

STANISŁAW MLEKO

## ŻELOWANIE PREPARATÓW SERWATKOWYCH

### Streszczenie

Celem pracy było przebadanie zdolności żelujących kilku produktów serwatkowych: sproszkowanej serwatki i koncentratów białek serwatkowych o zróżnicowanej zawartości białka. Otrzymywano roztwory o różnym stężeniu białka (4, 6, 8 lub 10%), ogrzewano w temp. 25–85°C i chłodzono do 25°C. Badano właściwości reologiczne przy użyciu reometru dynamicznego Haake RS300, notując wartości modułu zachowawczego, modułu stratności i tangensa kąta przesunięcia fazowego. W temp. 85 i 25°C przebadano wpływ częstości drgań sinusoidalnych na wartości modułów. Największy wzrost wartości modułów stwierdzono podczas chłodzenia wszystkich próbek. Zależność modułów od częstości drgań, badana w temp. 25°C, wskazywała na tworzenie się żeli. Spośród przebadanych produktów najlepiej żelującym preparatem był koncentrat białek serwatkowych o zawartości białka i soli mineralnych odpowiednio: 65,3% i 5,9%, co wydaje się najbardziej optymalnym składem.

**Słowa kluczowe:** białka, serwatka, żel, reologia.

### Wstęp

Przemysłowe wykorzystanie metod izolacji białek serwatkowych spowodowało wytworzenie całej gamy koncentratów o zawartości od ok. 35% białek, poprzez 85% aż do izolatów o zawartości nawet 95% białek w s.m. [14]. Żelowanie białek jest jedną z ich najważniejszych właściwości funkcjonalnych [9, 13]. Wymaga ono zajścia dwóch procesów molekularnych: rozfałdowania białek i agregacji [15]. Rozfałdowanie powoduje zwiększenie oddziaływań hydrofobowych pomiędzy cząsteczkami białek. Agregacja zachodzi wówczas, gdy siły przyciągania pomiędzy cząsteczkami są większe niż siły odpychania. Tendencja cząsteczek białek do rozfałdowania i agregacji oraz właściwości powstałych agregatów i żeli zależą od warunków, w jakich znajdują się białka: środowiska jonowego, pH, temperatury, obecności innych substancji: cukrów, tłuszczów, emulgatorów. Poliole, takie jak np. sorbitol, powodują

podwyższanie temperatury żelowania [8]. Powstający żel nadaje produktom właściwą teksturę, zmniejsza synerżę zatrzymując w produkcie cenne składniki pokarmowe. Wiązania warunkujące tworzenie się żelu, w specyficznych warunkach, mogą przyczyniać się do powstawania roztworów białek serwatkowych o wysokiej lepkości, które również mogą być czynnikiem kształtującym właściwości reologiczne produktów żywnościowych [5]. Skład chemiczny produktów serwatkowych determinuje właściwości reologiczne otrzymywanych żeli. Izolaty białek serwatkowych zawierają zazwyczaj za mało soli mineralnych, aby w roztworach o niskich stężeniach białek nastąpiło żelowanie [16]. W takich przypadkach indukuje się żelowanie przez dodatek soli zarówno przed ogrzewaniem, jak i po nim [10]. Innym sposobem jest zwiększenie agregacji wstępnie ogrzewanych białek przez przesunięcie pH roztworu dyspergowanego w kierunku punktu izoelektrycznego [12]. Żele powstające w specyficznych warunkach mogą odbudowywać swoją strukturę po ustaniu działania sił ścinających [6, 7]. Różnorodność handlowych białkowych preparatów z serwatki i ich zróżnicowany skład chemiczny skłaniają do dalszych badań nad żelowaniem wodnych zdyspergowanych roztworów, albowiem każdy z nich może zachowywać się w specyficzny sposób.

Celem pracy było przebadanie zjawiska żelowania wodnych roztworów kilku komercyjnych preparatów serwatkowych o zróżnicowanej zawartości białka i innych składników. Badania przeprowadzono przy kilku stężeniach białka w roztworze.

### **Materiał i metody badań**

Materiałem do badań były produkty z serwatki:

- sproszkowana serwatka (powdered whey – **PW**) (Spomlek, Radzyn Podlaski),
- koncentrat białek serwatkowych (whey protein concentrate – **WPC**) o zawartości białka ok. 35% – **WPC35** (PPHU – Laktopol, Warszawa),
- koncentrat białek serwatkowych (whey protein concentrate – **WPC**) o zawartości białka ok. 65% – **WPC65** (Milei GmbH, Allgäu, Niemcy),
- koncentrat białek serwatkowych (whey protein concentrate – **WPC**) o zawartości białka ok. 85% – **WPC85** (Lacma sp. z o.o., Nadarzyn).

Skład chemiczny produktów serwatkowych podano w tab. 1.

Sporządzano roztwory preparatów serwatkowych w wodzie destylowanej przez mieszanie przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 30 min. Stężenie białka w roztworze wynosiło 4, 6, 8 lub 10%. W przypadku sproszkowanej serwatki nie przebadano prób o 10% stężeniu białka z uwagi na to, że przy tym stężeniu otrzymywano roztwór o mazistej konsystencji. Roztwory umieszczano w reometrze

dynamicznym Haake RS300 (Thermo Haake, Karlsruhe, Niemcy). Stosowano układ cylindrów współosiowych Z-41.

Tabela 1

Skład preparatów serwatkowych [%].  
Composition of the whey products [%].

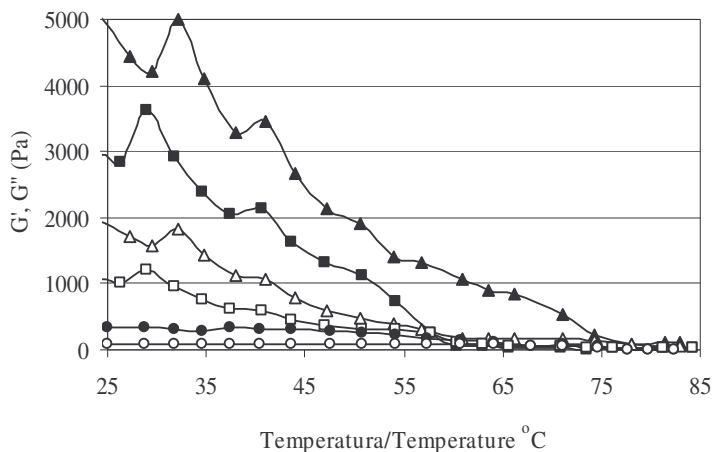
Produkt Product	Białko Protein	Laktoza Lactose	Tłuszcz Fat	Sole mineralne Minerals	Woda Water
PW	10,1	69,2	8,5	8,1	3,9
WPC35	35,5	48,5	3,7	7,7	4,5
WPC65	65,3	19,6	4,6	5,9	4,3
WPC85	84,9	4,2	3,7	2,7	4,8

Po opuszczeniu wrzeczona powierzchnię roztworu zabezpieczano przez nałożenie warstwy oleju roślinnego. Roztwory ogrzewano w zakresie temp.: 25–85°C; w temp. 85°C badano wpływ częstotliwości drgań w zakresie 0,28–10 Hz, następnie próbki chłodzono do 25°C i ponownie w temp. 25°C badano wpływ częstotliwości drgań w zakresie 0,28–10 Hz. Rejestrowano wartości modułu zachowawczego, modułu stratności, kąta przesunięcia fazowego i tangensa kąta stratności przy wielkości odkształcenia 1% i częstotliwości drgań sinusoidalnych 0,1 Hz, stosując program Rhewin 3.92 (Thermo Haake, Karlsruhe, Niemcy). Każda próbka była przebadana w trzech powtórzeniach. Zaprezentowano najbardziej zbliżone i charakterystyczne przebiegi krzywych.

### Wyniki badań i dyskusja

Zdyspergowane układy preparatów serwatkowych o zróżnicowanej zawartości białka były ogrzewane w zakresie temp. 25–85°C. Podczas ogrzewania stwierdzono stosunkowo niewielkie zmiany wartości modułu zachowawczego i stratności. Prawdopodobnie jednak rozfałdowanie i agregacja białek, jaka miała miejsce w wysokiej temperaturze, spowodowały, że podczas chłodzenia tych roztworów obserwowano wzrost wartości modułów (rys. 1). Struktura podczas chłodzenia była prawdopodobnie stabilizowana głównie przez wiązania wodorowe [3]. Stężenie białka w roztworze, a tym samym suchej masy, miało zasadniczy wpływ na wartości modułów, przy czym przy 4% zawartości białka otrzymano wartości modułów około dziesięciokrotnie mniejsze od wartości obserwowanych w przypadku wyższych stężeń białka. Świadczy to o tym, że wpływ białka na żelowanie nie ma charakteru liniowego. Wcześniej Mleko i wsp. [11] wykazali, że wpływ ten można wyrazić za pomocą równania wykładniczego. Na rys. 2. przedstawiono zmiany tangensa kąta stratności

obserwowane podczas ogrzewania i chłodzenia roztworu PW o 4% zawartości białka. Jest to więc preparat i warunki, w jakich można się spodziewać najslabszych oddziaływań pomiędzy białkami i również ich słabego żelowania. Tangens kąta stratności wyraża stosunek energii rozproszonej do energii zachowanej podczas odkształcenia oscylacyjnego. Można go wyrazić jako stosunek modułu stratności do modułu zachowawczego. Jego obniżenie świadczy o tym, że mniejsza część energii w czasie odkształcenia została rozproszona w postaci ciepła, tzn., że próbka zachowuje się jak substancja bardziej sprężysta, gdyż energia podczas odkształcenia sprężystego jest zachowywana. Z rys. 2. można odczytać, że podczas ogrzewania zachodziły duże wahania tangensa kąta stratności, a jego wartość „oscylowała” wokół 0,8. Wartości tangensa kąta fazowego zbliżone do jedności świadczą o tym, że substancję można uznać za tak samo lepką jak i sprężystą.

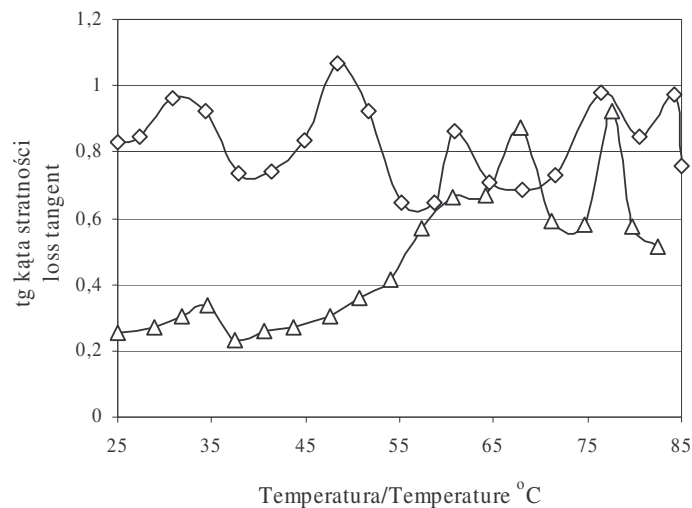


Rys. 1. Zmiany modułu zachowawczego (czarne symbole) i stratności (otwarte symbole) podczas chłodzenia 4% (białka) (o), 6% (□) lub 8% (Δ) roztworu PW z temp. 85 do 25°C, po uprzednim ogrzewaniu w temp. 25 do 85°C (tylko część dotycząca chłodzenia jest zaprezentowana).

Fig. 1. Changes in the storage module (black) and loss module (open) while cooling PW dispersions [4% (o), 6% (□), or 8% (Δ) protein], from 85°C to 25°C after the previous heating from 25°C to 85°C (only the cooling part is shown).

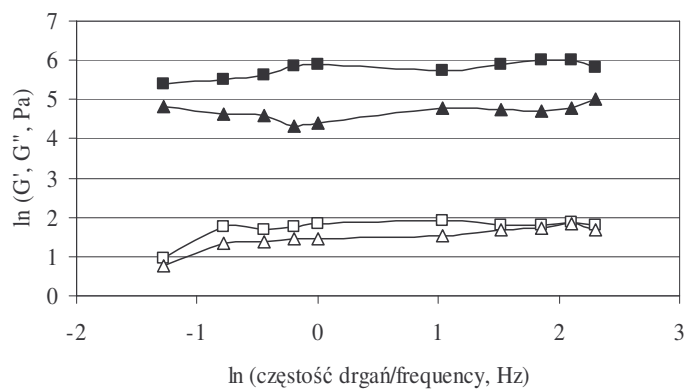
Często tę wartość przyjmuje się za początek żelowania [17]. Podczas chłodzenia próbki zaobserwowano nagły spadek wartości tangensa kąta stratności. Osiągnęła ona wartość około 0,25, co świadczy o tym, że wartość modułu zachowawczego była około czterokrotnie większa od wartości modułu stratności. Substancję powstałą w wyniku ogrzewania i chłodzenia PW można uznać za słaby żel. Potwierdzają to wyniki badań wpływu częstości drgań przeprowadzone w temp. 85 i 25°C (rys. 3). W 85°C wartości modułów były stosunkowo niewielkie i zbliżone, natomiast po ochłodzeniu

obserwowano, że w całym zakresie przebadanej częstotliwości drgań wartość modułu zachowawczego była kilkakrotnie wyższa od wartości modułu stratności. Podobne zachowanie się podczas badania wpływu częstotliwości drgań na wartości modułów stwierdzono we wszystkich pozostałych próbkach.



Rys. 2. Wpływ temperatury na tangens kąta stratności podczas ogrzewania ( $\diamond$ ) i chłodzenia ( $\Delta$ ) 4% (białka) roztworu PW.

Fig. 2. The effect of temperature on the loss tangent while heating ( $\diamond$ ) and cooling ( $\Delta$ ) PW dispersions (4% of protein).

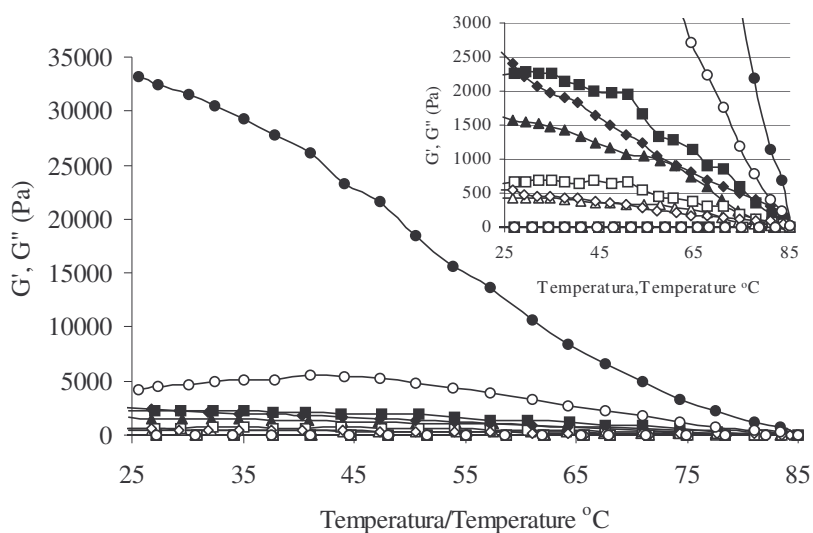


Rys. 3. Wpływ częstotliwości drgań na wartości modułu zachowawczego ( $\square$ ) i stratności ( $\Delta$ ) w temp. 85°C (otwarte symbole) i po ochłodzeniu do temp. 25°C (czarne symbole) roztworu PW o zawartości białka 4%.

Fig. 3. The effect of frequency on the storage module ( $\square$ ) and loss module ( $\Delta$ ) of PW dispersion at 85°C (open) and cooled to 25°C (black) (PW dispersions containing 4% of protein).

Wyższa energia drgań związana z wyższą częstotliwością nie powodowała spadku wartości modułu zachowawczego, który miałby miejsce wówczas, gdyby następowało zniszczenie ustrukturuwanej matrycy. Powstała struktura żelu miała więc dość trwały charakter, co przy tak niskim stężeniu białka i tylko 4-krotnie wyższej wartości modułu zachowawczego od modułu stratności, wynikało prawdopodobnie ze stabilizującego wpływu innych składników zawartych w proszku serwatkowym: tłuszczu, laktozy [1].

Na rys. 4–6 przedstawiono reologiczne zachowanie się koncentratów białek serwatkowych o zróżnicowanej zawartości białka podczas ogrzewania i chłodzenia. Ze względu na różnice w składzie (tab. 1), a przede wszystkim wyższą zawartość białka przy dość wysokiej zawartości soli mineralnych, obserwowane maksymalne wartości modułów były większe niż zanotowane w przypadku PW. Analizując próby WPC35 stwierdzono, że z roztworu o 10% zawartości białka otrzymano żele o zdecydowanie wyższej wartości modułów w porównaniu z roztworami o niższych stężeniach białka (rys. 4).

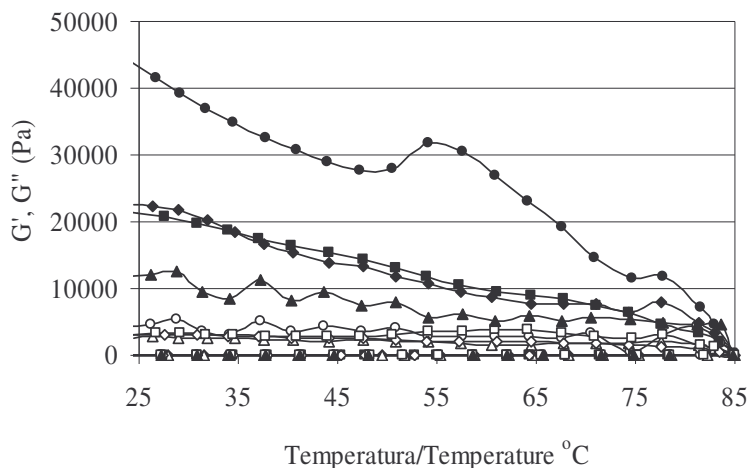


Rys. 4. Zmiany modułu zachowawczego (czarne symbole) i stratności (otwarte symbole) podczas chłodzenia 4% (białka) ( $\Delta$ ), 6% ( $\diamond$ ), 8% ( $\square$ ) lub 10% (o) roztworu WPC35 z temp. 85 do 25°C po poprzednim ogrzewaniu w temp. 25 do 85°C.

Fig. 4. Changes in the storage module (black) and loss modulus (open) while cooling WPC35 dispersions from 85°C to 25°C after their previous heating from 25°C to 85°C (WPC35 dispersions containing respectively: 4% ( $\Delta$ ), 6% ( $\diamond$ ), 8% ( $\square$ ), or 10% (o) of protein).

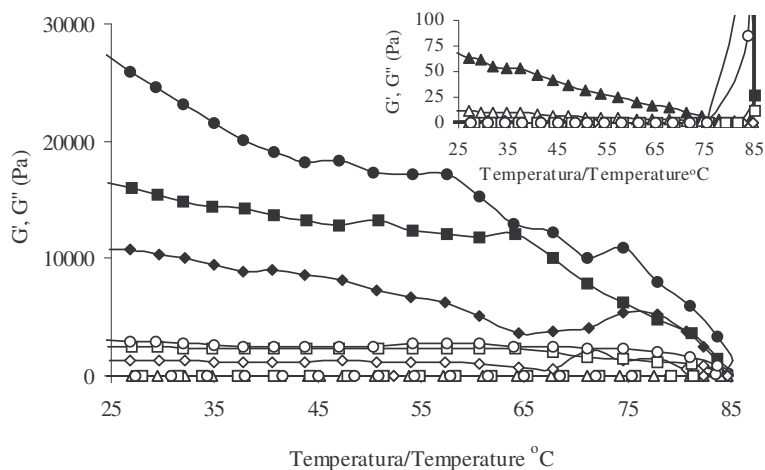
Może to wynikać ze stosunkowo niskiej zawartości białka w koncentracie (35,5%). Żel jest tworem makroskopowych rozmiarów i występuje dość ostra granica, wyrażana minimalnym stężeniem białka potrzebnym do żelowania, czyli osiągnięcia takiego

stanu, kiedy cząsteczki białek połączone między sobą stworzą matrycę zajmującą całą objętość zolu. W przypadku skomplikowanych układów, takich jak roztwory WPC35, może zachodzić również częściowa strukturyzacja za pomocą innych substancji zawartych w koncentracji i ich oddziaływań z białkami [2, 4].



Rys. 5. Zmiany modułu zachowawczego (czarne symbole) i stratności (otwarte symbole) podczas chłodzenia 4% (białka) ( $\Delta$ ), 6% ( $\diamond$ ), 8% ( $\square$ ) lub 10% (o) roztworu WPC65 z temp. 85 do 25°C po uprzednim ogrzewaniu w temp. 25 do 85°C.

Fig. 5. Changes in the storage module (black) and loss module (open) while cooling WPC65 dispersions from 85 to 25°C after their previous heating from 25 to 85°C 4% (WPC65 dispersions containing respectively: 4% ( $\Delta$ ), 6% ( $\diamond$ ), 8% ( $\square$ ), or 10% (o) of protein).



Rys. 6. Zmiany modułu zachowawczego (czarne symbole) i stratności (otwarte symbole) podczas chłodzenia 4% (białka) ( $\Delta$ ), 6% ( $\diamond$ ), 8% ( $\square$ ) lub 10% (o) roztworu WPC85 z temp. 85 do 25°C po uprzednim ogrzewaniu w temp. 25 do 85°C.

Fig. 6. Changes of storage modulus (black) and loss modulus (open) WPC85 dispersions from 85°C to 25°C after their previous heating from 25°C to 85°C 4% (WPC85 dispersions containing respectively: 4% ( $\Delta$ ), 6% ( $\diamond$ ), 8% ( $\square$ ), or 10% (o) of protein).

Najwyższe wartości modułów zaobserwowano w przypadku roztworu WPC65. W porównaniu z pozostałymi preparatami, koncentrat ten wydaje się mieć najbardziej optymalny skład chemiczny (tab. 1). Zawiera niezbyt duże ilości laktozy i tłuszczu przy umiarkowanej zawartości soli mineralnych. WPC85, który oczywiście zawiera większą ilość białka, ma tylko 2,7% soli mineralnych. Swoim składem jest już nieco zbliżony do izolatu białek serwatkowych, a te słabo żelują w wodzie destylowanej i standardowo do sporządzania żeli używa się 0,1 M/dm<sup>3</sup> NaCl. Różnice pomiędzy tymi dwoma koncentratami: WPC65 i WPC85 są zwłaszcza widoczne przy porównaniu żelowania roztworów o zawartości białka 4%. W przypadku WPC85 wartość modułu zachowawczego osiąga w temp. 25°C około 70 Pa, a w przypadku WPC65 jego wartość przekracza 10 000 Pa.

### Wnioski

1. Zróżnicowany skład produktów otrzymywanych z białek serwatkowych wpływa na ich różnorodne zachowanie podczas ogrzewania.
2. Z roztworów suszonej serwatki o niskiej zawartości białka – 4%, otrzymuje się w wyniku ogrzewania słabe żele, przy czym struktura żelowa ulega wzmocnieniu i staje się bardziej sprężysta podczas chłodzenia.
3. Otrzymane wartości modułu zachowawczego świadczą o tym, iż istnieje pewien optymalny skład preparatów białkowych z serwatki, który maksymalizuje właściwości żelujące. Niekoniecznie w perspektywie zastosowań przemysłowych należy dążyć do produkcji izolatów, bądź koncentratów białek serwatkowych o wysokiej zawartości białek przy obniżonej zawartości soli mineralnych. Takie preparaty wymagają skomplikowanego oczyszczenia i są znacznie droższe od koncentratów o niższej zawartości białka, ale optymalnym składzie mineralnym.
4. Spośród przebadanych produktów najlepiej żelującym preparatem był koncentrat białek serwatkowych o zawartości białka i soli mineralnych odpowiednio: 65,3% i 5,9%.

### Literatura

- [1] Boye J.I., Alli I., Ismail A.A., Gibbs B.F., Konishi Y.: Factors affecting molecular characteristics of whey protein gelation. *Inter. Dairy J.*, 1995, **5**, 337-353.



- [2] Brandenberg A.H, Morr C.V., Weller C.L.: Gelation of commercial whey protein concentrates: effect of removal of low-molecular-weight components. *J. Food Sci.*, 1992, **57**, 427-432.
- [3] Kavanagh G.M., Ross-Murphy S.B.: Rheological characterization of polymer gels. *Prog. Polym. Sci.*, 1998, **23**, 533-562.
- [4] Mei F.L., Laye I., Karleskind D., Morr C.V.: Gelation of calcium reduced and lipid reduced whey protein concentrates as affected by total and ionic mineral concentrations. *J. Food Sci.*, 1996, **61**, 899-905.
- [5] Mleko S.: Effect of protein concentration on whey protein gels obtained by a two-stage heating. *Eur. Food Res. Technol.*, 1999, **6**, 389-392.
- [6] Mleko S.: Formation of reversible whey protein gels. *Milchwiss.*, 2000, **55**, 390-393.
- [7] Mleko S.: Gelation of shear treated whey protein polymers/aggregates. *J. Food Sci. Tech.*, 2002, **39**, 167-169.
- [8] Mleko S.: Gelation of whey proteins with sorbitol. *Milchwiss.*, 2003, **58**, 403-405.
- [9] Mleko S.: Rheological properties of milk and whey protein desserts. *Milchwiss.*, 1997, **52**, 262-265.
- [10] Mleko S.: Studies on permeability and rheology of heat and sodium induced whey protein gels. *J. Food Sci. Tech.*, 2000, **37**, 307-310.
- [11] Mleko S., Achremowicz B., Foegeding A.: Effect of protein concentration on the rheological properties of whey protein concentrate gels. *Milchwiss.*, 1994, **49**, 266-269.
- [12] Mleko S., Foegeding EA.: pH induced aggregation and weak gel formation of whey protein polymers. *J. Food Sci.*, 2000, **65**, 139-143.
- [13] Mleko S., Gustaw W.: Model whey protein polymer desert. *Milchwiss.*, 2000, **55**, 149-151.
- [14] Mleko S., Janas P., Wang T., Lucey J.A.: Rheological properties of reduced lactose whey dispersions. *Int. J. Dairy Tech.*, 2003, **56**, 157-161.
- [15] Mulvihill D.M, Donovan M.: Whey proteins and their thermal denaturation – a review. *Irish J. Food Sci. Technol.*, 1987, **11**, 43-75.
- [16] Stading M., Langton M., Hermansson A.M.: Microstructure and rheological properties of particulate  $\beta$ -lactoglobulin and whey proteins at varying pH. *Food Hydrocolloids*, 1992, **5**, 523-539.
- [17] Tang Q., McCarthy O.J., Munro P.A.: Oscillatory rheological study of the effects of pH and salts on gel development in heated whey protein concentrate solutions. *J. Dairy Res.*, 1995, **62**, 469-477.

## GELATION OF WHEY PRODUCTS

### S u m m a r y

The objective of this project was to investigate the gelling ability of several whey products: powdered whey and whey protein concentrates with different protein content. Dispersions of different protein concentration (4, 6, 8 and 10%) were made, heated from a temperature of 25<sup>0</sup>C to 85<sup>0</sup>C, and cooled to 25<sup>0</sup>C. Rheological properties were investigated using a 'Haake RS300' dynamic rheometer in an oscillatory mode. Rheological modules, phase angle, and loss tangent were registered. Frequency sweeps were performed at 85<sup>0</sup>C and 25<sup>0</sup>C. For all investigated products, the storage modules increased when their samples were cooled. The frequency sweep at 25<sup>0</sup>C revealed that gels were formed. The best gelling performance was stated for the whey protein concentrate containing respectively: 65.3% of proteins and 5.9% of mineral salts. Among all investigated products, this particular composition seems to be the most optimal one to enable forming gel.

**Key words:** protein, whey, WPC gel, rheology. ✖