenoj industriji", provođenog uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

Results shown have outcome from scientific project "Development of new modified starches and their application in food industry" supported by the Ministry of science, education and sports of the Republic of Croatia.

## *Rheological and thermophysical properties of model compounds for ice-cream with reduced fat and sugar*

## Summary

The aim of this research was to investigate the effect of hydrocolloid carrageenan, native tapioca starch and powdered whey on viscosity and thermophysical properties of model ice-cream mixtures with reduced content of sugar and fat. Measurements were performed immediately after mixture preparation and after two months of storage at  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Results showed that rheological properties of model ice-cream mixtures with reduced content of sugar and fat can be improved by addition of starch and whey, particularly at low temperatures ( $0$  and  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Improvement of properties at low temperatures is particularly important for before mentioned group of products, as well as the fact that raw materials used in the recipes are cost effective and have high nutritive value. Two-month storage at  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  resulted in increase of rheological parameters of all investigated samples. Freeze and thaw temperatures of model mixtures were not changed significantly after two months of storage. On the other hand, enthalpies of freezing and thawing have after storage in the most cases decreased.

*Key words:* ice cream, rheological properties, thermophysical properties

## Literatura

1. Adapa, S., Dingelden, H., Schmidt, K.A., Herald, T.J. (2000): Rheological properties of ice cream mixes and frozen ice creams containing fat and fat replacers. *J Dairy Sci* 83, 2224-2229.
2. Babić, J., Šubarić, D., Ačkar, Đ., Piližota, V., Kopjar, M., Nedić Tiban, N. (2006): Effects of pectin and carrageenan on thermophysical and rheological properties of tapioca starch. *Czech J Food Sci* 6, 275-282.
3. Babić, J., Šubarić, D., Miličević, B., Ačkar, Đ., Kopjar, M., Nedić Tiban, N. (2009a): Influence of trehalose, glucose, fructose and sucrose on gelatinization and retrogradation of corn and tapioca starch. *Czech J Food Sci* 27, 151-157.
4. Babić, J., Šubarić, Ačkar, Đ., Kopjar, M., Nedić Tiban, N. (2009b): Acetylation and characterisation of corn starch. *J Food Sci Techn* 46, 423-426.
5. Batur, V., Lelas, V., Režek Jambrak, A., Herceg, Z., Badanjak, M. (2010): Utjecaj ultrazvuka na reološka svojstva, *Mljekarstvo* 60, 10-18.
6. Bemiller, J., Whistler, R. (2009): *Starch, Chemistry and Technology*. Third edition. Elsevier, SAD.
7. Bourriot, S., Garnier, C., Doublier, J.L. (1999): Micellar casein k-carrageenan mixtures I. Phase separation and ultrastructure. *Carbohydr Polym* 40, 145-157.
8. Byars, J. (2002): Effect of a Starch-Lipid Fat Replacer on the Rheology of Soft-Serve Ice Cream, *J Food Sci* 6, 2177-2182.
9. Camacho, M.M., Martinez-Navarrete, N., Chiralt, A., (2001): Stability of whipped dairy creams containing locust bean gum/ $\lambda$ -carrageenan mixtures during freezing-thawing processes. *Food Res Int* 34, 887-894.
10. Chang, S.M., Liu L.C. (1991): Retrogradation of rice starches studied by differential scanning calorimetry and influence of sugars, NaCl and lipids. *J. Food Sci* 56, 564-566.
11. Cogne, C., Andrieu, J., Laurent P, Besson, A., Nouquet, J. (2003): Experimental data and modelling of thermal properties of ice creams, *J Food Enging* 58, 331-341.
12. Funami, T., Kataoka, Y., Omaoto, T., Goto, Y., Asai, I., Nishinari, K. (2005). Effects of non-ionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation of wheat starch. *Food Hydrocoll* 19, 1-13.
13. Goff, H.D. (2002): Formation and stabilisation of structure in ice-cream and related products, *Current Opinion in Colloid and Interface Sci* 7, 432-437.
14. Hegedušić, V., Piližota, V., Šubarić, D. (1994): Rheological and thermophysical properties of model ice cream mixtures. *Prehrambeno-tehnološka i biotehnološka revija* 2-3, 67-70.
15. Hermansson, A.M., Lundin, L. (1997): Multivariate analysis of the influences of locust bean gum, as-casein, k-casein on viscoelastic properties of Na-k-carrageenan gels. *Food Hydrocoll* 12, 175-187.
16. Lal, S.N.D., O'Chonor, C.J., Eyres L. (2006): Application of emulsifiers/stabilizers in dairy products of high rheology. *Advances in Colloid and Interface Sci* 123-126, 433-437.
17. Li, Z., Marshall, R., Heymann, H., Fernando, L., (1997): Effect of milk fat content on flavour perception of vanilla ice cream, *J Dairy Sci* 80, 3133-3141.
18. Murgić, I., Božanić, R. (2008): Utjecaj vrste i udjela masti na homogenozaciju sladoledne smjese. *Mljekarstvo* 58, 233-242.
19. Nielsen, B.J. (1984): Combined emulsifier/stabilizers for ice cream. *Ice Cream Frozen Confectionery* 35, 401-407.
20. Ohmes, R.L., Marshall, R.T., Heymann, H., (1998): Sensory and physical properties of ice creams containing milk fat or fat replacers. *J Dairy Sci*, 81, 1222-1228.
21. Režek Jambrak, A., Herceg, Z., Šubarić, D., Babić, J., Brnčić, M., Rimac Brnčić, S., Bosiljkov, T., Čvek, D., Tripalo, B., Gelo, J. (2010): Ultrasound effect on physical properties of corn starch. *Carbohydr Polym* 79 (1), 91-100.
22. Rodd, A.B., Davis, C.R., Dunstan, D.E., Forrest, B.A., Boger, D.V. (2000): Rheological characterization of "weak gel" carrageenan stabilized milks, *Food Hydrocoll* 14, 445-454.
23. Schmidt, K., Lunday, A., Reynolds, J., Yee, L.E. (1993): Carbohydrate or protein-based fat mimicker effects on ice milk properties. *J Food Sci* 58, 761-763.
24. Schorsch, C., Jones, M., Norton, I.T. (1999): Thermodynamic incompatibility and microstructure of milk protein/locust bean gum/sucrose systems. *Food Hydrocoll* 13, 89-99.
25. Schorsch, C., Jones, M., Norton, I.T. (2000): Phase behaviour of pure micellar casein/k-carrageenan systems in milk salt ultrafiltrate. *Food Hydrocoll* 14, 347-358.
26. Šubarić, D., Piližota, V., Lovrić, T. (1994): Rheological properties of some hydrocolloid mixture. *Prehrambeno-tehnološka i biotehnološka revija* 2-3, 71-76.
27. Thaiudom, S., Goff, H.D. (2003): Effect of k-carrageenan on milk protein polysaccharide mixtures. *International Dairy Journal* 13, 763-771.
28. Tran, T., Thitipraphunkul, K., Piyachomkwan, K., Sriroth, K. (2007): Effect of Starch Modifications and Hydrocolloids on Freezable Water in Cassava Starch Systems. *Starch* 60, 61-69.
29. Vega, C., Goff, H.D. (2005): Phase separation in soft-serve ice cream mixes: rheology and microstructure, *International Dairy Journal* 15, 249-254.
30. Yilasay, T.O., Yilmaz, L., Bayizit, A.A. (2006): The effect of using a whey protein fat replacer on textural and sensory characteristics of low-fat vanilla ice cream. *Eur Food Res Technol* 222, 171-175.
31. Zhang, Z., Goff, H.D. (2005): On fat destabilization and composition of the air interface in ice cream containing saturated and unsaturated monoglyceride, *International Dairy Journal* 15, 495-500.