

AGATA GÓRSKA, EWA OSTROWSKA-LIGĘZA, KAROLINA SZULC,
MAGDALENA WIRKOWSKA-WOJDYŁA, JOANNA BRYŚ

WPLYW DODATKU UKŁADU LAKTOZA – MALTODEKSTRYNA NA WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE I FUNKCJONALNE KOMPLEKSÓW β-LAKTOGLOBULINY Z PALMITYNIANEM RETINYLU

Streszczenie

W pracy wykorzystano właściwości β-laktoglobuliny do wiązania palmitynianu retinyłu. Otrzymane produkty wzbogacono w układ laktoza/maltodekstryna i po zastosowaniu suszenia rozpyłowego lub sublimacyjnego uzyskano w postaci proszków. Określono właściwości sorpcyjne oraz termiczne analizowanych próbek, istotne ze względu na przewidywanie stabilności i zmian jakości podczas przechowywania suszonej żywności. Obecność cukrów w składzie surowcowym kompleksów wpłynęła istotnie na zmniejszenie równowagowej zawartości wody w produktach oraz na przebieg kinetyki adsorpcji pary wodnej. Charakterystyczne zmniejszenie ilości adsorbowanej wody było wynikiem zmian zachodzących w laktozie podczas procesu sorpcji pary wodnej, jej przemiany ze stanu amorficznego w krystaliczny. Stwierdzono istotny wpływ składu surowcowego produktów na wartość temperatury przejścia fazowego. W przypadku produktów zawierających układ laktoza/maltodekstryna zaobserwowano dwa wyraźnie oddzielone przejścia fazowe, związane z obecnością w składzie surowcowym laktozy oraz maltodekstryny. Badania potwierdziły, że wzbogacenie produktu w składnik o dużej masie cząsteczkowej, np. w maltodekstrynę, skutkuje podwyższeniem temperatury przejścia fazowego.

Słowa kluczowe: β-laktoglobulina, palmitynian retinyłu, właściwości sorpcyjne, właściwości termiczne

Wprowadzenie

Wzbogacanie żywności w witaminę A, ze względu na jej rozpuszczalność w tłuszczach, odbywa się zazwyczaj z zastosowaniem nośników będących pochodnymi tłuszczów. Rosnąca świadomość żywieniowa i zdrowotna konsumentów powoduje, że

*Dr A. Górka, dr hab. E. Ostrowska-Ligęza, dr inż. M. Wirkowska-Wojdyła, dr inż. J. Bryś, Katedra Chemii, dr inż. K. Szulc, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa
Kontakt: agata_gorska@sggw.pl*

coraz częściej sięgają oni po produkty z obniżoną zawartością tłuszczu lub beztłuszczowe, czego konsekwencją mogą być niedobory witaminy A w diecie. Fizjologiczna rola witaminy A jest związana z jej udziałem w procesie widzenia, wzrostu oraz metabolizmu. Brak witaminy A wywołuje niedowidzenie zmierzchowe (tzw. kurzą ślepotę) i opóźnia procesy podziału komórek [2]. Witaminę A stanowi ok. 50 związków podobnych budową i funkcją do tzw. all-trans-retinolu. W pożywieniu pochodzenia zwierzęcego podstawową formą, w jakiej występuje witamina A, jest ester – palmitynian retinylu, który w jelicie cienkim ulega hydrolizie enzymatycznej do alkoholu – retinolu. Niedobór witaminy A w diecie można ograniczać przez zastosowanie innych niż tłuszczowe nośników palmitynianu retinylu. Wśród takich substancji na szczególną uwagę zasługuje β -laktoglobulina – główne białko frakcji serwatkowej mleka krowiego. Charakterystyczna budowa pozwala na zakwalifikowanie β -laktoglobuliny do rodziny lipokalin [16]. Wykazuje ona zdolność wiązania hydrofobowych związków, tj. retinolu, kwasów tłuszczowych, cholesterolu itp. [9-11, 23]. Umożliwia to wykorzystanie jej do transportu palmitynianu retinylu w układach pozbawionych tłuszczu lub z obniżoną zawartością tłuszczu.

Ze względu na transport, przechowywanie i dozowanie, szczególnie korzystne jest uzyskiwanie nowych produktów w formie sypkiej. Należy jednak pamiętać, że zastosowany proces suszenia oraz parametry procesu mogą wpływać na zawartość witaminy w produkcie końcowym. W przypadku połączeń β -laktoglobuliny z witaminą A podwyższona temperatura może powodować denaturację białka i jednocześnie rozpad powstałego kompleksu. Cukry, tj. laktoza i trehaloza wpływają korzystnie na stabilność białka podczas suszenia [4, 5, 21]. Cukry te w stanie amorficznym wytworzonym w czasie suszenia charakteryzują się właściwościami szklistotwórczymi [18]. Stan szklisty o bardzo wysokiej lepkości znacznie ogranicza ruchliwość cząstek i możliwość występowania zmian konformacyjnych [22], wpływając korzystnie na stabilność białek. Oprócz dwucukrów, do najczęściej stosowanych substancji szklistotwórczych należy maltodekstryna. Związki tej grupy znalazły szczególne miejsce w przetwórstwie żywności. Są stosowane m.in. jako neutralne wypełniacze, stabilizatory emulsji, materiały tworzące powłoki, zwiększające lepkość cieczy. Dodatek wysokocząsteczkowych substancji nośnikowych sprzyja zwiększeniu wydajności procesu suszenia, zapobiegając zbrylaniu oraz oblepianiu ścian suszarki, występującym w przypadku stosowania cukrów prostych.

W celu osiągnięcia wysokiej jakości końcowej i stabilności produktu w czasie magazynowania, istotne jest poznanie właściwości sorpcyjnych produktów w warunkach eksperymentalnych, podobnych do warunków naturalnych [20]. Znajomość tych cech jest niezbędna do określania poziomu trwałości, krytycznej wilgotności i aktywności wody, szczególnie produktów o jakości ulegającej obniżeniu pod wpływem wilgotności [15]. Znajomość izoterm i kinetyki sorpcji jest niezbędna do ustalenia optymal-

nych warunków przechowywania żywności suszonej oraz doboru odpowiednich opakowań [8, 25]. Istotny wpływ na stabilność i jakość produktów uzyskanych w postaci proszków ma temperatura przejścia fazowego opisywana przez temperaturę początkową (T_g onset), środkową (T_g midpoint) oraz końcową (T_g endpoint). Produkt spożywczy charakteryzuje się najwyższą stabilnością w temperaturze przemiany szklistej (T_g) i niższej.

Celem pracy było uzyskanie połączeń pomiędzy β -laktoglobuliną a palmitynianem retinyłu wzbogaconych w układ laktoza – maltodekstryna w postaci proszków przy zastosowaniu suszenia rozpyłowego lub sublimacyjnego oraz określenie właściwości sorpcyjnych i termicznych uzyskanych produktów.

Material i metody badań

Uzyskanie połączeń pomiędzy β -laktoglobuliną a palmitynianem retinyłu oraz ich analogów wzbogaconych w laktozę i maltodekstrynę w formie roztworów

β -laktoglobulinę otrzymano od firmy Davisco Foods International (Le Sueur, Minnesota). Analiza chromatograficzna (HPLC) wykazała brak witaminy A w próbce białka. Palmitynian retinyłu, bufor fosforanowy oraz etanol pochodziły z firmy Sigma – Aldrich (Niemcy).

Rozpuszczano 8 g β -laktoglobuliny ($4,3 \times 10^{-4}$ mola; $M = 18400$ g/mol) w 400 ml 0,1 M roztworu buforu fosforanowego o pH wynoszącym 6,8 i mieszano do momentu uzyskania klarownego roztworu. Do tak przygotowanego roztworu β -laktoglobuliny dodawano 0,46 g ($8,6 \times 10^{-4}$ mola) palmitynianu retinyłu (rozpuszczonego uprzednio w minimalnej objętości absolutnego etanolu), tak, aby stosunek molarowy β -laktoglobuliny do liganda wynosił 1 : 2. Roztwory mieszano w temp. 40 °C przez 2 h z użyciem mieszadła magnetycznego. Następnie dodawano układ laktoza/maltodekstryna w trzech stosunkach wagowych: 9 : 1; 8 : 2 i 7 : 3.

Przeprowadzenie uzyskanych roztworów w postaci proszku metodą suszenia rozpyłowego lub sublimacyjnego

Każdorazowo do suszenia rozpyłowego przygotowywano 400 ml roztworu. Roztwory poddawano homogenizacji w homogenizatorze Ultra Turrax T 25 basic IKA Labortechnik (Niemcy) przez 90 s przy 11000 rpm, a następnie suszono rozpyłowo. Suszenie otrzymanych roztworów prowadzono w suszarce rozpyłowej firmy Anhydro (Dania), przy prędkości dysku rozpyłowego wynoszącej 39000 obr./min (średnica dysku 63,42 mm) i przy strumieniu podawania surowca – 51,4 cm³/min. Suszenie odbywało się współprądowo, a temperatura powietrza wlotowego wynosiła 120 °C.

Przed procesem liofilizacji badany roztwór zamrażano w zamrażarce komorowej w ciągu 24 h w temp. -70 °C. Następnie materiał poddawano liofilizacji w liofilizatorze ALPHA1-4 LDC-1m firmy Christ, z kontaktowym ogrzewaniem surowca. Proces

przewodzony był przy stałych parametrach: ciśnienie – 63 Pa, ciśnienie bezpieczeństwa – 103 Pa, czas – 24 h. Temperatura półek grzejnych liofilizatora wynosiła 30 °C. Temperaturę w czasie suszenia kontrolowano przy użyciu termopary.

Wyznaczanie właściwości sorpcyjnych

Właściwości sorpcyjne oznaczano metodą statyczno-eksykatorową. Izotermy adsorpcji pary wodnej wyznaczano przy dziesięciu poziomach aktywności wody (a_w) od 0,0 do 0,92. Jako czynniki higrostatyczne zastosowano nasycone roztwory soli w temperaturze 25 °C. Użyto nasyconych roztworów soli: CaCl_2 , LiCl , CH_3COOK , MgCl_2 , K_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_2 , NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, zapewniających aktywność wody wynoszącą odpowiednio: 0; 0,11; 0,23; 0,33; 0,44; 0,53; 0,65; 0,75; 0,81 i 0,92. Próbkę do pomiaru stanowił proszek o masie około 1 g. Próbki przetrzymywano przez 3 miesiące, a następnie ponownie ważono wykorzystując wagę Mettler AE 240. W ekzykatorach o aktywności wody środowiska powyżej 0,75 umieszczany był tymol zapobiegający pleśnieniu próbek. Pomiaru przeprowadzono w trzech powtórzeniach.

Kinetykę adsorpcji pary wodnej oznaczano z wykorzystaniem stanowiska zapewniającego ciągły pomiar zmian masy próbek. Do badań używano wagi Mettler AE 240 przystosowanej do pracy ciągłej w warunkach stałej temperatury i wilgotności względnej powietrza. Kinetykę adsorpcji pary wodnej prowadzono przy trzech poziomach aktywności wody środowiska: 0,33, 0,65 i 0,92, w temp. 25 °C przez 24 h. Jako czynniki higrostatyczne zastosowano nasycone roztwory soli: MgCl_2 , NaNO_2 i $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Próbkę do badań kinetycznych stanowił proszek o masie około 1 g. Po umieszczeniu próbki w higroście, zmianę jej masy rejestrowano za pomocą programu komputerowego POMIAR. Pomiaru przeprowadzono w trzech powtórzeniach.

Wyznaczanie właściwości termicznych

Właściwości termiczne badano przy użyciu skaningowego kalorymetru różnicowego – DSC, Q200, TA Instruments przy użyciu metody MDSC (modulowana skaningowa kalorymetria różnicowa). Próbki o masie 10 ÷ 13 mg umieszczano w naczynkach aluminiowych niehermetycznie zamkniętych i ogrzewano od 10 do 170 °C z szybkością 2 °C/min, przy amplitudzie temperatur ± 1 °C i okresie modulacji 60 s. Otrzymano krzywe całkowitego, odwracalnego i nieodwracalnego przepływu ciepła w zależności od temperatury. Z uzyskanych krzywych odczytano temperaturę początkową (T_g onset), środkową (T_g midpoint) i końcową (T_g endpoint) temperatury przemiany szklistej. Pomiaru przeprowadzono w trzech powtórzeniach.

Wyniki i dyskusja

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń otrzymano proszki kompleksów β -laktoglobuliny z palmitynianem retinyłu wzbogacone w układ laktoza/maltodekstryna. Skład produktów oraz metodę suszenia przedstawiono w tab. 1.

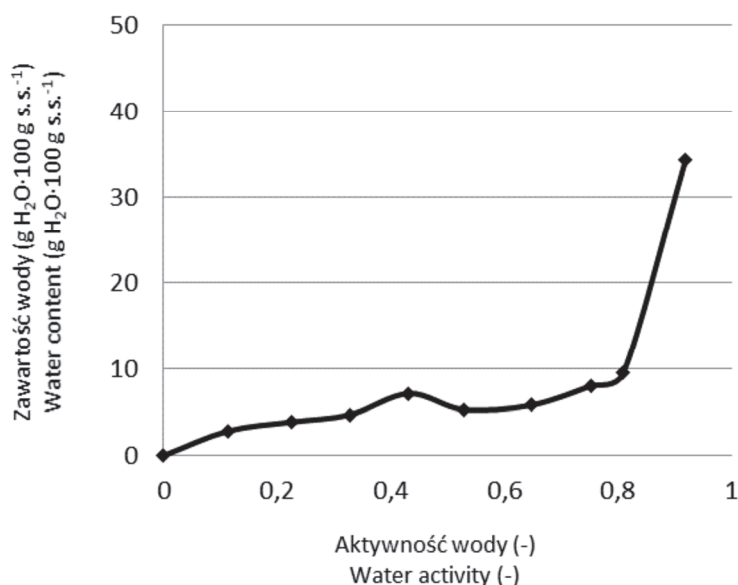
Tabela 1. Skład surowcowy i metoda suszenia kompleksów β -laktoglobuliny z palmitynianem retinyłu
Table 1. Composition and drying method of β -lactoglobulin and retinyl palmitate complexes

Próbka Sample	Skład surowcowy Composition	Metoda suszenia Drying method
A1	β -laktoglobulina, palmitynian retinyłu, laktoza : maltodekstryna w stosunku masowym 9 : 1	suszenie rozpyłowe
A2	β -laktoglobulina, palmitynian retinyłu, laktoza : maltodekstryna w stosunku masowym 8 : 2	suszenie rozpyłowe
A3	β -laktoglobulina, palmitynian retinyłu, laktoza : maltodekstryna w stosunku masowym 7 : 3	suszenie rozpyłowe
A4	β -laktoglobulina, palmitynian retinyłu, laktoza : maltodekstryna w stosunku masowym 9 : 1	suszenie sublimacyjne
A5	β -laktoglobulina, palmitynian retinyłu, laktoza : maltodekstryna w stosunku masowym 8 : 2	suszenie sublimacyjne
A6	β -laktoglobulina, palmitynian retinyłu, laktoza : maltodekstryna w stosunku masowym 7 : 3	suszenie sublimacyjne

Zawartość wody w produkcie decyduje o stopniu zmian chemicznych, fizycznych i mikrobiologicznych, wpływając na stabilność przechowalniczą suszonej żywności [1]. Wrażliwość produktów suszonych na wilgoć i ich zdolność chłonięcia wody mogą być określone na podstawie kształtu izotermy sorpcji, czyli zależności graficznej pomiędzy aktywnością wody i równowagową zawartością wody w produkcie [6]. Znajomość izoterm sorpcji wody przez produkt spożywczy jest pomocna podczas projektowania, modelowania i optymalizacji procesów: suszenia, chłodzenia, kondycjonowania, składowania. Ułatwia również przewidywanie stabilności i zmian jakości podczas pakowania i przechowywania suszonej żywności [14]. Uzyskane w pracy wyniki równowagowych zawartości wody w produkcie przedstawiono w postaci izoterm sorpcji pary wodnej (rys. 1). Ze względu na to, że dla wszystkich analizowanych próbek (A1 - A6) przebieg izoterm sorpcji był analogiczny, na rys. 1. przedstawiono przykładową krzywą, wyznaczoną dla produktu A1. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że izotermie sorpcji pary wodnej badanych kompleksów β -laktoglobuliny z palmitynianem retinyłu oraz dodatkami węglowodanów cechują się kształtem charakterystycznym dla produktów bogatych w cukry proste. Nie obserwowano przegięcia krzywych w zakresie niskich aktywności wody, na-

tomiast w zakresie aktywności wody ok. 0,8 - 0,9 zawartość wody w produkcie znacząco wzrastała wraz ze wzrostem aktywności wody środowiska. Izotermy tego rodzaju należą do III grupy według klasyfikacji Brunauera i wsp. [3], typowej dla produktów bogatych w cukry proste.

Dodatek układu laktoza/maltodekstryna wpłynął na znaczne zmniejszenie równowagowej zawartości wody w produktach. Próbki zawierające β -laktoglobulinę i palmitynian retinyłu charakteryzowały się największymi równowagowymi zawartościami wody, podczas gdy ich analogi wzbogacone w cukry cechowała najmniejsza równowagowa zawartość wody. W środowisku o aktywności wody 0,33 największą równowagową zawartość wody (9,36 g/100 g s.m) zaobserwowano w próbkach β -laktoglobuliny z palmitynianem retinyłu, najmniejszą – w próbkach β -laktoglobuliny z palmitynianem retinyłu i z laktozą/maltodekstryną (7 : 3) (7,11 g/100 g s.m.). W środowisku o aktywności wody 0,65 dodatek cukrów spowodował istotne zmniejszenie równowagowej zawartości wody, z 20,94 g/100 g s.m. w próbce β -laktoglobuliny z palmitynianem retinyłu do 5,78 g/100 g s.m. w produkcie β -laktoglobuliny z palmitynianem retinyłu i z laktozą/maltodekstryną (7 : 3).



Rys. 1. Przykładowa izoterma adsorpcji kompleksu β -laktoglobuliny z palmitynianem retinyłu z dodatkiem układu laktoza – maltodekstryna w stosunku wagowym 9 : 1, otrzymanego w postaci proszku metodą suszenia rozpyłowego (A1)

Fig. 1. Adsorption isotherm of β -lactoglobulin - retinyl palmitate complex with lactose/maltodextrin addition in 9 : 1 weight ratio, obtained in the form of powder by spray drying (A1)

Analogiczne zależności stwierdzono w środowisku o aktywności wody 0,92. Jest to zgodne z wynikami badań opisywanymi w literaturze. Mieszaniny zawierające znaczne ilości białek charakteryzują się zwiększoną zdolnością chłonięcia wody w porównaniu z próbkami bogatymi w węglowodany [17].

W przypadku analizowanych próbek zaobserwowano znaczne zmniejszenie ilości zaadsorbowanej wody w środowisku o aktywności wody ok. 0,5 (rys. 1). Charakterystyczne zmniejszenie ilości zaadsorbowanej wody obserwowane na krzywej było wynikiem zmian zachodzących w laktozie podczas procesu sorpcji pary wodnej. Nastąpiło zwiększenie ruchliwości cząsteczek cukru, co umożliwiło jego przejście z metastabilnego stanu bezpostaciowego w stan krystaliczny. Poziom zaadsorbowanej wody był wystarczający na zainicjowanie przemiany laktozy ze stanu amorficznego w krystaliczny, której towarzyszyło wydzielanie nadmiaru zaadsorbowanej wody przez powstające struktury krystaliczne [13, 19].

Kinetyka adsorpcji pary wodnej umożliwia określenie zależności przyrostu zawartości wody w żywności w proszku od czasu trwania procesu. Kształt krzywej kinetyki adsorpcji zależy od składu żywności w proszku oraz parametrów pomiaru (temperatury i wilgotności względnej środowiska) [7]. Kinetykę adsorpcji pary wodnej przez badane próbki określono w środowiskach o aktywności wody: 0,33, 0,65 i 0,92.

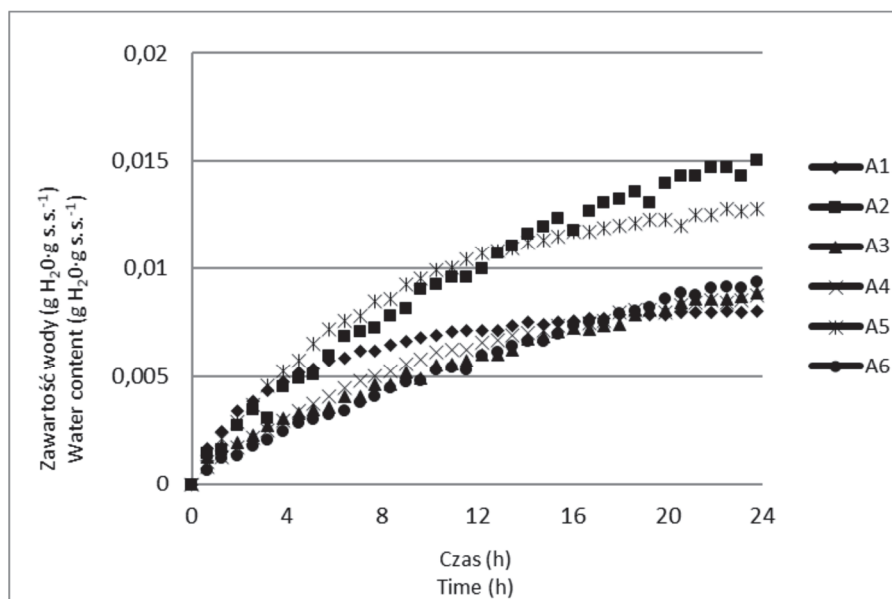
Krzywą kinetyczną uzyskaną w środowisku o aktywności wody 0,33 połączeń β -laktoglobuliny z palmitynianem retinyłu wzbogaconych w układ laktoza/maltodekstryna przedstawiono na rys. 2. W przypadku próbek wzbogaconych w cukry obserwowano ciągły wzrost zawartości wody w ciągu 24 h przechowywania. Adsorpcja pary wodnej przebiegała najintensywniej w początkowej fazie procesu – do 5 h, a następnie zbliżała się do wartości równowagowych. W przypadku badanych próbek stan równowagi wilgotnościowej nie został osiągnięty, o czym świadczy wzrost zawartości wody w końcowych godzinach procesu. Stwierdzono zmniejszoną intensywność procesu adsorpcji pary wodnej przez próbki z dodatkiem cukrów w porównaniu z próbkami, w składzie których nie było laktozy/maltodekstryny. Uzyskany rezultat jest zgodny z wynikami kompleksów β -laktoglobuliny z cholekalcyferolem [12].

Krzywe kinetyki adsorpcji pary w środowisku o aktywności wody 0,65 próbek β -laktoglobuliny z palmitynianem retinyłu wzbogaconych w układ laktoza/maltodekstryna przedstawiono na rys. 3. Obecność cukrów w składzie surowcowym kompleksów istotnie wpłynęła na przebieg kinetyki adsorpcji pary wodnej. Charakterystyczne obniżenie ilości adsorbowanej wody obserwowane na krzywych było wynikiem zmian zachodzących w laktozie podczas procesu sorpcji pary wodnej. Nastąpiło zwiększenie ruchliwości cząsteczek cukru, co umożliwiło jego przejście z metastabilnego stanu bezpostaciowego w stan krystaliczny. Poziom zaadsorbowanej wody był wystarczający na zainicjowanie przemiany amorficznej laktozy do stanu krystaliczne-

go, której towarzyszyło wydzielanie nadmiaru zaadsorbowanej wody przez powstające struktury krystaliczne.

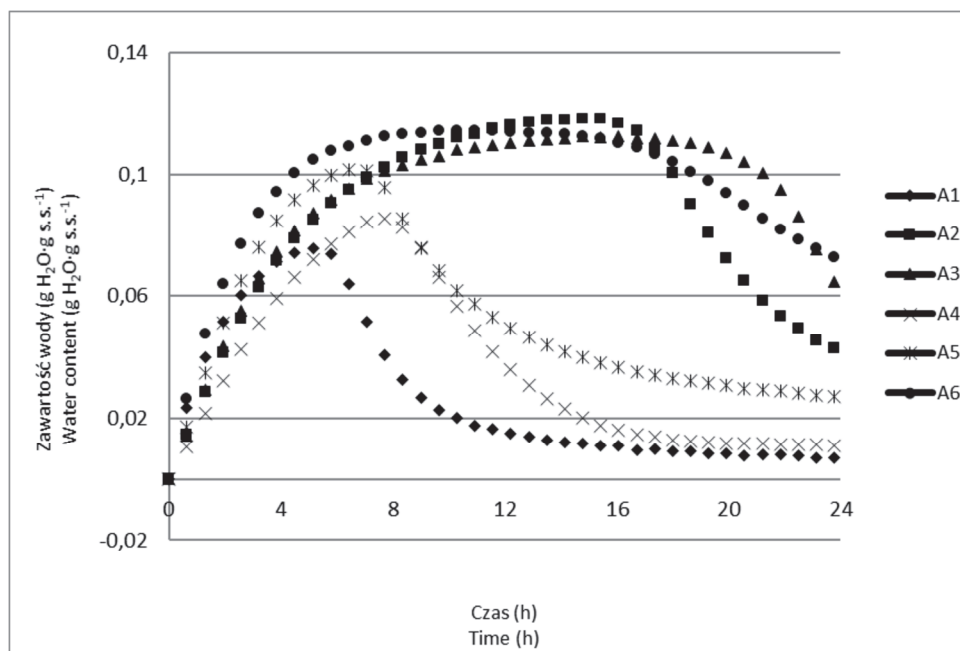
W środowisku o aktywności wody 0,92 (rys. 4) zdolność chłonięcia wody przez próbki była znacznie większa niż w środowiskach o aktywności wody 0,33 oraz 0,65. Końcowa zawartość wody po 24 h procesu wynosiła przykładowo 0,53 g wody/g s.m. w próbce β -laktoglobuliny z palmitynianem retinyli; 0,16 g wody/g s.m. w produkcie, w składzie których obecne były cukry. W przypadku produktów wzbogaconych w układ laktoza/maltodekstryna zauważono szczególnie wyraźny efekt zmniejszenia zdolności chłonięcia wody. W środowisku o aktywności wody 0,92 nie stwierdzono zmian zachodzących w strukturze cukrów, tj. krystalizacji.

Należy podkreślić, że produkty w postaci proszku, otrzymane metodą suszenia rozpyłowego lub sublimacyjnego, przy małej zawartości wody zawierają cukry w stanie amorficznym. Charakteryzują się one wówczas znaczną higroskopijnością i jeżeli zostaną poddane działaniu wilgoci z otoczenia, może dojść do ich zbrylenia, co prowadzi do obniżenia jakości, zmniejszenia rozpuszczalności i utraty sypkości produktu.



Rys. 2. Kinetyka adsorpcji pary wodnej kompleksów β -laktoglobuliny z palmitynianem retinyli z dodatkiem układu laktoza/maltodekstryna w różnych stosunkach wagowych, suszonych rozpyłowo (A1, A2, A3) oraz sublimacyjnie (A4, A5, A6); ($a_w = 0,33$)

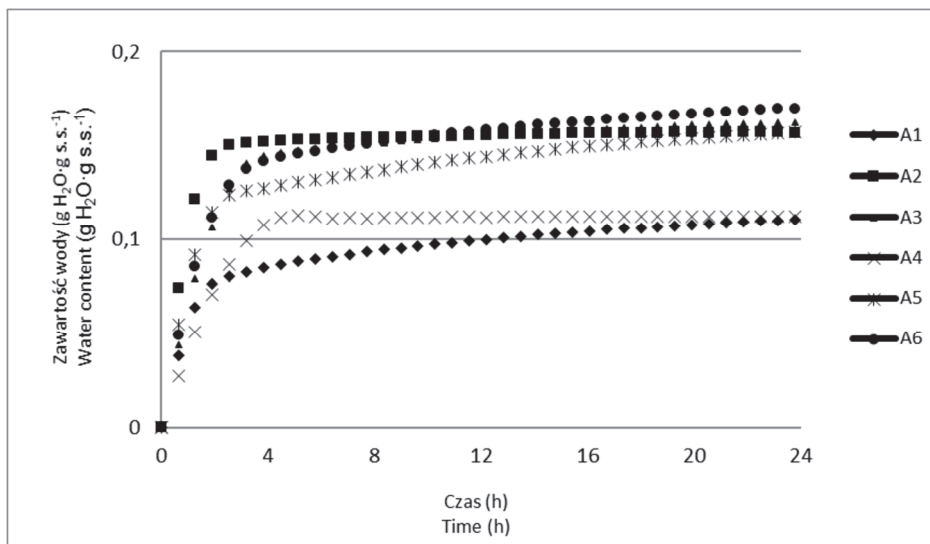
Fig. 2. Adsorption kinetics of β -lactoglobulin - retinyl palmitate complexes with lactose/maltodextrin addition in different weight ratio, obtained by spray drying (A1, A2, A3) and freeze drying (A4, A5, A6); ($a_w = 0.33$)



Rys. 3. Kinetyka adsorpcji pary wodnej kompleksów β -laktoglobuliny z palmitynianem retinylu z dodatkiem układu laktoza/maltodekstryna w różnych stosunkach wagowych, suszonych rozpyłowo (A1, A2, A3) oraz sublimacyjnie (A4, A5, A6); ($a_w = 0,65$)

Fig. 3. Adsorption kinetics of β -lactoglobulin - retinyl palmitate complexes with lactose/maltodextrin addition in different weight ratio, obtained by spray drying (A1, A2, A3) and freeze drying (A4, A5, A6); ($a_w = 0.65$)

Temperatura przemiany szklistej (T_g) jest jedną z najważniejszych wielkości opisujących bezpostaciowe ciało stałe, a jej wartość określa optymalne warunki, które zapewniają stabilność produktu [22]. Powszechnie wykorzystywaną termoanalityczną techniką pozwalającą wyznaczyć T_g jest DSC (różnicowa kalorymetria skaningowa). Stwierdzono istotny wpływ składu surowcowego produktów na wartość temperatury przejścia fazowego (T_g). W przypadku produktów zawierających układ laktoza : maltodekstryna wystąpiły dwa oddzielone przejścia fazowe (T_g^1 , T_g^2), związane z obecnością w składzie surowcowym laktozy oraz maltodekstryny, które ulegają tego typu przemianie (tab. 2).



Rys. 4. Kinetyka adsorpcji pary wodnej kompleksów β -laktoglobuliny z palmitynianem retinylu z dodatkiem układu laktoza/maltodekstryna w różnych stosunkach wagowych, suszonych rozpyłowo (A1, A2, A3) oraz sublimacyjnie (A4, A5, A6); ($a_w = 0,92$)

Fig. 4. Adsorption kinetics of β -lactoglobulin - retinyl palmitate complexes with lactose/maltodextrin addition in different weight ratio, obtained by spray drying (A1, A2, A3) and freeze drying (A4, A5, A6); ($a_w = 0,92$)

Tabela 2. Temperatura przejść fazowych (temperatura początkowa, temperatura środkowa, temperatura końcowa) kompleksów β -laktoglobuliny z palmitynianem retinylu z dodatkiem układu laktoza/maltodekstryna w różnych stosunkach wagowych, suszonych rozpyłowo (A1, A2, A3) oraz sublimacyjnie (A4, A5, A6) [°C]

Table 2. Glass transition temperatures (Tg onset, Tg midpoint, Tg endpoint) of β -lactoglobulin - retinyl palmitate complexes with lactose/maltodextrin addition in different weight ratio, obtained by spray drying (A1, A2, A3) and freeze drying (A4, A5, A6) [°C]

Próbka Sample	Temperatura początkowa ¹ T _g ¹ onset	Temperatura środkowa ¹ T _g ¹ midpoint	Temperatura końcowa ¹ T _g ¹ endpoint	Temperatura początkowa ² T _g ² onset	Temperatura środkowa ² T _g ² midpoint	Temperatura końcowa ² T _g ² endpoint
A1	44,1 ± 0,2	47,3 ± 0,2	51,4 ± 0,2	116,5 ± 0,2	123,4 ± 0,2	125,8 ± 0,4
A2	49,8 ± 0,4	51,7 ± 0,6	54,8 ± 0,4	118,9 ± 0,4	125,5 ± 0,1	128,1 ± 0,5
A3	52,8 ± 0,5	56,5 ± 0,4	60,6 ± 0,7	124,1 ± 0,5	127,9 ± 0,3	131,3 ± 0,3
A4	51,9 ± 0,5	59,1 ± 0,3	69,3 ± 0,5	111,2 ± 0,1	118,3 ± 0,3	122,2 ± 0,3
A5	54,2 ± 0,4	62,7 ± 0,2	74,3 ± 0,6	114,4 ± 0,5	120,4 ± 0,4	124,2 ± 0,1
A6	56,8 ± 0,2	66,2 ± 0,6	77,0 ± 0,5	118,4 ± 0,2	123,2 ± 0,2	127,1 ± 0,7

Objaśnienia: / Explanatory notes:

W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe / Table shows mean values and standard deviation; n = 3

Wraz ze zwiększającym się udziałem maltodekstryny w produktach obserwowano wyższe wartości temperatury przejścia szklistego. Próbki A3 oraz A6, w których stosunek wagowy laktozy do maltodekstryny wynosił 7 : 3 charakteryzowały się wyższymi wartościami temperatury T_g^1 oraz T_g^2 niż produkty A1 i A4 oraz A2 i A5 – o mniejszym udziale maltodekstryny w składzie produktów. Przykładowo, w przypadku produktu A1 (stosunek wagowy laktoza/maltodekstryna 9 : 1) wartość T_g midpoint pierwszej przemiany szklistej wynosiła 47,32 °C, drugiej – 123,42 °C, natomiast w odniesieniu do produktu A3 – odpowiednio: 56,48 i 127,87 °C. Wraz ze zwiększaniem udziału maltodekstryny w kompleksach wartość temperatury przejść szklistych wzrastała. Badania potwierdziły, że wzbogacanie produktu w składnik o dużej masie cząsteczkowej, np. w maltodekstrynę, skutkuje podwyższeniem T_g [24]. Stwierdzono znacznie niższą wartość T_g^2 w przypadku próbek suszonych liofilizacyjnie w porównaniu z ich analogami suszonymi rozpyłowo. Znacznie niższe były natomiast wartości T_g^1 próbek w postaci proszku, otrzymanych metodą suszenia rozpyłowego. Przemiana szklista istotnie wpływała na jakość produktów w formie proszku, otrzymanych w wyniku suszenia sublimacyjnego lub rozpyłowego.

Wnioski

1. Wykazano wpływ składu produktów na ich właściwości sorpcyjne i termiczne. Równowagowa zawartość wody w badanych proszkach była uzależniona od składu produktów i aktywności wody środowiska. Dodatek układu laktoza/maltodekstryna wpłynął na znaczne obniżenie równowagowej zawartości wody w produktach.
2. Obecność laktozy w składzie surowcowym kompleksów wpłynęła istotnie na przebieg kinetyki adsorpcji pary wodnej. W środowisku o aktywności wody 0,65 nastąpiła przemiana laktozy ze stanu amorficznego w krystaliczny.
3. Wartości temperatury przejścia fazowego uzależnione były od składu surowcowego produktów. Próbki zawierające układ laktoza/maltodekstryna cechowały się obecnością dwóch wyraźnie oddzielonych przejść fazowych.
4. Wzbogacenie produktu w maltodekstrynę przyczyniło się do podwyższenia temperatury przejścia szklistego.

Badania były finansowane ze środków budżetowych na naukę w latach 2010 - 2012 jako projekt badawczy nr N N312 068639.

Literatura

- [1] Al-Muhtaseb A.H., McMinn W.A.M., Magee T.R.A.: Water sorption isotherms of starch powders. Part 1. Mathematical description of experimental data. *J. Food Eng.*, 2004, **3 (61)**, 297-307.
- [2] Anderson J.J.B., Toverud S.U.: Diet and vitamin A and D: A review with an emphasis on human function. *J. Nutr. Biochem.*, 1994, **5**, 58-65.

- [3] Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E., Teller E.: On the theory of van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723-1732.
- [4] Cardona S., Schebor C., Buera M.P., Karel M., Chirife J.: The thermal stability of invertase in reduced-moisture amorphous matrices in relation to glassy state of trehalose. *J. Food Sci.*, 1997, **62**, 105-112.
- [5] De Wit J.N.: Structure and functional behavior of whey proteins. *Neth Milk Dairy J.*, 1981, **35**, 47-64.
- [6] Domian E., Lenart A.: Effect of the agglomeration on adsorption properties of milk powders. *Proc. of the 10th Int. Drying Symp.*, Kraków, Poland, 1996, vol. B, 763.
- [7] Domian E., Lenart A.: Adsorpcja pary wodnej przez żywność w proszku. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.*, 2000, **4 (25)**, 27-35.
- [8] Foster K.D., Bronlund J.E., Paterson A.H.J.: The prediction of moisture sorption isotherms for dairy powders. *Int. Dairy J.*, 2005, **15**, 411-418.
- [9] Górska A., Szulc K., Ostrowska-Ligęza E., Wirkowska M.: Wykorzystanie właściwości β -laktoglobuliny do wiązania cholekalcyferolu. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, **19 (2)**, 99-106.
- [10] Górska A., Szulc K., Ostrowska-Ligęza E., Wirkowska M.: A differential scanning calorimetric study of β -lactoglobulin and vitamin D₃ complexes. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012, **1 (110)**, 473-477.
- [11] Górska A., Szulc K., Ostrowska-Ligęza E., Wirkowska M., Bryś J.: Próba zastosowania β -laktoglobuliny jako nośnika palmitynianu retinylu w układach beztluszczowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2013, **20 (3)**, 164-173.
- [12] Górska A., Szulc K., Ostrowska-Ligęza E., Wirkowska M., Bryś J.: The influence of trehalose-maltodextrin and lactose-maltodextrin matrices on thermal and sorption properties of spray-dried β -lactoglobulin-vitamin D₃ complexes. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, **1 (112)**, 429-436.
- [13] Hunter N.E., Frampton C.S., Craig D.Q.M., Belton P.S.: The use of dynamic vapour sorption methods for the characterisation of water uptake in amorphous trehalose. *Carbohydr. Res.*, 2010, **345**, 1938-1944.
- [14] Iciek J., Tamborski Z.: Izotermy sorpcji wilgoci przez cukier. *Gazeta Cukrownicza*, 2006, **8**, 234-236.
- [15] Katz E.E., Labuza T.P.: Effect of water activity on sensory crispness and mechanical deformation of snack food products. *J. Food Sci.*, 1982, **46**, 403-409.
- [16] Kontopidis G., Holt C., Sawyer L.: Invited review: β -lactoglobulin: Binding properties, structure, and function. *J. Dairy Sci.*, 2004, **87**, 785-796.
- [17] Kowalska H., Domian E., Janowicz M., Lenart A.: Właściwości sorpcyjne wybranych mieszanin proszków spożywczych o składzie białkowo-węglowodanowym. *Inżynieria Rolnicza*, 2005, **11 (71)**, 259-265.
- [18] Mazzobre M.F., Buera M.P., Chirife J.: Protective role of trehalose on thermal stability of lactase in relation to its glass and crystal forming properties and effect of delaying crystallization. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 1997, **30**, 324-329.
- [19] Miao S., Roos Y.H.J.: Crystalization kinetics and X-ray diffraction of crystal formed in amorphous lactose, trehalose, and lactose/trehalose mixtures. *Food Sci.*, 2005, **70**, 350-358.
- [20] Moraga G., Martinez-Navarrete N., Chiralt A.: Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: Influence of pre-treatment. *J. Food Eng.*, 2004, **62**, 315-321.
- [21] Murray B.S., Liang H.J.: Evidence for conformational stabilization of β -lactoglobulin when dried with trehalose. *Langmuir*, 2000, **16**, 6061-6063.
- [22] Pałacha Z., Sitkiewicz I.: Temperatura przemiany szklistej – parametr stabilności żywności. *Przem. Spoż.*, 2008, **9 (62)**, 32-37.

- [23] Perez Dolores M., Calvo M.: Interaction of β -Lactoglobulin with retinol and fatty acids and its role as a possible biological function for this protein: A review. *J. Dairy Sci.*, 1995, **78**, 978-988.
- [24] Sonthipermpon W., Suwonsichon T., Wittaya-Areekul S., Wuttijumnong P.: Effect of maltodextrin on glass transition temperature and water activity of production banana flake. *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*, 2006, **40**, 708-715.
- [25] Sukumar D., Hemavathy J., Bhat K.K.: Moisture sorption studies on onion powder. *Food Chem.*, 2002, **78**, 479-482.

THE INFLUENCE OF LACTOSE/MALTODEXTRIN SYSTEM ADDITION ON THERMAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF BETA-LACTOGLOBULIN AND RETINYL PALMITATE COMPLEXES

S u m m a r y

In the research, the properties of β -lactoglobulin to bind retinyl palmitate were used. To the obtained complexes, lactose/maltodextrin systems were incorporated. The final products were obtained in the form of powders by spray- and freeze drying. For analysed samples sorption and functional properties, essential for predicting the stability and changes occurring during the storage of dried food, were determined. The presence of sugars in the products has significantly influenced the equilibrium moisture content and the kinetics of water sorption. The loss of adsorbed water observed on the shape of curve was the result of changes occurring in lactose during water sorption process, its transition from amorphous to crystalline state. The significant influence of complexes composition on glass transition temperatures was observed. In the case of products with lactose:maltodextrin system addition two distinct glass transitions were present, which were the result of lactose and maltodextrin transitions. The researches have shown that the incorporation of high mass components, for example maltodextrin to the product results in glass transition temperature increasing.

Key words: β -lactoglobulin, retinyl palmitate, sorption properties, thermal properties ☒