

JERZY SZPENDOWSKI, BOGUSŁAW STANIEWSKI, KRZYSZTOF  
BOHDZIEWICZ, KRZYSZTOF SIEMIANOWSKI, EMIL SZYMAŃSKI

## WPLYW EKSTRUZJI NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I CZYSTOŚĆ MIKROBIOLOGICZNĄ KAZEINY

### Streszczenie

Badania wykazały, że proces ekstruzji technicznej kazeiny kwasowej i podpuszczkowej wpływał istotnie na poprawę czystości mikrobiologicznej tych preparatów białkowych, dzięki czemu mogły spełniać wymogi Polskiej Normy. W czasie ekstruzji zachodziło częściowe przemieszczanie się żelaza, miedzi, cynku i cyny do ekstrudowanych preparatów kazeinowych oraz występowały interakcje pomiędzy kazeiną a niskocząsteczkowymi związkami azotowymi. Kazeina ekstrudowana tworzyła 2-krotnie bardziej lepki roztwór w 0,5 % ortofosforanie dwusodowym, w porównaniu z kazeiną niepoddaną ekstruzji. W procesie ekstruzji zachodziła modyfikacja zwartej i upakowanej struktury kazeiny w strukturę porowatą o powierzchni rozwiniętej, przy czym kazeina kwasowa wykazywała lepszą podatność na strukturyzację niż kazeina podpuszczkowa.

**Słowa kluczowe:** ekstruzja, kazeina kwasowa, kazeina podpuszczkowa, lepkość, mikrostruktura

### Wprowadzenie

Kazeina jest głównym białkiem mleka zaliczanym do fosfoproteidów i ze względu na wysoką wartość odżywczą należy do ważnych składników diety człowieka. Kazeinę uzyskuje się z mleka odtłuszczonego poprzez wytrącenie jej za pomocą kwasów lub enzymów koagulujących. W zależności od sposobu wytrącania rozróżnia się kazeinę kwasową – otrzymaną w wyniku koagulacji białka w punkcie izoelektrycznym poprzez dodatek kwasów lub kazeinę podpuszczkową otrzymaną w wyniku działania podpuszczki (enzymu koagulującego). Koagulat kazeiny, po oddzieleniu serwatki, wypłukaniu i wysuszeniu stanowi trwały koncentrat białkowy, stosowany jako dodatek funkcjonalny podnoszący wartość odżywczą wielu produktów spożywczych [10, 13]. Jednym z warunków, który musi spełniać kazeina jest jej wysoka czystość mikrobiolo-

---

*Prof. dr hab. inż. J. Szpendowski, dr hab. B. Staniewski, prof. UWM w Olsztynie, dr inż. K. Bohdziewicz, mgr inż. E. Szymański, inż. K. Siemianowski, Katedra Mleczarstwa i Zarządzania Jakością, Wydz. Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Oczapowskiego 7, 10-719 Olsztyn*

giczna oraz zgodny z wymogami normy skład chemiczny. Poprawę czystości mikrobiologicznej kazeiny można uzyskać, stosując metodę ekstruzji, która zaliczana jest do procesów HTST. W czasie ekstruzji zachodzi krótkotrwałe działanie wysokiej temperatury, ciśnienia i sił ścinających, które powodują skuteczne zniszczenie komórek drobnoustrojów, przy jednoczesnym nieznacznym wpływie na składniki preparatów białkowych poddawanych temu procesowi [6]. W branży mleczarskiej proces ekstruzji stosowany jest w technologii kazeinianów, serów topionych, serów parzonych, analogów serów i mięsa oraz do poprawy czystości mikrobiologicznej koncentratów białek serwatkowych [6, 17, 18, 20, 22].

Wpływ procesu ekstruzji na białka mleka nie jest do końca zbadany. Dlatego też podjęto badania nad wpływem ekstruzji na właściwości fizykochemiczne i mikrobiologiczne kazeiny otrzymanej przemysłowo w formie kwasowej i podpuszczkowej.

### **Material i metody badań**

Do badań użyto kazeiny wyprodukowanej przemysłowo w formie kwasowej lub podpuszczkowej, którą ze względu na nadmierne zakażenia mikrobiologiczne zaklasyfikowano do kazeiny technicznej [14]. Preparaty kazeiny kwasowej i podpuszczkowej wyprodukował na zlecenie Zakładu Przetwórczego Kazeiny w Murowanej Goślinie – Zakład Mleczarski (Ostawski Mołocznoj Zawod) w miejscowości Postawy (Białoruś). Preparaty kazeiny poddawano modyfikacji ekstruzyjnej na linii technologicznej wyposażonej w dwuślimakowy, czterosekcyjny ekstruder CLEXTRAL BC 92 wraz z urządzeniami pomocniczymi do przemiału surowca oraz ekstrudowanych produktów. Proces ekstruzji kazeiny o wielkości cząstek 60 mesh prowadzono w temp. 110 - 120 °C, przy wilgotności surowca 8 - 10 %. Kazeinę ekstrudowaną wychładzano, rozdrabniano i mielono do wielkości cząstek 60 mesh. Przeprowadzono po 6 produkcji doświadczalnych, używając jako surowca kazeiny technicznej klasy I. Rezultaty badań są średnią pomiarów z 6 produktów analizowanych w 2 powtórzeniach.

W kazeinach przed procesem oraz po procesie ekstruzji oznaczano zawartość: wody, białka, tłuszczu i popiołu według AOAC [2], laktozy metodą fenolową według IDF [9] i związków azotowych niebiałkowych wg Alaisa [1].

Zawartość żelaza, miedzi, cynku, cyny, ołowiu, arsenu, kadmu i rtęci oznaczano przy użyciu spektrofotometru absorpcji atomowej SP-2900, Pye Unicam, z korekcją tła w systemie płomieniowym, z zastosowaniem odpowiednich lamp katodowych wg Whiteside [23].

Mikrostrukturę preparatów badano przy użyciu mikroskopu elektronowego skaningowego QUANTA 200 FEI Company. Próbkę umieszczano bezpośrednio na płytce mikroskopu i wykonywano zdjęcia przy następujących parametrach pracy urządzenia: napięcie przyspieszające (HV) – od 10 do 30 kV, ciśnienie – 100 kPa (do małych powiększeń) i 150 kPa (do dużych powiększeń), detektor GSED – do dużych powięk-

szeń, detektor ETD – do małych powiększeń. Wykonano serię zdjęć, które były podstawą opisu mikrostruktury preparatów.

Lepkość pozorną 2,5 % roztworów kazeiny w 0,5 % ortofosforanie dwusodowym wykonywano przy użyciu lepkościomierza Rheotest-2 wg O'Suliwana i Mulvihilla [12]. Pomiar lepkości wykonywano w temp. 20 °C, stosując końcówkę pomiarową (cylinder – walec) typu S<sub>1</sub>, w zakresie szybkości ścinania Dr od 3 do 1312 s<sup>-1</sup>.

Badania mikrobiologiczne surowca i kazeiny ekstrudowanej obejmowały oznaczenia: ogólnej liczby drobnoustrojów w 1 g, pleśni i drożdży w 1 g, obecności bakterii z grupy *coli* w 0,1 g, *Staphylococcus aureus* w 0,1 g, pałeczek *Salmonella* w 25 g i *Listeria monocytogenes* w 1 g [15].

### Wyniki i dyskusja

Celem przeprowadzonego procesu ekstruzji była poprawa czystości mikrobiologicznej kazein, przy nieznacznych tylko zmianach podstawowych składników tych preparatów białkowych.

Badania czystości mikrobiologicznej kazein przed ekstruzją wykazały znaczny stopień zanieczyszczenia drobnoustrojami (tab. 1). Ogólna liczba drobnoustrojów w kazeinach wynosiła od  $2,7 \times 10^5$  do  $2,8 \times 10^5$  jtk/g, liczba bakterii z grupy *coli* od 20 do 30 jtk w 0,1 g oraz drożdży i pleśni od 400 do 500 jtk/g. Pod wpływem procesu ekstruzji stwierdzono ponad 1000-krotny spadek ogólnej liczby drobnoustrojów w badanych preparatach białkowych (do  $1,4 \times 10^2$  -  $1,8 \times 10^2$  jtk/g). W kazeinie ekstrudowanej nie wykazano obecności bakterii z grupy *coli* w 0,1 g oraz drożdży i pleśni w 1 g. Zarówno przed, jak i po procesie ekstruzji w kazeinach nie stwierdzono obecności bakterii chorobotwórczych – *Listeria monocytogenes* i *Staphylococcus aureus* w 1 g i *Salmonella* w 25 g. Z przeprowadzonych badań wynika, że proces ekstruzji jest bardzo efektywną metodą poprawy czystości mikrobiologicznej preparatów białkowych z mleka. Wcześniejsze badania Szpendowskiego i Śmietany [18] wykazały, że w procesie ekstruzji kazeiny zawierającej 760 tysięcy jtk/g otrzymano całkowicie sterylne kazeinian sodu i wapnia. W procesie ekstruzji zachodziło całkowite zniszczenie przetrwalników bakterii, bakterii termofilnych oraz drożdży i pleśni. Doświadczenia przeprowadzone przez Bacę i wsp. [3] dowiodły, że w procesie ekstruzji kazeiny kwasowej zachodziło obniżenie liczby drobnoustrojów od 1,1 miliona do 320 jtk/g. Badania Queguinera i wsp. [16] wykazały, że proces ekstruzji może być zastosowany do redukcji liczby komórek bakterii *Streptococcus thermophilus* w koncentracie białek serwatkowych otrzymanych przy użyciu procesu ultrafiltracji. Proces ekstruzji prowadzonej w temp. 133 °C wpłynął na redukcję liczby bakterii *Streptococcus thermophilus* od  $1 \times 10^5$  do około 10 jtk/g.

Tabela 1

Wyniki analizy mikrobiologicznej preparatów kazeinowych.  
Results of microbiological analysis of casein preparations.

Kazeina Casein	Ogólna liczba drobnoustrojów w 1 g Total amount of microorganisms in 1 g	Bakterie z grupy <i>coli</i> w 0,1 g Coliforms in 0.1 g	Drożdże i pleśnie w 1 g Yeasts and moulds in 1 g	<i>Listeria monocytogenes</i> w 1 g <i>Listeria monocytogenes</i> in 1 g	<i>Staphylococcus aureus</i> w 0,1 g <i>Staphylococcus aureus</i> in 0,1 g	<i>Salmonella</i> w 25 g <i>Salmonella</i> in 25 g
Kazeina podpuszczkowa: Rennet casein:						
- przed ekstruzją before extrusion	$2,7 \times 10^5$	30	400	nb / ab	nb / ab	nb / ab
- po ekstruzji after extrusion	$2,1 \times 10^2$	nb / ab	nb / ab	nb / ab	nb / ab	nb / ab
Kazeina kwasowa: Acid casein:						
- przed ekstruzją before extrusion	$2,8 \times 10^5$	20	500	nb / ab	nb / ab	nb / ab
- po ekstruzji after extrusion	$1,4 \times 10^2$	nb / ab	nb / ab	nb / ab	nb / ab	nb / ab

nb – nieobecny / absent

Można sądzić, że w czasie ekstruzji zachodzi destrukcja komórek drobnoustrojów nie tylko pod wpływem wysokiej temperatury, lecz również w wyniku intensywnych sił tarcia oraz gwałtownej redukcji ciśnienia, po opuszczeniu przez wstęgę białka dyszy wylotowej ekstrudera. Nieznaczna liczba drobnoustrojów w kazeinie ekstrudowanej jest prawdopodobnie skutkiem reinfekcji, która może zachodzić w czasie etapów wychładzania, mielenia i pakowania produktów.

W dalszym etapie doświadczenia podjęto badania wpływu procesu ekstruzji na podstawowe składniki (tab. 2) i mikroelementy kazeiny (tab. 3.).

Kazeina kwasowa, w porównaniu z kazeiną podpuszczkową, wykazywała większą zawartość białka w suchej masie (95,66 % wobec 89,51 %) i tłuszczu (1,45 % wobec 1,24 %) oraz mniejszą zawartość laktozy (0,99 % wobec 1,12 %) i związków mineralnych w postaci popiołu (1,42 % wobec 7,27 %). Badania wykazały, że proces ekstruzji wpływał statystycznie istotnie (na poziomie  $\alpha = 0,05$ ) na zmniejszenie zawartości wody (od 9,11 - 11,23 % do 5,29 - 6,01 %). Natomiast zawartość białka, tłuszczu, laktozy i popiołu w suchej masie kazeiny pod wpływem procesu ekstruzji nie ulegała istotnym zmianom.

Tabela 2

Podstawowy skład chemiczny preparatów kazeiny.  
Basic chemical composition of casein preparations.

Kazeina Casein	Woda Water [%]	Składniki w suchej masie / Components in dry matter [%]			
		białko protein	tłuszcz fat	laktoza lactose	popiół ash
Kazeina podpuszczkowa: Rennet casein:					
- przed ekstruzją before extrusion	11,23 <sup>A</sup> (± 0,40)	89,51 <sup>A</sup> (± 1,43)	1,24 <sup>A</sup> (± 0,12)	1,12 <sup>A</sup> (± 0,11)	7,37 <sup>A</sup> (± 0,65)
- po ekstruzji after extrusion	5,29 <sup>B</sup> (± 0,34)	89,41 <sup>A</sup> (± 1,39)	1,27 <sup>A</sup> (± 0,11)	1,10 <sup>A</sup> (± 0,13)	7,39 <sup>A</sup> (± 0,59)
Kazeina kwasowa: Acid casein:					
- przed ekstruzją before extrusion	9,11 <sup>C</sup> (± 0,32)	95,66 <sup>B</sup> (± 1,51)	1,45 <sup>B</sup> (± 0,13)	0,99 <sup>B</sup> (± 0,10)	1,42 <sup>B</sup> (± 0,21)
- po ekstruzji after extrusion	6,01 <sup>D</sup> (± 0,26)	95,42 <sup>B</sup> (± 1,49)	1,44 <sup>B</sup> (± 0,13)	0,98 <sup>B</sup> (± 0,09)	1,44 <sup>B</sup> (± 0,20)

Objaśnienia: / Explanatory notes:

A, B, C, D – wartości średnie oznaczone w tej samej kolumnie różnią się w sposób statystycznie istotny przy  $\alpha = 0,05$  / mean values designated by different letters and placed in the same column differ statistically significantly at a level of  $\alpha = 0.05$ .

Analiza wybranych mikroelementów wykazała, że proces ekstruzji wpływał na około 1,5 - 3-krotny wzrost zawartości żelaza, 1,5-krotny wzrost zawartości miedzi, 2-krotny wzrost zawartości cynku i 3-krotny wzrost zawartości cyny (tab. 3). Podwyższona zawartość żelaza, miedzi, cynku i cyny w kazeinie pod wpływem ekstruzji mogła być efektem migracji tych pierwiastków z części roboczych ekstrudera, w których zachodzi intensywne tarcie (bęben i ślimaki). Przemieszczanie się niektórych mikroelementów z ekstrudera do produktów może być skutkiem oddziaływań mechanicznych, jak również reakcji chemicznych pomiędzy grupami funkcyjnymi białka a tymi pierwiastkami. W nieznacznym stopniu jony niektórych metali mogły pochodzić z wody technologicznej dozowanej do kazeiny w czasie ekstruzji, przy czym uwzględniając fakt, że w procesie technologicznym dodaje się około 15 % wody w stosunku do surowca, jej wpływ na zawartość badanych pierwiastków wydaje się niewielki. Zawartość bezwzględnie szkodliwych dla zdrowia ołowiu, arsenu, kadmu i rtęci nie ulegała istotnym zmianom w procesie ekstruzji. Zawartość ołowiu wynosiła od 0,11 do 0,22 mg/kg s.m., arsenu od 0,14 do 0,18 mg/kg s.m., natomiast kadmu i rtęci we wszystkich badanych próbach nie przekraczała wartości 0,01 mg/kg s.m. W żadnym z badanych preparatów nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych w normie poziomów tych mikroelementów [14].

Tabela 3

Zawartość mikroelementów w preparatach kazeinowych.  
Content of microelements in casein preparations.

Kazeina Casein	Zawartość mikroelementów / Content of microelements [mg/ kg d.m.]							
	Fe	Cu	Zn	Sn	Pb	As	Cd	Hg
Kazeina podpuszczkowa: Rennet casein:								
- przed ekstruzją before extrusion	25,28 <sup>A</sup> (±0,89)	2,28 <sup>A</sup> (±0,12)	11,27 <sup>A</sup> (±0,48)	1,36 <sup>A</sup> (±0,09)	0,21 <sup>A</sup> (±0,02)	0,18 <sup>A</sup> (±0,01)	< 0,01	< 0,01
- po ekstruzji after extrusion	37,29 <sup>B</sup> (±1,06)	4,50 <sup>B</sup> (±0,15)	23,46 <sup>B</sup> (±0,78)	4,78 <sup>B</sup> (±0,21)	0,22 <sup>A</sup> (±0,02)	0,17 <sup>A</sup> (±0,01)	< 0,01	< 0,01
Kazeina kwasowa: Acid casein:								
- przed ekstruzją before extrusion	12,36 <sup>C</sup> (±0,39)	2,26 <sup>A</sup> (±0,13)	12,56 <sup>C</sup> (±0,43)	1,24 <sup>C</sup> (±0,09)	0,11 <sup>B</sup> (±0,02)	0,15 <sup>B</sup> (±0,02)	< 0,01	< 0,01
- po ekstruzji after extrusion	43,41 <sup>D</sup> (±1,12)	4,41 <sup>B</sup> (±0,16)	25,00 <sup>D</sup> (±0,69)	4,34 <sup>D</sup> (±0,19)	0,12 <sup>B</sup> (±0,02)	0,14 <sup>B</sup> (±0,02)	< 0,01	< 0,01

Objaśnienia: / Explanatory notes:

A, B, C, D – wartości średnie oznaczone w tej samej kolumnie różnią się w sposób statystycznie istotny przy  $\alpha = 0,05$  / mean values designated by different letters and placed in the same column differ statistically significantly at a level of  $\alpha = 0.5$ .

Celem uzupełnienia badań składu chemicznego kazeiny przeprowadzono analizę zawartości związków azotowych ogółem i związków azotowych niebiałkowych (rozpuszczalnych w 12 % kwasie trójchlorooctowym). Kazeina kwasowa wykazywała, w porównaniu z kazeiną podpuszczkową, wyższy poziom związków azotowych ogółem (14,99 %, wobec 14,03 %). Z badań wynika, że zawartość związków azotowych niebiałkowych w obu kazeinach uległa statystycznie istotnemu (na poziomie  $\alpha = 0,05$ ) zmniejszeniu od 0,24 - 0,25 %, w kazeinach przed ekstruzją, do 0,16 - 0,17 %, w kazeinach po ekstruzji (tab. 4).

Lieske i Konrad [11] wykazali, że w procesie ekstruzji kazeinianów może zachodzić uwalnianie niskocząsteczkowych związków azotowych na skutek częściowej hydrolizy białka. Natomiast wcześniejsze badania Szpendowskiego [17] wskazały na możliwość zachodzenia interakcji pomiędzy cząsteczkami kazeiny a niskocząsteczkowymi związkami azotowymi, wraz ze zmniejszaniem się ich zawartości w kazeinowych produktach ekstrudowanych.

Badania lepkości 2,5 % roztworów kazeiny w 0,5 % ortofosforanie dwusodowym wykazały, że kazeina podpuszczkowa tworzy blisko 2-krotnie bardziej lepki roztwór, w porównaniu z kazeiną kwasową (rys. 1). Proces ekstruzji wpłynął na wzrost lepkości zarówno roztworów kazeiny podpuszczkowej, jak i kwasowej.

Tabela 4

Skład związków azotowych w preparatach kazeinowych  
Composition of nitrogen compounds in casein preparations.

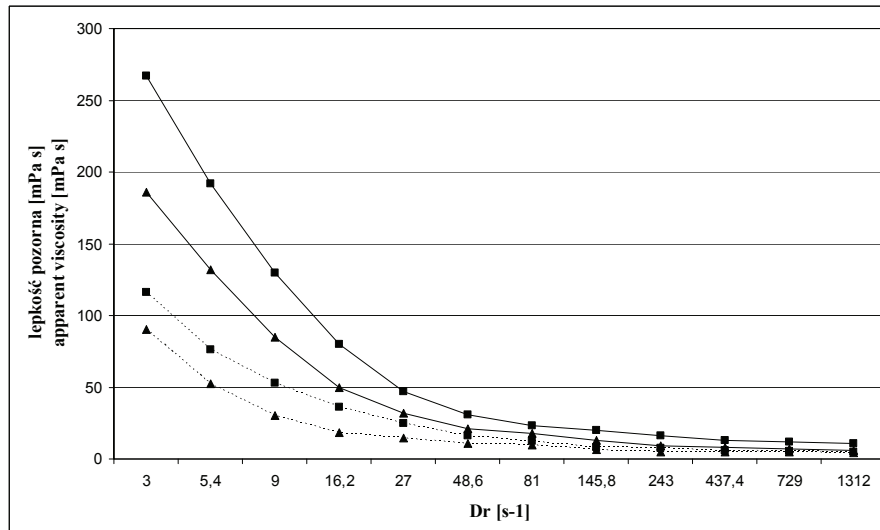
Kazeina Casein	Związki azotowe ogółem Total nitrogen compounds [%s.m. / d.m.]	Związki azotowe niebiałkowe Non-protein nitrogen compounds [% s.m. / d.m.]	Związki azotowe niebiał- kowe w % związków azotowych ogółem Non-protein nitrogen compounds as % of total nitrogen compounds
Kazeina podpuszczkowa: Rennet casein:			
- przed ekstruzją before extrusion	14,03 <sup>A</sup> (± 0,45)	0,25 <sup>A</sup> (± 0,03)	1,78 <sup>A</sup> (± 0,12)
- po ekstruzji after extrusion	14,01 <sup>A</sup> (± 0,51)	0,17 <sup>B</sup> (± 0,02)	1,21 <sup>B</sup> (± 0,11)
Kazeina kwasowa: Acid casein:			
- przed ekstruzją before extrusion	14,99 <sup>B</sup> (± 0,46)	0,24 <sup>A</sup> (± 0,03)	1,60 <sup>A</sup> (± 0,11)
- po ekstruzji after extrusion	14,96 <sup>B</sup> (± 0,43)	0,16 <sup>B</sup> (± 0,02)	1,10 <sup>B</sup> (± 0,09)

Objaśnienia: / Explanatory notes:

A, B, C, D – wartości średnie oznaczone w tej samej kolumnie różnią się w sposób statystycznie istotny przy  $\alpha = 0,05$  / mean values designated by different letters and placed in the same column differ statistically significantly at a level of  $\alpha = 0.05$ .

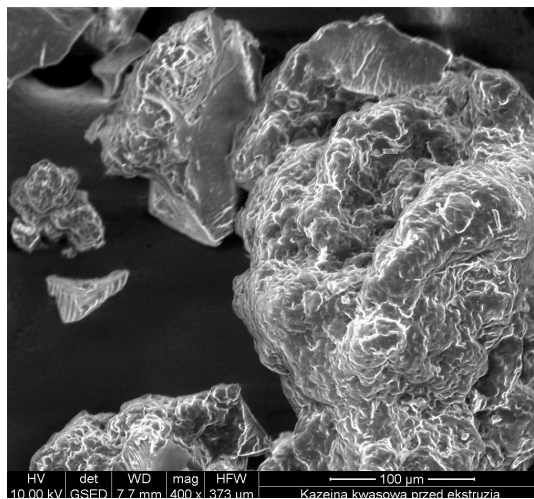
Wyższa lepkość roztworów kazeiny poddanej ekstruzji wynika prawdopodobnie ze wzrostu masy cząsteczkowej agregatów kazeiny, które tworzą się w tym procesie. Zmiany konformacyjne cząsteczek kazeiny są efektem termicznej denaturacji białka, która zachodzi wraz z rozwinięciem struktury i zwiększeniem dostępności do wolnych grup funkcyjnych. Oddziaływania za pośrednictwem wolnych grup funkcyjnych oraz obszarów hydrofobowych pomiędzy cząsteczkami kazeiny są odpowiedzialne za właściwości reologiczne roztworów i żelu białkowego [21]. Roztwory białek o większej wielkości cząsteczek oraz w takich, w których zachodzą silne oddziaływania między cząsteczkami wykazują wyższą lepkość niż roztwory białek o mniejszej wielkości cząsteczek [4]. Lepkość jest ważnym wyróżnikiem charakteryzującym izolaty białkowe, określającym możliwości ich stosowania w przemyśle spożywczym w charakterze zagęstników. Roztwory kazeiny w środowisku alkalicznym charakteryzują się szczególnie wysoką lepkością, przy czym relacje między ich koncentracją a lepkością mają przebieg logarytmiczny [4]. Spadek lepkości roztworu kazeiny obserwuje się po drastycznym ogrzewaniu w temp. 120 - 132 °C/60 min, jako skutek hydrolizy wysokocząsteczkowej kazeiny do niskocząsteczkowych peptydów [8]. Lepkość preparatów biał-

kowych zależy od metody ich pozyskiwania, temperatury pomiaru, pH, w którym wytrącono białko, temperatury suszenia, zawartości wapnia [4, 5, 7].



—■— kazeina podpuszczkowa po ekstruzji / rennet casein after extrusion  
 —▲— kazeina podpuszczkowa przed ekstruzją / rennet casein before extrusion  
 - - - ■ - - - kazeina kwasowa po ekstruzji / acid casein after extrusion  
 - - - ▲ - - - kazeina kwasowa przed ekstruzją / acid casein before extrusion  
 Dr – szybkość ścinania / cutting speed.

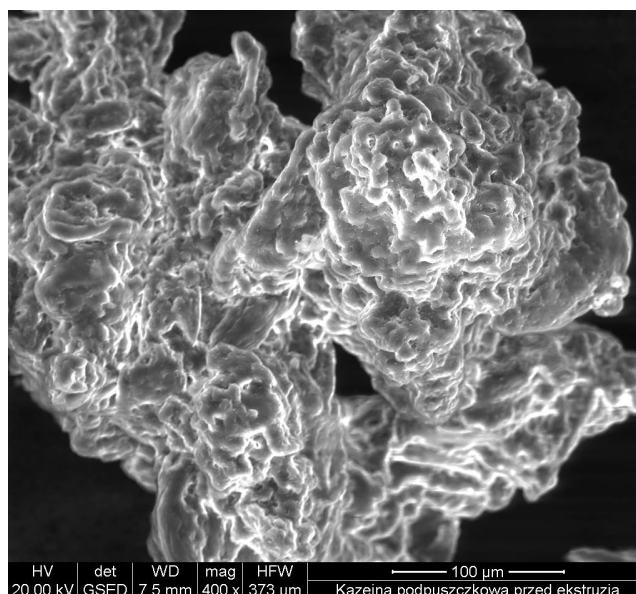
Rys. 1. Lepkość pozorna 2,5 % roztworów kazeiny w 0,5 % ortofosforanie dwusodowym.  
 Fig. 1. Apparent viscosity of 2.5 % casein solutions in 0.5 % di-sodium orthophosphate.



Fot. 1. Mikrografia elektronowa skaningowa kazeiny kwasowej przed ekstruzją.  
 Fig. 1. Scanning electron micrograph of acid casein before extrusion.



Badania mikrostruktury, prowadzone techniką mikroskopii elektronowej skaningowej, wykazały, że kazeina niezależnie od sposobu koagulacji (kwasowej lub podpuszczkowej) występowała w postaci granulatu o różnej wielkości (fot. 1 i 2). Zarówno kazeina podpuszczkowa, jak i kwasowa charakteryzowały się upakowaną i zwartą strukturą. Podczas procesu technologicznego produkcji kazeiny, wskutek koagulacji następowało zespolenie się pojedynczych podjednostek kazeiny w większe skupiska, a te łączyły się z sobą w większe struktury skrzepu kazeinowego. Dalsze etapy procesu, takie jak odwadnianie kazeiny, (prasowanie skrzepu i suszenie termiczne) decydowały o kształtowaniu się warstwowej struktury preparatu białkowego, co jest widoczne na fot. 1 i 2. Proces ekstruzji wpływał na modyfikację struktury kazeiny. W obrazie mikroskopowym ekstrudowanej kazeiny kwasowej (fot. 3) widoczne są liczne otworki ukształtowane prawdopodobnie przez migrującą parę wodną w czasie gwałtownej redukcji ciśnienia w procesie ekstruzji. Kazeina kwasowa poddana ekstruzji charakteryzowała się dobrze rozwiniętą, porowatą strukturą (fot. 3). Natomiast ekstrudowana kazeina podpuszczkowa zachowała w dużym stopniu zwartą strukturę warstwową, jaką wykazywał preparat przed ekstruzją (fot. 4). W nielicznych obszarach cząstki tego preparatu białkowego widoczne są wolne przestrzenie.

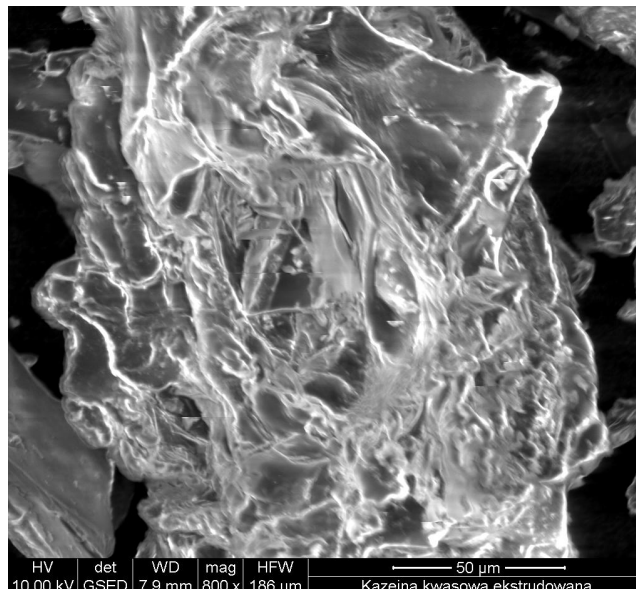


Fot. 2. Mikrografia elektronowa skaningowa kazeiny podpuszczkowej przed ekstruzją.

Fig. 2. Scanning electron micrograph of rennet casein before extrusion.

Wcześniejsze badania wykazały, że ważnymi składnikami strukturotwórczym są wapń i fosfor [19]. Za pośrednictwem wapnia i fosforu, uczestniczących w tworzeniu

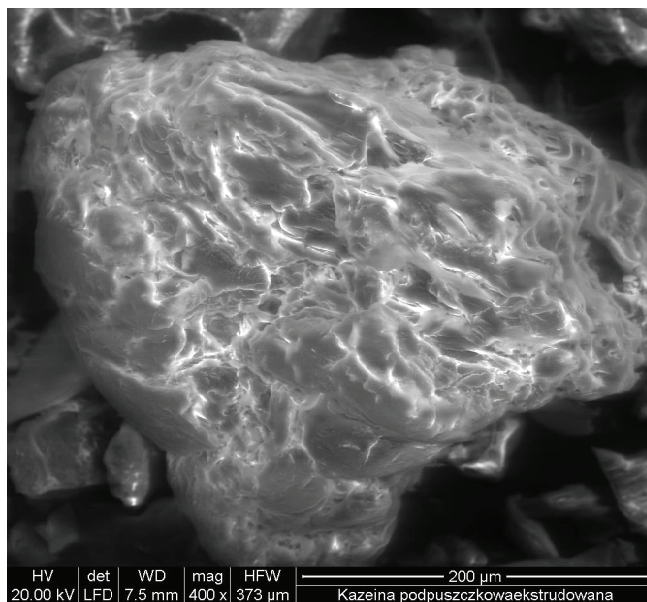
silnych wiązań jonowych, utrzymywana jest zwarta struktura przestrzenna skrzepu parakazeinianu wapnia. Zmniejszenie zawartości wapnia i fosforu w kazeinie podpuszczkowej poprzez buforowanie skrzepu kwasem mlekowym lub solnym wpływało na zwiększenie podatności na restrukturyzację białka w procesie ekstruzji [19]. Kazeina kwasowa, która zawiera kilkanaście razy mniej wapnia i fosforu niż kazeina podpuszczkowa, jest znacznie bardziej podatna na zmiany struktury w czasie mechaniczno-ciepłej obróbki zachodzącej w czasie ekstruzji. Wskazywał na to wysoki współczynnik ekspansji, wyrażający stosunek średnicy wstęgi ekstrudowanego białka do średnicy dyszy wylotowej ekstrudera oraz niższa gęstość preparatu kazeiny kwasowej, w porównaniu z kazeiną podpuszczkową [20].



Fot. 3. Mikrografia elektronowa skaningowa kazeiny kwasowej po ekstruzji.

Fig. 3. Scanning electron micrograph of acid casein after extrusion.

Mikrostruktura koncentratów białkowych wpływa istotnie na ich właściwości funkcjonalne. Tossaavainen i wsp. [22] wykazali, że dzięki silnie porowatej strukturze kazeinianu sodu otrzymanego metodą ekstruzji preparat ten charakteryzuje się znacznie wyższą szybkością rozpuszczania w wodzie w porównaniu z kazeinianem sodu wyprodukowanym tradycyjną metodą zbiornikową. Preparaty białkowe charakteryzujące się dobrze rozwiniętą, porowatą strukturą cząstek wykazują lepsze zdolności wiązania wody i tłuszczu w porównaniu z koncentratami białkowymi o zwartej i upakowanej strukturze [20].



Fot. 4. Mikrografia elektronowa skaningowa kazeiny podpuszczkowej po ekstruzji.

Fig. 4. Scanning electron micrograph of rennet casein after extrusion.

## Wnioski

1. Proces ekstruzji technicznej kazeiny kwasowej i podpuszczkowej wpływał istotnie na poprawę czystości mikrobiologicznej tych preparatów białkowych, dzięki czemu mogły spełniać wymogi Polskiej Normy dotyczące kazeiny spożywczej.
2. W czasie ekstruzji zachodziło częściowe przemieszczanie się żelaza, miedzi, cynku i cyny z części roboczych ekstrudera (bębna i ślimaków) do ekstrudowanych preparatów kazeinowych oraz występowały interakcje pomiędzy kazeiną a niskocząsteczkowymi związkami azotowymi.
3. Kazeina ekstrudowana tworzyła 2-krotnie bardziej lepki roztwór w 0,5 % ortofosforanie dwusodowym, w porównaniu z kazeiną niepoddaną ekstruzji.
4. W procesie ekstruzji zachodziła modyfikacja zwartej i upakowanej struktury kazeiny w strukturę porowatą o powierzchni rozwiniętej, przy czym kazeina kwasowa wykazywała większą podatność na strukturyzację w porównaniu z kazeiną podpuszczkową.

## Literatura

- [1] Alais C.: Etude de la liberation de l'azote, du phosphore de la l'acide sialique non proteiques, au cours de l'action de la extrusion sur la caseine. Ann. Biol. Anim. Bioch. Biophys., 1963, **3**, 391-401.

- [2] AOAC: Official Methods of Analysis. 14<sup>th</sup> ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, Virginia, 1984.
- [3] Baca E., Skarzyńska M., Gaweł J., Jaworski S.: Wpływ warunków produkcji kazeiny na jej właściwości funkcjonalne. *Przeł. Mlecz.*, 1995, **6**, 163-166.
- [4] Dimitreli G., Thomareis A. S.: Effect of temperature and chemical composition on processed cheese apparent viscosity. *J. Food Eng.*, 2004, **64**, 265-271.
- [5] Ennis M., O'Sullivan M.M., Mulvihill D.M.: The hydration behaviour of rennet caseins in calcium chelating salt solution as determined using a rheological approach. *Food Hydrocoll.*, 1998, **12**, 451-457.
- [6] Fichtali J., van de Voort.: Performance evaluation of acid casein neutralization process by twin-screw extrusion. *J. Food Eng.*, 1995, **26**, 301-318.
- [7] Gaiani C., Scher J., Schuck P., Hardy J., Desobry S., Banon S.: The dissolution behaviour of native phosphocaseinate as function of extrusion and temperature using a rheological approach. *Int. Dairy J.*, 2006, **16**, 1427-1434.
- [8] Guo M.R., Fox P.F., Flann A., Kinstedt P.S.: Heat-induced modification of the functional properties of sodium caseinate. *Int. Dairy J.*, 1996, **6**, 473-483.
- [9] International Standard FIL/IDF: Casein and caseinates. Determination of lactose content – photometric method. 1989, 106, 1 - 5.
- [10] Krogulec J.: *Produkcja kazeiny*. Wyd. Spółdzielcze, Warszawa 1987.
- [11] Lieske B., Konrad G.: Thermal modification of sodium caseinate. 1. Influence of temperature and pH on selected of physico-chemical and functional properties. *Milchwissenschaft*, 1994, **49**, 16-19.
- [12] O'Sullivan M.M., Mulvihill D.M.: Influence of some physico-chemical characteristics of commercial rennet caseins on the performance of the casein in Mozzarella cheese analogue manufacture. *Int. Dairy J.*, 2001, **11**, 153-163.
- [13] Pijanowski E., Gaweł J.: *Zarys chemii i technologii mleczarstwa*. Tom 3, PWRiL, Warszawa 1985.
- [14] PN-A-86350: 1996. Mleko i przetwory mlecarskie. Kazeina i kazeiniany.
- [15] PN-A-86350: 1993. Mleko i przetwory mlecarskie. Badania mikrobiologiczne.
- [16] Queguiner C., Dumay E., Cavalier C., Cheftel J.C.: Reduction of *Streptococcus thermophilus* in a whey protein isolate by low moisture extrusion cooking without loss of functional properties. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 1989, **24**, 601-612.
- [17] Szpendowski J.: Modyfikacje kazeiny metodą ekstruzji. *Acta Acad. Agricult. Techn. Olst., Tech.*, 1991, **23**, 1-43.
- [18] Szpendowski J., Śmietana Z.: Otrzymywanie kazeinianów metodą ekstruzji. *Przeł. Mlecz.*, 1991, **3**, 16-17.
- [19] Szpendowski J., Śmietana Z., Chojnowski W.: The effect of calcium and phosphorus on some properties of casein extruded products. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 1993, **3**, 55-62.
- [20] Szpendowski J., Śmietana Z., Chojnowski W., Świigoń J.: Modification of structure of casein preparation in the course extrusion. *Nahrung*, 1994, **38**, 253-258.
- [21] Szpendowski J.: Hydrofobowość białek mleka a ich właściwości funkcjonalne. *Przem. Spoż.*, 1997, **8**, 16-31.
- [22] Tossavainen O., Hakulin S., Kervinen R., Myllymäki O., Linko P.: Neutralization of acid casein in a twin-screw cooking extruder. *Lebensm.-Wiss. Techn.* 1986, **19**, 443-447.
- [23] Whiteside P. J.: *Atomic Absorption-Data Book*. Pye Unicam Ltd Cambridge, England, 1976.

**EFFECT OF EXTRUSION ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND  
MICROBIOLOGICAL PURITY OF CASEIN**

S u m m a r y

The research proved that the extrusion process of acid and rennet technical casein had a significant effect on improving the microbiological purity of those protein preparations making them possible to meet the requirements under the relevant Polish Standard. During the extrusion, iron, copper, zinc, and tin partially moved into the extruded casein preparations and some interactions occurred between casein and low-molecular nitrogen compounds. The extruded casein formed a solution in a 0.5 % di-sodium phosphate that was twice as viscous as the solution of non-extruded casein. During the extrusion process, the compact and tight structure of casein was modified into a porous structure with an extended surface, and the acid casein demonstrated a higher susceptibility to structuralization compared to the rennet casein.

**Key words:** extrusion, acid casein, rennet casein, viscosity, microstructure ☒