

ANETA BRODZIAK

## WŁAŚCIWOŚCI ŻELUJĄCE I TEKSTURA ŻELI OTRZYMANYCH Z BIAŁEK SERWATKOWYCH POCHODZĄCYCH Z MLEKA KRÓW RÓŻNYCH RAS

### Streszczenie

Celem podjętych badań było określenie wpływu pochodzenia mleka (rasa krów) i rodzaju zastosowanej soli (jony wapnia i sodu) na wybrane właściwości funkcjonalne białek serwatkowych, istotne w produkcji artykułów żywnościowych. Szczególną uwagę zwrócono na właściwości reologiczne (w tym właściwości żelujące i teksturę żeli – twardość, przylegalność i spójność), decydujące o przydatności białek serwatkowych jako składnika dodatkowego w produktach mlecznych oraz w dużym stopniu wpływające na wybór dokonywany przez konsumentów.

Oznaczono podstawowy skład chemiczny (zawartość białka ogólnego, tłuszczu, laktozy i suchej masy) oraz stężenie wybranych białek serwatkowych w serwatce, a następnie w permeatach i retentatach uzyskanych metodą mikro- i ultrafiltracji z poszczególnych etapów separacji i zagęszczenia roztworów białek serwatkowych. Twardość, przylegalność i spójność otrzymanych żeli określono w profilowej analizie tekstury, natomiast właściwości mechaniczne (wartości modułu zachowawczego i stratności oraz lepkość pozorną) zbadano stosując reometrię oscylacyjną. Wykazano różnice w wartościach analizowanych parametrów tekstury w zależności od rasy krów, od których pochodziło mleko. Żele z białek serwatkowych mleka krów rasy jersey, w porównaniu z białkami mleka krów polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej, charakteryzowały się mniejszą twardością i przylegalnością oraz większą spójnością. Pochodzenie mleka związane z rasą krów i rodzaj użytej soli wpływały na wartości modułu zachowawczego i stratności analizowanych żeli białek serwatkowych.

**Słowa kluczowe:** białka serwatkowe, właściwości żelujące, tekstura żeli

### Wprowadzenie

Serwatka, uboczny produkt w przemyśle mleczarskim przy produkcji serów, traktowana była dawniej jako odpad zanieczyszczający środowisko. W rzeczywistości stanowi ona jednak źródło cennych niewykorzystanych w pełni składników funkcjonalnych, w tym szczególnie bioaktywnych białek serwatkowych, o korzystnym udo-

kumentowanym oddziaływaniu na organizm człowieka [10, 13-16, 19, 20]. W Polsce w roku 2010 jej produkcja wyniosła 1,1 mln ton przy produkcji mleka towarowego – 8,7 mln ton [11, 22]. Dopiero od niedawna przemysł mleczarski dysponuje metodami umożliwiającymi pełniejsze zagospodarowanie serwatki lub poszczególnych białek z niej wyodrębnionych, np. przez filtrację membranową, wymianę jonową czy elektrodializę. Optymalne zagospodarowanie tych składników w istotny sposób wpływa na zmniejszenie kosztów produkcji serów i koncentratów z mleka. Rozwiązanie takie przyczynia się do zwiększenia opłacalności produkcji oraz zmniejszenia zagrożenia ekologicznego. Dodatek białek serwatkowych do żywności wpływa na wzbogacenie jej walorów żywieniowych i sensorycznych, a także właściwości funkcjonalnych i jest szczególnie istotnym wyróżnikiem jej jakości. Wpływa także na wzrost akceptacji konsumenckiej produktów [26, 29]. Obecnie uważa się, że zdolność do tworzenia żeli jest najważniejszą właściwością funkcjonalną białek serwatkowych. Znajduje zastosowanie w kształtowaniu pożądanej tekstury produktu żywnościowego, poprawia wodochłonność, a także zapobiega synerezie. W matrycy żelu zatrzymywane są i unieruchamiane cząsteczki wody i innych składników żywności [20].

Celem podjętych badań było określenie wpływu pochodzenia mleka (rasa krów) i rodzaju zastosowanej soli (jony wapnia i sodu) na wybrane właściwości funkcjonalne białek serwatkowych istotne w produkcji artykułów żywnościowych. Szczególną uwagę zwrócono na właściwości reologiczne (w tym właściwości żelujące i teksturę żeli – twardość, przylegalność i spójność), decydujące o przydatności białek serwatkowych jako składnika strukturalnego w produktach mlecznych.

### **Materiały i metody badań**

Badaniami objęto reprezentatywne próbki mleka zbiorczego pozyskane od krów dwóch typowo mlecznych ras, tj. polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej (phf cb) i jersey. W celu oznaczenia podstawowych parametrów fizykochemicznych serwatki, separacji i zagęszczenia białek serwatkowych oraz zbadania ich właściwości żelujących, próbki mleka pobierano trzykrotnie (zgodnie z AOAC [2]), o objętości 25 dm<sup>3</sup> każda. Bezpośrednio po dostarczeniu do laboratorium Katedry Towaroznawstwa i Przetwórstwa Surowców Zwierzęcych Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie prowadzono oddzielnie enzymatyczną koagulację kazein za pomocą podpuszczki. Mleko odtłuszczano (wirując w temp. 4 °C przez 10 min przy 16000 × g), a następnie podgrzewano do temp. 30 - 32 °C w łaźni wodnej. Podpuszczkę (0,66 g·100 cm<sup>-3</sup>; Fromase ® 220TL Granulate, DSM Food Specialities, Francja) dodawano w ilości 0,25 cm<sup>3</sup>·25 cm<sup>-3</sup> mleka. Uzyskaną serwatkę utrwalano 30 % perhydrolem (POCh, Polska), uzyskując stężenie 0,1 %, a następnie przechowywano w temp. 4 - 6 °C do momentu analizy oraz separacji i zagęszczania.

Oznaczano podstawowy skład chemiczny, tj. zawartość białka ogólnego, tłuszczu, laktozy i suchej masy, przy zastosowaniu Infrared Milk Analyzer (Bentley Instruments, USA) oraz pH (pH-metrem firmy Elmetron CP-401, Polska). W celu określenia stężenia wybranych białek serwatkowych, tj.  $\alpha$ -laktoalbuminy ( $\alpha$ -La) i  $\beta$ -laktoglobuliny ( $\beta$ -Lg), stosowano metodę wysokosprawnej chromatografii cieczowej w odwróconym układzie faz (chromatograf cieczowy ProStar 210, detektor UV-Vis ProStar 325 oraz kolumna Nucleosil 300-5 C18 – Varian, USA). Wszystkie próbki przygotowywano metodą opracowaną przez Romero i wsp. [25] z modyfikacjami. Zawartość składników mineralnych, tj. Ca i Na oznaczano techniką płomieniową atomowej spektrometrii absorpcyjnej z wykorzystaniem spektrometru SpectrAA280FZ (Varian, USA) w Centralnym Laboratorium Analitycznym Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie.

Separację i zagęszczanie serwatki podpuszczkowej prowadzono w laboratorium Katedry Biotechnologii, Żywienia Człowieka i Towaroznawstwa Żywności Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie. Do filtracji serwatki stosowano instalację pilotową do filtracji membranowej TMI16 (J.A.M. Inox Produkt, Kalisz, Polska). W pierwszym etapie przeprowadzano mikrofiltrację przez membranę ceramiczną o wielkości porów 1,4  $\mu\text{m}$ . W ten sposób z prób odseparowywano tłuszcz i mikroorganizmy. Następnie dokonywano mikrofiltracji, stosując membranę 0,14  $\mu\text{m}$  w celu oddzielenia cząsteczek kazeiny (Tami Industries, Intermasz, Września, Polska). Procesy prowadzono w temp. około 20 °C. Po każdym z procesów, jak również w przypadku znacznego zmniejszenia się wydajności, przeprowadzano procedurę mycia i regeneracji membran zgodnie z instrukcją obsługi wydaną przez producenta.

Uzyskany permeat poddawano ultrafiltracji przy zastosowaniu zestawu ultrafiltracyjnego Vivaflow 50 wyposażonego w membranę 10000 Da (MWCO) z polietersulfonu (Sartorius Spedim Biotech GmbH, Kostrzyń, Polska). Regeneracji membran również dokonywano zgodnie z instrukcją obsługi wydaną przez producenta.

Otrzymywane retentaty białek serwatkowych stosowano do sporządzenia roztworów o stężeniu białka 6 % w wodzie destylowanej (w powtórzeniu), poprzez mieszanie za pomocą mieszadła magnetycznego Heidolph MR 3002S (Schwabach, Niemcy) przez 30 min. Natomiast roztwory sporządzone w 0,05 M  $\text{CaCl}_2$  i 0,2 M NaCl zawierały 12,46 % białka – z mleka krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej i 12,58% – z mleka krów rasy jersey. Wartość pH przygotowanych roztworów doprowadzano do 7,0 za pomocą 1  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  NaOH i 1  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  HCl (POCH, Polska). Roztwory (40  $\text{cm}^3$ ) rozlewano do zlewek i ogrzewano przez 45 min w łaźni wodnej w temp. 80 °C w celu rozfałdowania białek serwatkowych i ekspozycji grup tiolowych [3]. Próbki przygotowane w  $\text{CaCl}_2$  i NaCl ulegały procesowi żelowania „na gorąco”. Natomiast do próbek sporządzonych w wodzie destylowanej, schłodzonych do temperatury pokojowej, dodawano odpowiednio stężony roztwór  $\text{CaCl}_2$  lub NaCl,

inicjując w ten sposób żelowanie „na zimno”. Sporządzane żele przechowywano w zamkniętych naczyniach przez około 20 h w temp. 4 - 6 °C.

Twardość, przylegalność i spójność żeli indukowanych ogrzewaniem określano w profilowej analizie tekstury żeli wg modyfikacji Bonczar i wsp. [4]. Pomiarów dokonywano za pomocą teksturometru TA-XT2i (Stable Microsystems, Goaldming, Wielka Brytania) w temp.  $20 \pm 1$  °C. Stosowano próbnik cylindryczny o średnicy 15 mm, zanurzany dwukrotnie sekwencyjnie na głębokość 15 mm przy prędkości przesuwu głowicy analizatora  $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  z siłą 0,98 N. Zanurzenia przedzielano fazą relaksacyjną trwającą 30 s. Uzyskane wyniki rejestrowano w programie Texture Expert ver. 1.22. Badania przeprowadzano w trzech powtórzeniach.

Właściwości mechaniczne żeli indukowanych jonami sodu i wapnia badano za pomocą reometru dynamicznego Haake RS 300 (Haake, Karlsruhe, Niemcy). Pomiarów prowadzono w układzie płytka-płytką z użyciem płytek ząbkowanych o średnicy 35 mm i szczelinie 1mm, w temp.  $20 \pm 1$  °C. W badaniach z zakresu reologii oscylacyjnej wykonywano analizy spektrów mechanicznych przy częstotliwości drgań od 0,1 do 100 Hz i odkształceniu 0,1 %. Lepkość pozorną określano przy gradiencie prędkości  $20 \text{ s}^{-1}$  przez 120 s. Uzyskane wartości modułu zachowawczego i modułu stratności oraz lepkości pozornej rejestrowano w programie RheoWin. Wszystkie badania powtórzono trzykrotnie.

Analizę statystyczną przeprowadzono w programie StatSoft Inc. (Statistica ver. 6, 2003). Dane przedstawiono jako wartość średnią poszczególnych cech  $\pm$  błąd standardowy średniej.

## Wyniki i dyskusja

Zgodnie z koncepcją żywności funkcjonalnej, oceniając właściwości funkcjonalne białek serwatkowych, nie należy pomijać właściwości odżywczych, o których decyduje zawartość podstawowych składników. Zawartość białka ogólnego i laktozy w suchej masie retentatu uzyskanego z ultrafiltracji wynosiła, odpowiednio: 71 i 25 % – z mleka krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej oraz 72 i 24 % – z mleka krów rasy jersey. Ze względu na niepełny proces izolacji białek serwatkowych, otrzymane retentaty poultrafiltracyjne stanowiły bardziej koncentraty, a nie izolaty, czego efektem może być trudniejsza interpretacja uzyskanych wyników.

Analizując skład chemiczny próbek otrzymanych w trakcie kolejnych etapów filtracji (tab. 1) stwierdzono, że największym zmianom ulegała zawartość białka, w tym również głównych białek serwatkowych, tj.  $\alpha$ -La i  $\beta$ -Lg. Ultrafiltracja z zastosowaniem membrany oddzielającej cząsteczki o wielkości 10000 Da powinna spowodować zatrzymanie ich w retentacie. Jak przewidywano, zawartość tych białek w retentatach poultrafiltracyjnych, w porównaniu z serwatką wytworzoną z mleka, okazała się większa, odpowiednio o:  $\alpha$ -La –  $1,17 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  i  $\beta$ -Lg –  $4,91 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  w przypadku mleka krów

rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej oraz  $\alpha$ -La –  $1,27 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  i  $\beta$ -Lg –  $5,21 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  w odniesieniu do mleka krów rasy jersey. W związku z uzyskaniem poziomu czystości roztworów otrzymanie wyższego stężenia omawianych białek w retentacie z ultrafiltracji nie było możliwe. Należy jednak zaznaczyć, że wykazano statystycznie istotnie ( $p \leq 0,01$ ) większą zawartość  $\beta$ -laktoglobuliny w retentacie poultrafiltracyjnym uzyskanym z mleka krów rasy jersey. Potwierdzeniem tego są uzyskane stosunki  $\alpha$ -La do  $\beta$ -Lg. Większa koncentracja głównych białek serwatkowych, a zwłaszcza  $\beta$ -laktoglobuliny, w serwatce i retentacie poultrafiltracyjnym uzyskanym z mleka krów rasy jersey potencjalnie może mieć wpływ na poprawę właściwości żelujących roztworów białek serwatkowych. Spośród białek serwatkowych,  $\beta$ -laktoglobulina wyróżnia się bowiem najlepszą zdolnością do żelowania. Natywna  $\alpha$ -laktoalbumina wykazuje natomiast słabą zdolność do tworzenia żeli. Istnieje jednak możliwość jej poprawy poprzez niewielki dodatek  $\beta$ -laktoglobuliny lub BSA [17]. Przy niewielkich stężeniach białka agregacja powoduje jedynie wzrost lepkości roztworu.

Przed przystąpieniem do procesu żelowania pH retentatów poultrafiltracyjnych doprowadzano do wartości około 7,0: pH próbek pochodzących z mleka krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej wyniosło 7,08, a z jersey – 6,95. Środowisko o pH zbliżonym do wartości punktu izoelektrycznego warunkowałoby powstawanie kleikowatych i mętnych lub o małej zwięzłości i elastyczności żeli białek serwatkowych, podatnych na synerzę. Obserwując przebieg procesu żelowania stwierdzono, że próbki przygotowane w roztworach soli i ogrzewane w łaźni wodnej w temp.  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  uległy żelowaniu w ciągu 45 min, przy czym proces ten przebiegał najwolniej w roztworach białek serwatkowych, z mleka krów rasy jersey, z dodatkiem NaCl. Żel ten był również najmniej zwięzły po wyjęciu z naczynia. Wszystkie otrzymane żele były nieprzezroczyste.

Hongsprabhas i Barbut [9] wykazali, że zwiększenie stężenia białek serwatkowych (z 6 do 10 %), jak również  $\text{CaCl}_2$  (z 5 do 150 mM) wpływało istotnie na wzrost siły żelowania.

Przeprowadzona analiza tekstury umożliwiła wykazanie wpływu rodzaju soli, z uwzględnieniem od rasy krów, od których pochodziło mleka, na wybrane parametry, tj. twardość, przylegalność i spójność żeli (rys. 1 - 3). Porównując wyniki oznaczeń twardości żeli stwierdzono większą wartość tego parametru w przypadku żeli utworzonych z roztworów białek serwatkowych otrzymanych z mleka krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej – średnio 1,30 N, niezależnie od rodzaju soli. Najmniej twardy (0,26 N) okazał się żel z roztworu białek serwatkowych z mleka krów rasy jersey z dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ .

**T a b e l a 1**  
Wartość pH, podstawowy skład chemiczny oraz zawartość wybranych białek serwatkowych i pierwiastków w poszczególnych próbkach podczas procesów filtracyjnych.

pH value, basic chemical composition, and content of selected whey proteins and elements in individual samples during filtration process.

Próbka Sample	Rasa krów Breed of cows	pH	Białko ogólne Total protein [%]	Tłuszcz Fat [%]	Laktoza Lactose [%]	Sucha masa Dry matter [%]	$\alpha$ -La [g·dm <sup>-3</sup> ]	$\beta$ -Lg [g·dm <sup>-3</sup> ]	$\alpha$ -La/ $\beta$ -Lg	Na [mg·dm <sup>-3</sup> ]	Ca [mg·dm <sup>-3</sup> ]
Serwatka Whey	Phf cb	6,30 ± 0,01	1,43 ± 0,01 <sup>A</sup>	0,05 ± 0,01	4,27 ± 0,02	6,63 ± 0,05	0,95 ± 0,01	2,87 ± 0,01	0,319 ± 0,004	403,5 ± 24,3 <sup>b</sup>	518,6 ± 24,4 <sup>a</sup>
	Jersey	6,34 ± 0,01	1,66 ± 0,01 <sup>B</sup>	0,06 ± 0,01	4,33 ± 0,03	6,72 ± 0,05	0,99 ± 0,01	3,06 ± 0,03	0,323 ± 0,003	315,1 ± 20,1 <sup>a</sup>	594,7 ± 17,8 <sup>b</sup>
Permeat z mikrofiltracji Permeate from micro-filtration	Phf cb	6,57 ± 0,08	1,91 ± 0,14 <sup>B</sup>	0,00	4,40 ± 0,06	6,73 ± 0,11 <sup>a</sup>	0,94 ± 0,01	2,91 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,325 ± 0,005	431,5 ± 24,3	518,6 ± 24,4
	Jersey	6,52 ± 0,10	1,67 ± 0,09 <sup>A</sup>	0,00	4,33 ± 0,05	6,92 ± 0,09 <sup>b</sup>	0,99 ± 0,02	3,02 ± 0,04 <sup>b</sup>	0,328 ± 0,004	345,1 ± 20,1	594,7 ± 17,8
Retentat z ultrafiltracji Retentate from ultra-filtration	Phf cb	6,44 ± 0,09	12,46 ± 0,10	0,00	4,36 ± 0,07	17,63 ± 0,19	2,12 ± 0,09	7,88 ± 0,21 <sup>A</sup>	0,269 ± 0,011 <sup>A</sup>	753,0 ± 42,5 <sup>b</sup>	2300,6 ± 114,6 <sup>A</sup>
	Jersey	6,47 ± 0,12	12,58 ± 0,13	0,00	4,26 ± 0,05	17,59 ± 0,16	2,26 ± 0,14	8,27 ± 0,17 <sup>B</sup>	0,275 ± 0,009 <sup>B</sup>	682,0 ± 27,9 <sup>a</sup>	2620,1 ± 132,4 <sup>B</sup>

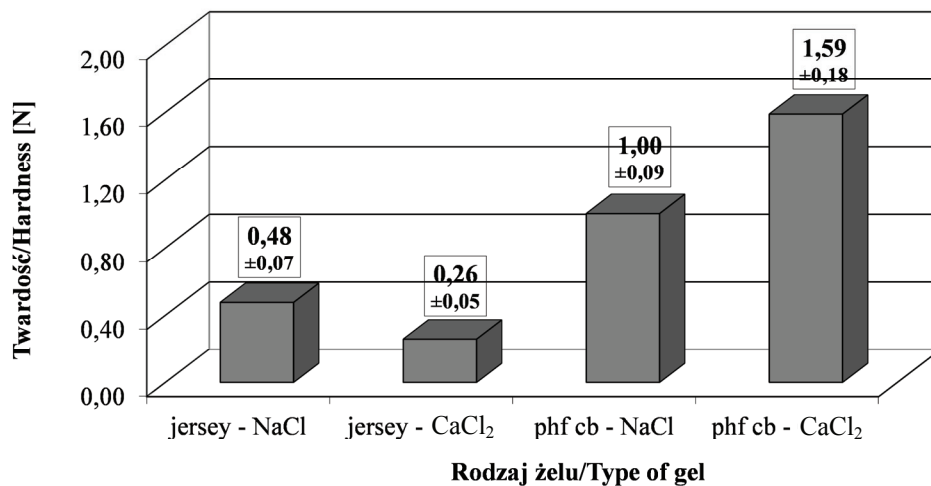
Objaśnienia: / Explanatory notes:

- Phf cb – rasa krów polska holsztyńsko-fryzyjska odmiany czarno-białej / Phf cb – Black-White variety of Polish Holstein-Friesian breed of cows;

-  $\alpha$ -La –  $\alpha$ -laktoalbumina /  $\alpha$ -La –  $\alpha$ -lactalbumin;  $\beta$ -Lg –  $\beta$ -laktoglobulina /  $\beta$ -Lg –  $\beta$ -lactoglobulin;

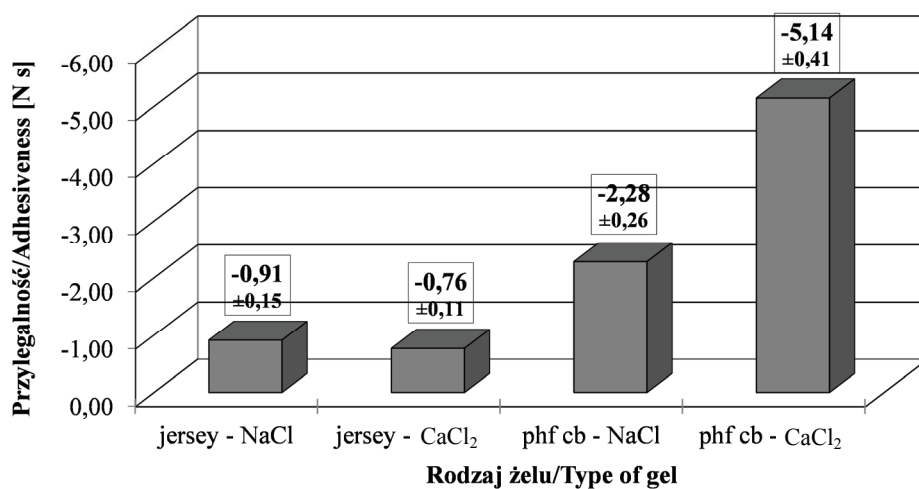
- wartość średnia ± błąd standardowy średniej / mean value ± standard error of mean; n = 3;

- wartości średnie oznaczone różnymi literami w kolumnach różnią się statystycznie istotnie: a, b – przy p ≤ 0,05; A, B – przy p ≤ 0,01 / Mean values denoted by various letters in columns differ statistically significantly: a, b – at p ≤ 0.05; A, B – at p ≤ 0.01.



Rys. 1. Wpływ rodzaju soli na twardość otrzymanych żeli białek serwatkowych indukowanych ogrzewaniem, z uwzględnieniem pochodzenia mleka (rasa krów).

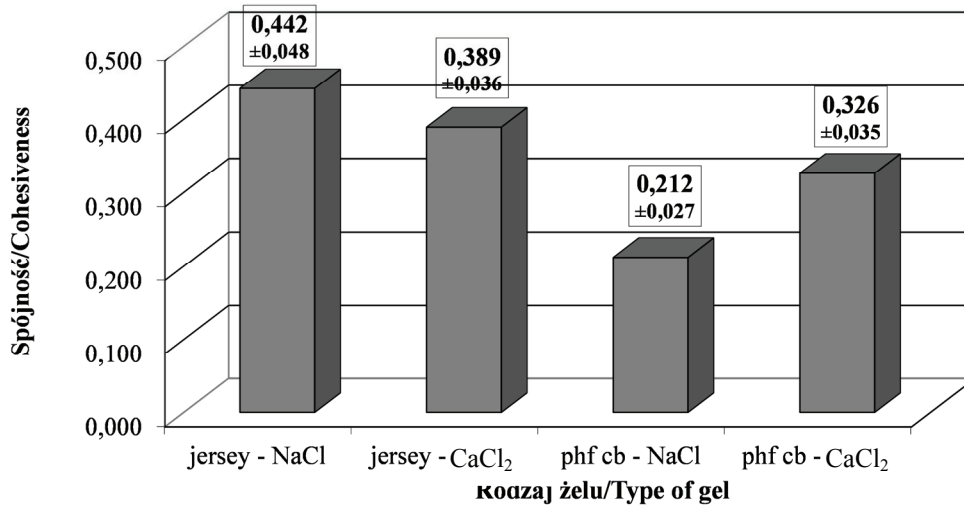
Fig. 1. Effect of salt type on hardness of heat-induced whey protein gels with regard to milk origin (breed of cows).



Rys. 2. Wpływ rodzaju soli na przylegalność otrzymanych żeli białek serwatkowych indukowanych ogrzewaniem, z uwzględnieniem pochodzenia mleka (rasa krów).

Fig. 2. Effect of salt type on adhesiveness of heat-induced whey protein gels with regard to milk origin (breed of cows).





Rys. 3. Wpływ rodzaju soli na spójność otrzymanych żeli białek serwatkowych indukowanych ogrzewaniem, z uwzględnieniem pochodzenia mleka (rasa krów).

Fig. 3. Effect of salt type on cohesiveness of heat-induced whey protein gels with regard to milk origin (breed of cows).

Gustaw [8], analizując zmiany właściwości reologicznych 14 % żeli uzyskanych z różnych komercyjnych preparatów białek serwatkowych w zależności od pH, wykazał, że najtwardsze okazały się żele WPI otrzymane w środowisku o pH = 6,3. Stwierdził ponadto wzrost twardości żeli, w tym zwłaszcza otrzymanych z WPC, wraz z upływem czasu ich przechowywania. Podobne zmiany zauważono podczas przechowywania twarogów, co prawdopodobnie było spowodowane wyciekaniem serwatki. Duży wyciek serwatki jest niekorzystny, ponieważ żel może stać się zbyt zwięzły i suchy. Według Ju i Kilara [12] dodatek CaCl<sub>2</sub> istotnie wpływał na twardość żeli WPI indukowanych termicznie. Według Matsumodi i wsp. [17] największą twardością charakteryzowały się żele utworzone z BSA i β-Lg indukowane ogrzewaniem. Twardość żeli β-Lg osiągnęła najwyższą wartość przy dodatku 20 - 40 mM NaCl lub 2 mM CaCl<sub>2</sub>, podczas gdy w przypadku żeli BSA przy 5 mM dodatku CaCl<sub>2</sub> i przy braku wpływu NaCl. Z kolei Puvanenthiran i wsp. [24] wykazali, że dodatek koncentratów białek serwatkowych do jogurtów powodował wzrost ich twardości, co można tłumaczyć korelacją pomiędzy zawartością kazeiny i białek serwatkowych. Twardość żelu jogurtowego wzrasta bowiem, jeżeli stosunek kazeiny do białek serwatkowych zmniejsza się. Należy przy tym zaznaczyć, że spośród właściwości reologicznych, twardość jest cechą najbardziej spostrzeganą i ocenianą przez konsumentów, czego dowiódł już Prentice [23], w dużym stopniu wpływająca na decyzję o zakupie danego produktu.



Przylegalność jest natomiast cechą pożądaną zwłaszcza w przypadku masel, margaryn i miksów. W badaniach własnych, najbardziej ujemną wartość przylegalności uzyskano w przypadku żeli (z białek serwatkowych mleka krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej) z dodatkiem  $\text{CaCl}_2$  (-5,14 N s). Należy przy tym podkreślić, że wartość ta była niemal siedmiokrotnie niższa w porównaniu z przylegalnością żeli z białek serwatkowych mleka krów rasy jersey o tym samym dodatku  $\text{CaCl}_2$ .

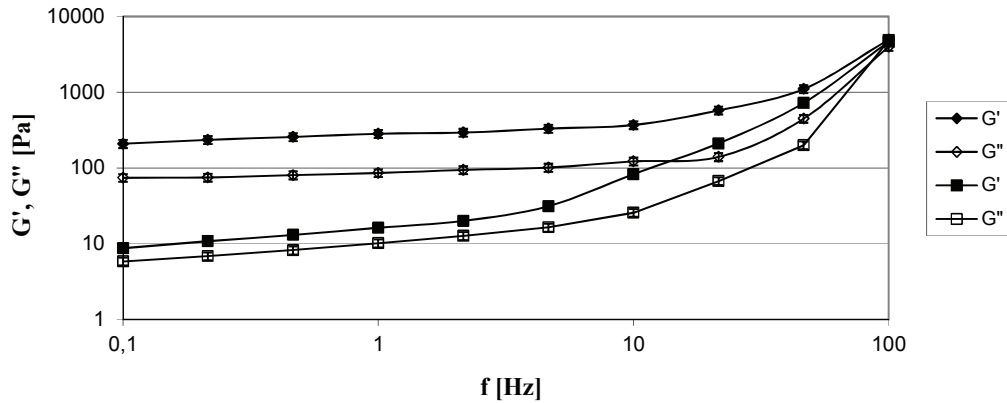
Jak podaje Glibowski [6], im wartość przylegalności zbliżona jest bardziej do zera, tym słabszą przylegalnością cechuje się układ. Przylegalność bliska zeru charakteryzuje przede wszystkim ciecz. Według Thapa i Gupta [30] zastąpienie kazeiny białkami serwatkowymi istotnie wpływało na wzrost przylegalności. Należy podkreślić, że wysoka przylegalność serów i analogów serów topionych do opakowania jest jedną z przyczyn ograniczających ich spożycie. Konsumenty nie akceptują bowiem produktów, które trudno oddzielić od opakowania. Sołowiej [27] stwierdził, że przylegalność analogów serów topionych ulega zwiększeniu wraz ze wzrostem stężenia białka.

Spójność otrzymanych żeli, opisująca siły wiązań wewnętrznych utrzymujących produkt jako całość, kształtowała się od 0,212 (białka serwatkowe mleka krów polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej – NaCl) do 0,442 (j.w. krów jersey – NaCl). Żele otrzymane z białek serwatkowych mleka krów rasy jersey charakteryzowały się większą spójnością w porównaniu z żelami z białek serwatkowych mleka krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej, odpowiednio o: 48 % (z NaCl) i 16 % (z  $\text{CaCl}_2$ ).

Wartości spójności zawierają się w przedziale od 0 do 1, przy czym 0 świadczy o tym, że próbka po odkształceniu nie powraca do swojego pierwotnego kształtu, tak jak to ma miejsce w przypadku żeli, zaś 1 oznacza całkowitą odbudowę, np. w przypadku cieczy [6]. Odnosząc się do produktów mlecznych, spójność jest szczególnie istotna w projektowaniu i wytwarzaniu serów, w tym dojrzewających i topionych. Według Gupta i Reuter [7], dodatek koncentratów białek serwatkowych przyczyniał się do zmniejszenia spójności analogów serów topionych. Z kolei Sołowiej i wsp. [28] wykazali, że próbki analogów serów topionych na bazie kazeiny kwasowej z dodatkiem koncentratów białek serwatkowych były bardziej spójne niż próbki otrzymane wyłącznie z kazeiny kwasowej, jednak ich spójność malała w miarę wzrostu stężenia białek serwatkowych.

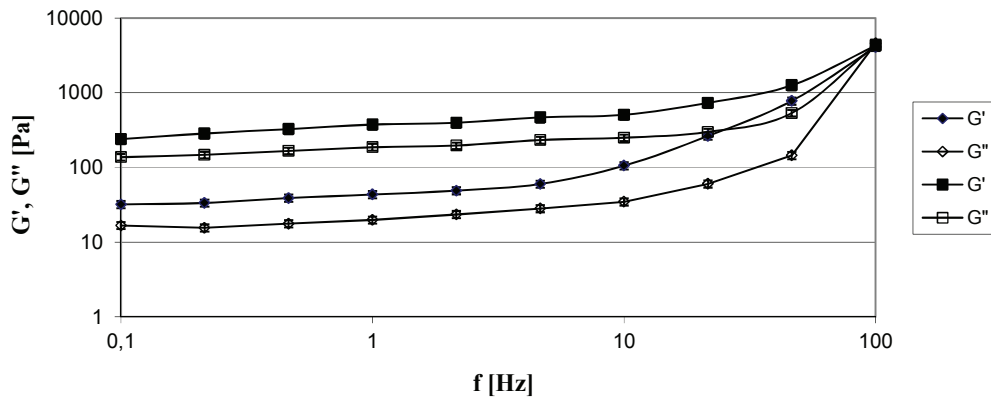
Właściwości żelujące przygotowanych żeli białek serwatkowych zbadano przy zmiennej częstotliwości drgań w zakresie od 0,1 do 100 Hz. Analizując uzyskane krzywe (rys. 4 i 5), zaobserwowano, niezależnie od rodzaju zastosowanej soli, wyraźny wzrost wartości modułu, zarówno zachowawczego ( $G'$ ), jak i stratności ( $G''$ ), wraz ze wzrostem częstotliwości. Różnice pomiędzy wartościami  $G'$  i  $G''$ , zwłaszcza w przypadku próbek pochodzących z mleka krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej, świadczą o utworzeniu żeli. Zmniejszanie się wartości  $G'$  nie stwierdzono jedynie

w żelach indukowanych jonami sodu, uzyskanych z białek serwatkowych mleka krów rasy jersey. Należy również podkreślić, że uzyskane wyniki wskazują na wyraźny wpływ rodzaju soli na wartości modułu zachowawczego ( $G'$ ) i stratności ( $G''$ ) żeli białek serwatkowych w przypadku obu ras krów, przy czym obserwowane tendencje są odmienne.



Rys. 4. Wpływ częstotliwości drgań na wartości modułu zachowawczego ( $G'$ ) i stratności ( $G''$ ) żeli białek serwatkowych indukowanych jonami sodu otrzymanych z mleka krów rasy jersey (◇) i polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej (□).

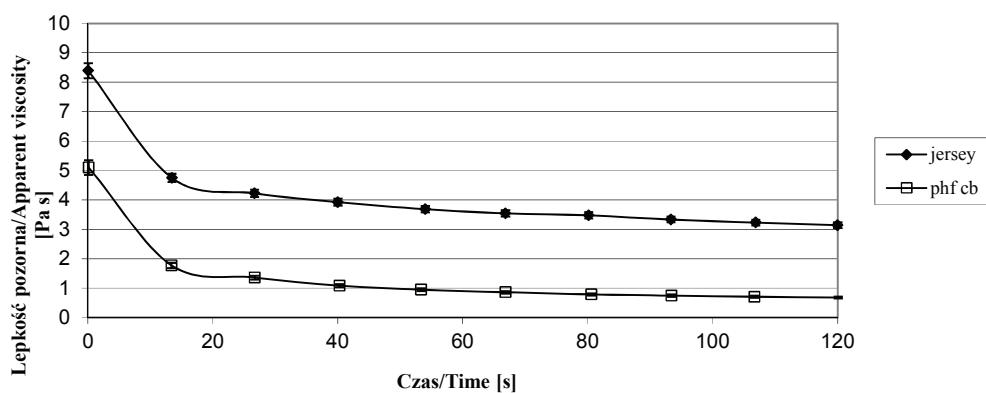
Fig. 4. Effect of vibration frequency on values of storage ( $G'$ ) and loss ( $G''$ ) moduli of  $\text{Na}^+$ -induced whey protein gels obtained from milk of Jersey (◇) and Black-White variety of Polish Holstein-Friesian (□) cows.



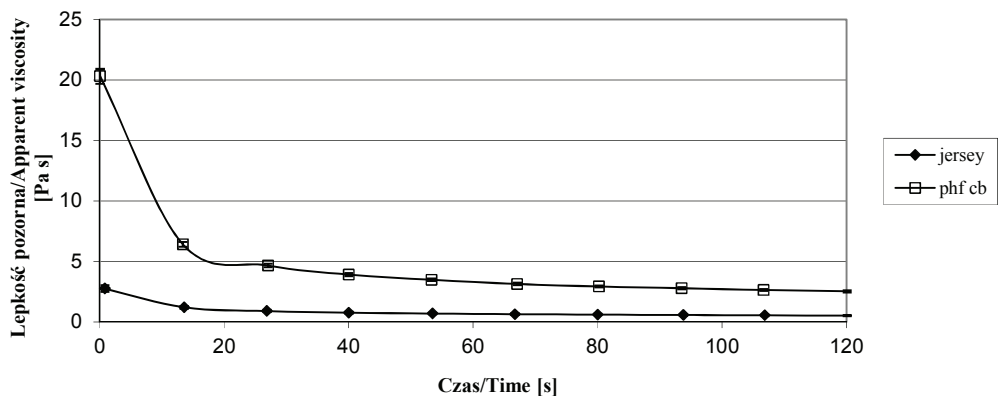
Rys. 5. Wpływ częstotliwości drgań na wartości modułu zachowawczego ( $G'$ ) i stratności ( $G''$ ) żeli białek serwatkowych indukowanych jonami wapnia otrzymanych z mleka krów rasy jersey (◇) i polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej (□).

Fig. 5. Effect of vibration frequency on values of storage ( $G'$ ) and loss ( $G''$ ) moduli of  $\text{Ca}^{2+}$ -induced whey protein gels obtained from milk of Jersey (◇) and Black-White variety of Polish Holstein-Friesian (□) cows.

Wykazano różne wartości lepkości pozornej w poszczególnych żelach (rys. 6 i 7). Największe wartości lepkości pozornej stwierdzono w przypadku żelu z dodatkiem  $\text{CaCl}_2$  w roztworach białek serwatkowych otrzymanych z mleka krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej, zaś najmniejsze w próbkach przygotowanych z białek serwatkowych pozyskanych z serwatki mleka krów rasy jersey, również z dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ . Należy przy tym zaznaczyć, że w zależności od rodzaju soli, wyższe wartości lepkości uzyskały żele z białek serwatkowych mleka krów rasy jersey (indukowane jonami sodu), ale także rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej odmiany czarno-białej (indukowane jonami wapnia).



Rys. 6. Lepkość pozorna żeli białek serwatkowych indukowanych jonami sodu.  
 Fig. 6. Apparent viscosity of  $\text{Na}^+$ -induced whey protein gels.



Rys. 7. Lepkość pozorna żeli białek serwatkowych indukowanych jonami wapnia.  
 Fig. 7. Apparent viscosity of  $\text{Ca}^{2+}$ -induced whey protein gels.

Merin [18] analizował wpływ rasy i systemu utrzymania kóz na lepkość jogurtu wyprodukowanego z ich mleka. Stwierdził, że jogurty produkowane z mleka kóz różnych ras utrzymywanych w różnych gospodarstwach charakteryzowały się odmienną lepkością. Jogurty z mleka kóz korzystających z pastwiska, w porównaniu do otrzymanych z mleka kóz żywionych sianem i koncentratami, odznaczały się istotnie ( $p \leq 0,01$ ) wyższą lepkością. W przypadku serów topionych pomiary lepkości mogą pośrednio określać ich topliwość, która umożliwia zastosowanie ich jako komponentów różnych dań, np. pizzy. Damodaran [5] zauważył, że wzrost lepkości roztworów białkowych następuje w miarę wzrostu koncentracji białka, co prawdopodobnie świadczy o zwiększonej interakcji ich uwodnionych cząsteczek. Andersen i wsp. [1] potwierdzili związek pomiędzy lepkością a stężeniem białka w roztworach  $\alpha$ -laktoalbuminy,  $\beta$ -laktoglobuliny i koncentratów białek serwatkowych w zakresie 5 - 15 % (m/v). Roztwory  $\beta$ -laktoglobuliny odznaczały się większą lepkością w porównaniu z roztworami  $\alpha$ -laktoalbuminy. Wykazali ponadto, że lepkość roztworów białkowych (10 % m/v) o różnych stosunkach  $\alpha$ -La do  $\beta$ -Lg zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości  $\beta$ -laktoglobuliny. W badaniach własnych mleko pozyskiwane od krów rasy jersey, jak również otrzymany z niego retentat poultrafiltracyjny, charakteryzowały się wyższą wartością stosunku  $\alpha$ -La do  $\beta$ -Lg, odpowiednio: 0,342 i 0,275.

### Wnioski

1. Żelowanie białek serwatkowych w dużej mierze zależy od techniki żelowania oraz zastosowanych jonów soli. Technika żelowania wpływała na uzyskanie różnych wartości analizowanych parametrów, tj. twardości, przylegalności i spójności, żeli przygotowanych z białek serwatkowych mleka obu ras krów.
2. Wykazano różnice w wartościach analizowanych parametrów tekstury w zależności od pochodzenia mleka (rasy krów). Żele z białek serwatkowych mleka krów rasy jersey charakteryzowały się mniejszą twardością i przylegalnością oraz większą spójnością.
3. Wartość modułu zachowawczego i stratności analizowanych żeli białek serwatkowych różniły się w zależności od rodzaju zastosowanych jonów soli oraz pochodzenia mleka (rasy krów, od której pozyskiwano mleko). Większe różnice pomiędzy wartościami  $G'$  i  $G''$  stwierdzono w przypadku żeli białek serwatkowych przygotowanych z mleka krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyjskiej w porównaniu z żelami serwatkowymi z mleka krów rasy jersey.

### Literatura

- [1] Andersen J.G., Ipsen R., Karlsson A.O.: Relative influence of  $\alpha$ -lactalbumin and  $\beta$ -lactoglobulin on the viscosity of whey protein solutions. Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 2008, **16**, 141-144.
- [2] AOAC: Official Methods of Analysis. Sampling of dairy of milk from bulk tanks and other storage equipment. 970.26. AOAC Int., 2000, Chapter **33**, 2.
- [3] Barbut S., Foegeding E.A.:  $\text{Ca}^{2+}$ -induced gelation of pre-heated whey protein isolate. J. Food Sci., 1993, **58** (2), 867-871.
- [4] Bonczar G., Domagała J., Walczycka M.: The influence of ultrafiltration of ewe's milk on soft cheeses properties. EJPAU, 2002, **5** (1), #02.
- [5] Damodaran S.: Food proteins: an overview. In Damodaran S. & Paraf A. (Eds.). Food proteins and their applications. Marcel Decker Incorporation, New York 1997, pp. 1-24.
- [6] Glibowski P.: Wpływ olejów roślinnych na teksturę bezwodnego tłuszczu mlecznego. Acta Agrophys., 2007, **9** (3), 603-612.
- [7] Gupta V.K., Reuter H.: Processed cheese foods with added whey protein concentrates. Lait, 1992, **72** (2), 201-212.
- [8] Gustaw W.: Zmiany właściwości reologicznych zeli białek serwatkowych podczas przechowywania. Acta Agrophys., 2006, **8** (2), 347-356.
- [9] Hongprabhas P., Barbut S.: Protein and salt effects on  $\text{Ca}^{2+}$ -induced cold gelation of whey protein isolate. J. Food Sci., 1997, **62** (2), 382-385.
- [10] Hözer B., Kirmaci H.A.: Functional milks and dairy beverages. Int. J. Dairy Technol., 2010, **63** (1), 1-15.
- [11] Rynek mleka – stan i perspektywy. Analizy rynkowe – kwiecień 2011. IERiGŻ – PIB, Warszawa 2011.
- [12] Ju Z.Y., Kilara A.: Aggregation induced by calcium chloride and subsequent thermal gelation of whey protein isolate. J. Dairy Sci., 1998, **81**, 925-931.
- [13] Konrad G., Kleinschmidt T.: A new method for isolation of native  $\alpha$ -lactalbumin from sweet whey. Int. Dairy J., 2008, **18**, 47-54.
- [14] Król J., Brodziak A., Litwińczuk A.: Podstawowy skład chemiczny i zawartość wybranych białek serwatkowych w mleku krów różnych ras i w serwatce podpuszczkowej. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2011, **4** (77), 74-83.
- [15] Litwińczuk Z., Król J., Brodziak A., Barłowska J.: Changes of protein content and its fractions in bovine milk from different cow breeds subject to somatic cell count. J. Dairy Sci., 2011, **94** (2), 684-691.
- [16] Livney Y.D.: Milk proteins as vehicles for bioactives. Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 2010, **15**, 73-83.
- [17] Matsudomi N., Rector D., Kinsella J.E.: Gelation of bovine serum albumin and  $\beta$ -lactoglobulin; effects of pH, salts and thiol reagents. Food Chem., 1991, **40** (1), 55-69.
- [18] Merin U.: Influence of breed and husbandry on viscosity of Israeli goat milk yogurt. Small Rumin. Res., 2000, **35**, 175-179.
- [19] Michaelidou A., Steijns J.: Nutritional and technological aspects of minor bioactive components in milk and whey: Growth factors, vitamins and nucleotides. Int. Dairy Sci., 2006, **16**, 1421-1426.
- [20] Mleko S., Tomczyńska-Mleko M., Targoński Z.: Globular protein gels as carriers of active substances. Agro Food Ind. Hi-Tech, 2010, **21** (3), 14-16.
- [21] Pan Y., Lee A., Wan J., Coventry M.J., Michalski W.P., Shiell B., Roginski H.: Antiviral properties of milk proteins and peptides. Int. Dairy Sci., 2006, **16**, 1252-1261.

- [22] Wyniki oceny wartości użytkowej bydła ras mlecznych. Raport: Sytuacja na rynku mleka, PFHBiPM, Warszawa 2011.
- [23] Prentice J.H.: Rheology and texture of dairy products. *J. Texture Stud.*, 1972, **3**, 415-458.
- [24] Puvanenthiran A., Williams R.P.W., Augustin M.A.: Structure and visco-elastic properties of set yogurt with altered casein to whey protein ratios. *Int. Dairy Sci.*, 2002, **12**, 383-391.
- [25] Romero C., Perez-Andujar O., Jimenes S.: Detection of cow's milk in ewe's or goat's milk by HPLC. *Chromatographia*, 1996, **42**, 181-184.
- [26] Smithers G.W.: Whey and whey proteins – From 'gutter to gold'. *Int. Dairy Sci.*, 2008, **18**, 695-704.
- [27] Sołowiej B.: Analiza tekstury analogów serów topionych z dodatkiem preparatów serwatkowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **5 (54)**, 292-300.
- [28] Sołowiej B., Mleko S., Gustaw W., Udeh K.O.: Effect of whey protein concentrates on texture, meltability and microstructure of acid casein processed cheese analogs. *Milchwissenschaft – Milk Sci. Int.*, 2010, **65 (2)**, 169-173.
- [29] Strohmaier W.: Chromatographic fractionation of whey proteins. *Bulletin of the International Dairy Federation*, 2004, p. **389**.
- [30] Thapa T.B., Gupta V.K.: Rheology of processed cheese foods with added whey protein concentrates. *Indian J. Dairy Sci.*, 1992, **45**, 88-92.

#### **GELLING PROPERTIES AND TEXTURE OF GELS OBTAINED FROM WHEY PROTEINS DERIVED FROM MILK OF DIFFERENT COW BREEDS**

##### **S u m m a r y**

The objective of the study was to determine the effect of milk origin (breed of cows) and applied type of salt (calcium and sodium ions) on the selected functional properties of whey proteins essential while producing foods. Particular attention was given to the rheological properties (including the gel-forming properties and texture of gels: hardness, adhesiveness, and cohesiveness), which determine the usefulness of whey proteins as an additional component in dairy products and majorly impact the choices made by consumers.

There were determined the basic chemical composition (content of total protein, fat, lactose, and dry matter) and the concentration of some selected whey proteins contained in whey, and, next, in the permeates and retentates obtained, through the process of micro- and ultra-filtration, at different stages of separating and thickening the solutions of whey proteins. The hardness, adhesiveness, and cohesiveness of gels were determined using a texture profile analysis, whereas their mechanical properties (values of storage and loss moduli as well as apparent viscosity) were analyzed using oscillatory rheometry. Differences were proved to exist between the values of the analyzed texture parameters depending on the breed of cows the milk was from. The gels obtained from whey proteins derived from the Jersey cows' milk, compared to the gels from whey proteins from the milk of Black-White variety of the Polish Holstein-Friesian cows, were characterized by a lower hardness and a lower adhesiveness, and by a higher cohesiveness. The cow breed and the type of salt applied impacted the values of storage and loss moduli of the whey proteins gels analyzed.

**Key words:** whey proteins, gelling properties, gel texture ☒