

KRZYSZTOF SIEMIANOWSKI, ELŻBIETA TOŃSKA, JERZY SZPENDOWSKI

## ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH MAKROELEMENTÓW I MIKROELEMENTÓW W KAZEINIE KWASOWEJ I KAZEINIANACH

### Streszczenie

Celem pracy było określenie zawartości wybranych makroelementów i mikroelementów w kazeinie kwasowej i kazeinianach. Materiał badawczy stanowiła kazeina kwasowa otrzymana metodą tradycyjną oraz kazeiniany: sodu, wapnia i sodowo-wapniowy otrzymane metodą ekstruzji. Badane preparaty białkowe pochodziły z produkcji przemysłowej. W kazeinie kwasowej i kazeinianach oznaczono zawartość wody, związków mineralnych w postaci popiołu oraz zmierzono kwasowość czynną. Próbkę preparatów białkowych mineralizowano na mokro, a następnie oznaczano w nich zawartość wybranych makroelementów (Ca, P, Mg, K, Na) i mikroelementów (Fe, Zn, Cu, Mn). Zawartość Ca, Mg, Fe, Zn, Cu i Mn oznaczono techniką płomieniowej spektrometrii absorpcji atomowej (płomień: acetylen – powietrze). K i Na oznaczano techniką emisyjną (płomień: acetylen – powietrze). Zawartość P oznaczano metodą kolorymetryczną.

Wykazano, że produkowane ekstruzyjnie kazeiniany zawierały średnio mniej wody ( $5,63 \div 6,28$  %) w porównaniu z otrzymaną tradycyjnie kazeiną kwasową ( $8,15$  %). Kazeiniany zawierały średnio kilkakrotnie więcej popiołu ( $3,80 \div 4,54$  %) w porównaniu z kazeiną kwasową ( $0,77$  %). Badane preparaty białkowe różniły się istotnie pod względem pH. Średnia wartość pH kazeiny kwasowej wynosiła  $5,10$  a kazeinianu wapnia –  $6,92$ . Kazeiniany, niezależnie od rodzaju, w porównaniu z kazeiną kwasową zawierały znacznie więcej wapnia (odpowiednio:  $1,196 \div 22,004$  mg/g s.m. wobec  $0,499$  mg/g s.m.), potasu ( $0,136 \div 0,262$  mg/g s.m. wobec  $0,005$  mg/g s.m.) i sodu ( $0,279 \div 12,665$  mg/g s.m. wobec  $0,005$  mg/g s.m.) oraz zbliżoną ilość fosforu ( $8,084 \div 8,177$  mg/g s.m. wobec  $8,205$  mg/g s.m.) i magnezu ( $0,033 \div 0,040$  mg/g s.m. wobec  $0,039$  mg/g s.m.), z wyjątkiem kazeinianu wapnia ( $0,201$  mg/g s.m.). Największą zawartością wapnia oraz żywieniowo korzystnym stosunkiem jego zawartości względem fosforu ( $2,70 : 1$ ) charakteryzował się kazeinian wapnia, co predysponuje ten preparat do stosowania w postaci składnika do wzbogacania żywności w pełnowartościowe białko i wapń. Pod względem mikroelementów kazeiniany, w porównaniu z kazeiną kwasową, zawierały więcej żelaza (odpowiednio:  $76,234 \div 89,325$  µg/g s.m. wobec  $8,090$  µg/g s.m.) i manganu ( $0,654 \div 6,068$  µg/g s.m. wobec  $0,155$  µg/g s.m.). Kazeinian sodowo-wapniowy charakteryzował się mniejszą zawartością cynku ( $17,042$  µg/g s.m.) w porównaniu z kazeiną

---

*Mgr inż. K. Siemianowski, prof. dr hab. inż. J. Szpendowski, Katedra Mleczarstwa i Zarządzania Jakością, ul. Oczapowskiego 7, 10-719 Olsztyn, dr inż. E. Tońska, Katedra Towaroznawstwa i Badań Żywności, ul. Heweliusza 6, 10-957 Olsztyn, Wydz. Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie. Kontakt: krzysztof.siemianowski@uwm.edu.pl*

kwasową (27,101 µg/g s.m.), kazeinianem sodu (29,508 µg/g s.m.) i kazeinianem wapnia (28,602 µg/g s.m.). Kazeinian wapnia zawierał więcej miedzi (1,801 µg/g s.m.) od kazeiny kwasowej (1,284 µg/g s.m.), kazeinianu sodu (1,234 µg/g s.m.) i od kazeinianu sodowo-wapniowego (1,120 µg/g s.m.).

**Słowa kluczowe:** kazeina kwasowa, kazeiniany, makroelementy, mikroelementy

## Wprowadzenie

Ważnym kierunkiem w przetwórstwie mleka jest produkcja preparatów białkowych, do których zalicza się m.in. kazeinę kwasową i kazeiniany. W technologii kazeiny kwasowej spożywczej białko wytrącane jest z mleka odtłuszczonego przez zakwaszenie do pH 4,4 ÷ 4,6, co może być osiągnięte przez dodatek odpowiedniego kwasu lub ukwaszonej serwatki. W dalszych etapach produkcji kazeiny kwasowej koagulat poddawany jest obróbce mechanicznej, dojrzewaniu, a po oddzieleniu serwatki – płukaniu wodą, odwadnianiu, rozdrabnianiu i suszeniu [10]. Kazeina kwasowa jest tylko w nieznacznym stopniu rozpuszczalna w wodzie, co ogranicza możliwości jej praktycznego wykorzystania. Dobrą rozpuszczalność wykazują natomiast sole kazeiny kwasowej, czyli kazeiniany [4, 6, 16]. Kazeiniany otrzymywane są w wyniku modyfikacji kazeiny kwasowej przez jej neutralizację związkami alkalicznymi, takimi jak: wodorotlenek lub węglan sodu, wapnia, potasu, magnezu, amonu. W praktyce przemysłowej kazeiniany mogą być produkowane metodami: tradycyjną lub ekstruzji. W metodzie tradycyjnej zawiesina kazeiny kwasowej zobojętniana jest w podwyższonej temperaturze związkami alkalicznymi, co realizowane jest w zbiorniku zaopatrzonym w płaszcz grzewczy i mieszało, a następnie uzyskany roztwór kazeinianu poddaje się suszeniu metodami: walcową lub rozpryskową [6, 10, 18, 19]. Metoda tradycyjna, ze względu na dużą energochłonność, znaczne koszty przetwarzania oraz niekorzystny wpływ na wartość biologiczną białka, często jest zastępowana metodą ekstruzji. Wdrożenie techniki ekstruzji w produkcji kazeinianów pozwala na realizację wielu procesów jednostkowych w jednym urządzeniu. W ekstruderze w krótkim czasie (10 ÷ 30 s), dzięki działaniu ciepła, ciśnienia, sił ścinających oraz dozowania określonej ilości związków alkalicznych, zachodzi przekształcenie kazeiny w kazeinian [6, 7, 18, 19].

Ze względu na korzystne właściwości funkcjonalne, takie jak: rozpuszczalność, wodochłonność, lepkość, żelowanie, wiązanie tłuszczu, emulgowanie i pienienie, kazeiniany mogą być wykorzystywane do produkcji żywności w wielu branżach spożywczych [4, 6, 15, 16]. W przetwórstwie spożywczym największe znaczenie mają kazeiniany sodu i wapnia. Preparaty te stosowane są w przetwórstwie mięsa, produkcji garmażeryjnej, produkcji przetworów zbożowych, piekarnictwie, cukiernictwie, mleczarstwie, produkcji napojów i koncentratów spożywczych oraz do otrzymywania produktów o specjalnym przeznaczeniu żywieniowym [16]. Kazeiniany mogą być także wykorzystywane do produkcji powłok jadalnych [2].

Pod względem odżywczym kazeina kwasowa oraz kazeiniany stanowią bogate źródło białka o wysokiej wartości biologicznej [16]. Kazeiniany zawierają również znaczne ilości składników mineralnych, które pochodzą zarówno z mleka będącego surowcem do otrzymywania kazeiny kwasowej, jak również ze związków alkalicznych stosowanych do jej neutralizacji. W przypadku kazeiny i kazeinianów otrzymywanych ekstruzyjnie stwierdza się migrację metali do produktu z części roboczych ekstrudera [3, 17 - 20].

Celem pracy było określenie zawartości wybranych makroelementów i mikroelementów w kazeinie kwasowej otrzymanej metodą tradycyjną i w kazeinianach wyprodukowanych metodą ekstruzji.

### **Material i metody badań**

Materiałem doświadczalnym była kazeina kwasowa otrzymana metodą tradycyjną oraz kazeiniany: sodu, wapnia i sodowo-wapniowy otrzymane metodą ekstruzji. Kazeina kwasowa oraz kazeiniany pochodziły z produkcji przemysłowej.

W kazeinie kwasowej i kazeinianach oznaczano zawartość wody [11], związków mineralnych w postaci popiołu [1] oraz mierzono kwasowość czynną [12]. Ponadto oznaczano zawartość wybranych makroelementów: wapnia, fosforu, magnezu, potasu i sodu oraz mikroelementów: żelaza, cynku, miedzi i manganu. W celu oznaczenia wymienionych pierwiastków próbki analizowanych preparatów białkowych mineralizowano na mokro w mieszaninie kwasów azotowego i nadchlorowego (3 : 1 v/v). Mineralizację prowadzono w elektrycznym bloku grzejnym (DK 20, VELP Scientifica, Włochy) w ciągu 4 ÷ 5 h, podnosząc stopniowo temperaturę od 120 do 200 °C. Mineralizat przenoszono do kolb miarowych i uzupełniano wodą dejonizowaną do objętości 25 cm<sup>3</sup>. Równoległe z próbkami badanymi przygotowano próbki odczynnikowe. Zawartość Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn w mineralizatach oznaczano techniką płomieniowej spektrometrii absorpcji atomowej (płomień: acetylen – powietrze) przy użyciu spektrometru (iCE 3000 Series AAS, Thermo Scientific, Anglia) wyposażonego w stację danych GLITE, korekcję tła (lampa deuterowa) oraz odpowiednie lampy katodowe. Oznaczeń pierwiastków dokonywano przy długościach fali: 422,7 nm (Ca), 285,2 nm (Mg), 248,3 nm (Fe), 213,9 nm (Zn), 324,8 nm (Cu), 279,5 nm (Mn). W celu wyeliminowania oddziaływania P podczas oznaczania Ca, do badanych próbek oraz wzorców dodawano wodny roztwór chlorku lantanu w ilości zapewniającej 0,5-procentowe stężenie La<sup>+3</sup> [23]. K i Na oznaczano za pomocą spektrometru pracującego w systemie emisyjnym (płomień: acetylen – powietrze) przy długości fali 766,5 nm (K) i 589,0 nm (Na). Zawartość P oznaczano metodą kolorymetryczną [9], a pomiaru absorbancji dokonywano spektrofotometrem (VIS 6000, KRÜSS – OPTRONIC, Niemcy) przy długości fali 610 nm.

Uzyskane wyniki opracowano statystycznie przy użyciu programu Statistica 10 (StatSoft). Obliczono wartości średnie i odchylenia standardowe. Do analizy wyników zastosowano nieparametryczny test U Manna-Whitneya. Istotność różnic szacowano na poziomie  $p = 0,05$ .

## Wyniki i dyskusja

Stwierdzono że kazeina kwasowa otrzymana metodą tradycyjną zawierała statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ) więcej wody (średnio 8,15 %) w porównaniu z kazeinianami otrzymanymi metodą ekstruzji (średnio od 5,63 % w kazeinianie sodowo-wapniowym do 6,28 % w kazeinianie sodu). Wykazano również, że kazeinian sodu i kazeinian wapnia zawierały statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ) więcej wody w porównaniu z kazeinianem sodowo-wapniowym (tab. 1). Zawartość wody w badanych preparatach białkowych odpowiadała wartości ujętej w wymaganiach jakościowych kazein spożywczych i kazeinianów spożywczych, według których w kazeinie kwasowej powinno jej być nie więcej niż 10 %, natomiast w kazeinianach – nie więcej niż 8 % [13]. Wykazano, że badane preparaty białkowe różniły się między sobą statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ) pod względem zawartości składników mineralnych oznaczonych jako popiół, przy czym kazeiniany otrzymane ekstruzyjnie charakteryzowały się statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ) większą zawartością popiołu w porównaniu z kazeiną kwasową uzyskaną metodą tradycyjną. W preparatach białkowych zawartość popiołu wynosiła średnio: w kazeinie kwasowej – 0,77 %, w kazeinianie sodu – 3,98 %, w kazeinianie wapnia – 4,54 %, a w kazeinianie sodowo-wapniowym – 3,80 % (tab. 1). W badaniach Dziuby i wsp. [5] zawartość popiołu w kazeinie kwasowej i kazeinianach (uzyskanych przy zastosowaniu wodorotlenków) otrzymanych metodą tradycyjną oraz ekstruzji wynosiła odpowiednio: 2,02 % oraz 2,13 % w kazeinie kwasowej, 3,38 % oraz 3,67 % w kazeinianie sodu, 2,48 % oraz 3,55 % w kazeinianie wapnia. Wyraźnie mniejsza zawartość popiołu w kazeinie kwasowej, w badaniach własnych, w porównaniu z danymi literaturowymi może wynikać z dużej efektywności usuwania składników niebiałkowych na etapie płukania ziarna kazeinowego. Skuteczność płukania kazeiny jest tym większa, im więcej wody używa się do płukania. Podczas produkcji kazeiny kwasowej stosowane jest najczęściej trzykrotne płukanie wodą, kolejno o temp. [°C]: 40, 25 i 5 ÷ 15, przy czym woda stosowana do drugiego i trzeciego płukania powinna być zakwaszona do pH 4,5 ÷ 5,0 [10]. W przypadku kazeinianów zawartość popiołu zależy od zawartości składników mineralnych w kazeinie kwasowej, wykorzystanej do ich produkcji, ale również determinowana jest rodzajem oraz ilością dodanych związków alkalicznych na etapie neutralizacji [18, 19]. Między badanymi preparatami białkowymi stwierdzono statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ) różnice pod względem kwasowości czynnej (tab. 1). Kwasowość czynna badanych kazeinianów odpowiadała wymaganiom jakościowym, według których pH powinno się zawierać w przedziale 6,0 ÷ 8,0

[13]. Zawartość popiołu w badanych preparatach białkowych wzrastała ze wzrostem wartości pH, a więc wraz z obniżaniem ich kwasowości czynnej. Średnia wartość pH kazeiny kwasowej wynosiła 5,10 (średnio 0,77 % popiołu), kazeinianu sodu – 6,77 (średnio 3,98 % popiołu), kazeinianu wapnia – 6,92 (średnio 4,54 % popiołu), kazeinianu sodowo-wapniowego – 6,65 (średnio 3,80 % popiołu).

Tabela 1. Zawartość wody, popiołu oraz kwasowość czynna badanych preparatów białkowych  
Table 1. Water and ash contents as well as active acidity of protein preparations analyzed

Preparat białkowy Protein preparation	Woda Water [%]	Zw. min. jako popiół Mineral compounds in the form of ash [%]	Kwasowość czynna Active acidity [pH]
Kazeina kwasowa produkowana metodą tradycyjną Acid casein produced by traditional method	8,15 <sup>C</sup> ± 0,10	0,77 <sup>A</sup> ± 0,02	5,10 <sup>A</sup> ± 0,02
Kazeinain sodu produkowany ekstruzyjnie Sodium caseinate produced by extrusion	6,28 <sup>B</sup> ± 0,03	3,98 <sup>C</sup> ± 0,08	6,77 <sup>C</sup> ± 0,02
Kazeinain wapnia produkowany ekstruzyjnie Calcium caseinate produced by extrusion	6,24 <sup>B</sup> ± 0,10	4,54 <sup>D</sup> ± 0,04	6,92 <sup>D</sup> ± 0,01
Kazeinian sodowo-wapniowy produkowany ekstruzyjnie Sodium-calcium caseinate produced by extrusion	5,63 <sup>A</sup> ± 0,03	3,80 <sup>B</sup> ± 0,03	6,65 <sup>B</sup> ± 0,02

Objaśnienia / Explanatory notes:

W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe / Table shows mean values and standard deviations; n = 4; A, B, C, D – wartości średnie oznaczone w tej samej kolumnie różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy p = 0,05 / mean values designated by different letters and placed in the same column differ statistically significantly at p = 0.05.

Analizowane preparaty białkowe różniły się statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ) pod względem zawartości wapnia, przy czym kazeiniany wyprodukowane ekstruzyjnie wykazywały wyraźnie większą zawartość wapnia (średnio od 1,196 mg Ca/g s.m. w kazeinianie sodu do 22,004 mg Ca/g s.m. w kazeinianie wapnia) od kazeiny kwasowej wyprodukowanej tradycyjnie (średnio 0,499 mg Ca/g s.m.). Kazeinian sodu zawierał ok. 2,4-krotnie, kazeinian wapnia ok. 44,1-krotnie, a kazeinian sodowo-wapniowy ok. 12-krotnie więcej wapnia w porównaniu z kazeiną kwasową. Nie wykazano statystycznie istotnych ( $p > 0,05$ ) różnic między badanymi preparatami pod względem zawartości fosforu, która wynosiła średnio od 8,084 mg/g s.m. w kazeinianie sodu do 8,205 mg/g s.m. w kazeinie kwasowej (tab. 2). Duży wpływ na wykorzystanie wapnia przez organizm ma stosunek jego zawartości do zawartości fosforu w spożywanej żywności. Właściwy stosunek zawartości Ca : P w diecie nie powinien być mniejszy

Tabela 2. Zawartość makroelementów i mikroelementów w badanych preparatach białkowych  
 Table 2. Content of macroelements and microelements in protein preparations analysed

Preparat białkowy Protein preparation	Makroelementy Macroelements [mg/g s.m.] [mg/g d.m.]					Ca : P	Mikroelementy Microelements [µg/g s.m.] [µg/g d.m.]			
	Ca	P	Mg	K	Na		Fe	Zn	Cu	Mn
Kazeina kwasowa produkowana metodą tradycyjną Acid casein produced by traditional method	0,499 <sup>A</sup> ± 0,023	8,205 <sup>A</sup> ± 0,089	0,039 <sup>B</sup> ± 0,002	0,005 <sup>A</sup> ± 0,001	0,005 <sup>A</sup> ± 0,001	0,06 : 1	8,090 <sup>A</sup> ± 0,611	27,101 <sup>B</sup> ± 1,088	1,284 <sup>B</sup> ± 0,012	0,155 <sup>A</sup> ± 0,016
Kazeinain sodu produkowany ekstruzyjnie Sodium caseinate produced by extrusion	1,196 <sup>B</sup> ± 0,016	8,084 <sup>A</sup> ± 0,105	0,033 <sup>A</sup> ± 0,001	0,243 <sup>C</sup> ± 0,005	12,665 <sup>D</sup> ± 0,148	0,15 : 1	76,234 <sup>B</sup> ± 3,049	29,508 <sup>B</sup> ± 1,556	1,234 <sup>A,B</sup> ± 0,144	0,654 <sup>B</sup> ± 0,032
Kazeinain wapnia produkowany ekstruzyjnie Calcium caseinate produced by extrusion	22,004 <sup>D</sup> ± 0,492	8,162 <sup>A</sup> ± 0,010	0,201 <sup>C</sup> ± 0,003	0,262 <sup>D</sup> ± 0,008	0,279 <sup>B</sup> ± 0,021	2,70 : 1	89,325 <sup>D</sup> ± 0,867	28,602 <sup>B</sup> ± 1,386	1,801 <sup>C</sup> ± 0,149	6,068 <sup>D</sup> ± 0,114
Kazeinain sodowo-wapniowy produkowany ekstruzyjnie Sodium-calcium caseinate produced by extrusion	5,972 <sup>C</sup> ± 0,028	8,177 <sup>A</sup> ± 0,201	0,040 <sup>B</sup> ± 0,001	0,136 <sup>B</sup> ± 0,002	7,905 <sup>C</sup> ± 0,151	0,73 : 1	85,459 <sup>C</sup> ± 2,022	17,042 <sup>A</sup> ± 0,539	1,120 <sup>A</sup> ± 0,059	2,032 <sup>C</sup> ± 0,026

Objaśnienia / Explanatory notes:

wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation; n = 4

A, B, C, D – wartości średnie oznaczone w tej samej kolumnie różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy p = 0,05 / mean values designated by different letters and placed in the same column differ statistically significantly at p = 0,05.



niż 1,3 : 1 [8, 21]. Spośród analizowanych preparatów białkowych korzystny stosunek średniej zawartości Ca : P wykazywał tylko kazeinian wapnia (2,70 : 1). W przypadku pozostałych preparatów białkowych stosunek średniej zawartości Ca : P był znacznie mniejszy i wynosił 0,06 : 1 w kazeinie kwasowej, 0,15 : 1 – w kazeinianie sodu oraz 0,73 : 1 – w kazeinianie sodowo-wapniowym (tab. 2). Według Tossavainena i wsp. [22] kazeinian sodu zawierał 0,35 mg Ca/g i 7,7 mg P/g, a więc stosunek Ca : P wyniósł 0,05 : 1. Sugiarto i wsp. [14] oznaczyli w kazeinianie sodu 0,3 mg Ca/g oraz 6,7 mg P/g, czyli stosunek Ca : P wyniósł również 0,05 : 1. Zawartość wapnia porównywalną z wynikami badań własnych oraz zdecydowanie mniejszą zawartość fosforu oznaczyli w kazeinie kwasowej i kazeinianach Szpendowski i wsp. [20]. W badaniach tych kazeina kwasowa zawierała średnio  $0,28 \div 0,29$  mg Ca/g s.m. i  $0,66 \div 0,71$  mg P/g s.m., kazeinian sodu – 2,12 mg Ca/g s.m. i 0,91 mg P/g s.m., natomiast kazeinian wapnia – 13,72 mg Ca/g s.m. i 0,94 mg P/g s.m.

Pod względem zawartości magnezu nie wykazano statystycznie istotnych ( $p > 0,05$ ) różnic między wyprodukowaną tradycyjnie kazeiną kwasową i ekstrudowanym kazeinianem sodowo-wapniowym, natomiast preparaty te zawierały statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ) mniej magnezu w porównaniu z ekstrudowanym kazeinianem wapnia i istotnie więcej niż w ekstrudowanym kazeinianie sodu. Średnia zawartość magnezu w kazeinianie wapnia (0,201 mg Mg/g s.m.) była ok. 5-krotnie większa od zawartości tego makroelementu w pozostałych analizowanych preparatach białkowych, które charakteryzowały się średnią zawartością magnezu od 0,033 (kazeinian sodu) do 0,040 mg/g s.m. (kazeinian sodowo-wapniowy) – tab. 2.

Preparaty białkowe różniły się między sobą statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ) pod względem zawartości potasu i sodu. Kazeiniany wytworzone ekstruzyjnie zawierały zdecydowanie więcej potasu i sodu w porównaniu z kazeiną kwasową produkowaną tradycyjnie (tab. 2). Pod względem przeciętnej zawartości potasu analizowane w doświadczeniu preparaty można uszeregować następująco: kazeinian wapnia (0,262 mg/g s.m.) > kazeinian sodu (0,243 mg/g s.m.) > kazeinian sodowo-wapniowy (0,136 mg/g s.m.) > kazeina kwasowa (0,005 mg/g s.m.), natomiast w przypadku sodu: kazeinian sodu (12,665 mg/g s.m.) > kazeinian sodowo-wapniowy (7,905 mg/g s.m.) > kazeinian wapnia (0,279 mg/g s.m.) > kazeina kwasowa (0,005 mg/g s.m.). Podobną zawartość sodu w różnych formach kazeinianów wyprodukowanych metodą ekstruzji wykazali Szpendowski i wsp. [15]. Według wymienionych autorów zawartość sodu wynosiła średnio 12,20 mg/g s.m. w kazeinianie sodu, 7,52 mg/g s.m. – w kazeinianie sodowo-wapniowym oraz 2,90 mg/g s.m. – w kazeinianie wapnia. Tossavainen i wsp. [22] oznaczyli sól w kazeinianie sodu w ilości 16 mg/g, a Sugiarto i wsp. [14] – 95,9 mg/g, co stanowi kilkukrotnie większą wartość niż oznaczona w kazeinianie sodu w doświadczeniu własnym.

Zawartość wapnia i sodu w kazeinianach determinowana jest rodzajem oraz ilością związków alkalicznych użytych do neutralizacji kazeiny kwasowej. Podczas produkcji kazeinianu sodu do neutralizacji stosuje się najczęściej wodorotlenek sodu lub węglan sodu, natomiast w produkcji kazeinianu wapnia – wodorotlenek wapnia, za pomocą których doprowadza się kwasowość czynną kazeiny kwasowej do pH ok. 6,5 ÷ 6,8 [10, 18 - 20].

Spośród oznaczonych mikroelementów w badanych preparatach białkowych w największych ilościach występowały: żelazo i cynk (tab. 2). Między preparatami białkowymi stwierdzono statystycznie istotne ( $p < 0,05$ ) różnice pod względem zawartości żelaza, przy czym kazeiniany otrzymane metodą ekstruzji wykazywały zdecydowanie większą zawartość żelaza (średnio od 76,234  $\mu\text{g/g}$  s.m. w kazeinianie sodu do 89,325  $\mu\text{g/g}$  s.m. w kazeinianie wapnia) od kazeiny kwasowej wyprodukowanej metodą tradycyjną (średnio 8,090  $\mu\text{g/g}$  s.m.). Kazeinian sodu zawierał ok. 9,4-krotnie, kazeinian wapnia ok. 11-krotnie, a kazeinian sodowo-wapniowy ok. 10,6-krotnie więcej żelaza w porównaniu z kazeiną kwasową. W badaniach Szpendowskiego i wsp. [20] średnia zawartość żelaza wynosiła: w kazeinie kwasowej przed ekstruzją 12,11  $\mu\text{g/g}$  s.m., w kazeinie kwasowej po ekstruzji – 19,51  $\mu\text{g/g}$  s.m., w ekstrudowanym kazeinianie sodu – 41,06  $\mu\text{g/g}$  s.m., w ekstrudowanym kazeinianie wapnia – 48,68  $\mu\text{g/g}$  s.m. Znacznie mniejsze zawartości żelaza w kazeinie kwasowej i kazeinianach oznaczyli Barraquio i van de Voort [3]. W badaniach tych zawartość żelaza wynosiła: 3,3  $\mu\text{g/g}$  w komercyjnym kazeinianie sodu, 18,4  $\mu\text{g/g}$  – w ekstrudowanej kazeinie kwasowej oraz 428-453  $\mu\text{g/g}$  – w doświadczalnym ekstrudowanym kazeinianie sodu wyprodukowanym z proszku mlecznego.

Pod względem zawartości cynku stwierdzono statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ) mniejszą ilość tego mikroelementu w ekstrudowanym kazeinianie sodowo-wapniowym (średnio 17,042  $\mu\text{g/g}$  s.m) w porównaniu z produkowaną tradycyjnie kazeiną kwasową (średnio 27,101  $\mu\text{g/g}$  s.m), ekstrudowanym kazeinianem sodu (średnio 29,508  $\mu\text{g/g}$  s.m) i ekstrudowanym kazeinianem wapnia (średnio 28,602  $\mu\text{g/g}$  s.m) – tab. 2. W badaniach Szpendowskiego i wsp. [15] zawartość cynku wynosiła średnio 32,91  $\mu\text{g/g}$  s.m. w ekstrudowanym kazeinianie sodu, 47,86  $\mu\text{g/g}$  s.m. – w ekstrudowanym kazeinianie wapnia oraz 31,75  $\mu\text{g/g}$  s.m. – w ekstrudowanym kazeinianie sodowo-wapniowym. Sugiarto i ws. [14] oznaczyli cynk w kazeinianie sodu w ilości 40  $\mu\text{g/g}$ .

Zawartość miedzi w ekstrudowanym kazeinianie wapnia (średnio 1,801  $\mu\text{g/g}$  s.m.) była statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ) większa w porównaniu z produkowaną tradycyjnie kazeiną kwasową (średnio 1,284  $\mu\text{g/g}$  s.m.), ekstrudowanym kazeinianem sodu (średnio 1,234  $\mu\text{g/g}$  s.m.) oraz ekstrudowanym kazeinianem sodowo-wapniowym (średnio 1,120  $\mu\text{g/g}$  s.m.) – tab. 2. Barraquio i van de Voort [3] oznaczyli zbliżoną zawartość miedzi w komercyjnym kazeinianie sodu (1,35  $\mu\text{g Cu/g}$ ), natomiast większą w przypadku ekstrudowanej kazeiny kwasowej oraz ekstrudowanego kazeinianu sodu



(odpowiednio: 6,4  $\mu\text{g Cu/g}$  oraz 3,69-4,10  $\mu\text{g Cu/g}$ ). Wyraźnie większą zawartość miedzi, niż oznaczoną w badaniach własnych, wykazywały preparaty białkowe analizowane w badaniach Szpendowskiego i wsp. [20]. W badaniach tych kazeina kwasowa przed ekstruzją zawierała 4,74  $\mu\text{g Cu/g s.m.}$ , kazeina kwasowa po ekstruzji – 5,40  $\mu\text{g Cu/g s.m.}$ , ekstrudowany kazeinian sodu – 10,41  $\mu\text{g Cu/g s.m.}$ , a ekstrudowany kazeinian wapnia – 10,43  $\mu\text{g Cu/g s.m.}$

Analizowane preparaty białkowe różniły się między sobą statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ) pod względem zawartości manganu, przy czym kazeiniany wyprodukowane ekstruzyjnie wykazywały większą zawartość tego mikroelementu (średnio od 0,654  $\mu\text{g/g s.m.}$  w kazeinianie sodu do 6,068  $\mu\text{g/g s.m.}$  w kazeinianie wapnia) od kazeiny kwasowej wyprodukowanej tradycyjnie (średnio 0,155  $\mu\text{g/g s.m.}$ ) – tab. 2. Kazeinian sodu zawierał ok. 4,2-krotnie, kazeinian wapnia ok. 39,2-krotnie, a kazeinian sodowo-wapniowy ok. 13,1-krotnie więcej manganu w porównaniu z kazeiną kwasową. Barraquio i van de Voort [3] oznaczyli mangan w ilości 0,25  $\mu\text{g/g}$  w komercyjnym kazeinianie sodu, 3,79  $\mu\text{g/g}$  – w ekstrudowanej kazeinie kwasowej oraz 1,12 ÷ 2,02  $\mu\text{g/g}$  – w doświadczalnym ekstrudowanym kazeinianie sodu otrzymanym z proszku mlecznego.

W przypadku produkcji preparatów białkowych metodą ekstruzji stwierdza się zwiększenie w nich zawartości niektórych metali, co tłumaczy się ich migracją z ekstrudera. Efekt migracji zależy od parametrów technologicznych ekstruzji oraz składu metalicznego i stanu powierzchni części roboczych ekstrudera mających bezpośredni kontakt z przerabianą masą białkową (bęben, ślimaki) [19, 20]. Migracji metali ze ściany ekstrudera sprzyja kwaśne środowisko [3]. Potwierdzają to wyniki badań Szpendowskiego i wsp. [17], w których wykazano, że poddanie kazeiny procesowi ekstruzji skutkuje ok. 1,5 - 3-krotnym zwiększeniem zawartości żelaza, ok. 1,5-krotnym zwiększeniem zawartości miedzi, ok. 2-krotnym zwiększeniem zawartości cynku i ok. 3-krotnym zwiększeniem zawartości cyny.

## Wnioski

1. Kazeiniany wytworzone ekstruzyjnie zawierały kilkakrotnie więcej związków mineralnych w postaci popiołu, w porównaniu z kazeiną kwasową otrzymaną tradycyjnie.
2. Niezależnie od rodzaju, kazeiniany zawierały znacznie więcej wapnia, potasu i sodu oraz zbliżoną zawartość magnezu (z wyjątkiem kazeinianu wapna) i fosforu, w porównaniu z kazeiną kwasową. Największą zawartością wapnia oraz korzystnym żywieniowo stosunkiem jego zawartości do fosforu charakteryzował się kazeinian wapnia, co wyróżnia ten preparat jako możliwy dodatek do wzbogacania żywności w pełnowartościowe białko i wapń.

3. Z grupy mikroelementów kazeiniany zawierały zdecydowanie więcej żelaza i manganu w porównaniu z kazeiną kwasową. Kazeinian sodowo-wapniowy wykazywał mniejszą zawartość cynku w porównaniu z kazeiną kwasową, kazeinianem sodu i kazeinianem wapnia, natomiast kazeinian wapnia zawierał więcej miedzi od kazeiny kwasowej, kazeinianu sodu i kazeinianu sodowo-wapniowego.

*Pracę zrealizowano w ramach tematu statutowego pt. "Zmiany jakości i bezpieczeństwo żywności w procesach jej przetwarzania, pakowania i przechowywania" nr 528-0703-0801, realizowanego w Uniwersytecie Warmińsko-Mazurskim w Olsztynie.*

### Literatura

- [1] AOAC: Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Ed. S. Williams. Arlington, Virginia 1984.
- [2] Arrieta M.P., Peltzer M.A., López J., María del Carmen Garrigósa M., Valente A.J.M., Jiménez A.: Functional properties of sodium and calcium caseinate antimicrobial active films containing carvacrol. *J. Food Eng.*, 2014, **1** (121), 94-101.
- [3] Barraquío V.L., van de Voort F.R.: Sodium caseinate from skim milk powder by extrusion processing: physicochemical and functional properties. *J. Food Sci.*, 1991, **6** (56), 1552-1556.
- [4] Bastier P., Dumay E., Cheftel J.C.: Physico-chemical and functional properties of commercial caseinates. *LWT - Food Sci. Technol.*, 1993, **6** (26), 529-537.
- [5] Dziuba J., Babuchowski A., Smoczyński M., Smietana Z.: Fractal analysis of caseinate structure. *Int. Dairy J.*, 1999, **3-6** (9), 287-292.
- [6] Fichtali J., van de Voort F.R.: Pilot plant production of caseins using extrusion processing. II. Sodium caseinate production. *Milchwissenschaft*, 1991, **8** (46), 479-483.
- [7] Fichtali J., van de Voort F.R., Diosady L.L.: Performance evaluation of acid casein neutralization process by twin-screw extrusion. *J. Food Eng.*, 1995, **3** (26), 301-318.
- [8] Kusiuk A., Grembecka M., Szefer P.: Wzajemne relacje stężeń Ca i P w serach źródłem prawidłowo zbilansowanej diety. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2009, **3** (XLII), 798-802.
- [9] Markiewicz K.: Oznaczanie zawartości wapnia i fosforu w produktach spożywczych. W: *Ćwiczenia z analizy żywności*. Red. Z. Żegarska. Wyd. UWM. Olsztyn 2000, ss. 67-72.
- [10] Obrusiewicz T.: *Technologia mleczarstwa*. Cz. 2. WSzIP, Warszawa 1995, ss. 250-270.
- [11] PN-A 86361-2:1999. Mleko i przetwory mleczne. Kazeina kwasowa i kazeiniany. Metody badań. Oznaczanie zawartości wody.
- [12] PN-A 86361-9:1999. Mleko i przetwory mleczne. Kazeina kwasowa i kazeiniany. Metody badań. Oznaczanie pH.
- [13] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 29 lipca 2004 r. w sprawie szczególnych wymagań w zakresie jakości handlowej oraz metod analizy kazein spożywczych i kazeinianów spożywczych. *Dz. U.* 2004 r. Nr 180, poz. 1863.
- [14] Sugiarto M., Ye A., Singh H.: Characterisation of binding of iron to sodium caseinate and whey protein isolate. *Food Chem.*, 2009, **3** (114), 1007-1013.
- [15] Szpendowski J., Cierach M., Śmietana Z., Wilczewska J.: Physico-chemical and functional properties of caseinates obtained by extrusion-cooking. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2001, **10/51** (4), 13-18.
- [16] Szpendowski J., Siemianowski K.: Właściwości odżywcze i funkcjonalne oraz zastosowanie kazeinianów w przetwórstwie spożywczym. *NIT*, 2013, **3** (10), 122-138.
- [17] Szpendowski J., Staniewski B., Bohdziewicz K., Siemianowski K., Szymański E.: Wpływ ekstruzji na właściwości fizykochemiczne i czystość mikrobiologiczną kazeiny. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **4** (71), 37-49.

- [18] Szpendowski J., Szymański E., Staniewski B., Bohdziewicz K.: Właściwości fizykochemiczne i funkcjonalne kazeinianów otrzymanych metodą zbiornikową oraz ekstruzji. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **2** (69), 62-75.
- [19] Szpendowski J., Śmietana Z., Panfil-Kuncewicz H.: Wpływ neutralizacji kazeiny kwasowej na jakość ekstrudowanego kazeinianu sodowego. *Przem. Spoż.*, 1994, **6**, 175-177.
- [20] Szpendowski J., Śmietana Z., Świgoń J.: The effect of extrusion on the content of minerals in selected extruded products. *Acta Acad. Agricult. Tech. Olst. Technologia Alimentorum*, 1996, **29**, 15-23.
- [21] Śmigielska H., Lewandowicz G., Gawęcki J.: Biopierwiastki w żywności. Przystawalność składników mineralnych. *Przem. Spoż.*, 2005, **7**, 28-32.
- [22] Tossavainen O., Pyykkönen P., Vastamäki P., Huotari H.: Effect of milk protein products on the stability of a model low-fat spread. *Int. Dairy J.*, 1996, **2** (6), 171-184.
- [23] Whiteside P.J., Miner B.: *Pye Unicam Atomic Absorption Data Book*. Pye Unicam Ltd, Cambridge 1984.

### CONTENT OF SELECTED MACROELEMENTS AND MICROELEMENTS IN ACID CASEIN AND CASEINATES

#### S u m m a r y

The objective of the research study was to determine the content of selected macroelements and microelements in acid casein and caseinates. The research materials comprised acid casein produced using a traditional method and sodium caseinate, calcium caseinate, and sodium-calcium caseinate produced using a method of extrusion. The analyzed protein preparations came from the industrial manufacturing. In the acid casein and caseinates, the water content was determined as were the mineral compounds in the form of ash, and the active acidity was measured. The samples of protein preparations were wet-mineralized, and, next, the contents of selected macroelements (Ca, P, Mg, K, Na) and microelements (Fe, Zn, Cu, Mn) were determined. The contents of Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, and Mn were determined using a flame atomic absorption spectroscopy (flame: acetylene-air). The contents of K and Na were determined using an emission spectrometry (flame: acetylene-air). The content of P was determined using a colorimetric method.

It was proved that the caseinates produced by extrusion had, on average, a lower water content ( $5.63 \div 6.28$  %) than the acid casein produced by a traditional method (8.15 %). The caseinates contained a several times larger amount of ash ( $3.80 \div 4.54$  %) compared to the acid casein (0.77 %). The protein preparations analyzed differed significantly in the pH value. The mean pH value of the acid casein was 5.10 and that of calcium caseinate: 6.92. Compared to the acid casein and regardless of their type, the caseinates contained much more calcium (respectively:  $1.196 \div 22.004$  mg/g d.m. vs. 0.499 mg/g d.m.), potassium ( $0.136 \div 0.262$  mg/g d.m. vs. 0.005 mg/g d.m.), and sodium ( $0.279 \div 12.665$  mg/g d.m. vs. 0.005 mg/g d.m.), and the similar concentrations of phosphorus ( $8.084 \div 8.177$  mg/g d.m. vs. 8.205 mg/g d.m.) and magnesium ( $0.033 \div 0.040$  mg/g d.m. vs. 0.039 mg/g d.m.), except for the calcium caseinate. The calcium caseinate was characterized by the highest content of calcium and a nutritionally desirable calcium-to-phosphorus ratio (2.70 : 1), which indicated that it could be used as a food additive to enrich food products with the high-quality protein and calcium. Regarding the microelements, the caseinates contained higher amounts of iron (respectively:  $76.234 \div 89.325$  µg/g d.m. vs. 8.090 µg/g d.m.) and manganese ( $0.654 \div 6.068$  µg/g d.m. vs. 0.155 µg/g d.m.) compared to the acid casein. The sodium-calcium caseinate was characterized by lower contents of zinc (17.042 µg/g d.m.), sodium caseinate (29.508 µg/g d.m.), and calcium caseinate (28.602 µg/g d.m.) compared to the acid casein (27.101 µg/g d.m.). The calcium caseinate had more copper (1.801 µg/g d.m.) than the acid casein (1.284 µg/g d.m.), sodium caseinate (1.234 µg/g d.m.), and sodium-calcium caseinate (1.120 µg/g d.m.).

**Key words:** acid casein, caseinates, macroelements, microelements 