

Stabilizačný účinok hydrokoloidov na mliečne bielkoviny

BERNADETTA KRKOŠKOVÁ

Súhrn. Sledovala sa tvorba komplexov v disperziách bielkovín sušeného odstredeného mlieka Eligo, laktoproteinátu a sušenej srvátky v prítomnosti karboxymetylcelulózy a karboxymetylškrobu pri pH 3—7. Vytvorenie komplexu sa zistovalo na základe reologických charakteristík sledovaných rotačným viskozimetrom. Bielkoviny Eliga vytvárajú komplex s karboxymetylcelulózou pri pH 3,4—5,1. Bielkoviny laktoproteinátu a srvátky nevytvárajú komplex s karboxymetylcelulózou. V prítomnosti karboxymetylškrobu sa komplexy s bielkovinami nevytvárajú. Zmesi laktoproteinát—karboxymetylškrob mali extrémne vysokú viskozitu v dôsledku napučievania bielkovín a zahusťovacieho účinku hydrokoloidu.

V potravinárskom priemysle pri moderných spracovateľských postupoch a pri vývoji nových výrobkov nachádzajú hydrofilné koloidy čoraz širšie uplatnenie. Väčšina používaných hydrokoloidov je prirodzeného pôvodu, ako rastlinné gumy, deriváty celulózy, pektíny, algináty a karagénan. Využívajú sa predovšetkým ako stabilizátory a zahusťovadlá, ale významné sú aj ich účinky pri inhibícii kryštalizácie, stabilizácii peny a ako ochranné koloidy. Dôležitú úlohu majú pri optimalizácii textúry najmä kvapalných a polotuhých potravín emulzného typu [1].

Hydrokoloidy sú polyméry s dlhým reťazcom a vysokou molekulovou hmotnosťou, ktoré sa rozpúšťajú alebo dispergujú vo vode, pričom dochádza k uplatneniu zahusťovacieho účinku alebo k tvorbe gélu. Medzi hydrokoloidy sa niekedy zahrňujú aj škroby, lebo majú podobnú schopnosť zahusťovať a vytvárať gély. Tieto vlastnosti škrobov možno modifikovať a riadiť [2, 3].

Pri výrobe mliečnych výrobkov majú hydrokoloidy dve základné funkcie: — tvorbou viskózných roztokov, prípadne gélov ovplyvňujú konzistenciu tuhých a polotuhých výrobkov a viskozitu kvapalných produktov; — stabilizujú mliečne bielkoviny proti vyzrážaniu v priebehu tepelného opra-

Ing. Bernadetta Krkošková, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

covania niektorých výrobkov pri hodnote pH prostredia okolo 4,0; priaznivo ovplyvňujú hydrataciu mliečnych bielkovín, pričom sa zníži kontraktálna schopnosť [4].

Keď sa do systému, ktorý obsahuje rozpustenú bielkovinu, pridá stabilizátor typu karboxymetylcelulózy (KMC), dochádza k vzájomnej interakcii, pričom vznikajú rozpustné alebo nerozpustné komplexy. Pri hodnote pH prostredia vznikajú okolo izoelektrického bodu bielkoviny rozpustné komplexy. Tvorbu rozpustného komplexu indikujú vyššie hodnoty zdanlivej viskozity zistené po vytvorení komplexu.

Medzi kazeínom a rôznymi typmi KMC sa pozorovala tvorba vysokoviskózneho stabilného komplexu pri pH 3,0—5,5 [1, 5]. Pri hodnote pH nižšej ako 3,0 je komplex nestabilný, kazeín sa vylučuje vo forme zrazeniny. Pri hodnotách pH okolo 6 sa KMC zlučuje s kazeínom na nerozpustný komplex, čo možno využiť na vyzrážanie kazeínu z mlieka. K maximálnej precipitácii proteínu dochádza medzi pH 7 až 8. Rozpustné komplexy sú tepelne stálejšie ako samé proteíny. Pri ohrievaní sa pozoruje malé zníženie viskozity, kazeín sa však nenedenaturuje [5].

V nadväznosti na štúdium emulgačných účinkov a penotvorby izolovaných mliečnych bielkovín [6, 7] sme v experimentálnych prácach sledovali stabilizačný účinok hydrokoloidov na vybrané mliečne bielkoviny. V laboratórnych pokusoch sme použili nové tuzemské aditíva na báze hydrokoloidov, a to KMC a karboxymetylškrob (KMŠ). Ďalej referujeme o výsledkoch týchto experimentov.

Materiál a metódy

Tvorba komplexov sa sledovala na disperziách mliečnych bielkovín sušeného odstredeného mlieka Eligo, laktoproteinátov a sušenej srvátky. Zloženie týchto surovín sme uviedli v práci venovanej penotvorným vlastnostiam mliečnych bielkovín [6]. Použitie stabilizátory — KMC a KMŠ — boli pripravené v laboratórnych podmienkach v oddelení odborového výskumu Škrobárny, o. p., Havlíčkův Brod, pracovisko Červená Řečice [8].

Pri príprave zmesí mliečnych bielkovín a stabilizátorov sa použili 0,5 % koncentrácie jednotlivých bielkovín a stabilizátorov. Vodné disperzie sa pripravili pomocou laboratórneho homogenizátora za štandardných podmienok [9]. Potom sa upravilo pH jednotlivých disperzných zmesí na hodnoty 3, 4, 5, 6 a 7. Reologické vlastnosti sa sledovali na rotačnom viskozimetri Rheotest pri použití cylindrickej meracej zostavy.

Každá zo sledovaných disperzných zmesí sa pripravila v dvoch paralelných vzorkoch a v každej sa robili dve merania reologických veličín. Tabelované sú priemerné hodnoty štyroch meraní každej vzorky.

Reologické merania dotyčnicového napätia τ pri rôznej rýchlosti deformácie, určovanej príslušným gradientom rýchlosti D_r , sa robili bez teploty, pri laboratórnej teplote 20 °C. Pri laboratórnej teplote sa za izotermických podmienok sledovala závislosť dotyčnicového napätia od rýchlosti deformácie v rozsahu gradientu rýchlosti 3,0 až 243 za sekundu. Závislosť dotyčnicového napätia od rýchlosti deformácie v rovnakom rozsahu sa sledovala aj pre čisté disperzie bielkovín bez prídavku hydrokoloidu.

Výsledky a diskusia

Tabuľka 1 uvádza výsledky sledovania závislosti zdanlivej viskozity od gradientu rýchlosti deformácie pre čisté disperzie bielkovín. Zo sledovanej závislosti je tabelovaný iba úsek malých rýchlostí, kde nastali v dôsledku úpravy pH preukazateľné zmeny.

Tabuľka 1. Dynamická viskozita disperzií mliečnych bielkovín pri rôznom pH
Table 1. The apparent viscosity of dispersed milk proteins at various pH

Vzorka ¹	pH	Zdanlivá viskozita ² [mPa.s]					
		D_r [s ⁻¹]					
		3,0	5,4	9,0	16,2	27,0	48,6
Eligo ³	3	—	10	32	18	19	10
	4,1	—	—	13	18	15	10
	5	150	100	60	32	19	11
	6,3	20	90	60	32	19	11
	7,3	—	90	52	32	19	11
laktoproteínát ⁴	2,7	11	90	50	30	17	10
	4,1	150	97	58	36	22	12
	5,1	97	97	58	32	22	12
	5,8	150	97	58	36	22	12
	6,8	150	97	58	36	22	12
srvátka ⁵	2,7	19	90	52	29	17	11
	4,4	140	90	52	52	17	10
	4,9	120	90	52	29	17	10
	5,9	150	90	52	29	17	10
	7,2	150	90	52	29	17	12

¹Sample; ²Apparent viscosity; ³, Eligo“-dried skim milk; ⁴Lactoproteinát; ⁵Whey.

Sledovanie reologických charakteristík ukázalo odlišné správanie jednotlivých disperzií v toku. O niektorých výsledkoch týchto sledovaní sme referovali v rámci príspevku k štúdiu gélotvorby mliečnych bielkovín [9]. Pribeh závislosti dotyčnicového napätia od rýchlosti deformácie pre Eligo charakterizuje štruktúrno-viskóznou povahu. V prípade laktoproteinátu a srvátky sa zistil priebeh typický pre plastický tok.

Zdanlivá viskozita Eliga sa pri zvyšovaní deformácie znižovala. Je to charakteristické pre väčšinu proteínových disperzií. Pri zvyšovaní rýchlosti deformácie sa dispergované molekuly zoraďujú v rovine pôsobenia dotyčnicového napätia, čím sa znižuje odpor proti treniu a pozoruje sa pokles zdanlivej viskozity [10]. Úprava pH z pôvodnej hodnoty 6,3 na 7,3 nevedla k preukazným zmenám viskozity. Najväčšia zdanlivá viskozita sa zistila pri pH 5, čo možno odôvodniť čiastočným vyzrážaním kazeínu. Pri úprave pH na hodnoty 4 a 3 sa pozorovalo zníženie zdanlivej viskozity. Na krivke závislosti dynamickej viskozity od rýchlosti deformácie sa v oblasti malých rýchlostí vyskytuje pomerne výrazné maximum, a to najmä pri pH 6,3.

Aj v prípade laktoproteinátu sa pozorovalo znižovanie zdanlivej viskozity so zvyšovaním rýchlosti deformácie. Tu však predpokladáme pôsobenie iného mechanizmu. V prípade vysokosolvátovaných molekúl, aké sa vyskytujú v disperziách laktoproteinátu, sa pod vplyvom vyšších rýchlostí deformácie odstránia solvátované vrstvy, čím sa redukuje veľkosť častíc a zníži zdanlivá viskozita. Úpravou pH došlo k malému zníženiu viskozity iba pri hodnote pH 2,7. Na krivke závislosti dynamickej viskozity od rýchlosti deformácie pre laktoproteinát sa pozoroval výskyt maxima iba pri pH 2,7.

Zdanlivá viskozita roztokov srvátky sa znižovala aj so zvyšujúcou sa rýchlosťou deformácie. Krivky závislosti dynamickej viskozity od rýchlosti deformácie mali pri jednotlivých pH veľmi podobný priebeh ako krivky pre laktoproteinát. Úprava pH sa na hodnotách zdanlivej viskozity prakticky neprejavila. Malé zmeny sa zistili iba ojedinele.

V tabuľkách 2—4 sú výsledky sledovania závislosti zdanlivej viskozity od rýchlosti deformácie pri rôznom pH pre zmesi mliečnych bielkovín a stabilizátorov.

V prípade zmesí Eligo—KMC sa zistila tvorba viskózneho komplexu pri pH 3,4—5,1. Pri pH 5,1 sa pozorovalo v porovnaní s disperziou čistej bielkoviny zníženie viskozity. Nedošlo k vyzrážaniu kazeínu, ktorý bol KMC stabilizovaný.

Zmesi Eligo—KMŠ mali v porovnaní so zmesami Eligo—KMC vyššiu viskozitu v celom sledovanom rozsahu pH. Tvorba komplexu sa nezistila, prídavok KMŠ bielkovinovú disperziu zahustil.

Na obrázku 1 sú tokové krivky Eliga bez stabilizátora a zmesí Eligo—KMC, resp. KMŠ pri pH 3,4—4,1. Toková krivka Eliga je typická pre štruktúrno-

Tabuľka 2. Dynamická viskozita zmesí Eligo—stabilizátory pri rôznom pH
Table 2. The apparent viscosity of the mixtures „Eligo“ (dried skim milk) with stabilizers at various pH

Stabilizátor ¹	pH	Zdanlivá viskozita ² [mPa.s]					
		D_r [s ⁻¹]					
		3,0	5,4	9,0	16,2	27,0	48,6
KMC ³	2,7	—	—	32	18	22	12
	3,4	97	50	32	36	22	18
	5,1	97	50	32	36	22	24
	6,0	—	—	32	36	20	18
KMŠ ⁴	3,5	19	90	52	29	19	12
	4,0	150	90	52	29	17	10
	5,2	19	90	52	29	17	13
	5,8	150	90	52	29	17	10
	7,1	150	90	52	29	17	10

¹Stabilizer; ²Apparent viscosity; ³Sodium carboxymethylcellulose (CMC); ⁴Sodium carboxymethyl starch (CMS).

Tabuľka 3. Dynamická viskozita zmesí laktoproteinát—stabilizátory pri rôznom pH
Table 3. The apparent viscosity of the mixtures lactoproteinát with stabilizers at various pH

Stabilizátor ¹	pH	Zdanlivá viskozita ² [mPa.s]					
		D_r [s ⁻¹]					
		3,0	5,4	9,0	16,2	27,0	48,6
KMC ³	3,2	—	10	50	30	17	10
	4,0	140	76	50	30	22	12
	5,2	150	90	50	30	22	13
	6,2	150	90	50	36	22	20
	7,1	150	110	65	36	24	22
KMŠ ⁴	3,2	190	160	97	54	32	18
	4,0	3900	1620	970	430	220	120
	5,1	1750	1190	910	400	230	72
	6,2	190	160	100	65	39	23
	7,3	97	54	50	30	17	18

For 1—4 see Table 2.

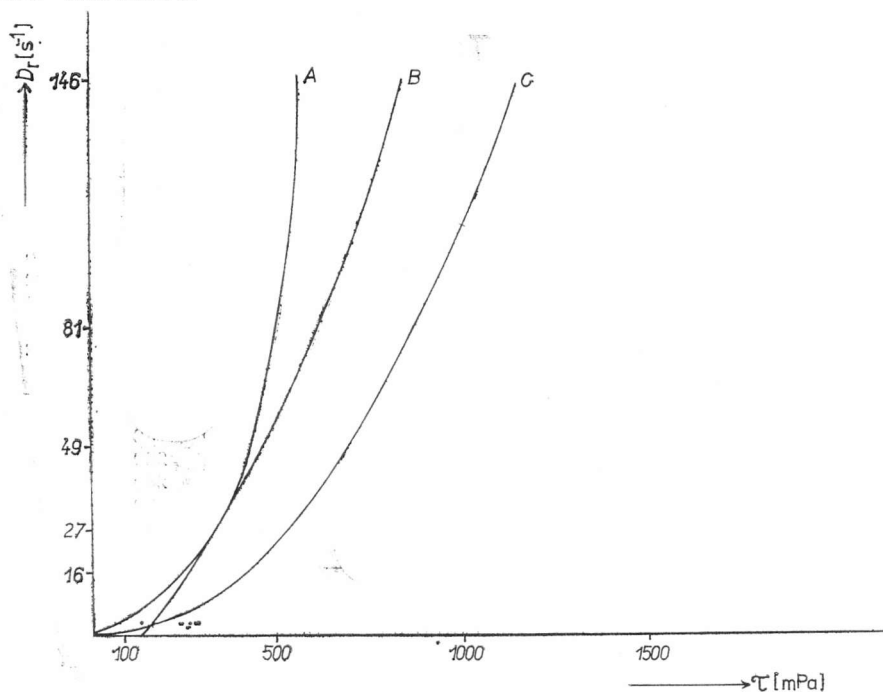
-viskózny materiál. V prípade zmesi s KMC sa štruktúrno-viskózne správanie zvýraznilo. Toková krivka pre zmes s KMŠ je typická pre plastický tok.

Zmesi laktoproteinát—KMC (výsledky v tab. 3) vykazovali v celom sledovanom rozsahu pH podobné zdanlivé viskozity ako čisté disperzie bielkoviny. Preukazné zvýšenie viskozity pri niektorom pH, ktoré by naznačovalo tvorbu komplexu, sa nepozorovalo.

Tabuľka 4. Dynamická viskozita zmesí srvátka—stabilizátory pri rôznom pH
Table 4. The apparent viscosity of the mixtures whey with stabilizers at various pH

Stabilizátor ¹	pH	Zdanlivá viskozita ² [mPa.s]					
		D_r [s ⁻¹]					
		3,0	5,4	9,0	16,2	27,0	48,6
KMC ³	3,2	100	54	65	54	32	24
	3,8	—	54	65	36	22	12
	5,3	—	54	32	36	22	18
	5,7	—	54	32	36	22	18
	7,1	—	90	52	43	26	24
KMS ⁴	2,8	19	11	52	29	17	10
	3,7	150	90	52	29	17	12
	5,5	150	90	52	36	22	18
	6,0	150	90	52	36	30	24
	7,0	150	90	52	29	24	18

For 1—4 see Table 2.



Obr. 1. Tokové krivky Eliga a zmesí Eligo—KMC a Eligo—KMS. A — Eligo bez stabilizátora, B — zmes Eligo—KMS, C — zmes Eligo—KMC.

Fig. 1. Flow curves of „Eligo“ and the mixtures „Eligo“ with CMC and „Eligo“ with CMS. A — „Eligo“ without a stabilizer, B — mixture „Eligo“ with CMS, C — mixture „Eligo“—CMC.

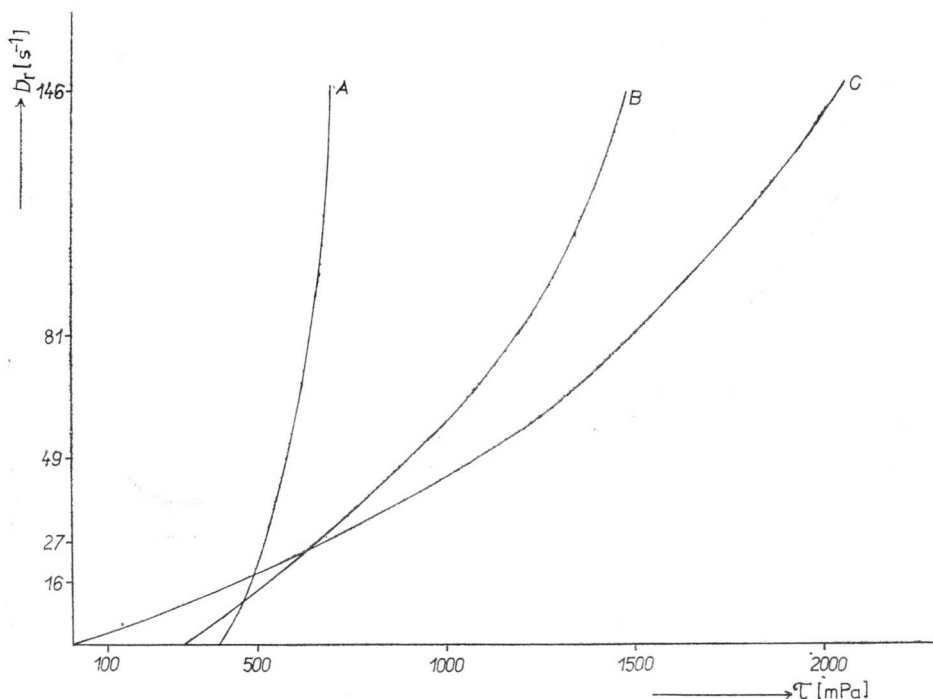
Prídavok KMŠ k disperzii laktoproteinátu výrazne zvýšil viskozitu v celom sledovanom rozsahu pH. Na rozdiel od zmesi Eligo—KMŠ sa pri pH 4—5 zistili rádovo desaťnásobne vyššie hodnoty viskozity.

Zmesi srvátka—KMC mali podobný priebeh viskozity ako bielkovinové disperzie srvátky. Pri najnižších hodnotách D_r sa zistilo malé zníženie viskozity. Nevýrazná tvorba komplexu s mierne vyššou viskozitou sa pozorovala iba pri pH 3,2.

Zmesi srvátka—KMŠ mali v celom sledovanom rozsahu pH takmer rovnakú viskozitu ako disperzie srvátky. KMŠ v úlohe stabilizátora bielkovinových disperzií srvátky bol neúčinný.

Na obrázku 2 sú tokové krivky srvátky bez stabilizátora a zmesi srvátka—KMC, resp. KMŠ pri pH okolo 7. Toková krivka srvátky má výrazné charakteristiky plastickeho toku. Zmes srvátka—KMC má tokovú krivku štruktúrno-viskózneho materiálu a zmes srvátka—KMŠ má tokovú krivku podobnú srvátke. Plasticita je výraznejšia pri malých rýchlostiach deformácie.

Pri porovnaní obrázkov vidieť, že zmesi bielkovina—KMC majú štruktúrno-



Obr. 2. Tokové krivky srvátky a zmesi srvátka—KMC a srvátka—KMŠ. A — srvátka bez stabilizátora, B — zmes srvátka—KMŠ, C — zmes srvátka—KMC.

Fig. 2. Flow curves of the whey and the mixtures whey with CMS and whey with CMC. A — whey without a stabilizer, B — mixture whey with CMS, C — mixture whey with CMC.

-viskózne vlastnosti a zmesi bielkovina—KMŠ vlastnosti plastických materiálov. Pretože pôvodné disperzie čistých bielkovín mali odlišné tokové vlastnosti, reologické charakteristiky zmesí sú určujúcim spôsobom ovplyvnené vlastnosťami hydrokoloidov.

Štúdium stabilizačného účinku hydrokoloidov na mliečne bielkoviny ukázalo, že bielkoviny v prirodzenom zložení, prítomné v Eligu, vytvárajú komplex s KMC pri pH 3,4—5,1, podobne ako pri kazeíne [5]. Precipitácia kazeínu pri pH 6 sa nepozorovala. Tvorba komplexu s KMŠ sa nezistila.

V prípade laktoproteinátu (ktorý má v porovnaní s mliekom zvýšený obsah srvátkových bielkovín) a srvátky sa tvorba komplexu s KMC neprejavila. Mierne vyššia viskozita zmesí srvátka—KMC sa zistila pri pH 3,2.

Zmesi laktoproteinát—KMŠ mali extrémne vysokú viskozitu, najmä pri pH 4—5. Synergicky sa tu prejavuje schopnosť napučievania laktoproteinátu a zahusťovací účinok KMŠ vytváraním viskózneho roztoku. Takéto agregované účinky v dôsledku interakcie bielkovín s inými zložkami potravín sa prejavujú napr. aj medzi bielkovinami, vodou a lipidmi v emulziách [7, 11].

Prídavok KMŠ k disperzii srvátky bol neúčinný.

Tvorbu ochranného komplexu KMC a KMŠ s mliečnymi bielkovinami sme sledovali ako jednu z funkčných vlastností (popri tvorbe gélu a stabilizačnom účinku na peny) v nadväznosti na riešenie technológie výroby purifikovanej KMC a výroby KMŠ pre potravinárske použitie.

Literatúra

1. VACOVÁ, T. — KRKOŠKOVÁ, B.: Emulzie v potravinárstve. Bratislava, Alfa 1984.
2. GLIKSMAN, M., In: Polysacharides in Food. London, 1979.
3. SHARMA, S. C., Food Technol., 35, 1981, s. 59.
4. KURMANN, J. A., Schweiz. Milchztg., 105, 1979, s. 433.
5. Reaction of Hercules Cellulose Gum in protein systems. Techn. Data Bull., FF-306, Hercules Inc.
6. KRKOŠKOVÁ, B. — BUZINKAYOVÁ, D. — ROMANOVÁ, J., Sborník ÚVTIZ, Potr. vedy, 3, 1985, s. 287.
7. KRKOŠKOVÁ, B., Bull. PV, 24 (4), 1985, č. 2—3, s. 173.
8. KODET, J. — ŠTĚRBA, S. — KODETOVÁ, A., Výzkum technologie výroby purifikované KMC a směsných preparátů. Číastková správa. Červená Řečice, Škrobárny, o. p. 1984.
9. KRKOŠKOVÁ, B. — ROMANOVÁ, J., Poľnohospodárstvo (v tlači).
10. TUNG, M. A., J. Texture Stud., 9, 1978, s. 3.
11. KINSELLA, J. E., Food Chem., 7, 1981, s. 273.

Стабилизационное действие гидроколлоидов на белки молока

Резюме

Следили за образованием комплексов в дисперсиях белков сухого обезжиренного молока „Элиго“, лактопротеината с сухой сыворотки при наличии карбоксиметилцеллюлозы и карбоксиметилкрахмала, с диапазоном pH от 3 до 7. Образование комплекса устанавливали на основании реологических характеристик, наблюдаемых с помощью ротационного вискозиметра. Белки „Элига“ образуют комплекс с карбоксиметилцеллюлозой с pH от 3,4 до 5,1. Белки лактопротеината и сыворотки не образуют комплекс с карбоксиметилцеллюлозой. При наличии карбоксиметилкрахмала комплексы с белками не образуются. Смеси лактопротеината и карбоксиметилкрахмала обладали сверхвысокой вязкостью вследствие набухания белков и сгущающего действия гидроколлоида.

Stabilizing effects of hydrocolloids on milk proteins

Summary

The formation of complexes in dispersed proteins of dried skim milk „Eligo“ in lactoproteinates and also in the whey powder in the presence of sodium carboxymethylcellulose and sodium carboxymethylstarch was studied at pH 3—7. The complex formation was investigated on basis of rheological properties measured with a rotary viscosimeter. The „Eligo“ proteins form the complex with sodium carboxymethylcellulose at pH 3,4—5,1. The protein parts of lactoproteinates and the whey proteins do not form the complex with sodium carboxymethylcellulose. The complexes with proteins are not formed in the presence of sodium carboxymethylstarch. The mixtures of the lactoproteinates with the sodium carboxymethylstarch had extremely high viscosity owing to the swelling of proteins and also owing to the thickening effects of the hydrocolloids.