

Viskoelastische Eigenschaften von stichfestem Joghurt

Beiträge
Papers

Viscoelastic properties of set-style yogurt

1 Einleitung

Joghurt ist einer der am häufigsten konsumierten Vertreter von fermentierten Milchprodukten. Die Basistechnologie umfaßt die Trockenmasseerhöhung (optional), Hitzebehandlung der Milch sowie Fermentation mit thermophilen Milchsäurebakterien. Durch die Säuerung dissoziiert Calcium vom Calcium-Caseinat-Komplex, der in nativer Milch durch sterische und elektrostatische Abstoßung sowie durch Wechselwirkungen zwischen α_S - und κ -Casein stabil gegen Ausflocken ist. Das Löslichwerden von Calcium destabilisiert Caseinmicellen und löst Präzipitation aus. Aufgrund Van der Waals'scher und elektrostatischer Anziehung flocken Caseinteilchen zu quervernetzten irregulären Ketten; zusätzlich bilden sich nicht-kovalente Proteinbindungen. Als Folge dieser Destabilisierungen beginnen die Micellen zu wachsen und ein dreidimensionales Netzwerk (Maschenweite $\sim 10 \mu\text{m}$) auszubilden. Letztlich weist das Gel erhöhte hydrophile Eigenschaften auf und schließt Fettkügelchen und das Milchserum mit gelösten Bestandteilen ein [1, 2].

Rheologie und Textur sind wichtige Faktoren der Konsumentenakzeptanz von Joghurt, die sich durch o. g. technologische Faktoren beeinflussen lassen. Die Technologie wird zudem vom Joghurttyp (stichfest oder gerührt) determiniert. Generell ist Joghurt als viskoelastische Substanz zu klassifizieren [3]. Studien über technologische Einflüsse auf rheologische Eigenschaften von Joghurt beschränken sich zumeist auf Viskosität von gerührten Produkten oder auf empirisch gemessene Festigkeit von Joghurtgelen [z. B. 4–8]. Dies überrascht nicht, da hauptsächlich bei großen Deformationen gemessene Eigenschaften mit sensorischen Eindrücken korrelieren [9].

Es liegen nur wenige bei kleinen Deformationen durchgeführte Studien vor, die vorwiegend enzym- und thermisch induzierte Gelypen betreffen [10–13]. Arbeiten

Rheologische Eigenschaften von Joghurtgelen wurden über dynamische und zeitabhängige Methoden bestimmt. Die kritische Deformation von $\gamma \approx 0,03$ erwies sich als unabhängig von Starterkultur und Eiweißgehalt. Steigender Proteingehalt bewirkte eine Erhöhung der Moduln und eine Abnahme von $\tan \delta$. Funktionen der Moduln gegen die Schwingfrequenz zeigten ein für viskoelastische Lebensmittel typisches Aussehen. Von den Starterkulturen wurde $\tan \delta$ sowie das Relaxationsverhalten beeinflusst. Das Abflachen der Relaxationskurven impliziert ein permanentes Netzwerk und die Existenz eines Gleichgewichtsmoduls.

Rheological properties of yogurt gels were determined by means of dynamic and transient methods. Independent of starter culture and protein content a critical strain of $\gamma \approx 0.03$ was found. An increase of the protein content was accompanied by an increase of the dynamic moduli and a decrease of $\tan \delta$. Moduli versus frequency functions showed a shape typical for viscoelastic food systems. Properties of starter cultures influenced both $\tan \delta$ in the linear region and relaxation behaviour. The leveling-off of relaxation curves indicated that a permanent network with a real equilibrium modulus exists.

1 Introduction

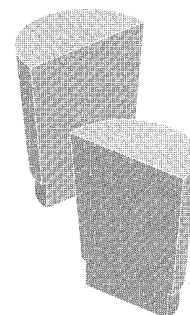
Yogurt is a frequently consumed representative of fermented milk products. Basic technology includes dry matter fortification (optional), heat treatment of the base milk and fermentation with thermophilic lactic acid bacteria. Acid formation causes a dissociation of calcium from the calcium-caseinate-complex which, in the case of native milk, is stable to flocculation due to steric and electrostatic repulsion and also to polymer interactions between α_S - and κ -casein. Transfer of calcium to a soluble state destabilizes casein micelles and initiates precipitation. During this stage casein particles flocculate into crosslinking irregular strands mainly by Van der Waals and electrostatic attraction. Addition-

ally, non-covalent protein-protein bonds are formed. As a result of destabilization and aggregation the micelles start to grow and form a three-dimensional network which has openings of about $10 \mu\text{m}$ in diameter. Finally, this semi-solid gel with its increased hydrophilic properties entraps the milk fat globules and milk serum with its dissolved constituents [1, 2].

Rheology and texture represent important aspects in consumer acceptance of yogurt. These properties can be influenced by variation of the technological factors mentioned above. Additionally, technology depends heavily on the yogurt type to be produced, i. e., set-style or stirred variety. Generally, yogurt has been classified as a viscoelastic material [3]. Studies on effects of technology on yogurt rheology are, however, mainly restricted to viscosity of stirred products or empirically measured firmness of yogurt gels [e. g. 4–8]. This is not surprising as it is commonly known that mainly large deformation behaviour show satisfactory correlations with sensory evaluation results [9].

Regarding milk gels, only a few small deformation studies are available. These, however, cover mainly

Harald Rohm,
Vienna, Austria




Die Ableitung von Gleichung (8) impliziert konstant negative Steigung von $H(\tau)$ gegen τ in logarithmischer Skalierung; dies trifft bei nicht allzu großem Einfluß von ω auf δ zu [18]. Bei $\delta < 0,15 \pi$ sind auch Unterschiede zwischen $\sin \delta$ und $\tan \delta$ gering. Daher kann $H(\tau)$ nach Gleichung (8) als semiquantitatives Maß für Anteile von Bindungen mit einer Relaxationszeit τ herangezogen werden.

Abb. 6 zeigt $H(\tau)$ gegen τ für Joghurt B, dessen Eiweißgehalt durch Zugabe von Na-Caseinat variiert wurde. Allgemein nahm $H(\tau)$ mit steigendem Gehalt an Eiweiß zu. $H(\tau)$ - τ -Steigungen bei kleinen Zeiten ($< 0,1$ s) waren ähnlich und lagen zwischen $-0,095$ (3,28 % Eiweiß) und $-0,075$ (4,30 %). Abhängig vom Eiweißgehalt nahmen die Steigungen bei größeren Zeiten zu. Für $\tau > 10$ s wurden Werte von $-0,148$, $-0,131$, $-0,109$ und $-0,091$ (3,28; 3,62; 3,96 und 4,30 % Eiweiß) berechnet. Dies verweist auf einen sinkenden Beitrag von Bindungen mit langen Relaxationszeiten bei abnehmendem Eiweißgehalt von Joghurt und impliziert Spannungsrelaxation in kürzerer Zeitspanne. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für mit anderen Kulturen fermentierten bzw. mit Magermilchpulver oder Milchproteinpulver angereicherten Joghurt gefunden.

4 Schlußfolgerungen

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß viskoelastische Eigenschaften von Joghurt nach Fermentation im Rheometersystem reproduzierbar zu bestimmen sind. Die Charakteristik der Gallerten wird zum Teil von spezifischen Eigenschaften der Starterkulturen beeinflusst. Die Höhe der dynamischen Moduln hängt eher vom Caseingehalt als vom Gesamteiweißgehalt ab. Relaxationsmoduln konnten innerhalb des linearen Bereichs durch für Polymergele beschriebene Methoden aus dynamischen Moduln berechnet werden. Die Zeitabhängigkeit von $G(t)$ und $H(\tau)$ läßt den Schluß zu, daß ein permanentes Netzwerk besteht und Bindungen mit langen Relaxationszeiten abhängig vom Eiweißgehalt und den Kulturen unterschiedliche Beiträge leisten.

Diese Arbeit ist Teil eines vom Fonds zur wissenschaftlichen Forschung finanzierten Projektes P7318. Besonderer Dank gilt Frau W. Schmid für die Durchführung der analytischen Arbeiten und Dr. W. Kneifel für die Überlassung der Starterkulturen. Die Substrate zur Trockenmasseanreicherung wurden von AMF Österreich, Salzburg, zur Verfügung gestellt. 

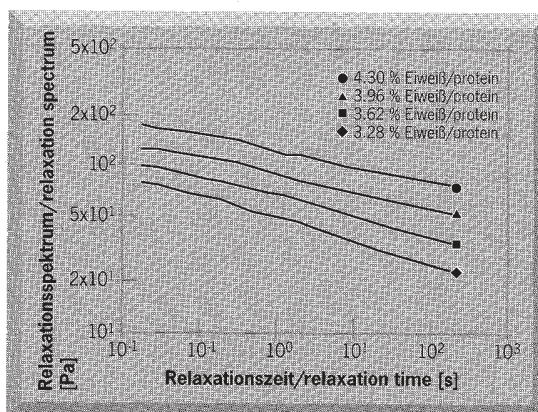


Abb. 6: Relaxationsspektren von Joghurt B

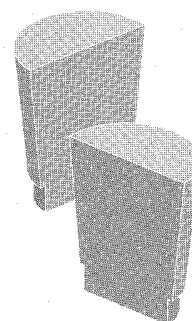
Fig. 6: Relaxation spectra of yogurt B

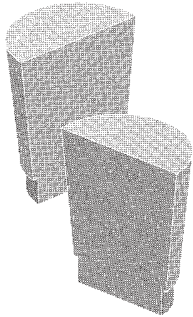
In order to show effects of protein content on gel network characteristics relaxation spectra $H(\tau)$ [Pa] were calculated using the equation [18]

$$H(\tau) \equiv p^{-1} [G'(\omega) \sin \delta]_{\omega=\tau^{-1}} \quad (8)$$

The derivation of equation (8) implies a constant negative slope of $H(\tau)$ versus τ in a log plot which is only justified if δ does not depend greatly on ω [18]. As δ has been found to be $< 0.15 \pi$ any difference between $\tan \delta$ and $\sin \delta$ is small. Therefore, equation (8) may be used as a semi-quantitative measure of the proportion of bonds with a relaxation time of τ .

Fig. 6 shows $H(\tau)$ versus τ for starter B yogurt with different protein content achieved by Na-caseinate enrichment. Generally, $H(\tau)$ increased with increasing protein content. Slopes of $H(\tau)$ versus τ at shorter times (< 0.1 s) were similar and ranged between -0.095 (3.28 % protein) and -0.075 (4.30 % protein). Depending on protein content the slopes became steeper at longer times. The corresponding values calculated for $\tau > 10$ s were -0.148 , -0.131 , -0.109 and -0.091 for protein contents of 3.28, 3.62, 3.96 and 4.30 %, respectively. This indicates decreasing contribution of interactions with long relaxation times in yogurt with decreasing protein content implying that the stress relaxes in a shorter time. Similar results were found for yogurt produced with other starters and enriched with skim milk powder or milk protein powder.





- [1] A.Y. Tamime, R.K. Robinson: „Yoghurt. Science and Technology“, Pergamon Press, Oxford 1985
- [2] J.L. Rašic, J.A. Kurmann: „Yoghurt“, Staempfli, Bern 1978
- [3] C. Hellinga, D.J. Somsen, J.P.J.M. Koenraads, Neth. Milk Dairy J. 40 (1986) 217–240
- [4] H.S. Ramaswamy, S. Basak, J. Texture Stud. 22 (1991) 231–241
- [5] S.M. Schellhaass, H.A. Morris, Food Microstructure 4 (1985) 279–287
- [6] E.M. Parnell-Clunies, Y. Kakuda, J.M. deMan, J. Food Sci. 51 (1986) 1459–1462
- [7] M.C. Broome, et al., Aust. J. Dairy Technol. 37 (1982) 139–142
- [8] A.Y. Tamime, M. Kalab, G. Davies, Food Microstructure 3 (1984) 83–92
- [9] M.C. Bourne: „Food Texture and Viscosity“, Academic Press, New York 1984
- [10] P. Zoon, T. van Vliet, P. Walstra, Neth. Milk Dairy J. 42 (1988) 249–312
- [11] P. Zoon, T. van Vliet, P. Walstra, Neth. Milk Dairy J. 43 (1989) 17–52
- [12] P. Zoon et al., S.P.F.M. Roefs, B. de Cindio, T. van Vliet, Rheol. Acta 29 (1990) 223–230
- [13] M. Paulsson, P.O. Hegg, H.B. Castberg, J. Food Sci. 51 (1987) 87–90
- [14] S.P.F.M. Roefs et al., D.S. Horne, Neth. Milk Dairy J. 39 (1985) 119–122
- [15] S.P.F.M. Roefs et al., A.E.A. de Groot-Mostert, P. Walstra, Neth. Milk Dairy J. 44 (1990) 159–188
- [16] K. Schulze, H.-J. Raeuber, K. Guthy, Rheology 1 (1991) 160–169
- [17] N.N. Mohsenin: „Physical Properties of Plant and Animal Materials“, Gordon and Breach, London 1986
- [18] T. van Vliet et al., Colloid Polymer Sci. 269 (1991) 620–627
- [19] A.J. Steventon, et al. in: „Rheology of Food, Pharmaceutical and Biological Materials with General Rheology“ (ed. R.E. Carter), Elsevier, London 1990
- [20] F. Dannenberg, H.-G. Kessler, Milchwissenschaft 43 (1988) 632–635, 700–704
- [21] T.H.M. Snoeren, A.J. Damman, H.J. Klok, Neth. Milk Dairy J. 36 (1982) 305–316
- [22] H. Klostermeyer, Milchwissenschaft 28 (1973) 270–273
- [23] H.W. Modler, M. Kalab, J. Dairy Sci. 66 (1983) 430–437
- [24] P. Walstra, H.J.M. van Dijk, T. Geurts, Neth. Milk Dairy J. 39 (1985) 209–246
- [25] H. Rohm, dmz Lebensm. Ind. Milchwirtschaft 114 (1993): 272–276
- [26] H. Rohm, Milchwissenschaft (in press)
- [27] J.D. Ferry: „Viscoelastic Properties of Polymers“, Wiley, New York (1980)
- [28] V.M. Kamath, M.R. Mackley, J. Non-Newton. Fluid Mechan. 32 (1989) 119–144

4 Conclusions

Results of this study show that a determination of viscoelastic properties of yogurt by dynamic rheometry is possible and reproducible even if the product is acidified within a rheometer system. Gel characteristics are, to some extent, affected by specific properties of starter cultures. The magnitude of the dynamic moduli depends on casein content rather than on total protein content. Within the linear region calculation of the relaxation modulus from dynamic moduli could be performed by methods described for polymer gels. Analysis of time dependency of $G(t)$ or $H(\tau)$ indicates that a permanent network in yogurt gels exists, and bonds with long relaxation times show varying contribution in yogurt with differing protein content or produced by different starter cultures.

The present paper is part of research grant P7318 supported by the Austrian Science Foundation. Thanks are due to Ms. W. Schmid for performing part of the analytical work and to Dr. W. Kneifel for providing the starter cultures. The enrichment substrates were provided by AMF Austria, Salzburg.

 Rh