# WALDEMAR GUSTAW, BARTOSZ SOŁOWIEJ, EWA JABŁOŃSKA-RYŚ, MARTA ZALEWSKA-KORONA

# WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE WODNYCH DYSPERSJI KAZEINOWO-POLISACHARYDOWYCH

#### Streszczenie

Przedmiotem badań było otrzymanie mieszanin polisacharydowo-białkowych, które mogłyby zastąpić tłuszcz w produktach niskotłuszczowych. W pierwszym etapie określano wpływ karagenu na właściwości reologiczne kazeinianów sodu i wapnia, a następnie układ ten wzbogacano przez dodatek skrobi modyfikowanej. Otrzymane mieszaniny wykorzystano w produkcji analogu sera topionego i określono ich wpływ na właściwości reologiczne i topliwość produktu. Właściwości reologiczne mieszanin białkowopolisacharydowych, ogrzewanych do temp. 85 °C, a następnie chłodzonych do 8 °C, oznaczano reometrem dynamicznym RS 300. Teksturę analogów serów topionych badano przy użyciu analizatora tekstury TA-XT2i. Dodatek κ-karagenu powodował wzrost wartości modułu zachowawczego (G') roztworów kazeinianów sodu i wapnia. Najwyższą twardością (ok. 0,35 N) charakteryzowały się mieszaniny kazeinianu sodu z 0,2- i 0,3-procentowym dodatkiem karagenu. Interakcje pomiędzy kazeiną a karagenem prawdopodobnie decydowały o wzroście twardości żeli białkowo-polisacharydowych, natomiast skrobia stanowiła wypełniacz przestrzeni sieci żelowej. Mieszaniny kazeinianów z karagenem i skrobią można wykorzystać do uzyskania analogów serów topionych o odpowiednich właściwościach reologicznych i o odpowiedniej topliwości.

Słowa kluczowe: kazeiniany, karagen, skrobia, tekstura, reologia

# Wprowadzenie

W projektowaniu produktów żywnościowych często dąży się do zmniejszenia ich kaloryczności. Jednym z wielu rozwiązań może być stosowanie mieszanin polisacharydowo-białkowych w celu otrzymania produktów o niskiej zawartości tłuszczu.

Białka mleka i polisacharydy często występują razem w produktach spożywczych, a oddziaływania pomiędzy tymi składnikami decydują o strukturze, właściwo-

Dr hab. W. Gustaw, dr inż. E. Jabłońska-Ryś, dr inż. M. Zalewska-Korona, Katedra Technologii Owoców, Warzyw i Grzybów, dr inż. B. Sołowiej, Katedra Biotechnologii, Żywienia Człowieka i Towaroznawstwa Żywności, Wydz. Nauk o Żywności i Biotechnologii, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Skromna 8, 20-704 Lublin

ściach reologicznych i stabilności produktów [6, 10]. Zdolność karagenu do oddziaływań z białkami mleka sprawiła, że polisacharyd ten jest jednym z najczęściej wykorzystywanych w przemyśle mleczarskim [7]. Właściwości żeli mleka uzyskanych po dodaniu κ-karagenu są bardzo podobne do żeli wodnych. Żele mleczne karagenu w porównaniu z wodnymi przy takim samym stężeniu hydrokoloidu są od 3 do 10 razy twardsze, a różnica ta nie może być wytłumaczona obecnością w mleku jonów metali ani też wpływem części stałych mleka [12, 24].

Oddziaływania pomiędzy kazeina a karagenem były przedmiotem wielu badań naukowych [1, 2, 8, 10, 18, 21], nieliczne publikacje poświęcono natomiast mieszaninom kazeinianów z karagenem [15, 16, 17]. Drohan i wsp.[2] wykazali, że w obecności białek mleka karagen żelował przy relatywnie niskich stężeniach i poniżej temperatury przejścia ze stanu uporządkowanego w nieuporządkowany. W takich warunkach cząsteczki polisacharydu absorbowały się na powierzchni micel kazeinowych [1]. W temperaturze powyżej stanu przejściowego karagenu obserwowano fazę separacji pomiędzy karagenem a kazeiną w układach o stężeniu polisacharydu powyżej 0,2 % [6]. Drohan i wsp. [2] stwierdzili, że żelowanie produktów mleczarskich zawierających κ-karagen mogło być spowodowane obecnością dużych ilości jonów wapniowych i potasowych. Przy stężeniu polisacharydu > 0,018 % proces tworzenia żelu spowodowany był głównie przez agregację cząsteczek karagenu ze sobą, a nie przez oddziaływanie karagenu z kazeina. Interakcje κ-karagenu z kazeinianem sodu miały bardzo niewielki wpływ na proces łączenia się pojedynczych spirali polisacharydu w helisy podczas chłodzenia układu. Natomiast podczas topnienia żeli karagenowokazeinowych obecność białka wyraźnie wpływała na modyfikacje zachowania polisacharydu [18].

Sery topione zaliczane są do produktów, w których zapewnienie odpowiednich cech tekstury jest jednym z podstawowych kryteriów oceny ich jakości. Tekstura sera topionego w dużej mierze decyduje o jego rodzaju, funkcjonalności i przeznaczeniu. Czynniki takie, jak ilość i rodzaj zastosowanego białka w tym produkcie decydują o jego właściwościach reologicznych. Dodatek polisacharydów modyfikuje teksturę analogów serów topionych, może zwiększać twardość i zmniejszać ich przylegalność [8, 20, 21, 22].

Celem pracy była analiza procesu termicznego żelowania wodnych dyspersji kazeinowo-polisacharydowych za pomocą pomiarów modułu zachowawczego G' w funkcji czasu i twardości uformowanego żelu, w aspekcie kształtowania cech tekstury analogów sera topionego z ich udziałem.

# Materiał i metody badań

Do badań użyto: kazeinianu sodu (KS) i wapnia (KW) ("Polsero", Sokołów Podlaski), kazeiny kwasowej (KK) (ZPK, Murowana Goślina), skrobi modyfikowanej (SM) z kukurydzy o dojrzałości woskowej o nazwie handlowej – COLFLO 67 (National Starch & Chemical, Neustadt, Niemcy), κ-karagenu (CK) (Sigma – Aldrich, Poznań), bezwodnego tłuszczu mlecznego (SM "Mlekovita", Wysokie Mazowieckie).

#### Otrzymywanie mieszanin białkowo-polisacharydowych

Przygotowano roztwory kazeinowe w wodzie destylowanej poprzez mieszanie preparatu w temp. 50 °C mieszadłem magnetycznym MR 3002S (Heidolph, Niemcy) przez 2 h. Karagen rozpuszczano w wodzie destylowanej, mieszając preparat przez 30 min w temp. pokojowej, a następnie przez 15 min w temp. 75 - 80 °C. Roztwory skrobi sporządzano w wodzie destylowanej, mieszając ją 30 min w temp. pokojowej, a następnie przez 30 min w temp. 50 °C. Następnie roztwory te łączono ze sobą tak, aby otrzymać 10-procentowe stężenie kazeinianów, 0,05-, 0,1-, 0,2-, 0,3-procentowe stężenie karagenu oraz 1-, 2- lub 3-procentowe stężenie skrobi i mieszano przez około 5 min w temp. 50 °C. Tak przygotowane układy badano w reometrze oscylacyjnym. W celu określenie twardości żeli po ogrzaniu do temp. 85 °C układy schładzano, następnie przez 24 h przechowywano w temp. 4 °C.

# Otrzymywanie analogów serów topionych

Analogi serów topionych otrzymywano zgodnie z wcześniej stosowaną metodyką [8, 20, 21, 22]. Produkty otrzymywano z 10-procentowych roztworów KK, KS lub KW. W celu przygotowania analogów sera topionego wcześniej uzyskane mieszaniny preparatów kazeinowych lub preparatów kazeiny z dodatkiem SM (2 %) i CK (0,1 %) łączono z roztopionym bezwodnym tłuszczem mlecznym (30 %) w temp. 50 °C. Całą mieszaninę umieszczano w pojemniku homogenizatora H 500 ("Pol-Eko Aparatura", Wodzisław Śląski), mieszano przez 2 min przy 10000 obr./min, po czym ustalano pH, dodając 30 % roztworu kwasu cytrynowego. Do 5 szklanych pojemników (50 ml) wy-lewano po 30 ml gotowego analogu sera topionego. Produkt przechowywano w temp. pokojowej przez 30 min celem ostygnięcia, a następnie przetrzymywano przez 12 godz. w temp. ok. 5 °C. Badania wykonano w dwóch powtórzeniach po 5 próbek.

#### Tekstura żeli kazeinowo-polisacharydowych i analogów serów topionych

Próbki mieszanin białkowo-polisacharydowych badano, stosując próbnik cylindryczny o średnicy 15 mm, przy prędkości przesuwu głowicy 2 mm/s, stosując analizator tekstury TA-XT2i (Stable Micro Systems, Anglia). Zastosowano test TPA do analizy próbek poddanych testowi przebijania przy zanurzeniu próbnika na głębokość 20 mm.

#### Badanie procesu żelowania

Pomiar wykonywano przy użyciu reometru oscylacyjnego RS 300 (TermoHaake, Niemcy) z zastosowaniem układu pomiarowego stożek – płytka (C60/2), zabezpieczo-

nego przed nadmiernym wysychaniem pokrywą z tworzywa sztucznego. Zmiany wartości modułu zachowawczego (G') mieszanin polisacharydowych badano przy częstotliwości 1 Hz, odkształceniu 0,01, w zmiennej temp. podczas ogrzewania: od 43 °C do 85 °C, a następnie chłodzenia: od 85 °C do 8 °C.

# Badanie topliwości analogów serów topionych

Topliwość otrzymanych analogów serów topionych badano, wykorzystując zmodyfikowany test Schreibera według wcześniej stosowanej metodyki [8, 20, 21]. Końcowy wynik otrzymano po uśrednieniu wyników z 3 powtórzeń.

# Analiza statystyczna

Analizę statystyczną wykonano przy użyciu programu Statistica 8.0 (StatSoft, Polska). Zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA) przy poziomie istotności p  $\leq$  0,05. Do oceny różnic pomiędzy wartościami średnimi zastosowano test Tukeya.

# Wyniki i dyskusja

Na rys. 1. przedstawiono zmiany wartości modułu zachowawczego 10procentowych roztworów KS z dodatkiem różnych stężeń CK. Podczas ogrzewania do temp. 85 °C wartość modułu zachowawczego (G') stopniowo wzrastała w przypadku wszystkich badanych układów. Poszczególne mieszaniny białkowo-polisacharydowe żelowały już podczas ogrzewania. Żelowanie mieszanin z 0,3-procentowym dodatkiem CK rozpoczęło się najwcześniej, bo już w temp. 56 °C. Przy 0,2-procentowym dodatku karagenu żelowanie nastąpiło w temp. 70 °C, a przy 0,1-procentowym stężeniu w temp. 84 °C. Podczas chłodzenia mieszanin obserwowano gwałtowny wzrost wartości G', szczególnie w przypadku układów z 0.2- i 0.3-procentowym dodatkiem karagenu (rys. 1). W przypadku 0,1-procentowego dodatku CK najwyższa zmierzona wartość G' wyniosła 31 kPa, przy 0,2-procentowym stężeniu – 72 kPa, a przy 0,3procentowym stężeniu - 112 kPa. We wszystkich badanych mieszaninach podczas dalszego ich ochładzania obserwowano zmniejszenie wartości modułu G', a następnie wzrost, który mógł być wynikiem żelowania CK. Podobne zjawisko obserwowano podczas chłodzenia mieszanin kazeinianu sodu z 0,5-procentowym dodatkiem alginianu [19]. Xu i wsp. [24] stwierdzili, że dodatek odtłuszczonego mleka w proszku do roztworów karagenu podwyższał temperaturę żelowania polisacharydu i zwiększał twardość otrzymanych żeli.



Rys. 1. Wpływ stężenia κ-karagenu na wartość modułu zachowawczego (G') 10-procentowych roztworów kazeinianu sodu podczas ogrzewania do temp. 85 °C, a następnie chłodzenia do 8 °C.

Fig. 1. Effect of concentration of  $\kappa$  – carrageenan on storage modulus value (G') of 10 % solutions of sodium caseinate during heating to temperature of 85 °C and, next, cooling to 8 °C.

Zmiana temperatury żelowania karagenu nie była jednak spowodowana obecnością białek, tylko zmianą stężenia jonów metali dostarczanych z preparatem białkowym [15, 16, 17].

Na rys. 2. przedstawiono zmiany wartości G' podczas ogrzewania do temp. 85 °C, a następnie chłodzenia do 8 °C 10-procentowych roztworów KW z dodatkiem CK o różnym stężeniu. Podczas ogrzewania obserwowano wzrost wartości G' w przypadku wszystkich badanych układów. Temperatura żelowania mieszanin zależała od stężenia polisacharydu. Najwcześniej, bo już w temp. 52 °C, żelowały układy z 0,2- i 0,3procentowym dodatkiem CK, natomiast przy 0,1-procentowym stężeniu CK żelowanie nastąpiło w temp. 80 °C, ale dopiero podczas chłodzenia mieszaniny. Żelowanie mieszanin KW z CK w niższych temperaturach może wynikać z mniejszej stabilności termicznej KW w porównaniu z KS. W badaniach innych naukowców stwierdzono, że nawet 1-procentowe roztwory kazeinianu wapnia żelują w temp. 50 - 60 °C. Kazeinian sodu wykazuje wyższą stabilność termiczną, roztwory tego preparatu mogą być ogrzewane do temp. 140 °C przez 60 min bez objawów koagulacji [23]. Za efekt szybszego żelowania KW z CK mogą odpowiadać również oddziaływania pomiędzy kazeinianami a karagenem. W innych badaniach stwierdzono, że oddziaływania pomiędzy karagenem a kazeiną nie są ograniczone obecnością jonów wapnia [5]. Natomiast Lunch i Mulvihill [11] stwierdzili, że w układzie niezawierającym jonów wapnią,

 $\kappa$ -karagen reagował tylko z  $\kappa$ -kazeiną, nie zaobserwowano w tym układzie interakcji między polisacharydem a frakcjami  $\alpha_{s1}$  i β kazeiny.

Podczas chłodzenia mieszanin wartość modułu zachowawczego w dalszym ciągu zwiększała się, osiągając wartość 24 kPa w przypadku układu z 0,1-procentowym dodatkiem CK, 125 kPa przy 0,2-procentowym stężeniu, a przy 0,3-procentowym stężeniu – 129 kPa (rys. 2).





Fig. 2. Effect of concentration of  $\kappa$  – carrageenan on storage modulus value (G') of 10 % solutions of calcium caseinate during heating to temperature of 85 °C and, next, cooling to 8 °C.

Na rys. 3. przedstawiono wpływ stężenia karagenu na twardość żeli kazeinowych. Zarówno KW, jak i KS przy 10-procentowym stężeniu białka nie tworzyły żeli dających się zbadać tą metodą. Wzrost stężenia CK powodował zwiększenie twardości otrzymanych żeli białkowych w przypadku obu badanych kazeinianów, jednak w przypadku żeli KW różnice nie były statystycznie istotne. Dodatek polisacharydu o najmniejszym stężeniu (0,05 %) nie wystarczył do powstania żelu z 10procentowego roztworu KS. Układy z 0,2- i 0,3-procentowym dodatkiem CK charakteryzowały się największą twardością – wynosiła ona około 0,35 N. Przy 0,1procentowym stężeniu CK twardość żeli KS była prawie o połowę mniejsza. W przypadku mieszanin KW z CK największą twardość, na poziomie ok. 0,3 N, wykazano również przy najwyższych stężeniach polisacharydu (0,2- i 0,3-procentowych). W badaniach wpływu kazeinianu sodu na żelowanie karagenu stwierdzono wyraźne wzmocnienie struktury żelu polisacharydowego po dodaniu kazeinianu [15, 16].



Stężenie karagenu / Carragenan concentration [%]

Objaśnienia: / Explanatory notes:

a - b – różnice pomiędzy wartościami średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne (p < 0,05) / differences among mean values denoted using different letters are statistically significant (p < 0.05).

- Rys. 3. Wpływ stężenia κ-karagenu na twardość żeli 10-procentowego kazeinianu sodu (KS) lub kazeinianu wapnia (KW).
- Fig. 3. Effect of concentration of carrageenan on hardness of gels of 10 % sodium caseinate (KS) or calcium caseinate (KW).

Na rys. 4. przedstawiono wpływ stężenia SM na zmiany wartości G' żeli otrzymanych z KS z dodatkiem 0,1-procentowego CK. Podczas ogrzewania wartość G' powoli wzrastała w przypadku wszystkich badanych układów. W temp. 52 °C żelował układ z 3-procentowym dodatkiem SM, przy 2-procentowym dodatku SM żelowanie nastąpiło w 57 °C, a przy 1-procentowym dopiero w temp. 67 °C. Podczas chłodzenia mieszanin zaobserwowano gwałtowny twzrost wartości G', a następnie, w zakresie temp. pomiędzy ok. 56 °C a 30 °C, można było zaobserwować wypłaszczenie przebiegu krzywych G' wszystkich badanych układów, po którym nastąpił znaczny spadek wartości G' wraz z dalszym obniżeniem temperatury (rys. 2). W przypadku mieszaniny KS z 1-procentowym SM najwyższa wartość G' wynosiła 141 kPa, a przy 2- i 3procentowym stężeniu SM, odpowiednio: 142 i 156 kPa. W badaniach dotyczących oddziaływań pomiędzy kazeiną a karagenem i skrobią stwierdzono, że skrobia jest tylko wypełniaczem wolnych przestrzeni w żelu kazeinowym [12]. Granulki skrobi wzmacniają w ten sposób strukturę żelu białkowo-polisacharydowego, co stwierdzono na przykładzie żeli WPI z karagenem [3, 13].



Rys. 4. Wpływ stężenia skrobi na wartość modułu zachowawczego (G') 10-procentowych roztworów kazeinianu sodu z 0,1-procentowym dodatkiem κ-karagenu, podczas ogrzewania do temp. 85 °C, a następnie chłodzenia do 8 °C.

Fig. 4. Effect of starch concentration on storage modulus value (G') of 10 % solutions of sodium caseinate with 0.1 % addition of  $\kappa$  – carrageenan during heating to temperature of 85 °C and, next, cooling to 8 °C.

Przebieg krzywych G' mieszanin KW z dodatkiem CK i różnych stężeń SM przedstawiono na rys. 5. Można zauważyć podobne zależności, jak w przypadku mieszanin otrzymanych z KS, jednak w obecności KW otrzymano układy o dużo niższych wartościach G'. Mieszaniny otrzymane z KW żelowały szybciej w porównaniu z KS. W temp. 44 °C żelowała mieszanina z 3-procentowym dodatkiem SM, w 54 °C - z 2-procentowym dodatkiem SM, a przy 1-procentowym stężeniu SM układ żelował w temp. 56 °C. Montesinos-Herrero i wsp. [14] stwierdzili wzrost wartości modułu zachowawczego po dodaniu skrobi opornej do analogów serowych. Podobną zależność wykazano również po zastosowaniu skrobi kukurydzianej w produkcji modelowych serów topionych [25].



Rys. 5. Wpływ stężenia skrobi na wartość modułu zachowawczego (G') 10-procentowych roztworów kazeinianu wapnia z 0,1-procentowym dodatkiem κ-karagenu, podczas ogrzewania do temp. 85 °C a następnie chłodzenia do 8 °C.

Fig. 5. Effect of starch concentration on storage modulus value (G') of 10 % solutions of calcium caseinate with 0.1 % addition of  $\kappa$  – carrageenan during heating to temperature of 85 °C and next, cooling to 8 °C.

Na rys. 6. przedstawiono wpływ stężenia SM na twardość żeli kazeinowych. Wzrost stężenia SM powodował zwiększenie twardości otrzymanych żeli białkowych w przypadku obu badanych kazeinianów. Układy z 3-procentowym dodatkiem SM charakteryzowały się największą twardością – wynosiła ona około 0,39 N w przypadku żeli KS i tylko ok. 0,2 N w przypadku żeli otrzymanych z KW. Podobną zależność stwierdzono podczas badania wpływu skrobi na twardość analogów sera [14].

W ostatnim etapie badań użyto otrzymanych mieszanin białkowopolisacharydowych do otrzymania analogów sera topionego i porównano ich właściwości fizykochemiczne z analogami otrzymanymi tylko z wykorzystaniem preparatów kazeiny. Wśród produktów otrzymanych z preparatów białkowych największą twardością charakteryzował się analog otrzymany z KW, a najmniejszą – z KK (tab. 1). Jednak po dodaniu mieszaniny polisacharydów twardość analogów otrzymanych z kazeinianów była najmniejsza. W przypadku KK dodatek mieszaniny polisacharydów zdecydowanie zwiększył twardość analogu (tab. 1). Gustaw i Mleko [8] zbadali wpływ dodatku mieszanin polisacharydowych na twardość analogów sera topionego. Dodatek polisacharydów zwiększał twardość analogów i była ona większa po zastosowaniu mieszanin polisacharydów w porównaniu z pojedynczymi polisacharydami [8]. Zastosowanie mieszaniny skrobi kukurydzianej z karagenem spowodowało zwiększenie twardości analogów serów topionych i wzrastała ona wraz ze zwiększaniem stężenia skrobi [9].



Stężenie skrobi / Starch concentration [%]

Objaśnienia: / Explanatory notes:

a - c – różnice pomiędzy wartościami średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne (p < 0,05) / differences among mean values denoted using different letters are statistically significant (p < 0.05).

- Rys. 6. Wpływ stężenia skrobi na twardość żeli 10-procentowego kazeinanu sodu (KS) lub kazeinanu wapnia (KW).
- Fig. 6. Effect of starch concentration on hardness (N) of gels of 10 % sodium caseinate (KS) or calcium caseinate (KW).

Porównując analogi otrzymane z różnych preparatów kazeinowych, nie zaobserwowano statystycznie istotnych różnic pomiędzy analogami otrzymanymi z różnych preparatów białkowych (tab. 1). Dodatek karagenu do analogów serów topionych otrzymanych z kazeiny kwasowej powodował spadek ich przylegalności niezależnie od stężenia białka [21]. Gustaw i Mleko [8] stwierdzili, że dodatek polisacharydów zmniejszał przylegalność analogów sera topionego sporządzonych z kazeiny kwasowej i WPI. Wzrost twardości i jednoczesny spadek przylegalności po dodaniu mieszanin polisacharydowych wynikał prawdopodobnie z interakcji pomiędzy tymi polisacharydami a kazeiną.

#### Tabela 1

Tekstura i topliwość analogów sera topionego otrzymanych z wybranych preparatów kazeinowych z 2-procentowym dodatkiem skrobi i 0,1-procentowym dodatkiem  $\kappa$ -karagenu.

Texture and	meltability	of processed	l cheese	analogues	produced	from	selected	casein	preparations	with
2 % addition	n of starch ar	nd 0.1 % add	ition of	κ-carrageer	nan.					

Wyszczególnienie	KK	KS	KW					
Item	Twardość / Hardness [N]							
Analog sera topionego Processed cheese analogue	5,36 <sup>a</sup> ± 0,40	$6,91^{b} \pm 0,41$	9,40° ± 0,21					
Analog sera topionego z polisacharydami Processed cheese analogue with polysaccharides	$11,75^{b}$ ± 0,93	9,11 <sup>a</sup> ± 1,34	9,25 <sup>a</sup> ± 0,49					
Przylegalność / adhesiveness [mJ]								
Analog sera topionego Processed cheese analogue	12,72 <sup>a</sup> ± 1,20	17,14 <sup>a</sup> , ± 3,60	12,72 <sup>a</sup> ± 1,20					
Analog sera topionego z polisacharydami Processed cheese analogue with polysaccharides	14,88 <sup>a</sup> ± 5,77	14,52 <sup>a</sup> ± 2,84	$17,00^{a}$ ± 2,10					
Topliwość / meltability								
Analog sera topionego Processed cheese analogue	$9,91^{b} \pm 0,1$	$1,2^{a} \pm 0,1$	2,5 <sup>a</sup> ± 1,4					
Analog sera topionego z polisacharydami Processed cheese analogue with polysaccharides	5,3 <sup>a</sup> ± 0,3	$\begin{array}{c} 4,9^{a}\\ \pm \ 0,8\end{array}$	6,2 <sup>a</sup> ± 1,3					

Objaśnienia: / Explanatory notes:

W tabeli podano wartości średnie  $\pm$  odchylenie standardowe / In Table 1, there are given mean values means  $\pm$  standard deviation;

a - c – różnice pomiędzy wartościami średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne (p < 0,05) / differences among mean values denoted using different letters are statistically significant (p < 0.05).

Analog otrzymany z KK charakteryzował się najwyższą topliwością, a najsłabszą – analog z KS (tab. 1). Glibowski i wsp. [4] wykazali, że dodatek WPI do kazeiny powodował spadek topliwości w porównaniu z analogami z kazeiny kwasowej. Po dodaniu mieszaniny polisacharydów topliwość analogu zmniejszyła się w przypadku kazeiny kwasowej. W przypadku dwóch pozostałych preparatów kazeinowych uzyskano lepszą topliwość. Sołowiej [21] również stwierdził zmniejszanie topliwości analogów serów topionych otrzymanych z kazeiny kwasowej z dodatkiem karagenu, zarówno wraz ze wzrostem stężenia kazeiny, jak i polisacharydu [21]. Kiziloz i wsp. [9] otrzymali podobne wyniki z badania wpływu dodatku skrobi kukurydzianej i karagenu na topliwość analogów serów topionych.

# Wnioski

- 1. Dodatek κ-karagenu i skrobi modyfikowanej wpływał na zwiększenie twardości żeli kazeinianowych wraz ze wzrostem stężenia polisacharydu.
- 2. Interakcje pomiędzy kazeiną a κ-karagenem prawdopodobnie decydowały o wzroście twardości żeli białkowo-polisacharydowych.
- Zastosowanie mieszanin karagenu i skrobi modyfikowanej z kazeiną kwasową pozwoliło uzyskać analog sera topionego o największej twardości w porównaniu z mieszaninami z kazeinianów wapnia i sodu.
- 4. Analogi serów topionych otrzymane z dodatkiem kazeinianów charakteryzowały się małą topliwością, jednak po dodaniu mieszaniny polisacharydów ich topliwość była zbliżona do topliwości analogów otrzymanych z kazeiny kwasowej i mieszaniny polisacharydów.
- Mieszaniny kazeinianów z karagenem i skrobią można wykorzystać do uzyskania analogów serów topionych o odpowiednich właściwościach reologicznych i o odpowiedniej topliwości.

### Literatura

- [1] Dalgleish D., Morris E.: Interaction between carrageenans and casein micelles: electrophoretic and hydrodynamic properties of particles. Food Hydrocoll., 1988, **2**, 311-320.
- [2] Drohan D.D., Tziboula A., McNulty D., Horne D.S.: Milk protein-carrageenan interactions. Food Hydrocoll., 1997, **11**, 101-107.
- [3] Espinosa-Dzib A., Ramírez-Gilly M., Tecante A.: Viscoelastic behavior and microstructure of aqueous mixtures of cross-linked waxy maize starch, whey protein isolate and k-carrageenan. Food Hydrocoll., 2012, **28**, 248-257.
- [4] Glibowski P., Mleko S., Gustaw W., Janas P.: Production and rheological characteristics profile of processed cheese analogues with addition of whey protein polymers. Polish J. Natural Sci., 2000, 11 (2), 212-213.
- [5] Grindrod J., Nickerson T.A.: Effect of various gums on skim milk and milk proteins. J. Dairy Sci., 1968, **51** (6), 834-841.
- [6] Gustaw W.: Whey protein polysaccharide mixed (composites) gels. Acta Alimentaria, 2008, **37 (3)**, 359-366.
- [7] Gustaw W., Mleko S., Tomczyńska-Mleko M.: The effect of κ-carrageenan on whey protein concentrate gelation. Milchwissenschaft, 2009, 64 (3), 284-287.
- [8] Gustaw W., Mleko S.: The effect of polysaccharides and sodium chloride on physical properties of processed cheese analogs containing whey proteins. Milchwissenschaft, 2007, **62** (1), 59-62.

- [9] Kiziloz M.B., Cumhur O., Kilic M.: Development of the structure of an imitation cheese with low protein content. Food Hydrocoll., 2009, 23, 1596-1601.
- [10] Langendorff V., Cuvelier G., Launay B., Parker A., De Kruif C.: Effects of carrageenan type on the behaviour of carrageenan milk mixtures. Food Hydrocoll., 2000, 14, 273-280.
- [11] Lynch M.G., Mulvihill D.M.: Influence caseins on the rheology of κ -carrageenan gels. In: Gums and stabilisers for the food industry 7. Eds. G.O. Phillips, P.A. Williams, D.J. Wedlock, Oxford IRL Press, 1994.
- [12] Lynch M.G., Mulvihill D.M.: Rheology of ι-carrageenan gels containing caseins. Food Hydrocoll., 1996, 10 (2), 151-157.
- [13] Mleko S., Gustaw W.: Rheological changes due to substitution of total milk proteins by whey proteins in dairy desserts. J. Food Sci. Technol., 2002, **39** (2), 170-172.
- [14] Montesinos-Herrero C., Cottel D.C., O'Riordan E.D., O'Sullivan M.: Partial replacement of fat by functional fibre in imitation cheese: Effects on rheology and microstructure. Int. Dairy J., 2006, 16, 910-919.
- [15] Nono M., Durand D., Nicolai T.: Rheology and structure of mixtures of t-carrageenan and sodium caseinate. Food Hydrocoll., 2012, 27, 235-241.
- [16] Nono M., Nicolai T., Durand D.: Gel formation of mixtures of κ-carrageenan and sodium caseinate. Food Hydrocoll., 2011, 25 (4), 750-757.
- [17] Nono M., Lalouette L., Durand D., Nicolai T.: Cluster formation and phase separation in mixtures of sodium κ-carrageenan and sodium caseinate. Food Hydrocoll., 2011, 25 (4), 743-749.
- [18] Oakenfull D., Miyoshi E., Nishinari K., Scott A.: Rheological and thermal properties of milk gels formed with κ-carrageenan. I. Sodium caseinate, Food Hydrocoll., 1999, 13, 525-533.
- [19] Roberts S., Kasapis S., De Santos López I.: Textural properties of a model aqueous phase in low fat products. Part 1: Alginate, caseinate and starch in isolation, and in starch containing binary mixtures. Int. J. Food Sci. Technol., 2000, 35 (2), 215-226.
- [20] Sołowiej B., Mleko S., Gustaw W.: Physico-chemical properties of acid casein processed cheese analogs obtained with different whey products. Milchwissenschaft, 2008, 63 (3), 299-302.
- [21] Sołowiej B.: Wpływ κ-karagenu na właściwości fizykochemiczne analogów serów topionych. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2012, 2 (81), 107-118.
- [22] Sołowiej B., Mleko S., Gustaw W., Udeh K.O.: Effect of whey protein concentrates addition on texture, meltability and microstructure of acid casein processed cheese analogs. Milchwissenschaft, 2010, 65 (2), 169-173.
- [23] Szpendowski J.: Kazeiniany termiczna modyfikacja właściwości funkcjonalnych i żywieniowych. Przegl. Mlecz., 1997, 10, 330-332.
- [24] Xu S.Y, Stanley D.W, Goff H.D, Davidson V.J, Le Maguer M.J.: Hydrocolloid/milk gel formation and properties. J. Food Sci., 1992, 57, 97-102.
- [25] Ye A., Hewitt S., Taylor S.: Characteristics of rennet-casein-based model processed cheese containing maize starch: Rheological properties, meltabilities and microstructures. Food Hydrocoll., 2009, 23, 1220-1227.

### SELECTED RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AQUEOUS CASEINATE -POLYSACCHARIDES DISPERSIONS

#### Summary

The objective of this research study was to obtain protein - polysaccharides mixtures that could replace fat in low-fat products. During the first stage, the effect was determined of the carrageenan on rheological properties of sodium and calcium caseinates; next, the system was enriched by adding a modified starch. The mixtures obtained were used in the production of a processed cheese analogue; their effect was determined on the rheological properties and meltability of the product. Using a dynamic rheometer RS 300, there were measured rheological properties of the protein - polysaccharide mixtures heated to a temperature of 85 °C and, then, cooled to 8 °C. The texture of the processed cheese analogues was analysed using a texture analyzer TA-XT2i. The addition of  $\kappa$ -carrageenan caused the value of storage modulus (G ') of the solutions of sodium and calcium caseinates to increase. The mixtures of sodium caseinate with 0.2 % and 0.3 % addition of carrageenan were characterized by the highest hardness of ca. 0.35 N. Interactions between casein and carrageenan probably determined the increase in the hardness of the protein - polysaccharide gels, whereas the starch constituted a space filler of the gel network. The mixtures of the caseinates with the carrageenan and starch can be used to produce processed cheese analogues of appropriate rheological properties and proper meltability.

Key words: : caseinates, carrageenan, starch, texture, rheology 💥