

ANNA KAMIŃSKA, VOLKER GAUKEL

KONTROLA WZROSTU KRYSZTAŁÓW W LODACH SPOŻYWCZYCH

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu κ -karagenianu, dwóch przemysłowych mieszanek stabilizujących (Ice Pro i Cremodan SE 315 firmy Danisco) oraz wybranego białka ryb polarno-morskich, z grupy glikoprotein (AFGP), na proces rekrytalizacji lodu. Badania prowadzono w układach modelowych, którymi były roztwory sacharozy o stężeniu 49,1 % z dodatkiem wymienionych substancji, jak również w lodach spożywczych. Analizowano proces rekrytalizacji na podstawie zdjęć kryształów lodu wykonanych, po odpowiednim czasie przechowywania, za pomocą mikroskopu (Olympus bz-41) oraz kamery (SIS-Altra 20), przystosowanych do wykonywania zdjęć w ujemnej temperaturze. Następnie przeanalizowano zdjęcia z wykorzystaniem oprogramowania Image-Pro Plus.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że obecność κ -karagenianu w próbkach modelowych miała większy wpływ na zahamowanie procesu rekrytalizacji niż dodatek przemysłowych mieszanek stabilizujących. Jednocześnie wykazano, że proces rekrytalizacji był najskuteczniej hamowany w modelach z dodatkiem AFGP. W próbkach lodów spożywczych dodatek κ -karagenianu nie wykazywał tak dobrego efektu, jak w przypadku układów modelowych, a najskuteczniejsze w hamowaniu procesów rekrytalizacji okazały się dodatki Ice Pro oraz mieszanka Cremodan SE 315 plus AFGP.

Słowa kluczowe: lody spożywcze, rekrytalizacja, κ -karagenian, mieszanki stabilizujące

Wprowadzenie

Jednym z głównych problemów produkcji i przechowywania lodów spożywczych jest konieczność kontrolowania wzrostu kryształów. Hamowanie procesu rekrytalizacji może być ważnym czynnikiem determinującym gładką, kremową, a przez to akceptowaną przez konsumentów konsystencję tych produktów. Rozwiązaniem tego problemu mogłyby być dodatki substancji ochronnych, pozwalających na kontrolowany wzrost kryształów. Właściwości takie wykazują trudno zamarzające białka (antifreeze

Dr inż. A. Kamińska, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydział Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159C, 02-776 Warszawa, dr. V. Gaukel, Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik, Universität Karlsruhe T.H., Haid-und-Neu-Str. 9, 76131 Karlsruhe, Deutschland

proteins AFPs), pochodzące z niektórych gatunków organizmów. Substancje tego typu zdecydowanie spowalniają procesy rekrytalizacji podczas przechowywania i rozmrażania produktów [4], jednak ich otrzymanie jest dość kosztowne, a ryby polarno-morskie, będące głównym źródłem tych związków, nie mogą pokryć zapotrzebowania na dużą skalę produkcyjną. Dlatego ciągle poszukuje się substancji bardziej dostępnych i łatwiejszych do pozyskania, pozwalających jednocześnie na uzyskanie podobnych efektów przy kontroli procesów rekrytalizacji. Do produkcji lodów spożywczych od dawna stosowane są karageniany, karboksymetyloceluloza, guma guar czy ksantan, jednak ich skuteczność w znacznym stopniu odbiega od skuteczności, jaką może zapewnić AFP's [1, 7, 8, 10, 12, 13, 14]. Dobre efekty przynosi zastosowanie jako stabilizatora karagenianu z grupy kappa, ale mechanizm tego działania nie jest jeszcze dokładnie poznany.

Celem pracy było porównanie wpływu κ -karagenianu, dwóch przemysłowych mieszanek stabilizujących (Ice Pro i Cremodan SE 315 firmy Danisco) oraz wybranego białka ryb polarno-morskich, z grupy glikoprotein (AFGP), na proces rekrytalizacji lodu w lodach spożywczych.

Material i metody badań

Badania przeprowadzono na próbkach modelowych oraz lodach spożywczych, z dodatkiem substancji stabilizujących.

Układy modelowe przygotowywano z roztworów sacharozy o stężeniu 49,1 % z następującymi dodatkami: 1) 0,2 % κ -karagenian (Fluka) (w przypadku produkcji lodów, dodatkowo emulgator); 2) 0,55 % Ice Pro (Danisco); 3) 0,55 % Cremodan SE 315 (Danisco); 4) 0,55 % Cremodan SE 315 + 150 pmol AFGP (ok. 0,39 $\mu\text{g/ml}$).

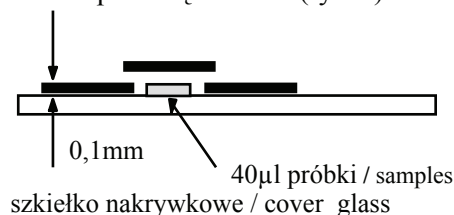
Cremodan SE 315 jest standardową mieszkanką mono- i di-glicerydów, gumy guar, gumy celulozowej i pochodnych silikonowych, natomiast Ice Pro to nowy dodatek stabilizujący, który oprócz wymienionego standardu zawiera również monoester glikolu propylenowego.

Próbą odniesienia (kontrolną) był roztwór sacharozy o takim samym stężeniu.

Material do badań stanowiły również lody spożywcze z dodatkiem wymienionych czterech substancji stabilizujących. Mieszanka, z której przygotowano lody zawierała: 22 % śmietany (33 % zawartości tłuszczu), 56,24 % odtłuszczonego (0,3 %) mleka, 5 % odtłuszczonego mleka w proszku, 11 - 12 % sacharozy i 4,01 % glukozy. Przygotowaną mieszankę do produkcji lodów pasteryzowano, chłodzono do temp. 4 °C i wprowadzano do frezera urządzenia APV Soren CS 200. Lody pakowano do pojemników o pojemności 2,5 l. Wybrane próbki hartowano w temp. -50 °C, a następnie umieszczano na jeden miesiąc w zamrażarkach o temp. -12 i -20 °C. Pozostałe próbki bezpośrednio po wytworzeniu przechowywano w tych samych warunkach temperaturowych bez hartowania.

Przygotowanie próbek do komputerowej analizy obrazu

Roztwory sacharozy (z każdego z wymienionych wariantów) pobierano w ilości 40 μl i umieszczano na szkiełku podstawowym, między dwa umocowane wcześniej za pomocą kleju szkiełka nakrywkowe. Próbkę przykrywano kolejnym szkiełkiem nakrywkowym i uszczelniano za pomocą silikonu (rys. 1).



Rys. 1. Przygotowanie próbki do analizy komputerowej.

Fig. 1. Preparing a sample for computer analyses.

Przed umieszczeniem próbek w komorze o stałej, kontrolowanej temp. $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ zamrażano je za pomocą ciekłego azotu o temp. $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ i wprowadzano do komory przechowalniczej w stanie szklistym.

W celu przygotowania do analizy mikroskopowej lodów, pobierano próbki z odległości ok. 20 mm od powierzchni za pomocą korkoboru o średnicy 10 mm, pokrywano kroplą etylu acetylowego w celu zamaskowania fazy tłuszczowej, a następnie przykrywano szkiełkiem, eliminując przez delikatny nacisk bąble powietrza.

Komputerowa analiza obrazu

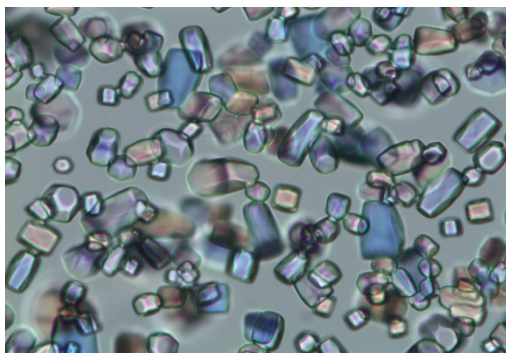
Próbki (w układach modelowych) przechowywano przez 7 dni, a zdjęcia wykonywano po: 4, 25, 50, 75, 100, 143 i 166 h. Zdjęcia lodów wykonywano po miesiącu przechowywania. Podczas eksperymentu wykonywano zdjęcia obrazu spod mikroskopu Olympus bz-41, za pomocą aparatu SIS-Altra 20 oraz z wykorzystaniem oprogramowania AnalySIS getIT. W ciągu tygodnia dokonywano analizy obrazu przy użyciu oprogramowania Image-Pro Plus. Analiza jednej próbki wymagała dokładnego obrysowania powierzchni od 300 do 500 kryształów. Pole powierzchni (A) każdego kryształu było liczone przez program automatycznie. Na tej podstawie obliczano średnicę (D) kryształów, korzystając z następującej zależności:

$$D_{eq} = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

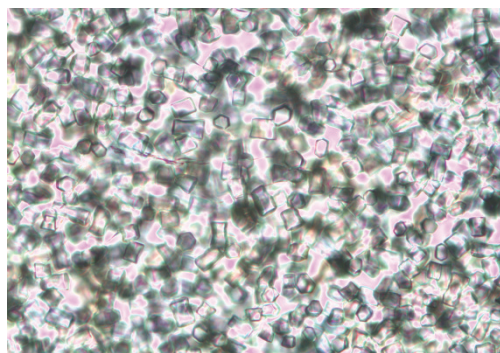
W przypadku każdej próbki obliczano średnią wartość D w μm i odchylenie standardowe.

Wyniki i dyskusja

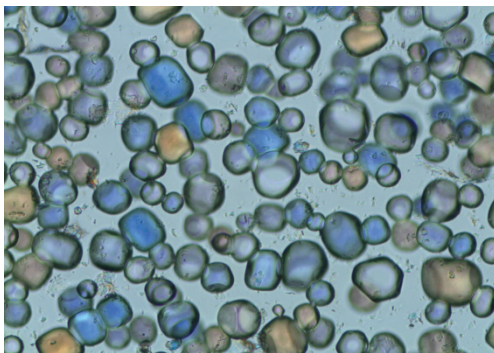
Z przeprowadzonych wcześniej doświadczeń wynika, że 0,2 % dodatek κ -karagenianu działa hamująco na przebieg procesów rekrystalizacji, a efekt ten jest porównywalny z efektem, jaki uzyskuje się po dodaniu 150 pmoli AFP's [2, 6, 9, 11, 12]. Potwierdziła to analiza zdjęć próbek modelowych (sacharoza 49,1 %), wykonanych po 50 h przechowywania w stałej temp. $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (fot. 1). W próbkach tych dodatek κ -karagenianu jako stabilizatora przyniósł lepsze efekty niż dodatek przemysłowych mieszanek stabilizujących. Najlepsze efekty uzyskano przy zastosowaniu białka z grupy glikoprotein (AFGP), z ryb polarno-morskich.



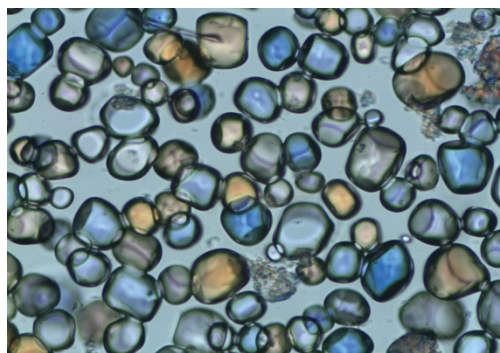
sacharoza+ κ -karagenian
sucrose+ κ -carrageenan



sacharoza+AFGP
sucrose+AFGP



sacharoza+Ice Pro
sucrose+Ice Pro



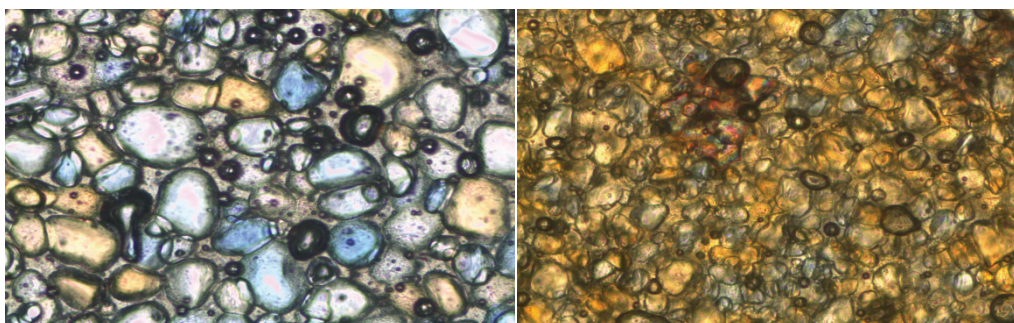
sacharoza+Cremodan SE 315
sucrose+Cremodan SE 315

Fot. 1. Wpływ dodatku κ -karagenianu, AFGP i przemysłowych mieszanek stabilizujących do sacharozy na zmianę średnicy kryształów, po 50 h przechowywania w temp. $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Phot. 1. Effect of addition of κ -carrageenan, AFGP and industrial mixtures of stabilizers to the sucrose solution on the change in the diameter of ice crystals, after 50 h of storage at $t = -8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dodatek κ -karagenianu i AFGP wpłynął nie tylko na zmianę średnicy, ale i kształtu kryształów. Przy dodatku wymienionych substancji powstawały kryształy o kształcie prostokątnym lub trapezowym (rys. 2), co potwierdza wcześniejsze badania na układach modelowych z dodatkiem tych substancji [5, 6]. Procesy rekrytalizacji nieograniczone działaniem żadnych dodatków stabilizujących powodują powstawanie dużych okrągłych kryształów [3]. Kryształy lodu na zdjęciach próbek z dodatkiem mieszanek przemysłowych zarówno rozmiarami, jak i kształtem bardziej przypominały kryształy w próbkach sacharozy bez żadnego dodatku stabilizującego.

W próbkach lodów spożywczych (fot. 2) z dodatkiem κ -karagenianu nie uzyskano tak dobrego efektu, jak w przypadku układów modelowych. Skuteczność jego działania w lodach mlecznych zależy w głównej mierze od zawartości jonów wapnia i zawartości tłuszczu [15]. Dodatek κ -karagenianu znajduje zastosowanie jako stabilizator do owocowych lodów wodnych. Stwierdzono [9], że mieszanka stabilizująca, w której użyto κ -karagenian nadawała sorbetom większą puszystość niż np. mieszanka z dodatkiem gumy ksantanowej, a kryształki lodu były niewyczuwalne.



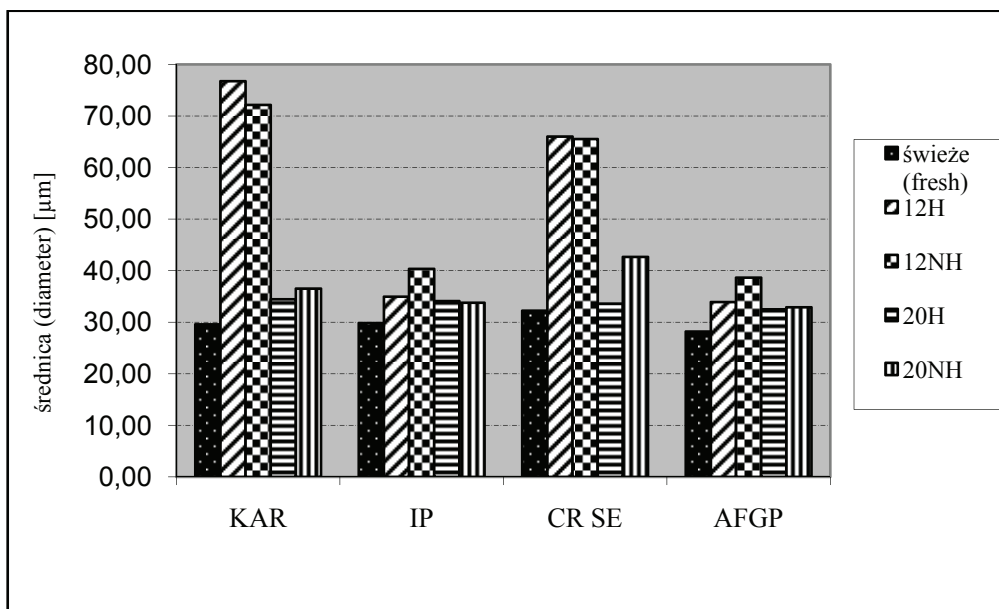
κ -karagenian w lodach spożywczych
 κ -carrageenan in ice cream

Ice Pro w lodach spożywczych
Ice Pro in ice cream

Fot. 2. Wpływ dodatku κ -karagenianu i mieszanki Ice Pro na przebieg procesu rekrytalizacji w lodach spożywczych.

Phot. 2. Effect of the addition of κ -carrageenan and Ice Pro mixture on the recrystallization process course in ice cream.

W celu uniknięcia obniżenia jakości lodów w czasie przechowywania, część z nich po formowaniu poddano hartowaniu w temperaturze $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Proces ten nie wpłynął istotnie na zmianę wielkości kryształów, jedynie zmiana temperatury przechowywania miała istotny wpływ na przyspieszenie wzrostu kryształów (rys. 2).



Rys 2. Wpływ dodatków stabilizujących na zmianę średnicy kryształów w lodach po miesiącu przechowywania w temp. -12 i -20 °C; H - lody hartowane, NH - lody niehartowane.

Fig. 2. Effect of the stabilizing additions on the change in the diameter of ice crystals in ice cream after one month of storage at $t = -12$ and $t = -20$ °C; H - hardened ice cream, NH - non-hardened ice cream.

Wnioski

1. Obecność κ -karagenianu w układach modelowych hamowała rekrytalizację efektywniej niż przemysłowe mieszanki stabilizujące. Efekt ten nie był powtarzalny w lodach spożywczych.
2. W lodach spożywczych dobre rezultaty uzyskano po zastosowaniu przemysłowej mieszanki stabilizującej o nazwie Ice Pro. Średnica kryształów lodu po miesiącu przechowywania nie przekroczyła $40 \mu\text{m}$, niezależnie od temperatury przechowywania.
3. Efekt działania Ice Pro był porównywalny z efektem działania glikoprotein AFGP, jednak glikoproteiny te są kosztowne w otrzymywaniu.
4. W podwyższonej temperaturze przechowywania (-12 °C) proces rekrytalizacji przebiegał intensywniej.

Praca była prezentowana podczas I Sympozjum Żywności z okazji 30-lecia powołania specjalizacji Inżynieria Żywności na Wydziale Nauk o Żywności SGGW, Warszawa, 5 - 6 czerwca 2008 r.

Literatura

- [1] Cottrell J.I.L., Pass G., Philips G.O.: Assessment of polysaccharides ice cream stabilizers. *J. Sci. Food Agric.*, 1979, **30**, 1085.
- [2] Dłużewska E., Gazda B., Leszczyński K.: Wpływ wybranych hydrokoloidów polisacharydowych na jakość koncentratów lodów owocowych. *Technologia Alimentaria*, 2003, **2 (1)**, 97-107.
- [3] Donhowe D.P., Hartel R.W.: Recrystallization of Ice in Ice Cream During Controlled Accelerated Storage. *Int. Dairy J.*, 1996, **6**, 1191-1208.
- [4] Feeney R.E., Yeh Y.: Antifreeze proteins: current status and possible food uses. *Trends Food Sci. Technol.*, 1998, **9**, 102-106.
- [5] Gaukel V., Karl A., Muller K., Spiess W.E.L.: Einfluss von Antieisproteinen auf die Rekristallisation von Eis in Modelllösungen für Eiskrem. *Chemie Ingenieur Technik*, 2003, **8 (75)**, 1073.
- [6] Gaukel V., Spiess W.E.L.: Untersuchungen zum Einfluss von Antieisproteinen auf die Rekristallisation von Eis während der Gefrierlagerung, dargestellt an Modelllösungen für Eiskrem. Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften, GCA-Verlag Herdecke 2004.
- [7] Goff H.D., Ferdinando D., Schorsch C.: Fluorescence microscopy to study galactomannan structure in frozen sucrose and milk protein solutions. *Food Hydrocol.*, 1999, **13**, 353-362.
- [8] Hagiwara T., Hartel R.W.: Effect of sweetener, stabilizer and storage temperature on ice recrystallization in ice cream. *J. Dairy Sci.*, 1996, **79**, 735-744.
- [9] Maksimowicz K., Grodzka K., Krygier K.: Ocena wpływu dodatku celulozy mikrokrystalicznej jako stabilizatora do owocowych lodów wodnych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **2 (47) Supl.**, 198-205.
- [10] Marshall T., Arbuckle W.S.: *Ice Cream*, 5th ed., Chapman and Hall, New York 1996.
- [11] Kamińska A., Gaukel V.: **brak tytułu** *Mat. XIII Sesji Nauk. SMKN PTTŻ nt. „Żywność współczesna – szanse i zagrożenia”*, Łódź 2008, s. 85.
- [12] Regand A., Goff H. D.: Structure and ice recrystallization in frozen stabilized ice cream model systems. *Food Hydrocoll.*, 2002, **17**, 95-102.
- [13] Rutkowski A., Gwiazda S., Dąbrowski K.: *Dodatki funkcjonalne do żywności*. Agro & Food Technology, Katowice 1993.
- [14] Sutton R.L., Wilcox J.: Recrystallization in ice cream as affected by stabilizers. *J. Food Sci.*, 1998, **63**, 104-107.
- [15] Vega C., Dalgleish D.G., Goff H.D.: Effect of κ -carrageenan addition to dairy emulsions containing sodium caseinate and locust bean gum. *Food Hydrocoll.*, 2005, **19**, 187-195.

MONITORING THE GROWTH OF CRYSTALS IN ICE CREAM

Summary

The objective of this study was to determine the effect of κ -carrageenan, two industrial stabilizing mixtures (Ice pro and Cremodan SE 315; Danisco), and one polar fish protein selected from a glikoprotein group on the ice crystallization process. The research was carried out in model systems consisting of a 49.1 % sucrose solution with the above named substances added to it, as well as in ice cream. The recrystallization process was analysed based on the photos of ice crystals taken after a specific storage time and using a microscope (Olympus bz-41) and a camera (SIS-Altra 20) adapted to work at temperatures below zero. Next, those photos were analyzed using an Image-Pro Plus programme.

Based on the experiments performed it was found that the addition of κ -carrageenan to the model systems had a stronger effect on inhibiting the recrystallization process than the addition of industrial stabilizing mixtures. At the same time, it was proved that the recrystallization process was most effectively inhibited in the model systems with the addition of AFGP. In the ice cream samples, the addition of κ -carrageenan didn't show such a good result as in the case of the model systems, and the additions of Ice Pro and a mixture of Cremodan SE 315 and AFGP proved to be most effective in inhibiting the recrystallization process.

Key words: ice cream, recrystallization, κ -carrageenan, stabilization system 