

JERZY SZPENDOWSKI, EMIL SZYMAŃSKI, BOGUSŁAW STANIEWSKI,  
KRZYSZTOF BOHDZIEWICZ

## WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I FUNKCJONALNE KAZEINIANÓW OTRZYMYWANYCH METODĄ ZBIORNIKOWĄ ORAZ EKSTRUZJI

### Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań było porównanie właściwości fizykochemicznych i funkcjonalnych wybranych kazeinianów wyprodukowanych tradycyjną metodą zbiornikową oraz metodą ekstruzji. Kazeiniany sodu i wapnia otrzymywane tradycyjną metodą zbiornikową oraz metodą ekstruzji charakteryzowały się zbliżonym składem chemicznym, za wyjątkiem zawartości popiołu. Spośród badanych preparatów białkowych, kazeinian sodu wyprodukowany metodą ekstruzji charakteryzował się najbardziej rozwiniętą, porowatą strukturą i największą rozpuszczalnością w wodzie, zdolnością absorpcji wody i tłuszczu, wydajnością emulgowania tłuszczu oraz tworzył roztwory wodne o największej lepkości. Kazeinian wapnia, niezależnie od metody produkcji, charakteryzował się bardziej zwartą, upakowaną strukturą, wyższym w porównaniu z kazeinianem sodu ciężarem nasypowym, mniejszą rozpuszczalnością w wodzie oraz zdolnością absorpcji wody i tłuszczu. Zastąpienie tradycyjnej metody zbiornikowej technologią ekstruzji pozwala na wyprodukowanie kazeinianów charakteryzujących się korzystniejszymi właściwościami funkcjonalnymi.

**Słowa kluczowe:** kazeiniany, metoda zbiornikowa, metoda ekstruzji, mikrostruktura, skład chemiczny, właściwości funkcjonalne

### Wprowadzenie

Ważnym kierunkiem w przemyśle mleczarskim jest produkcja koncentratów białek mleka, do których zaliczana jest kazeina oraz otrzymywane z niej sole – kazeiniany. Kazeina kwasowa jest w nieznacznym tylko stopniu białkiem rozpuszczalnym w wodzie, co ogranicza możliwości praktycznego jej wykorzystania. Cechy kazeiny można modyfikować poprzez jej przekształcenie w rozpuszczalne w wodzie kazeiniany, charakteryzujące się szerokim spektrum właściwości funkcjonalnych. Kazeiniany

---

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

stosowane są jako dodatki do żywności, głównie w przemyśle mięsnym, garmazeryjnym, piekarniczym, cukierniczym, mleczarskim i farmaceutycznym [10].

Kazeiniany otrzymywane są w wyniku neutralizacji kazeiny kwasowej odpowiednimi alkalicznymi. Tradycyjna (zbiornikowa) technologia produkcji kazeinianów polega na zobojętnieniu kazeiny kwasowej w podwyższonej temperaturze związkami alkalicznymi, co odbywa się w zbiorniku zaopatrzonym w płaszcz grzewczy i mieszadło, a następnie wysuszeniu otrzymanego roztworu kazeinianu metodą rozpryskową lub walcową [16]. Do neutralizacji stosuje się wodorotlenek sodu, wapnia, amonu, potasu, magnezu lub odpowiednie węglany czy fosforany. Metoda zbiornikowa ze względu na wysoką energochłonność, wysokie koszty przetwarzania i niekorzystny wpływ na wartość biologiczną białka jest coraz częściej zastępowana przez metodę ekstruzyjną. Ekstruzja łączy w sobie wiele procesów jednostkowych w jednym urządzeniu. W ekstruderze zachodzi w krótkim czasie (10 - 30 s) proces modyfikacji kazeiny do formy kazeinianów dzięki działaniu ciepła, ciśnienia, sił ścinających oraz dozowania określonej ilości alkaliów. Następuje wówczas restrukturyzacja kazeiny oraz modyfikacja jej cech fizykochemicznych i funkcjonalnych [19]. Technologia ekstruzji zaliczana jest do procesów HTST, co ogranicza negatywny wpływ tego procesu na wartość biologiczną białka. Inne ważne zalety procesu ekstruzji, to: niskie koszty produkcji, ciągłość procesu, produkcja bezściekowa, niewielka powierzchnia produkcyjna, wysoka wydajność, niskie jednostkowe zużycie energii, automatyzacja procesu, możliwość otrzymania produktów z mieszanin wieloskładnikowych, możliwość szybkiej zmiany programu produkcji [5].

Celem przeprowadzonych badań było określenie właściwości fizykochemicznych i funkcjonalnych wybranych kazeinianów wyprodukowanych tradycyjną metodą zbiornikową oraz metodą ekstruzji.

### **Material i metody badań**

Materiałem badawczym były wyprodukowane przemysłowo kazeiniany: kazeinian sodu ( $ZK_{Na}$ ) i wapnia ( $ZK_{Ca}$ ) – metodą zbiornikową oraz kazeinian sodu ( $EK_{Na}$ ) i wapnia ( $EK_{Ca}$ ) – metodą ekstruzyjną. Do produkcji kazeinianów metodą zbiornikową użyto wysuszoną do 8 - 10 % wilgotności kazeinę kwasową. Do zbiornika wyposażonego w mieszadło i płaszcz grzewczy wprowadzano wodę technologiczną oraz kazeinę w takiej ilości, aby uzyskać 18 % zawiesinę. Całość mieszano, podgrzewano do temp. 70 °C i wprowadzano 20 % roztwór wodorotlenku sodu lub wapnia w trzech porcjach, aby pH końcowe roztworu kazeiny wynosiło 6,6 - 6,8. Proces rozpuszczania kazeiny trwał około 40 min, w końcowej fazie rozpuszczania do roztworu białka dodawano wodę amoniakalną w ilości 250 cm<sup>3</sup> na 1000 dcm<sup>3</sup> mieszaniny. Roztwór kazeinianu otrzymany po całkowitym rozpuszczeniu kazeiny podgrzewano do temp. 90 °C celem zmniejszenia lepkości. Roztwór kazeinianu podawano na wieżę rozpyłową Niro-

Atomizer i suszono, stosując powietrze wlotowe o temperaturze 190 °C. Wychłodzony kazeinian pakowano w worki papierowe z wkładką polietylenową. Do produkcji kazeinianów metodą ekstruzji wykorzystano linię przemysłową do przerobu kazeiny wyposażoną w dwuśrubowy, czterosieczkowy ekstruder CLEXTRAL BC 92 oraz urządzenia do przemiału surowca (kazeiny kwasowej) oraz ekstrudowanych kazeinianów. Kazeinę o wilgotności 8 - 10 % rozdrabniano i przesiewano przez sита do uzyskania granulacji 60 mesh. Następnie surowiec podawano do ekstrudera wraz z 20 % roztworem wodorotlenku sodu lub wapnia w takiej ilości, aby przeprowadzić neutralizację kazeiny kwasowej od pH 4,6 do 6,8. Proces ekstruzji prowadzono w temp. 110 °C, przy ciśnieniu 20 barów, w ciągu 20 - 30 s. Wstęgę kazeinianu opuszczającego 2 dysze wylotowe o średnicy 11 mm rozdrabniano przy użyciu noży obrotowych, mielono, wychładzano i pakowano w worki papierowe z wkładką polietylenową. Każdy z kazeinianów wyprodukowano w 8 powtórzeniach.

W wyprodukowanych kazeinianach oznaczano zawartość wody, białka, tłuszczu i związków mineralnych w postaci popiołu według AOAC [1], natomiast laktozy metodą fenolową według IDF [7].

Mikrostrukturę preparatów badano przy użyciu mikroskopu elektronowego skaningowego QUANTA 200 FEI Company. Próbkę umieszczano bezpośrednio na płycie mikroskopu i wykonywano zdjęcia przy następujących parametrach pracy urządzenia: napięcie przyspieszające (HV) – 10 kV, ciśnienie – 150 kPa, detektor GSED.

Ciężar nasypowy oznaczano według Polskiej Normy [17].

Rozpuszczalność białka oznaczano wg Morra i wsp. [14]. Do zlewki o pojemności 150 cm<sup>3</sup> wprowadzano 40 cm<sup>3</sup> 0,1 M roztworu NaCl zawierającego 500 mg kazeinianu. Roztwór mieszało w ciągu 1 h, a następnie przenoszono do kolbek miarowych o pojemności 50 cm<sup>3</sup> i uzupełniano do kreski 0,1 M roztworem NaCl. Po dokładnym wymieszaniu próbkę przenoszono do probówek wirówkowych i wirowano w ciągu 30 min przy 20000 g. Supernatant sączono przez bibułę filtracyjną Whatman N°1. Zawartość białka oznaczano metodą Kjeldahla. Rozpuszczalność obliczano ze wzoru:

$$p = [100 \times (b \times c/100)^{-1}] \times 100,$$

gdzie: p – rozpuszczalność białka [%], a – zaw. białka w supernatancie [mg/1cm<sup>3</sup>], b – masa próbki [mg], c – zawartość białka w próbce [mg].

Oznaczenie zdolności wiązania wody prowadzono wg Chojnowskiego [3] w modyfikacji własnej. Do próbki wirówkowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> odważano 1 g preparatu, dodawano 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej o temp. 20 °C i po dokładnym wymieszaniu pozostawiano na 3 h. Następnie próbkę wirowano przy 2500 g przez 30 min. Roztwór z nad osadu zlewano do zważonego naczynka wagowego ze zwiniętym paskiem bibuły (60 cm x 1 cm), a następnie odparowywano w ciągu 2 h w temp.

60 °C i suszono do stałej masy w temp. 105 °C. Ilość związanej wody przez 1 g preparatu obliczano:

$$Z = [m-(z-s)] \times (z-s)^{-1},$$

gdzie: m – masa mokrego osadu pozostałego w próbówce wirówkowej [g], z – masa próbki [g], s – masa preparatu pozostałego w naczynku wagowym po wysuszeniu [g].

Absorpcję tłuszczu oznaczano wg Hermansson [6] w modyfikacji własnej. Do próbki wirówkowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> odważano próbkę odpowiadającą 2,5 g białka i dodawano porcjami 50 cm<sup>3</sup> oleju sojowego o temp. 20 °C, a następnie całość mieszano przy użyciu bagietki szklanej. Po 10 min łagodnego mieszania próbkę wirowano przez 10 min przy 1600 g, a następnie niezaabsorbowany olej zlewano i określano jego objętość. Absorpcję tłuszczu wyrażano w cm<sup>3</sup> oleju zaabsorbowanego przez 100 g białka, korzystając ze wzoru:

$$FA = (50-d) \times (w \times 100)^{-1},$$

gdzie: d – ilość zdekantowanego oleju [cm<sup>3</sup>], w – naważka białka [g].

Wydajność emulgowania oleju określano metodą opisaną przez Świderskiego [26] w modyfikacji własnej. Do 10 cm<sup>3</sup> 1 % roztworu NaCl zawierającego 0,1g kazeinianu dodawano 5 cm<sup>3</sup> oleju sojowego. Celem otrzymania emulsji podstawowej mieszaninę homogenizowano w ciągu 10 min przy prędkości obrotowej mieszadła 1200 obr./min. Następnie, nie przerywając mieszania, wkraplano olej do momentu załamania emulsji, który był sygnalizowany gwałtownym wzrostem oporności elektrycznej układu. Wydajność emulgowania (FO) oznaczano w 8 powtórzeniach i wyrażano jako procent fazy olejowej.

$$FO = O/(W + O) \times 100,$$

gdzie: O – całkowita objętość fazy olejowej [cm<sup>3</sup>], W – objętość fazy wodnej [cm<sup>3</sup>].

Lepkość 5 % wodnych roztworów kazeinianów oznaczano przy użyciu wiskozyometru rotacyjnego Reothest-2 w temp. 20 °C, stosując gradient prędkości ścinającej (Dr) od 10 do 1000 s<sup>-1</sup>.

## Wyniki i dyskusja

Badania kwasowości czynnej kazeinianów (tab. 1) wykazały, że kazeiniany sodu i wapnia produkowane metodą ekstruzyjną charakteryzowały się statystycznie istotnie niższą kwasowością czynną (pH 6,54 - 6,59) w porównaniu z kwasowością kazeinianów otrzymywanych metodą zbiornikową (pH 6,73 - 6,77). W żadnym doświadczeniu nie stwierdzono przekroczenia pH = 7, które uznane jest za graniczną wartość, powyżej której w rozpuszczonej kazeinie mogłyby tworzyć się niekorzystne dla zdrowia związki – np. lizynoalanina i ornitynoalanina [18, 24].

Analiza podstawowego składu chemicznego kazeinianów nie wykazała statystycznie istotnych różnic zawartości wody, białka, laktozy i tłuszczu. Zarówno kazeiniany produkowane metodą zbiornikową, jak i metodą ekstruzji charakteryzowały się zbliżoną zawartością wody (5,31 - 5,40 %), białka (89,21 - 89,49 %), tłuszczu (1,30 - 1,32 %) oraz laktozy (0,27 - 0,29 %). Wykazano natomiast statystycznie istotnie wyższą (na poziomie  $\alpha = 0,05$ ) zawartość popiołu (3,70 - 3,73 %) w kazeinianach produkowanych metodą zbiornikową, w porównaniu z kazeinianami otrzymywanymi metodą ekstruzji (3,38 - 3,46 %). Zawartość popiołu w kazeinianach uzależniona jest od zawartości związków mineralnych w kazeinie kwasowej (surowca do produkcji kazeinianów), jak również od ilości związków alkalicznych użytych do neutralizacji kazeiny. Ilość wodorotlenku sodu lub wapnia użytego do transformacji kazeiny kwasowej do formy jej soli determinowana była osiągnięciem przez produkt pH 6,6 - 6,8. Można przypuszczać, że różnica ilości alkaliów niezbędnych do osiągnięcia tej kwasowości wynikała z różnego czasu neutralizacji kazeiny, jakie stosowano w metodzie zbiornikowej i ekstruzyjnej. W przypadku metody zbiornikowej neutralizacja 20 % zawiesiny kazeiny zachodziła w ciągu około 40 min. W tych warunkach możliwe było całkowite przereagowanie wodorotlenku sodu lub wapnia z dostępnymi grupami kwasowymi kazeiny. W przypadku metody ekstruzji proces neutralizacji kazeiny zachodził w ciągu 20 - 30 s i prawdopodobnie reakcja związków alkalicznych z kazeiną nie była dokończona, pomimo że kwasowość czynna kazeinianów opuszczających dysze wylotowe ekstrudera była zbliżona do kwasowości kazeinianów otrzymywanych w metodzie zbiornikowej. Wcześniejsze badania wykazały, że w ciągu kilku dni od produkcji kazeinianów ekstrudowanych następuje nieznaczny wzrost pH kazeinianów na skutek dalszej reakcji neutralizowania kazeiny w czasie magazynowania produktu [21, 25].

Badania mikroskopowe kazeinianów prowadzone przy użyciu mikroskopu elektronowego skaningowego wykazały znaczne różnice wyglądu ich struktury w zależności od zastosowanej technologii produkcji. Kazeiniany sodu ( $ZK_{Na}$ ) i wapnia ( $ZK_{Ca}$ ) produkowane metodą zbiornikową i suszone techniką rozpyłową wykazywały bardzo zbliżony wygląd (fot. 1 i 2). Wielkość cząstek mieściła się w granicach od 5 do 50  $\mu\text{m}$ . Mniejsze cząstki miały kształt kulisty, natomiast większe – bardziej wydłużony i nieregularny. Powierzchnia cząstek większych była pofałdowana, natomiast mniejszych – gładka. Struktura wewnętrzna cząstek kazeinianów wykazywała obecność wolnych przestrzeni w kształcie owalnych „pęcherzyków” powietrznych, które powstały prawdopodobnie w czasie suszenia rozpyłowego na skutek parowania wody. Udział wolnych przestrzeni w strukturze cząstki kazeinianów był stosunkowo niewielki, natomiast przeważała struktura lita i zwarta. Kazeiniany produkowane metodą zbiornikową wyglądem mikrostruktury przypominają odtłuszczony proszek mleczny [15], co wykazały wcześniejsze badania Kiszy i Juśkiewicza [8].

Tabela 1

Podstawowy skład chemiczny i pH kazeinianów.  
Basic chemical composition and pH of caseinates.

| Kazeinian<br>Caseinate | pH                            | Składniki / Components [%]    |                                |                               |                               |                               |
|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                        |                               | Woda<br>Water                 | Białko<br>Protein              | Tłuszcz<br>Fat                | Laktoza<br>Lactose            | Popiół<br>Ash                 |
| ZK <sub>Na</sub>       | 6,77 <sup>A</sup><br>(± 0,12) | 5,31 <sup>A</sup><br>(± 0,41) | 89,36 <sup>A</sup><br>(± 1,36) | 1,31 <sup>A</sup><br>(± 0,12) | 0,28 <sup>A</sup><br>(± 0,06) | 3,70 <sup>A</sup><br>(± 0,17) |
| ZK <sub>Ca</sub>       | 6,73 <sup>A</sup><br>(± 0,14) | 5,38 <sup>A</sup><br>(± 0,37) | 89,21 <sup>A</sup><br>(± 1,47) | 1,30 <sup>A</sup><br>(± 0,14) | 0,29 <sup>A</sup><br>(± 0,04) | 3,73 <sup>A</sup><br>(± 0,15) |
| EK <sub>Na</sub>       | 6,54 <sup>B</sup><br>(± 0,14) | 5,40 <sup>A</sup><br>(± 0,29) | 89,49 <sup>A</sup><br>(± 1,38) | 1,32 <sup>A</sup><br>(± 0,11) | 0,27 <sup>A</sup><br>(± 0,04) | 3,46 <sup>B</sup><br>(± 0,18) |
| EK <sub>Ca</sub>       | 6,59 <sup>B</sup><br>(± 0,09) | 5,37 <sup>A</sup><br>(± 0,31) | 89,38 <sup>A</sup><br>(± 1,41) | 1,32 <sup>A</sup><br>(± 0,13) | 0,29 <sup>A</sup><br>(± 0,05) | 3,38 <sup>B</sup><br>(± 0,18) |

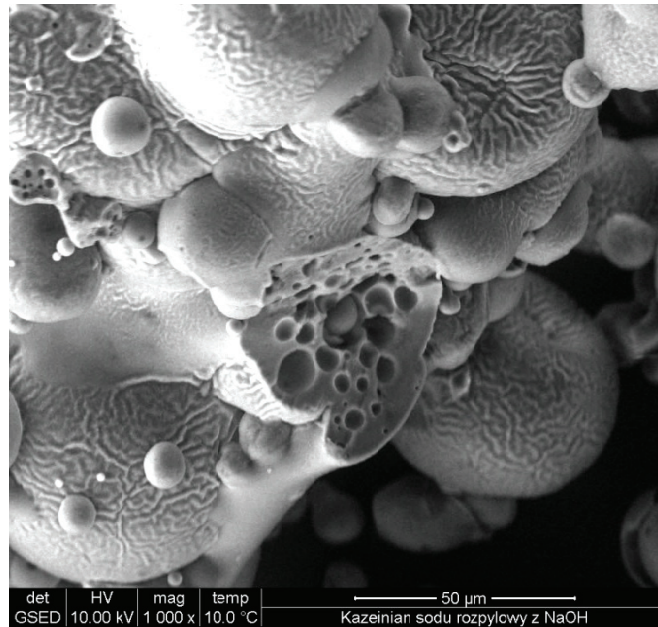
Objaśnienia: / Explanatory notes:

A, B – wartości średnie oznaczone różnymi literami w tej samej kolumnie różnią się w sposób statystycznie istotny przy  $\alpha = 0,05$  / the mean values denoted by different letters in the same column differ statistically significantly at  $\alpha = 0.05$ .

Odmienne natomiast przedstawiał się wygląd mikrostruktury kazeinianów produkowanych metodą ekstruzji (fot. 3 i 4). Kazeinian sodu (EK<sub>Na</sub>) charakteryzował się silnie porowatą, cienkościenną strukturą, przypominającą wygląd gąbki lub pumeksu. Udział wolnych przestrzeni w kształcie „pęcherzyków” powietrznych o zróżnicowanej wielkości był bardzo wysoki. Porowata struktura kazeinianu sodu powstała prawdopodobnie w czasie intensywnej dyfuzji pary wodnej z ekstrudowanej masy białkowej, po gwałtownej redukcji ciśnienia, która zachodziła w momencie opuszczania przez produkt dyszy wylotowej ekstrudera. Spadek ciśnienia od około 10 MPa do ciśnienia atmosferycznego powodował równocześnie pobieranie ciepła parowania z jednoczesnym obniżeniem temperatury i zestaleniem produktu [15]. Porowata struktura kazeinianu sodu może decydować o jego wysokich zdolnościach sorpcyjnych (wiązanie wody, tłuszczu).

Obraz mikroskopowy kazeinianu wapnia (fot. 4) otrzymanego metodą ekstruzji (EK<sub>Ca</sub>) w istotny sposób odbiegał od wyglądu cząstek kazeinianu sodu. Preparat ten charakteryzował się zwartą, upakowaną strukturą. Na powierzchni cząstek widoczne były szczelnie przylegające do siebie warstwy substancji białkowej. Znaczne upakowanie struktury kazeinianu wapnia było prawdopodobnie związane z tworzeniem się wiązań między łańcuchami białkowymi za pośrednictwem wapnia, co determinowało kształtowanie się zwartej struktury tego preparatu [19, 20, 23]. Ekstruzja kazeinianu wapnia o wilgotności 30 % umożliwia uzyskanie fibrylnej mikrostruktury oraz odmiennych właściwościach funkcjonalnych [13].

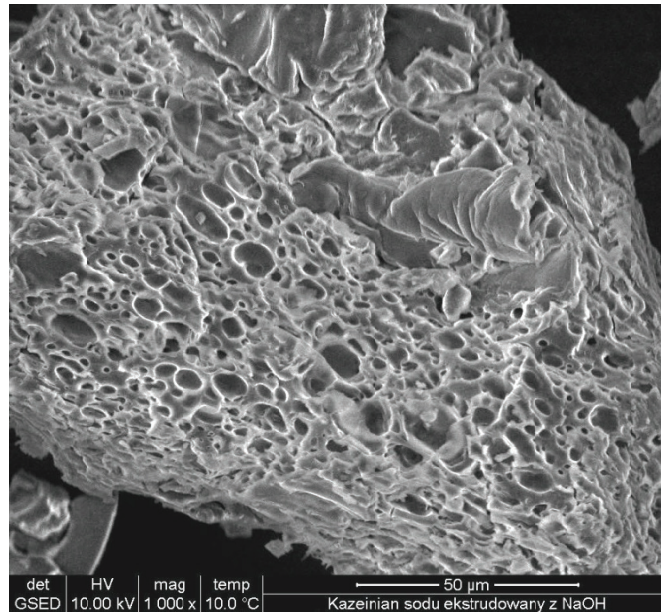




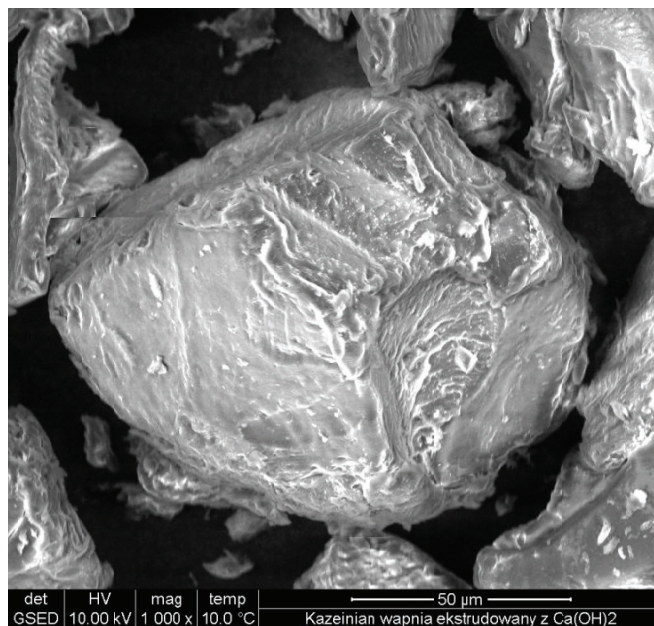
Fot. 1. Mikrostruktura kazeinianu sodu produkowanego metodą zbiornikową.  
Fig. 1. Microstructure of sodium caseinate produced by a tank method.



Fot. 2. Mikrostruktura kazeinianu wapnia otrzymanego metoda zbiornikową.  
Fig. 2. Microstructure of calcium caseinate produced by a tank method.



Fot. 3. Mikrostruktura kazeinianu sodu otrzymanego metodą ekstruzji.  
Fig. 3. Microstructure of sodium caseinate produced by an extrusion method.



Fot. 4. Mikrostruktura kazeinianu wapnia otrzymanego metodą ekstruzji.  
Fig. 4. Microstructure of calcium caseinate produced by an extrusion method.



Struktura wewnętrzna cząstek badanych preparatów w dużym stopniu determinowała ich ciężar nasypowy (tab. 2). Kazeinian sodu ( $ZK_{Na}$ ) i kazeinian wapnia ( $ZK_{Ca}$ ) wyprodukowane metodą zbiornikową oraz kazeinian wapnia ( $EK_{Ca}$ ) otrzymany metodą ekstruzji, charakteryzujące się zwartą mikrostrukturą, wykazywały statystycznie istotnie wyższy ciężar nasypowy ( $0,56 - 0,57 \text{ g/cm}^3$ ) w porównaniu z kazeinianem sodu ( $EK_{Na}$ ) otrzymanym metodą ekstruzji ( $0,36 \text{ g/cm}^3$ ).

Jedną z najważniejszych cech funkcjonalnych kazeinianów jest rozpuszczalność w wodzie (tab. 2). Badania wykazały, że statystycznie istotnie największą rozpuszczalność ( $94,89 \%$ ) wykazywał kazeinian sodu otrzymany metodą ekstruzji ( $EK_{Na}$ ), najmniejszą zaś kazeiniany wapnia ( $ZK_{Ca}$ ,  $EK_{Ca}$ ) ( $73,94 - 74,76 \%$ ). Z badań Tossavaina i wsp. [27] wynika, że najwyższą rozpuszczalność (blisko  $100 \%$ ) wykazywał kazeinian sodu wyprodukowany metodą ekstruzji z użyciem kwaśnego węgla sodu jako substancji neutralizującej kazeinę. Mniejszą rozpuszczalność kazeinianu wapnia w porównaniu z kazeinianem sodu wykazały również wcześniejsze badania [19, 22, 23, 24]. Według Sikorskiego [18] wapń wpływa na zacieśnienie struktury białek, co z kolei wpływa na zmniejszenie powinowactwa do wody. Kazeinian wapnia w wodzie tworzy zawiesinę koloidalną i stosunkowo łatwo ulega koagulacji [10]. Rozpuszczalność kazeinianów może zmieniać się wraz ze zmianą pH roztworu, siłą jonową oraz obecnością jonów wielowartościowych [11].

Tabela 2

Ciężar nasypowy i właściwości funkcjonalne kazeinianów  
Bulk density and functional properties of caseinates

| Kazeinian<br>Caseinate | Ciężar<br>nasypowy<br>[g/cm <sup>3</sup> ]<br>Bulk density<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | Rozpuszczalność<br>[N rozp./N ogół.]<br>Solubility<br>[N soluble/ N<br>total] | Absorpcja wody<br>[g wody/1 g<br>preparatu]<br>Water absorption<br>capacity<br>[g water/1 g<br>preparation] | Absorpcja<br>tłuszczu<br>[cm <sup>3</sup> oleju/ 1g<br>preparatu]<br>Fat absorption<br>[cm <sup>3</sup> of oil/1 g<br>of preparation] | Wydajność<br>emulgowania<br>[%]<br>Emulsifying<br>capacity<br>[%] |
|------------------------|--|---|---|---|---|
| $ZK_{Na}$              | 0,56 <sup>A</sup><br>(± 0,04)  | 87,92 <sup>A</sup><br>(± 2,12)  | 2,02 <sup>A</sup><br>(± 0,22)   | 2,23 <sup>A</sup><br>(± 0,26)   | 83,20 <sup>A</sup><br>(± 8,17)                                    |
| $ZK_{Ca}$              | 0,57 <sup>A</sup><br>(± 0,05)  | 73,94 <sup>B</sup><br>(± 2,14)  | 1,31 <sup>B</sup><br>(± 0,26)   | 1,30 <sup>B</sup><br>(± 0,22)   | 80,12 <sup>B</sup><br>(± 7,34)                                    |
| $EK_{Na}$              | 0,36 <sup>B</sup><br>(± 0,07)  | 94,89 <sup>C</sup><br>(± 1,32)  | 4,73 <sup>C</sup><br>(± 0,20)   | 3,65 <sup>C</sup><br>(± 0,26)   | 90,23 <sup>C</sup><br>(± 8,34)                                    |
| $EK_{Ca}$              | 0,57 <sup>A</sup><br>(± 0,05)  | 74,76 <sup>B</sup><br>(± 1,19)  | 1,54 <sup>D</sup><br>(± 0,19)   | 1,56 <sup>B</sup><br>(± 0,23)   | 87,45 <sup>D</sup><br>(± 7,67)                                    |

Objaśnienia: / Explanatory notes:

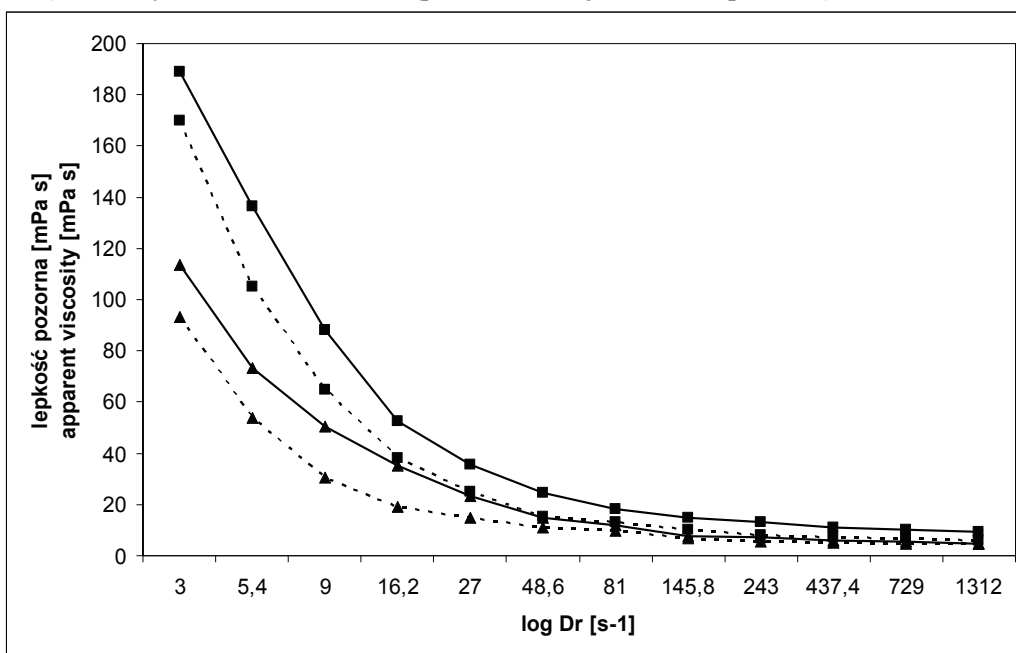
A, B, C, D – średnie oznaczone różnymi literami w tej samej kolumnie różnią się w sposób statystycznie istotny przy  $\alpha = 0,05$  / the mean values denoted by different letters in the same column differ statistically significantly at  $\alpha = 0.05$

Właściwości powierzchniowe kazeinianów badano poprzez oznaczenie zdolności absorpcji wody, tłuszczu oraz zdolności emulgowania tłuszczu (tab. 2). Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że statystycznie istotnie najwyższą zdolnością absorpcji wody (4,73 g wody/1 g preparatu) charakteryzował się kazeinian sodu produkowany metodą ekstruzji ( $EK_{Na}$ ), ponad 2-krotnie niższą (2,02 g wody/1 g preparatu) kazeinian sodu otrzymywany metodą zbiornikową ( $ZK_{Na}$ ). Najniższe zdolności absorpcji wody (1,31 - 1,54 g wody/1 g preparatu) wykazywały kazeiniany wapnia ( $ZK_{Ca}$ ,  $EK_{Ca}$ ). Jak podają Kneifel i Seidler [9], ilość wody związanej przez białko zależy od takich czynników, jak: skład aminokwasowy białka, liczba grup polarnych w cząsteczce, dostępność miejsc hydrofilowych, odczyn środowiska, siła jonowa, temperatura i stężenie białka. Wiązanie wody przez kazeiniany uzależnione jest również od możliwości penetracji wody w głąb kazeinianów, która z kolei determinowana jest ich mikrostrukturą. Kazeinian sodu otrzymywany ekstruzyjnie ( $EK_{Na}$ ), charakteryzujący się dobrze rozwiniętą porowatą strukturą, wykazywał równocześnie bardzo dobre zdolności absorpcji wody.

Podobne zależności stwierdzono w przypadku badań zdolności absorpcji tłuszczu przez kazeiniany. Najwyższą statystycznie zdolność absorpcji tłuszczu (3,65 cm<sup>3</sup> oleju/1 g preparatu) wykazywał kazeinian sodu produkowany metodą ekstruzji ( $EK_{Na}$ ), następnie kazeinian sodu otrzymywany metodą zbiornikową ( $ZK_{Na}$ ) – 2,23 cm<sup>3</sup> oleju/1 g preparatu. Znacznie słabszymi zdolnościami absorpcji tłuszczu charakteryzowały się kazeiniany wapnia (1,30 - 1,56 cm<sup>3</sup> oleju/1 g preparatu). Kazeiniany wapnia charakteryzowały się zwartą i upakowaną strukturą, która utrudniała penetrację oleju do wnętrza cząstki preparatu. Zdolność absorbowania tłuszczu przez kazeiniany wynika z dostępności grup hydrofobowych w cząsteczce preparatu białkowego [18].

Ważnymi cechami kazeinianów, które decydują o ich przydatności do produkcji żywności zawierającej różne układy emulsyjne, są zdolności emulgowania tłuszczu preparatów białkowych [10]. W przeprowadzonym doświadczeniu zdolności emulgowania tłuszczu oznaczano jako wydajność emulgowania oleju wyrażoną procentem fazy olejowej. Badania wykazały, że najwyższą statystycznie istotną wydajnością emulgowania tłuszczu charakteryzowały się kazeiniany produkowane metodą ekstruzji ( $EK_{Na}$  - 90,23 %), ( $EK_{Ca}$  - 87,45 %). Wydajność emulgowania tłuszczu kazeinianów produkowanych metodą zbiornikową wynosiła 83,20 % w przypadku kazeinianu sodu ( $ZK_{Na}$ ) oraz 80,12 % – kazeinianu wapnia ( $ZK_{Ca}$ ). Dickinson [4] dowodzi, że kazeinian wapnia wykazuje słabsze zdolności emulgujące w porównaniu z kazeinianem sodu, ponieważ emulsja tłuszczowa wymaga większego stężenia białka na powierzchni kuleczek tłuszczowych. Kazeinian wapnia absorbowany jest na kuleczce tłuszczowej w postaci agregatów, natomiast kazeinian sodu tworzy na powierzchni kuleczek warstwę monomolekularną [4]. Słabsze zdolności emulgowania tłuszczu przez kazeiniany produkowane metodą zbiornikową można tłumaczyć niekorzystnymi zmianami

denaturacyjnymi, zachodzącymi w czasie długotrwałej obróbki termicznej stosowanej w procesie rozpuszczania kazeiny (temp. 70 °C w ciągu 40 min). Ekstruzja, zaliczana do procesów HTST, w mniejszym stopniu wpływała na zmiany w białku [5]. Do czynników, które mogą wpływać na zdolności emulgujące białek zalicza się: właściwości fizyczne białek (wielkość, kształt, ładunek elektryczny, hydrofobowość, rozpuszczalność) oraz czynniki środowiskowe (pH, obecność jonów i temperatura) [12].



- kazeinian sodu otrzymany metodą ekstruzji (EK<sub>Na</sub>) / sodium caseinate produced by an extrusion method
- kazeinian wapnia otrzymany metodą ekstruzji (EK<sub>Ca</sub>) / calcium caseinate produced by an extrusion method
- ▲— kazeinian sodu otrzymany metodą zbiornikową (ZK<sub>Na</sub>) / sodium caseinate produced by a tank method
- ▲---- kazeinian wapnia otrzymany metodą zbiornikową (ZK<sub>Ca</sub>) / calcium caseinate produced by a tank method

Rys. 1. Lepkość pozorna 5 % roztworów kazeinianów.

Fig. 1. Apparent viscosity of 5% caseinate solutions.

Badania lepkości wodnych roztworów kazeinianów miały na celu określenie, który z analizowanych preparatów białkowych mógłby znaleźć zastosowanie, jako substancja zagęszczająca w produktach spożywczych. Na podstawie przeprowadzonych

badania wykazano (rys. 1), że największą lepkością charakteryzował się 5 % roztwór kazeinianu sodowego (EK<sub>Na</sub>) oraz nieznacznie mniejszą – kazeinianu wapnia (EK<sub>Ca</sub>) produkowanych metodą ekstruzji. Krzywe lepkości wskazują, że kazeiniany produkowane metodą zbiornikową tworzą roztwory o blisko 2-krotnie mniejszej lepkości, w porównaniu z kazeinianami otrzymywanymi metodą ekstruzji. Wcześniejsze badania wykazały, że w procesie ekstruzji białek mleka mogą zachodzić procesy polimeryzacji kazeiny oraz wzrost hydrofobowości białka [19, 20]. Zmiany strukturalne kazeiny zachodzące w czasie ekstruzji mogą mieć znaczenie w tworzeniu przez kazeinian bardziej lepkich roztworów. Z danych literaturowych wynika, że spośród kazeinianów największą lepkość, przy tych samych stężeniach, wykazują roztwory kazeinianów sodu, a następnie wapnia. Najmniejszą lepkością charakteryzują się kazeiniany amonu [2]. Lepkość wodnych roztworów kazeinianów jest ważną cechą funkcjonalną w przypadku ich stosowania, jako komponentów zup w proszku, sosów, majonezów, napojów owocowo-warzywnych i jogurtów [10].

Wyniki badań przedstawione w pracy dowodzą, że stosowana technologia produkcji kazeinianów może mieć istotny wpływ na ich cechy fizykochemiczne i funkcjonalne. Należy podkreślić, że metoda zbiornikowa, w porównaniu z ekstruzyjną, jest znacznie kosztowniejsza, może negatywnie wpływać na wartość odżywczą białka oraz nie zapewnia wysokiej czystości mikrobiologicznej produktu. Powyższe argumenty są podstawą do stwierdzenia, że metoda ekstruzji powinna w przyszłości całkowicie zastąpić tradycyjną technologię produkcji kazeinianów.

### **Wnioski**

1. Kazeinian sodu i wapnia otrzymywane tradycyjną metodą zbiornikową oraz metodą ekstruzji charakteryzowały się zbliżonym składem chemicznym, za wyjątkiem zawartości popiołu.
2. Spośród badanych preparatów białkowych kazeinian sodu wyprodukowany metodą ekstruzji charakteryzował się najbardziej rozwiniętą, porowatą strukturą i największą rozpuszczalnością w wodzie, zdolnością absorpcji wody i tłuszczu, wydajnością emulgowania tłuszczu oraz tworzył roztwory wodne o największej lepkości.
3. Kazeinian wapnia, niezależnie od metody produkcji, charakteryzował się bardziej zwartą, upakowaną strukturą, wyższym w porównaniu z kazeinianem sodu ciężarem nasypowym, mniejszą rozpuszczalnością w wodzie oraz zdolnością absorpcji wody i tłuszczu.

### Literatura

- [1] AOAC: Official Method of Analysis, 14<sup>th</sup> ed., Associations of Official Analytical Chemists, Arlington, Virginia, 1984.
- [2] Bylund G.: Dairy processing handbook. TETRA PAK Processing Systems AB, Lund, Szwecja, 1995.
- [3] Chojnowski W.: Technologia, charakterystyka i zastosowanie koncentratów białkowych z mleka. Praca doktorska, AR-T, Olsztyn 1975.
- [4] Dickinson E.: Casein emulsions: interfacial properties and interactions. *Int. Dairy J.*, 1999, **9**, 305-312.
- [5] Fichtali J., van de Voort.: Performance evaluation of acid casein neutralization process by twin-screw extrusion. *J. Food Eng.*, 1995, **26**, 301-318.
- [6] Hermansson A.M.: Functional properties of proteins for food-swelling. *Lebensm.-Wiss. U. Techn.*, 1972, **5**, 24-29.
- [7] International Standard FIL/IDF.: Casein and caseinates. Determination of lactose content – photometric method. 1989, **106**, 1.
- [8] Kiszka J., Juśkiewicz M.: Charakterystyka różnych preparatów białkowych pozyskiwanych z mleka. *Acta Acad. Agricult. Techn. Olszt.*, 1996, **29**, 37-55.
- [9] Kneifel W., Seiler A.: Water – holding properties of milk products – a review. *Food Structure*, 1993, **12**, 297-308.
- [10] Lawson M.A.: Milk proteins as food ingredients. *Food Technol.*, 1996, **10**, 101-102.
- [11] Lee S.Y., Morr C.V.: Structural and functional properties of caseinates and whey protein isolate as affected by temperature and pH. *J. Food Sci.*, 1992, **5**, 1210-1213.
- [12] Leman J., Haque Z., Kinsella J.E.: Zastosowanie metody turbidymetrycznej do badania właściwości emulsyjnej albuminy wołowej serum. *Acta Acad. Agricult. Techn. Olszt.* 1989, **23**, 91-101.
- [13] Manski M.J., van der Goot A., Boom R.M.: Advance in structure of anisotropic protein-rich foods through novel processing concepts. *Trends Food Sci. Technol.*, 2007, **18**, 546-557.
- [14] Morr C.V., German B., Kinsella J.E., Regenstein J.E., Van Buren J.P., Kilara A., Lewis B.A., Mangina M.E.: A collaborative study to develop a standardized food protein solubility procedure. *J. Food Sci.*, 1985, **50**, 1715-1718.
- [15] Nijdam J.J., Langrish T.A.G.: The effect of surface composition on functional properties of milk powders. *J. Food Eng.*, 2006, **77**, 919-925.
- [16] Pijanowski E., Gawel J.: *Zarys chemii i technologii mleczarstwa*. Tom 3, PWRiL, Warszawa, 1985.
- [17] PN-78/86030: Mleko i przetwory mleczarskie. Mleko w proszku. Metody badań.
- [18] Sikorski E.: Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności. WNT, Warszawa 1996.
- [19] Szpendowski J.: Modyfikacje kazeiny metodą ekstruzji. *Acta Acad. Agricult. Techn. Olszt.*, *Technologia Alimentarum*, 1991, **23**, 1-43.
- [20] Szpendowski J., Śmietana Z., Chojnowski W., Świigoń J.: Modification of the structure of casein preparations in the course extrusion. *Nahrung*, 1994, **3**, 253-258.
- [21] Szpendowski J., Śmietana Z., H. Panfil-Kuncewicz.: Wpływ neutralizacji kazeiny kwasowej na jakość ekstrudowanego kazeinianu sodu. *Przem. Spoż.*, 1994, **6**, 175-177.
- [22] Szpendowski J., Cierach M., Śmietana Z., Wilczewska J.: Physico-chemical and functional properties of caseinate obtained by extrusion cooking. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2001, **10**, 13-18.
- [23] Szpendowski J., Świigoń J.: Mikrostruktura i właściwości funkcjonalne kazeinianów otrzymanych metodą ekstruzji. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2003, **3**, 83-91.
- [24] Szpendowski J., Świigoń J., Panfil-Kuncewicz H.: The effect of acid neutralization by extrusion on the chemical composition and emulsifying capacity of caseinates. *Pol. J. Natural Sci.*, 2003, **14**, 557-570.



- [25] Świgoń J., Szpendowski J., Śmietana Z.: Some physicochemical and functional properties of sodium caseinate. *Pol. J. Nat. Sci.*, 2002, **11**, 73 -87.
- [26] Świdorski F.: *Technologia przemysłowej produkcji potraw*. WNT, Warszawa 1989.
- [27] Tossavainen O., Hakulin S., Kervinen R., Myllymaki O., Linko P.: Neutralisation of acid casein in a twin-screw cooking extruder. *Lebensm.-Wiss. U. Techn.*, 1986, **19**, 443-447.

### PHYSICOCHEMICAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF CASEINATES PRODUCED BY TANK AND EXTRUSION METHODS

#### S u m m a r y

The objective of the research study accomplished was to compare the physicochemical and functional properties of the selected caseinates produced by a traditional tank method and an extrusion method. Sodium and calcium caseinates produced using the traditional tank method and extrusion method were characterized by a similar chemical composition, except for the content of ash. From amidst all the protein preparations analyzed, the sodium caseinate produced by the extrusion method was characterized by the most developed, highly porous structure and the highest water solubility, as well as by a water and fat absorption capacity, a yield of fat emulsification; it formed aqueous solutions of the highest viscosity values. Irrespective of the method of producing calcium caseinate, it was characterized by a more compact, packed structure, a higher bulk density compared to sodium caseinate, and by a lower solubility in water, as well as by a lower water and fat absorption capacity. When the extrusion technology is substituted for the traditional tank method, then, it is possible to manufacture the caseinates characterized by functional properties that appear more constructive.

**Key words:** caseinates, tank method, extrusion method, microstructure, chemical composition, functional properties 