

Emulgačné vlastnosti izolovaných mliečnych bielkovín

BERNADETTA KRKOŠKOVÁ

Súhrn. Študovali sa emulgačné vlastnosti 3 typov laktoproteinátov pri príprave emulzií na báze rastlinného oleja. Kvalita a stabilita emulzií sa sledovala v závislosti od koncentrácie bielkoviny a od druhu a koncentrácie prídavných emulgátorov. Získali sa dobré emulzie kvapalnej konzistencie. Stabilita emulzií bola nízka, najmä pri vyšších koncentráciách bielkoviny. Najlepšie emulzie boli pripravené s preparátom I, ktorý mal najvyšší obsah vápnika. Stabilita emulzií sa výrazne zlepšila aplikáciou fosfatidového komplexu, resp. zmesi fosfatidového komplexu a Polynolu.

Mliečne bielkoviny môžu zohrať rozhodujúcu úlohu pri prekonaní nedostatku bielkovín. Vzhľadom na vysokú výživovú hodnotu i pokročilú technológiu výroby izolovaných mliečnych bielkovín sa rozširujú možnosti ich uplatnenia v rozličných odvetviach potravinárskeho priemyslu.

Rolované mliečne bielkoviny sa vyznačujú špecifickými funkčnými vlastnosťami a možnosťou riadiť ich zloženie, a tým aj výživovú hodnotu. Potravinársky priemysel vo svete má dnes k dispozícii veľa bielkovinových prípravkov na báze izolovaných mliečnych bielkovín. V SSR sa v oblasti výroby izolovaných mliečnych bielkovín vývoj zameral na laktoproteináty — koprecipitáty kazeínu a srvátkových bielkovín.

V potravinárskych systémoch sa uplatňujú rôzne funkčné vlastnosti mliečnych bielkovín, ako je tvorba peny, gélov a najmä emulgačná schopnosť. K funkčným vlastnostiam patria organoleptické a hydratačné vlastnosti, rozpustnosť, napúčanie, povrchovo aktívne vlastnosti, prílnavosť, tvorba gélu a iné.

Bielkoviny mlieka majú najlepšie funkčné vlastnosti vo svojom prirodzenom stave. Počas technologických procesov výroby bielkovinových prípravkov, pri izolácii, čistení, dehydratácii, tepelnom ošetrovaní a uskladňovaní môže do-

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

chádzať k denaturácii, a to v rôznom rozsahu. Funkčné vlastnosti bielkovín sa riadia podľa obsahu a distribúcie aminokyselín, podľa veľkosti molekuly, jej tvaru, stavby a veľkosti náboja, ako aj podľa interakcií medzi bielkovinami. V konečnom dôsledku o ich funkčnosti a možnosti využitia rozhoduje spôsob interakcie s ostatnými zložkami potravín, napr. s vodou, bielkovinami a lipidmi. Vo väčšine potravín sa prejavujú agregované účinky niekoľkých interakcií medzi rozličnými zložkami, napr. bielkovinami, vodou a lipidmi v emulziách alebo bielkovinami, vodou a vzduchom v penách a pod. Bielkoviny majú teda viaceré funkcie a každá z nich môže závisieť od rozličných vlastností alebo interakcií molekúl [1].

Správanie bielkovín na rozhraniach vzduch—voda alebo olej—voda má zásadný význam v potravinových systémoch, ako sú peny a emulzie. Pri príprave emulzií stabilizovaných bielkovinami možno predpokladať podobný mechanizmus ako pri tvorbe peny. V prvej fáze rozpustné globulárne bielkoviny migrujú na rozhranie olej—voda, koncentrujú sa a znižujú povrchové napätie. Potom sa na rozhraní polypeptidy otvárajú a špecificky orientujú. Napokon dochádza k interakciám medzi polypeptidmi, ktoré začínajú tvoriť súvislý film. Tento proces môže byť spojený s čiastočnou denaturáciou bielkovín a koaguláciou. Z hľadiska tvorby emulzie je dôležité, aby bielkovina rýchle migrovala na rozhranie a aby mala schopnosť meniť orientáciu svojej molekuly a tvoriť viskózný film bez prílišného zhukovania alebo zrážania. Pre stabilitu emulzie je dôležité, aby vytvorený film bol súdržný a do určitej miery elastický [1].

Modifikáciou procesu výroby laktoproteínátov možno vyrobiť koprecipitáty s rozličnými technologickými vlastnosťami, najmä s rozdielnou schopnosťou viazať vodu, ktorá vo veľkej miere závisí od obsahu vápnika. Množstvo vápnika vo finálnom výrobku možno regulovať počas výroby rozdielnym prídavkom chloridu vápenatého, rozličnou hodnotou pH precipitácie a úpravou procesu prania. Ovplyvnením rozpustnosti laktoproteínátov možno vyrobiť veľké množstvo produktov vhodných na použitie v špeciálnych výrobkoch [2].

V nadväznosti na experimentálne práce s uplatnením laktoproteínátov v emulziách mliečného tuku [3, 4] sme sledovali emulgačné vlastnosti pri príprave emulzií na báze rastlinného oleja.

Experimentálna časť

Základnými zložkami na prípravu emulzií boli laktoproteínáty, rastlinný olej Maja a ako prídavné emulgátory sa použili fosfatidový komplex a Polynol A.

Laktoproteínáty boli vyrobené poloprevádzkovo, ich zloženie podľa normy

akosti sme uviedli v práci [3]. Použili sa 3 druhy prípravkov a pred ich aplikáciou sa laboratórne stanovili niektoré charakteristiky rozhodujúce z hľadiska emulgačných vlastností, a to celkový obsah bielkovín, obsah vápnika a pH. Výsledky týchto stanovení uvádza tabuľka 1.

Tabuľka 1. Vlastnosti použitých laktoproteinátov
Table 1. Properties of the laktoproteinates applied

Vzorka ¹	Obsah bielkovín ² [g/100 g]	Obsah vápnika ³ [g/100 g]	pH
I	59,0	2,26	7,02
	64,4	2,25	7,01
II	78,0	2,15	6,01
	86,1	2,17	6,02
III	85,2	2,03	6,02
	80,3	2,04	6,03

¹Sample; ²Protein content; ³Calcium content.

Koncentrácia tuku v emulziách bola vo všetkých sériách pokusov rovnaká, 30 hmot. %; koncentrácia laktoproteinátov sa menila v rozmedzí 10—20 hmot. %. Laktoproteináty sa aplikovali vo forme vodných roztokov, ktorých koncentrácia sa zvolila tak, aby sa pri príprave emulzie pridávalo vždy 70 ml roztoku. Prídavné emulgátory sa aplikovali v dvoch koncentráciách — 3 a 6 hmot. % na množstvo tuku. Emulgátory sa rozpúšťali v oleji zahriatom na 65 °C.

Roztok bielkoviny a tuková zložka sa miešali na laboratórnom homogenizátore pri definovaných podmienkach [3].

Každý druh emulzie sa pripravil v dvoch paralelkách: jedna sa analyzovala bezprostredne po príprave, druhá sa uložila do chladničky a analyzovala po 24 hodinách.

Sledoval a vyhodnocoval sa vplyv použitého typu laktoproteinátu, jeho koncentrácie a účinok prídavných emulgátorov na:

- organoleptické vlastnosti emulzií, najmä na vzhľad hodnotený vizuálne [5],
- kvalitu a stabilitu pripravených emulzií, ktoré sa hodnotili objektívne na základe stanovenia fyzikálnej stability centrifugačným testom [6], dvojin-dikátorovou metódou [7] a turbidimetrickým testom [8].

Výsledky a diskusia

Použité prípravky laktoproteinátov sa líšili v sledovaných charakteristikách rozhodujúcich z hľadiska uplatnenia pri príprave emulzií. Vzorka I mala o 20 hmot. % nižší obsah celkových bielkovín, najvyšší obsah vápnika a pH pri-

bližne 7. Vzorky II a III mali približne rovnaký, v porovnaní so vzorkou I vyšší obsah bielkovín a pH okolo 6. Líšili sa navzájom iba obsahom vápnika, aj to v malej miere (pozri tab. 1).

Výsledky hodnotenia emulzií pripravených s laktoproteinátom I uvádza tabuľka 2.

Tabuľka 2. Hodnotenie emulzií pripravených s laktoproteinátom I
Table 2. Evaluation of emulsions prepared using lactoprotein I

Koncentrácia bielkoviny ¹ [g/100 g]	Koncentrácia emulgá- torov ²		Po príprave ⁵				Po 24 hodinách ⁶			
	p ³	F.K. ⁴	Vzhľad ⁷	E/G ⁸	IOE ⁹	D ₅₀₀ ¹⁰	Vzhľad ⁷	F/G ⁸	IOE ⁹	E ₅₀₀ ¹⁰
10	—	—	1	0,6	1,57	0,18	3	0,3	0,9	0,17
15	—	—	1	0,36	1,0	0,20	2	0,6	1,0	0,17
10	3	—	1	0,36	0,55	0,13	1	0,4	0,83	0,16
15	3	—	1	0,32	0,37	0,14	2	0,36	0,81	0,21
10	—	3	1	1,0	3,33	0,38	1	1,0	3,33	0,3
15	—	3	1	1,0	3,33	0,47	2	1,0	3,33	0,44
10	1,5	1,5	1	1,0	3,33	0,34	1	1,0	3,33	0,31
15	1,5	1,5	1	1,0	3,33	0,40	1	1,0	3,33	0,38

¹Protein concentration; ²Emulsifier concentration; ³Polynol; ⁴Phosphatide complex; ⁵After the preparation; ⁶24 hours later; ⁷Appearance; ⁸Emulsified layer: total emulsion volume ratio; ⁹Emulsion volume index; ¹⁰Proportion of emulsified form.

Všetky pripravené emulzie boli rovnorodé, kvapalnej konzistencie, bielej farby, s hustotou sladkej smotany. Bezprostredne po príprave bolo na povrchu vzoriek malé množstvo peny. Hustota vzoriek a množstvo peny sa zvyšovali so stúpajúcou koncentráciou bielkoviny.

Po 24-hodinovom skladovaní sa vzhľad emulzií pripravených bez emulgátora zhoršil. Zhoršenie bolo výraznejšie pri nižšom obsahu bielkoviny. Pri samostatnej aplikácii Polynolu a fosfatidového komplexu sa skladovaním zhoršili emulzie s obsahom 15 hmot. % bielkoviny. Pri 10 % obsahu a pri spoločnej aplikácii oboch emulgátorov si emulzie zachovali výborný vzhľad aj po skladovaní.

Pomer emulgovanej vrstvy k celkovému objemu zmesi (E/G) vyjadruje podiel emulgovanej formy (vynásobením číslom 100 získame percento emulgovanej formy) a je mierou emulgačnej kapacity použitých bielkovín a prídavných emulgátorov. Pomer E/G bol nižší pri vyššom obsahu laktoproteinátu. Prídavok Polynolu A znížil hodnotu pomeru pri oboch koncentráciách bielkoviny.

Po 24-hodinovom skladovaní sa podiel emulgovanej formy pri 10 % obsahu bielkoviny znížil o 50 %, v ostatných prípadoch sa mierne zvýšil.

Pri použití fosfatidového komplexu samostatne i v kombinácii s Polynolom

bol celý objem zmesi v emulgovanej forme ($F/G = 1$) pri oboch koncentráciách bielkoviny a zostal nezmenený aj po 24 hodinách.

Hodnota indexu objemu emulzie (IOE)

$$IOE = E/T,$$

kde E je podiel emulgovanej formy, T — hmot. % tuku (merná hmotnosť tuku), vyjadruje odolnosť emulzie proti kompresii a je aj mierou stability emulzie.

IOE sa podobne ako E/G znižoval pri vyššom obsahu bielkoviny a pri prídavku Polynolu. Po skladovaní sa znížila hodnota pre emulziu s 10 % obsahom bielkoviny. V prípade emulzií pripravených s Polynolom sa po skladovaní hodnota indexu zvýšila.

Pri aplikácii fosfatidového komplexu samostatne i v zmesi s Polynolom bola hodnota indexu pre všetky emulzie rovnaká a skladovaním sa nemenila.

Výsledky turbidimetrického testu vyjadrené hodnotou absorbancie pri 500 nm slúžia na posúdenie veľkosti plochy vytvoreného rozhrania. Porovnanie hodnôt zistených pre čerstvú emulziu a pre emulziu po 24-hodinovom skladovaní môže byť mierou stability emulzie.

Hodnota E_{500} bola vyššia pri vyššej koncentrácii laktoproteinátu. Prídavok Polynolu znižoval hodnotu absorbancie a prídavok fosfatidového komplexu (samostatne i v zmesi s Polynolom) zväčšoval plochu rozhrania. Po 24-hodinovom skladovaní sa plocha rozhrania v malej miere zmenšila.

Na základe získaných výsledkov možno konštatovať, že výborné a stabilné emulzie sa získali pri aplikácii zmesi Polynolu a fosfatidového komplexu. Pri použití samého Polynolu a fosfatidového komplexu sa pripravili stabilné emulzie iba pri nižšom obsahu bielkoviny. Bez emulgátora sa pripravili dobré emulzie, neboli však stabilné.

Výsledky hodnotenia emulzií pripravených s laktoproteinátom II sú v tabuľke 3.

Pripravili sa homogénne emulzie kvapalnej konzistencie, s hustotou podobnou hustote sladkej smotany. Emulzie s obsahom bielkoviny 20 hmot. % boli hustejšie. Vytvorilo sa väčšie množstvo peny ako v prípade emulzií s laktoproteinátom I. Pri 24-hodinovom skladovaní sa kvalita emulzií zhoršila, s výnimkou emulzií s nižším obsahom bielkoviny pri aplikácii zmesi emulgátorov, ktoré si zachovali pôvodnú akosť.

Pomer E/G sa zvyšoval so stúpajúcou koncentráciou bielkoviny, čo poukazuje na lepšie emulgačné vlastnosti tohto preparátu v porovnaní s predchádzajúcim. Pomer E/G sa zvýšil pri aplikácii fosfatidového komplexu (samostatne i v zmesi). Emulzie stabilizované zmesou emulgátorov mali všetok tuk v emulgovanej forme a tuk ostal emulgovaný aj po 24-hodinovom skladovaní. Pri použití fosfatidového komplexu samého boli úplne emulgované iba emulzie

Tabuľka 3. Hodnotenie emulzií pripravených s laktoproteínátom II
Table 3. Evaluation of emulsions prepared using lactoprotein II

Koncentrácia bielkoviny ¹ [g/100 g]	Koncen- trácia emulgá- torov ²		Po príprave ⁵				Po 24 hodinách ⁶			
	p ³	F.K. ⁴	Vzhľad ⁷	E/G ⁸	IOE ⁹	E ₅₀₀ ¹⁰	Vzhľad ⁷	E/G ⁸	IOE ⁹	E ₅₀₀ ¹⁰
10	—	—	1	0,36	0,84	0,1	2	0,25	0,89	0,09
15	—	—	1	0,4	1,33	0,15	2	0,3	0,93	0,1
20	—	—	1	0,5	1,38	0,19	2	1,0	0,63	0,16
10	3	—	1	0,38	0,66	0,1	1	0,42	0,74	0,13
15	3	—	1	0,40	0,71	0,12	2	0,45	0,63	0,14
20	3	—	1	0,44	1,66	0,23	2	1,0	1,66	0,27
20	6	—	1	0,48	1,83	0,30	2	1,0	1,6	0,30
10	—	3	1	0,5	1,6	0,19	2	0,66	1,48	0,2
15	—	3	1	0,6	1,66	0,2	2	0,6	1,43	0,2
20	—	3	1	1,0	1,5	0,2	2	0,74	1,7	0,24
20	—	6	1	1,0	1,48	0,3	2	0,74	1,66	0,3
10	1,5	1,5	1	1,0	1,58	0,2	1	1,0	1,48	0,14
15	1,5	1,5	1	1,0	1,66	0,3	1	1,0	1,58	0,14
20	1,5	1,5	1	1,0	1,7	0,36	2	1,0	1,0	0,3
20	3	3	1	1,0	1,83	0,27	2	1,0	1,0	0,4

¹—¹⁰See Table 2.

s obsahom bielkoviny 20 hmot. %. Po 24 hodinách sa pomer E/G týchto emulzií mierne znížil. Pri ostatných emulziách sa skladovaním percento emulgovanej formy zvýšilo.

Aj hodnota IOE sa zvyšovala so stúpajúcou koncentráciou bielkoviny; index sa výrazne zvýšil pri aplikácii fosfatidového komplexu. Po 24-hodinovom skladovaní sa hodnota IOE podstatnejšie nezmenila.

Veľkosť vytvoreného rozhrania rástla so stúpajúcou hodnotou koncentrácie bielkoviny. Prídavok Polynolu v nižšej sledovanej koncentrácii nevlýval na veľkosť rozhrania. Vyšší prídavok sa prejavil zvýšením hodnoty E₅₀₀. Pri aplikácii fosfatidového komplexu sa hodnoty E₅₀₀ zvýšili a najväčšie hodnoty sa zistili pri použití zmesi emulgátorov. 24-hodinové skladovanie sa neprejavilo jednoznačne; hodnoty ostali bez podstatnejších zmien.

Na základe uvedeného možno zhrnúť, že sa pripravili s laktoproteínátom II dobré, ale nestabilné emulzie. Prídavok fosfatidového komplexu samostatne i v zmesi s Polynolom stabilitu zlepšoval.

Hodnotenie emulzií pripravených s laktoproteínátom III zhŕňa tabuľka 4.

Všetky emulzie boli homogénne, kvapalné, podobnej hustoty ako predchádzajúce. Po 24 hodinách mali všetky emulzie zhoršený vzhľad, okrem emulzie s obsahom bielkoviny 15 hmot. % stabilizovanej fosfatidovým komplexom. Menší rozsah nepriaznivých zmien sa zistil pri nižšom obsahu bielkoviny.

Pomer E/G bol vo väčšine emulzií rovný jednej. Iba emulzie s vysokým obsa-

Tabuľka 4. Hodnotenie emulzií pripravených s laktoproteinátom III
Table 4. Evaluation of emulsions prepared using lactoproteinates III

Koncentrácia bielkoviny ¹ [g/100 g]	Koncen- trácia emulgá- torov ²		Po príprave ⁵				Po 24 hodinách ⁶			
	p ³	F.K. ⁴	Vzhľad ⁷	E/G ⁸	IOE ⁹	E ₅₀₀ ¹⁰	Vzhľad ⁷	F/G ⁸	IOE ⁹	E ₅₀₀ ¹⁰
10	—	—	1	1	1,4	0,1	3	1	1	0,09
15	—	—	1	1	1,6	0,15	2	1	1	0,1
20	—	—	1	0,5	1,25	0,19	2	1	0,8	0,16
10	3	—	1	1	1,1	0,1	2	1	1	0,13
15	3	—	1	1	1,14	0,12	3	1	1	0,14
20	3	—	1	1	1,1	0,23	2	1	1,5	0,27
20	6	—	1	1	1,3	0,3	2	1	1,27	0,3
10	—	3	1	1	1,4	0,18	2	1	1,82	0,19
15	—	3	1	1	1,5	0,2	1	1	1,83	0,2
20	—	3	1	0,6	1,5	0,21	2	0,74	1,56	0,23
20	—	6	1	1,6	1,7	0,3	2	1,8	1,5	0,3
10	1,5	1,5	1	1	1,5	0,23	2	1	1,46	0,14
15	1,5	1,5	1	1	1,7	0,3	2	1	1,66	0,14
20	1,5	1,5	1	1	1,6	0,36	3	1	1	0,3
20	3	3	1	1	1,8	0,27	3	1	1	0,4

¹⁻¹⁰See Table 2.

hom bielkoviny, stabilizované fosfatidovým komplexom mali okolo 60 % emulgovanej formy. Po skladovaní ostali hodnoty pomeru nezmenené, resp. sa zvýšili.

Index objemu emulzie bol vo všetkých pripravených emulziách podobný; najvyššie hodnoty sa zistili v prípade emulzií stabilizovaných zmesou emulgátorov.

Veľkosť rozhrania sa zväčšovala so stúpajúcim obsahom bielkoviny. Preukazuje sa zväčšila pri použití fosfatidového komplexu a najmä pri použití zmesi emulgátorov.

Celkove sa pri použití preparátu III získali dobré emulzie; v celom sledovanom rozsahu koncentrácií bielkoviny sa dosiahol vysoký stupeň emulgácie tuku. Zrením sa kvalita emulzií zhoršovala výraznejšie ako pri laktoproteináte II.

Na základe súhrnného zhodnotenia pokusov možno konštatovať, že pri použití laktoproteinátov pri príprave emulzií sa získajú dobré emulzie kvapalnej konzistencie, ich stabilita je však malá, najmä pri vyšších koncentráciách bielkoviny. Najlepšie emulzie sa pripravili s preparátom I, ktorý mal najvyšší obsah vápnika a pH 7. Najmenej stabilné boli emulzie pripravené s preparátom III. Stabilita emulzií sa výrazne zlepšila pri aplikácii fosfatidového komplexu samostatne i v zmesi s Polynolom. Z použitých kritérií hodnotenia stability emulzií sa ukázalo stanovenie IOE a E₅₀₀ (turbidimetrický test) ako menej citlivé v porovnaní so senzorickým hodnotením.

Literatúra

1. KINSELLA, J. E.: Food Chem., 7, 1981, s. 273.
2. VACOVÁ, T. — KRKOŠKOVÁ, B.: Emulzie v potravinářstve. Bratislava, Alfa 1984.
3. KRKOŠKOVÁ, B. — VACOVÁ, T.: Prům. Potravin, 33, 1982, č. 2, s. 84.
4. KRKOŠKOVÁ, B.: Bull. potrav. Výskumu, 22 (2), 1983, č. 3, s. 175.
5. VACOVÁ, T. — KRKOŠKOVÁ, B.: Prům. Potravin, 32, 1981, č. 4, s. 221.
6. WANG, J. C. — KINSELLA, J. E.: J. Food Sci., 41, 1976, s. 286.
7. McDERMOTT, R. L. — HARPER, W. J. — WHITLEY, R.: Food Technol., 1981, s. 81.
8. PEARCE, K. N. — KINSELLA, J. E.: J. Agric., Food Chem., 26, 1978, č. 3, s. 716.

Эмульгационные свойства изолированных молочных белков

Резюме

Изучались эмульгационные свойства 3-х типов лактопротеинатов при изготовлении эмульсии на базе растительного масла. Качество и стойкость эмульсии изучалась в зависимости от концентрации белка и от вида и концентрации добавленных эмульгаторов. Были получены хорошие эмульсии жидкой консистенции. Стойкость эмульсии была низка, особенно при более высокой концентрации белка. Лучшие эмульсии были изготовлены при помощи препарата I, у которого было самое высокое содержание кальция. Стойкость эмульсии отчетливо улучшилась при использовании фосфатидного комплекса, или же смеси фосфатидного комплекса и Полинола.

Emulsifying properties of separated lactoproteins

Summary

The emulsifying properties of three types of lactoproteins have been studied at the preparation of emulsions based on vegetable oil. Both the quality and stability of emulsions have been investigated in dependence on the protein concentration and on the type and concentration of added emulsifiers. Consequently, good-quality emulsions of liquid consistence have been prepared. Stability of emulsions, especially at higher protein concentrations, was low. Emulsions of best quality were those prepared using lactoprotein I, which had the highest content of calcium. The stability of emulsions improved markedly when phosphatide complex, or mixture of the phosphatide complex and Polynol were added.