

Stanisław Mleko, Waldemar Gustaw, Paweł Glibowski,
Jarosław Mazurkiewicz

Wykorzystanie białek serwatkowych do otrzymywania
polew do lodów

Utilization of whey protein in the production of ice-cream toppings

ABSTRACT. Whey protein isolate (WPI), dissolved starch and sucrose dispersions were used to obtain ice-cream toppings and their rheological properties were compared with a commercial chocolate ice-cream topping. Whey proteins prior mixing with starch and sucrose were polymerized by heating dispersions (pH 8.0) at 80°C for 30 min and additional heating after adjusting pH to 7.0. Flow properties were examined using Brookfield DV-II+ viscometer with Small Sample Adapter. Thixotropic properties were calculated as surface of hysteresis loop and coefficient of thixotropy. High viscosity and high coefficient of thixotropy of the obtained dispersions made them suitable for utilization as ice-cream toppings. Higher concentration of starch produced toppings with a higher coefficient of thixotropy. Dispersion with 4% of WPI, 3.85% starch and 20% sucrose had similar rheological properties to commercial chocolate ice-cream topping.

KEY WORDS: rheology, thixotropy, starch, whey protein

Postęp technologiczny w przetwarzaniu serwatki, związany z wprowadzeniem chromatograficznych i membranowych metod jej frakcjonowania, był możliwy dzięki lepszemu poznaniu właściwości fizykochemicznych i biologicznych białek serwatkowych i czynników, od których zależą. Ze względu na te właściwości białka serwatkowe są obecnie postrzegane jako składniki odżywcze w żywności dietetycznej, fizjologicznie aktywne w żywności funkcjonalnej i strukturotwórcze w żywności tradycyjnej oraz żywności nowej generacji, której rozwój stymulowany jest zwłaszcza w krajach wysoko rozwiniętych gospodarczo. Duża wartość odżywcza białek serwatkowych jest zdeterminowana ich

składem aminokwasowym. Spożycie 14 g białka serwatkowego pokrywa dzienne zapotrzebowanie na aminokwasy osoby dorosłej. Białka serwatkowe charakteryzuje między innymi zdolność żelowania, wiązania wody i emulgowania tłuszczu. Stosowane są także jako zagęstnik i czynnik pianotwórczy [Mleko, Achremowicz 1993]. Używane są w produkcji strukturyzowanych produktów mięsnych, pieczywa, nabiału, deserów i zamienników tłuszczu, do których są wprowadzane w postaci koncentratów i izolatów, produktów generalnie uważanych za bezpieczne. Jedną z najważniejszych właściwości białek serwatkowych jest zdolność tworzenia stabilnych żeli, nadających produktom kształt, właściwości teksturalne, poprawiających wodochłonność oraz zapobiegających synerzie, która poza pogarszaniem wyglądu i właściwości sensorycznych produktu pozbawia go często wielu cennych substancji odżywczych [Mleko 1996b]. W wyniku żelowania powstaje trójwymiarowa sieć zatrzymująca wodę i substancje w niej rozpuszczone. Jeśli sieć jest słaba, obserwuje się tylko wzrost lepkości roztworu, nie dochodzi do utworzenia żelu i będzie możliwy przepływ płynu.

Polisacharydy są szeroko wykorzystywane w przemyśle mleczarskim jako stabilizatory, spulchniacze i środki żelujące. Wiele polisacharydów dostarcza stabilności przez modyfikację reologicznych właściwości ciągłej fazy wodnej [Drohan i in. 1997]. Ziarna skrobi są w zimnej wodzie nierozpuszczalne, natomiast podczas ogrzewania zawiesiny skrobia pęcznieje (wchłania wodę), następnie traci strukturę ziarnistą i tworzy lepki roztwór koloidalny (kleikuje). Kleikowanie polega na niszczeniu uporządkowanej struktury istniejącej wewnątrz ziaren skrobiowych. W podwyższonej temperaturze następuje rozpuszczenie łańcuchów amylopektyn, tworzących obszary krystaliczne. Powoduje to powiększenie w ziarnach obszarów amorficznych. Ziarna skrobi przyjmują wodę, która pełni rolę czynnika uplastyczniającego amorficzne regiony ziaren skrobi. Pęcznienie ziaren prowadzi do ich pęknięcia, powoduje to wypływanie amylozy i jej rozpuszczanie w wodzie. Dyspersja wodna przekształca się w kleik, stanowiący układ napęczniałych ziaren zawieszonych w koloidalnym roztworze molekularnym składników wypłukanych z wnętrza ziarna. Kleiki skrobiowe charakteryzuje wysoka lepkość, przy czym nie jest ona wprost proporcjonalna do stężenia kleików. Schłodzony kleik żeluje. Żel tworzony jest z napęczniałych ziaren w ciągłej fazie wodnej z rozpuszczonymi cząstkami cukru [Standing 1991]. Połączenia białek i skrobi są stosowane w wielu rodzajach żywności. Biorą one udział w tworzeniu struktury i tekstury produktów przy wykorzystaniu zjawiska agregacji i żelowania tych składników [Mleko 1996a].

Na rynku pojawiły się polewy do lodów, do których produkcji wykorzystuje się skrobie modyfikowane. Celem niniejszej pracy było otrzymanie polewy do lodów o odpowiedniej charakterystyce płynięcia, przy użyciu izolatu białek serwatkowych, skrobi i sacharozy spożywczej.

METODY

Do badań użyto izolatu białek serwatkowych (whey protein isolate – WPI) o zawartości białka 91,87%, wyprodukowanego przez DAVISCO Foods International (Le Sueur, MN, USA), skrobi rozpuszczalnej na zimno Instant Clearjel SD, JFD 310 produkcji National Starch & Chemical GmbH & Co Ltd (Gruner Deich, Niemcy) oraz sacharozy spożywczej.

Białka serwatkowe rozpuszczono w wodzie destylowanej. Następnie roztwory te poddano polimeryzacji, którą przeprowadzono poprzez dwustopniowe ogrzewanie. Przed pierwszym ogrzewaniem ustalono pH roztworu na 8,0 przez dodatek 0,1 molowego NaOH i poddano ogrzewaniu przez 30 min. w temp. 80°C. Następnie roztwory schłodzono w temperaturze pokojowej, ustalono pH na 7,0, przy użyciu 0,1 molowego HCl i powtórnie ogrzewano w 80°C przez 30 min. W wyniku podwójnego ogrzewania otrzymano roztwór spolimeryzowanych/zagregowanych białek serwatkowych (dhWPI – double heated whey protein isolate).

Do tak przygotowanych białek (4% WPI) dodawano mieszaniny skrobi i sacharozy, zmieniając proporcje: 3–4% skrobi i 10–40% sacharozy. Następnie mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego (250 obr./min.). Po okresie spoczynku 10 min. mierzono naprężenie styczne roztworów w temperaturach 20°C, 30°C, 40°C i 50°C przy użyciu lepkościomierza Brookfield DV-II+ (Brookfield, Middleboro, MA, USA) w układzie cylindrów współosiowych (Small Sample Adapter) przy wzrastającej szybkości ścinania 0,13–25 s⁻¹ i malejącej 25–0,13 s⁻¹. Wyniki były rejestrowane przy użyciu programu komputerowego Win Gather V 1.0.

Właściwości tiksotropowe próbek określano przez wyliczenie powierzchni pętli histerezy S według wzoru:

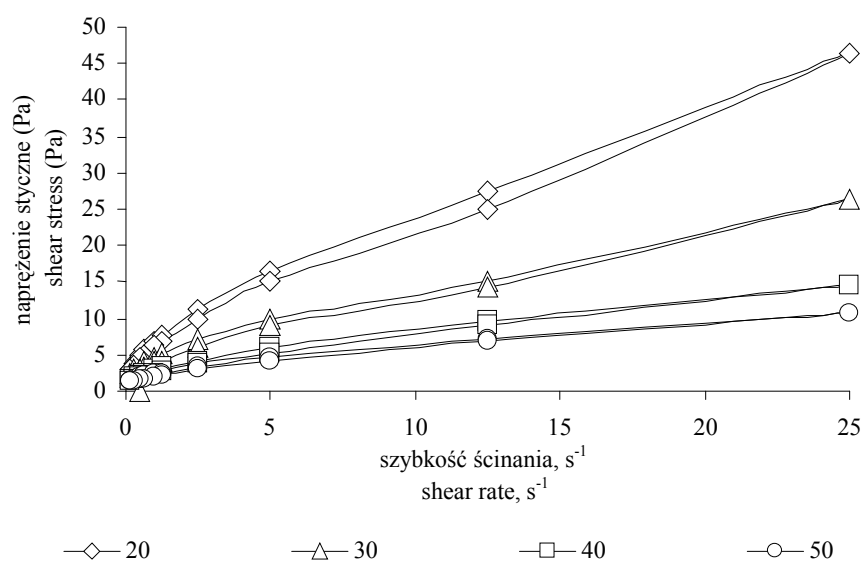
$$S = S' - S'' = D_{\max} \pi^{-1} \sum_i^n \Delta\tau_i \text{ (Pa s}^{-1}\text{)}$$

w którym: S' i S'' oznaczają powierzchnie powyżej górnej i dolnej krzywej płynięcia przy szybkościach ścinania od $D = 0$ do $D_{\max} = 100$ (s⁻¹), a n sumę różnic $\Delta\tau = \tau_i - \tau_i$ (Pa), naprężeń górnej (τ_i) i dolnej (τ_i) krzywej płynięcia. Współczynnik tiksotropii K_t obliczono według wzoru: $K_t = S/D_{\max}$ (Pa)

WYNIKI

Podczas pomiaru naprężenia stycznego, przy wzrastającej i malejącej szybkości ścinania, na wykresie pojawiają się krzywe płynięcia, tworzące pętlę histerezy. Jeżeli wartości naprężenia stycznego przy spadku szybkości ścinania są

mniej niż przy jej wzroście, to próbka ma właściwości tiksotropowe. Wielkość tiksotropii jest określona przez pole powierzchni pętli histerezy. Powierzchnia ta ma wymiar „energii” dostarczonej do ścinanej objętości próbki. Tiksotropia jest izotermiczną, odwracalną przemianą, zachodzącą pod wpływem czynników mechanicznych, np. mieszania, wstrząsów, fal ultradźwiękowych, powodującą zniszczenie struktur występujących w próbce. W ujęciu fizycznym jest procesem ciągłego zmniejszania lepkości w warunkach ścinania wraz z późniejszym odzyskaniem lepkości w warunkach spoczynku. W przypadku polew do lodów duże znaczenie ma, czy próbka ma odpowiednie właściwości reologiczne, czy polana na lody nie będzie z nich spływać. Istniejące ustrukturowanie próbki, wyrażające się zwiększoną tiksotropią, może wpływać na mniejszą „spływalność” polewy z powierzchni lodów.



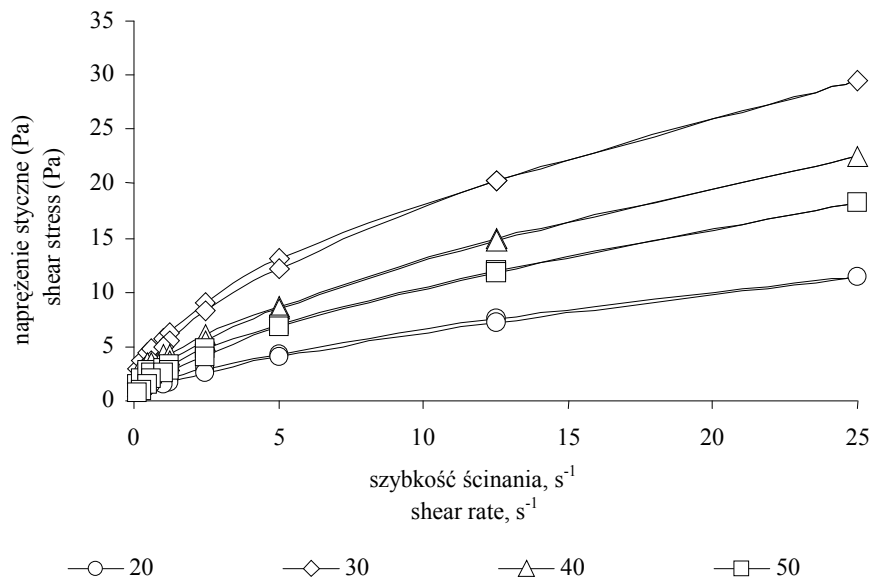
Rycina 1. Krzywe płynięcia dla polewy czekoladowej w różnych temperaturach
Figure 1. Flow characteristics of chocolate ice-cream topping at different temperatures

Rycina 1 przedstawia przebieg krzywej płynięcia dla sosu czekoladowego firmy Schwartau. W temperaturze 20°C naprężenie styczne zwiększyło się ze wzrostem szybkości ścinania do 46,5 Pa w 25 s⁻¹, a po osiągnięciu tej wartości zmalało do 3 Pa wraz ze spadkiem szybkości ścinania. W temperaturze 30°C naprężenia styczne osiągnęło najwyższą wartość przy 26,3 Pa w 25 s⁻¹. Natomiast wzrost temperatury do 40°C spowodował spadek naprężenia stycznego do 14,5 Pa w 25 s⁻¹. Podwyższając temperaturę do 50°C, wartości naprężenia stycz-

nego utworzyły pętlę histerezy, wzrastając do 10,8 Pa, przy czym wartości naprężenia uzyskane w cyklu powrotnym były niższe. Podobne zachowanie zaobserwowano w pozostałych temperaturach. Powierzchnia pętli histerezy dla sosu badanego sosu czekoladowego była największa w 30°C (tab. 1).

Tabela 1. Powierzchnia pętli histerezy i współczynnik tiksotropii dla polew
Table 1. Surface of hysteresis loop and coefficient of thixotropy for ice-cream toppings

Rodzaj polewy Type of topping	Temperatura Temperature °C	Powierzchnia pętli histerezy Hysteresis loop surface Pa s ⁻¹	Współczynnik tiksotropii Thixotropy coefficient K _t (Pa)
Czekoladowa Chocolate	20	16,7	0,67
	30	20,1	0,80
	40	11,1	0,44
	50	9,70	0,39
4% WPI + 3% skrobi + 20% sacharozy	20	0,00	0,03
	30	0,00	0,03
	40	0,00	0,11
	50	0,00	0,08
4% WPI + 3,85% skrobi + 20% sacharozy	20	16,7	0,67
	30	7,64	0,30
	40	7,64	0,30
	50	3,47	0,14
4% WPI + 3,9% skrobi + 20% sacharozy	20	6,94	0,28
	30	22,2	0,89
	40	20,1	0,80
	50	18,8	0,75
4% WPI + 4% skrobi + 20% sacharozy	20	9,70	0,39
	30	11,8	0,47
	40	11,1	0,44
	50	15,3	0,61
4% WPI + 3,85% skrobi + 10% sacharozy	20	6,94	0,28
	30	9,72	0,39
	40	8,33	0,33
	50	9,72	0,39
4% WPI + 3,85% skrobi + 30% sacharozy	20	12,5	0,50
	30	18,8	0,75
	40	19,4	0,78
	50	22,9	0,91
4% WPI + 3,85% skrobi + 40% sacharozy	20	9,72	0,39
	30	17,4	0,69
	40	11,1	0,44
	50	8,33	0,33
4% WPI + 3,85% skrobi 4% WPI + 3,85% starch	20	0,00	0,00
	30	0,00	0,00
	40	0,00	0,08
	50	0,00	0,00
3,85% skrobi + 20% sacharozy	20	6,94	0,28
	30	4,17	0,17
	40	2,78	0,11
	50	7,63	0,30



Rycina 2. Krzywe płynięcia dla polewy o składzie 4% WPI, 3,9% skrobi i 20% sacharozy w różnych temperaturach

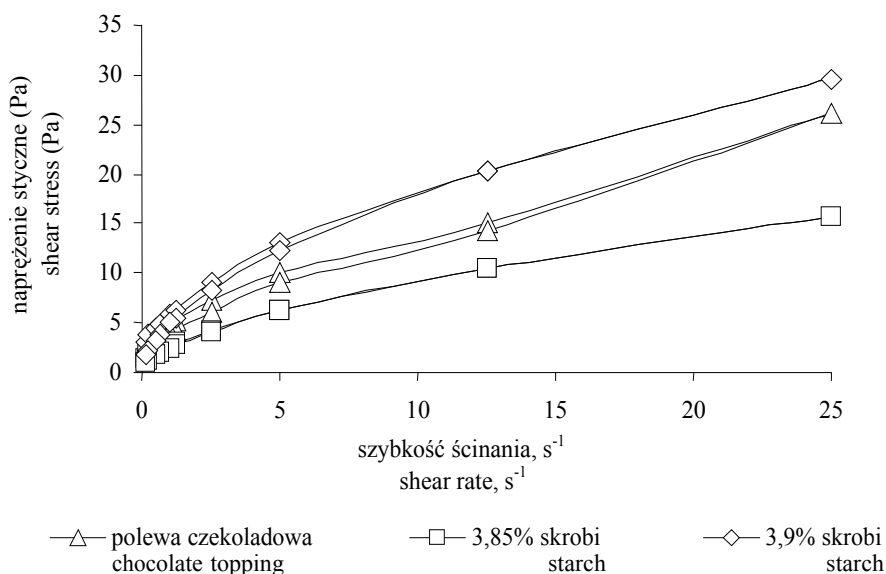
Figure 2. Flow characteristics of 4% WPI, 3.9% starch and 20% sucrose dispersion at different temperatures

Rycina 2 przedstawia krzywe płynięcia dla polewy składającej się z 4% WPI; 3,90% skrobi i 20% sacharozy. W temperaturze 20°C wartość naprężenia stycznego wzrosła do 11,5 Pa przy szybkości ścinania 25 s^{-1} . Temperatura 30°C spowodowała wzrost naprężenia do 29,5 Pa przy tej samej szybkości ścinania. W tej temperaturze zaobserwowano pętlę histerezy o największej powierzchni (tab. 1). Dalszy wzrost temperatury do 40°C i 50°C spowodował spadek lepkości przy tych samych wartościach szybkości ścinania. Maksymalne wartości naprężenia to odpowiednio 22,5 Pa i 18,3 Pa. Wysoka lepkość otrzymanych polew była wynikiem przeprowadzonego procesu polimeryzacji przez uformowanie rozpuszczalnych polimerów białkowych. Wykorzystano dwuetapowy proces polimeryzacji, aby stworzyć sprzyjające warunki do oddziaływań zarówno kowalencyjnych jak i niekowalencyjnych. Pierwszy etap przebiega w pH 8, w którym białka serwatki polimeryzują z udziałem wiązań dwusiarczkowych, natomiast drugi przy niższym pH (6,0–7,0) faworyzuje wiązania niekowalencyjne. Mleko i Foegeding [1999] otrzymali słabe żele i bardzo lepki roztwór białek serwatkowych przy bardzo małych stężeniach białka serwatkowego 2–3% wykorzystując dwustopniową polimeryzację. Dla polewy składającej się z 4% WPI; 3,90%

skrobi i 20% sacharozy zaobserwowano krzywe płynięcia podobne do krzywych otrzymanych dla komercyjnej polewy.

Zaobserwowano, iż tiksotropia polew składających się tylko ze skrobi z dodatkiem izolatu białek serwatkowych i ze skrobi z dodatkiem sacharozy była niższa niż w przypadku polew ze wszystkich trzech składników. W badanych polewach zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości skrobi wzrosła wartość współczynnika tiksotropii.

Skrobia nie tworzy z białkiem homogennej mieszaniny, lecz jej granulki są zanurzone w białkowej matrycy. Powoduje to większe upakowanie struktury żelu. W większych stężeniach skrobi spęczniałe granulki skrobi tworzą swoistą sieć, co może być dodatkową przyczyną ustrukturywania takiego preparatu. Wzrost zawartości skrobi w żelach WPI powoduje, że sieć żelu staje się coraz bardziej upakowana i drobnousieciowiona [Mleko 1996a]. Od zawartości skrobi w ilości 15% zaobserwowano wzrost wartości naprężenia przy pęknięciu żeli koncentratu białek serwatkowych. Podobnie reagowały na dodatek skrobi żele otrzymane z izolatu, ale były one bardziej wrażliwe i już dodatek 3% spowodował istotny wzrost naprężenia [Mleko 1996a].



Rycina 3. Porównanie krzywych płynięcia dla polewy czekoladowej, polewy o składzie 4% WPI, 3,85% skrobi i 20% sacharozy oraz polewy o składzie 4% WPI, 3,9% skrobi i 20% sacharozy w temp. 30°C

Figure 3. Comparison of flow characteristics of chocolate topping with 4% WPI, 3.85% starch and 20% sucrose dispersion and 4% WPI, 3.9% starch and 20% sucrose dispersion at 30°C

Polewę o niższej (10%) zawartości sacharozy charakteryzowała niższa wartość współczynnika tiksotropii we wszystkich badanych temperaturach w porównaniu z polewą o 30% stężeniu sacharozy. Większy dodatek sacharozy spowodował spadek wartości współczynnika tiksotropii (tab. 1). We wcześniejszych badaniach zaobserwowano wzrost twardości żeli białek serwatkowych wraz z dodatkiem sorbitolu [Mleko 2003]. Natomiast zastosowanie sacharozy jako środka słodzącego w deserach sporządzonych z białek serwatkowych spowodowało wyraźne pogorszenie właściwości żelujących tych białek [Mleko 1997]. Sacharoza jest często wykorzystywanym składnikiem produktów żywnościowych. Wpływa ona na zwiększenie stabilności termicznej białek serwatkowych. Jej działanie w układach z białkiem i ze skrobią może być bardziej złożone. Już Woodruff i Nicoli [1931] odkryli, że roztwory polisacharydów zawierające sacharozę mają utrudniony proces żelowania. Powodem tych trudności jest współzawodnictwo o wodę pomiędzy polisacharydami a sacharozą. Cukier hamuje proces kleikowania i żelowania ziaren skrobi przez utrudnienie dyfuzji amylozy z napęczniałych ziaren. Tego zdania byli też Spices i Hosney [1982], twierdząc, że opóźnienie żelowania polisacharydów w roztworach cukru związane jest z aktywnością wodną tych roztworów oraz z wielkością cząstek cukru.

Rycina 3 przedstawia porównanie naprężenia stycznego badanej polewy czekoladowej z polewami różniącymi się zawartością skrobi, które miały najbardziej zbliżone lepkości w temp. 30°C. Zaobserwowany kształt pętli histerezy i wielkość ich powierzchni świadczy o tym, iż otrzymane polewy na bazie białek serwatkowych, skrobi i sacharozy mają podobne właściwości do polewy komercyjnej. Z uwagi na zawartość białek serwatkowych posiadają one jednak lepsze właściwości odżywcze.

WNIOSKI

1. Wysoka lepkość otrzymanych preparatów białek serwatkowych pozwala na wykorzystanie ich do produkcji polew do lodów.
2. Zwiększenie zawartości sacharozy powoduje generalnie wzrost właściwości tiksotropowych próbek.
3. Polewa wytworzona z 4% WPI, 3,85% skrobi i 20% sacharozy miała podobne właściwości reologiczne jak wzorcowa polewa czekoladowa.

PIŚMIENNICTWO

- Drohan D.D., Tziboula A., McNulty D., Horne D.S. 1997. Milk protein-carrageenan interactions. *Food Hydrocolloids* 11, 101–107.
- Leman J. 1999. Funkcjonalne właściwości białek serwatkowych. *Przemysł Spożywczy* 5, 45–49.
- Mleko S. 1996a. Tekstura i struktura mieszanych żeli: białko serwatkowe-skrobia. *Acta Acad. Agricult. Tech. Olst.* 29, 25–35.
- Mleko S. 1996b. Żelowanie białek globularnych. *Przemysł Spożywczy* 12, 11–12.
- Mleko S. 1997. Rheological properties of milk and whey protein desserts. *Milchwissenschaft* 52, 262–265.
- Mleko S. 2003. Gelation of whey proteins with sorbitol. *Milchwissenschaft* 58, 403–405.
- Mleko S., Achremowicz B. 1993. Żelowanie koncentratów białek serwatkowych. *Przemysł Spożywczy* 10, 272–274.
- Mleko S., Foegeding E.A. 1999. Formation of whey protein polymers: Effect of a two-step heating process on the rheological properties. *J. Texture Studies* 30, 137–149.
- Spices R.D., Hosney R.C. 1982. Effect of sugars on starch gelatinization. *Cereal Chem.* 59, 128–131.
- Standing M. 1991. Gel structure and rheology in theory and practice. SIK-Raport.
- Woodruff S., Nicoli L. 1931. Starch gels. *Cereal Chem.* 8, 232–251.

