

Karolina Szulc¹, Agata Górską²

WPLÝW PROCESU SUSZENIA NA WŁAŚCIWOŚCI REKONSTYTUCYJNE KOMPLEKSÓW β-LAKTOGLOBULINY Z CHOLEKALCYFEROLEM

Wydział Nauk o Żywności Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

¹Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji

Kierownik: prof. dr hab. A. Lenart

²Katedra Chemii

Kierownik: dr hab. E. Białecka-Florjańczyk, prof. SGGW

Celem pracy była analiza wpływu metody suszenia na wybrane właściwości fizyczne sproszkowanych kompleksów β-laktoglobuliny z cholekalcyferolem oraz dodatkiem mieszaniny węglowodanów. Otrzymane na drodze suszenia sublimacyjnego sproszkowane kompleksy β-laktoglobuliny z cholekalcyferolem oraz dodatkiem laktozy/trehalozy i maltodekstryny charakteryzowały się większym wymiarem cząstek, bardzo dobrą zwilżalnością oraz obniżoną higroskopijnością w stosunku do preparatów suszonych rozpyłowo.

Hasła kluczowe: β-laktoglobulina, witamina D₃, suszenie, właściwości funkcjonalne
Key words: β-lactoglobulin, vitamin D₃, drying, functional properties

Suszenie rozpyłowe oraz suszenie sublimacyjne (liofilizacja) są najczęściej stosowanymi metodami wykorzystywanymi w przemyśle spożywczym do suszenia substancji termolabilnych. Właściwości β-laktoglobuliny umożliwiają wykorzystanie jej do wiązania i transportowania między innymi witamin rozpuszczalnych w tłuszczach, w tym witaminy D₃ (1).

Węglowodany i białka są ważnymi składnikami w produktach spożywczych. Składniki te odgrywają ważną rolę w kontrolowaniu struktury i stabilności przechowalniczej artykułów żywnościowych (2). W suszonej lub zamrożonej żywności węglowodany występują w metastabilnym stanie amorficznym, który jest wrażliwy na zmiany zawartości wody i temperatury (3, 4). Przejście szkliste jest ważnym zjawiskiem w zrozumieniu mechanizmów zmian zachodzących w produktach żywnościowych i warunkuje dopuszczalny okres przechowywania produktu (5, 6). Kiedy składniki żywności ulegają procesowi przejścia szklistego jej stan fizyczny zmienia się ze stanu stałego, wysoko-lepkiego w stan niestały „gumiasty”. W konsekwencji, następuje przyspieszenie takich reakcji jak: utlenianie, reakcje enzymatyczne i nieenzymatyczne brązowienie (6, 7). Wszystkie produkty bezpostaciowe (amorficzne) są metastabilne i mogą krystalizować w czasie

przechowywania. Ponadto, bezpostaciowa forma węglowodanów o niskiej masie cząsteczkowej oraz produkty hydrolizy białka są bardzo higroskopijne (6).

Celem pracy była analiza wpływu metody suszenia na wybrane właściwości fizyczne sproszkowanych kompleksów β -laktoglobuliny z cholekalcyferolem (witaminą D₃) oraz dodatkiem mieszaniny węglowodanów.

MATERIAŁ I METODY

Przedmiotem badań była β -laktoglobulina (β -LG) firmy Davisco Foods International oraz cholekalcyferol (witamina D₃) (Sigma-Aldrich). Analiza chromatograficzna (HPLC) wykazała brak witaminy D₃ w próbce białka. Jako nośnik zastosowano mieszaninę laktozy/trehalozy z maltodekstryną DE=15 (Hortimex.). Badania obejmowały syntezę kompleksów β -laktoglobuliny z cholekalcyferolem w stosunku molowym 1:2. W tym celu do 400 ml wodnego, homogenicznego 2% roztworu β -laktoglobuliny o pH=6,8 dodawano stopniowo cholekalcyferol (0,36 g) (rozpuszczony uprzednio w minimalnej objętości etanolu). Następnie roztwór mieszano przez 2 h w temp. 40°C. Tak otrzymane połączenia przeprowadzono w formie proszków metodą suszenia rozpyłowego i sublimacyjnego z zastosowaniem maltodekstryny jako nośnika. Otrzymane kompleksy wzbogacono dodatkowo w laktozę lub trehalozę w celu ochrony białka przed denaturacją podczas procesu suszenia. Suszenie rozpyłowe przeprowadzono w temperaturze powietrza wlotowego 120°C przy prędkości podawania preparatu w formie płynnej 51 ml·min⁻¹, przy prędkości dysku rozpyłowego 39000 obr·min⁻¹ w laboratoryjnej suszarce rozpyłowej firmy Anhydro. Przed procesem suszenia sublimacyjnego (liofilizacji) (Christ Alpha 1-4 LSC) kompleks β -laktoglobuliny z witaminą D₃ oraz mieszaniną węglowodanów zamrażano w zamrażarce uderzeniowej (Irinox) w czasie 4 h, w temperaturze -40°C. Proces liofilizacji prowadzono przy stałych parametrach: ciśnienie 63 Pa, czas 24 h, temperatura 30°C.

W otrzymanych preparatach metodą suszenia rozpyłowego A1-A4 oraz suszenia sublimacyjnego B1-B4 stosunek laktozy/trehalozy do maltodekstryny wynosił odpowiednio 9:1 i 7:3 tj.:

- A1- β -LG (8 g): witamina D₃ (0,36 g): laktoza (72 g):maltodekstryna (8 g),
- A2- β -LG (8 g): witamina D₃ (0,36 g): laktoza (56 g):maltodekstryna (24 g),
- A3- β -LG (8 g): witamina D₃ (0,36 g): trehaloza (72 g):maltodekstryna (8 g),
- A4- β -LG (8 g) : witamina D₃ (0,36 g): trehaloza (56 g):maltodekstryna (24 g),
- B1- β -LG (8 g): witamina D₃ (0,36 g): laktoza (72 g):maltodekstryna (8 g),
- B2- β -LG (8 g): witamina D₃ (0,36 g): laktoza (56 g):maltodekstryna (24 g),
- B3- β -LG (8 g): witamina D₃ (0,36 g): trehaloza (72 g):maltodekstryna (8 g),
- B4- β -LG (8 g): witamina D₃ (0,36 g): trehaloza (56 g):maltodekstryna (24 g).

Oznaczono następujące wybrane właściwości fizyczne preparatów w formie proszku (8): zawartość i aktywność wody, wielkość cząstek, zwilżalność i indeks rozpuszczalności oraz kinetykę sorpcji pary wodnej w aktywności wody środowiska a_w 0,338 i 0,648.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Analizowane kompleksy β -laktoglobuliny (β -LG) z cholekalcyferolem (witaminą D₃) oraz mieszaniną węglowodanów cechowała zawartość wody poniżej 5,85%, co jest akceptowalne dla tego typu produktów w formie proszku (tab. I). Aktywność wody badanych kompleksów β -LG-witamina D₃ z laktozą/trehaloza i maltodekstryną wynosiła średnio 0,208 (0,167 – 0,274) (tab. I).

Tabela I. Właściwości fizyczne kompleksów β -laktoglobuliny z witaminą D₃*Tabele I. Physical properties of β -lactoglobulin with vitamin D₃ complexes*

Preparat	Zawartość wody (%)	Aktywność wody (-)	Wymiar cząstek (μ m)	Indeks rozpuszczalności (ml)	Zwilżalność (s)
A1	3,56 \pm 0,06	0,188 \pm 0,02	48,7 \pm 6,0	0	> 5 min.
A2	4,19 \pm 0,02	0,173 \pm 0,01	45,7 \pm 0,3	0	> 5 min.
A3	4,06 \pm 0,04	0,167 \pm 0,01	51,7 \pm 6,9	0	> 5 min.
A4	3,87 \pm 0,05	0,173 \pm 0,00	57,6 \pm 0,0	0	> 5 min.
B1	5,31 \pm 0,07	0,274 \pm 0,03	68,9 \pm 9,4	0	2 \pm 1
B2	5,16 \pm 0,02	0,209 \pm 0,00	75,0 \pm 3,6	0	6 \pm 1
B3	5,85 \pm 0,05	0,252 \pm 0,02	74,0 \pm 4,4	0	2 \pm 1
B4	5,40 \pm 0,08	0,227 \pm 0,01	67,1 \pm 7,2	0	3 \pm 1

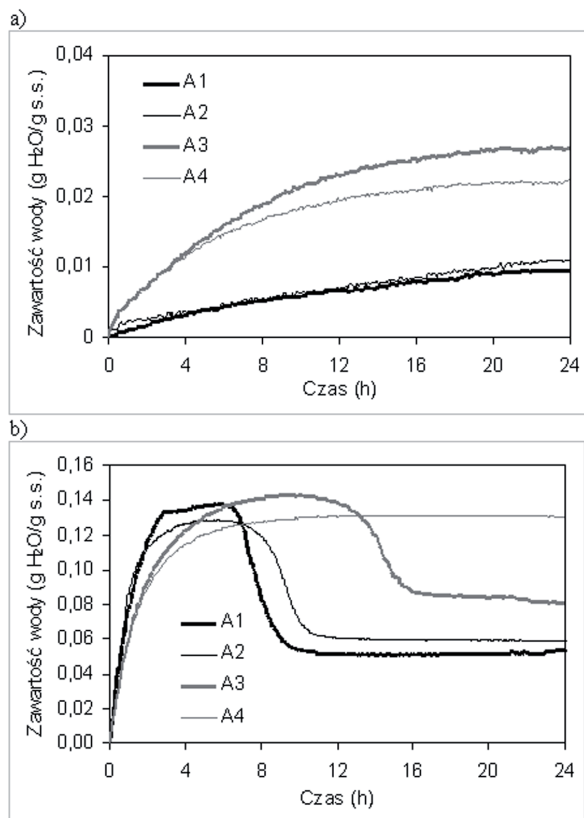
* Średnia wartość \pm odchylenie standardowe - Mean value \pm standard deviation

Kompleksy utworzone na drodze suszenia rozpyłowego charakteryzowały się niższą aktywnością wody od kompleksów utworzonych za pomocą suszenia sublimacyjnego, co po części związane jest z ich niższą zawartością wody. Metoda suszenia kompleksów miała wpływ na wielkość cząstek otrzymanych preparatów w formie proszku (tab. I). Największym rozmiarem cząstek cechowały się preparaty suszone sublimacyjnie z dodatkiem laktozy i maltodekstryny B1 i B2, a najmniejszym suszone rozpyłowo A1 i A2, również z dodatkiem mieszaniny laktozy i maltodekstryny (tab. I). Kompleksy β -LG z witaminą D₃ oraz mieszaniną laktozy/trehalozy i maltodekstryny otrzymane w wyniku suszenia rozpyłowego cechował mniejszy wymiar cząstek o około 20-30 μ m od suszonych sublimacyjnie, co z kolei miało istotny wpływ na ich zwilżalność (tab. I). Preparaty otrzymane na drodze suszenia sublimacyjnego cechowała błyskawiczna zwilżalność poniżej 6 s (właściwość instant), niezależnie od składu kompleksu. Badane kompleksy β -LG-witamina D₃ z dodatkiem mieszaniny laktozy/trehalozy z maltodekstryną charakteryzowały się bardzo dobrą rozpuszczalnością niezależnie od drogi ich otrzymywania (metoda suszenia) (tab. I).

Metoda suszenia oraz dodatek węglowodanów miały wpływ na kinetykę sorpcji pary wodnej kompleksów β -LG z witaminą D₃ z otaczającego środowiska (Ryc. 1 i 2). W aktywności wody środowiska 0,338 zaobserwowano ciągły przyrost zawartości wody podczas całego procesu adsorpcji dla badanych kompleksów, niezależnie od metody suszenia i zastosowanej mieszaniny węglowodanów.

Ryc. 1. Wpływ suszenia rozpyłowego na kinetykę sorpcji pary wodnej kompleksów β -LG z witaminą D_3 :
 a) $a_w=0,338$;
 b) $a_w=0,648$

Fig. 1. Effect of spray-drying on water vapour sorption kinetics of β -lactoglobulin with vitamin D_3 complexes:
 a) $a_w=0.338$;
 b) $a_w=0.648$



Najmniejszą zdolnością adsorpcji pary wodnej ze środowiska o aktywności wody a_w 0,338 charakteryzowały się kompleksy β -LG-witamina D_3 otrzymane podczas suszenia sublimacyjnego przy największym udziale laktozy/trehalozy do maltodekstryny wynoszącym 9:1 (B1 i B3) (Ryc. 2a). Z kolei największą higroskopijność po 24 h adsorpcji pary wodnej w środowisku o aktywności wody 0,338 zaobserwowano dla kompleksów β -LG-witamina D_3 z dodatkiem mieszanki trehalozy z maltodekstryną otrzymanych na drodze suszenia rozpyłowego (A3 i A4) (Ryc. 1a). Pozostałe kompleksy β -LG z witaminą D_3 i mieszaniną węglowodanów (A1, A2, B2, B4) cechowały się zbliżonym przebiegiem krzywych w środowisku o a_w 0,338.

Przebieg kinetyki adsorpcji pary wodnej dla analizowanych kompleksów β -LG-witamina D_3 z dodatkiem węglowodanów był zróżnicowany w aktywności wody środowiska a_w 0,648 (Ryc. 1b i 2b). Najmniejszą higroskopijnością po 24 h adsorpcji pary wodnej ze środowiska o aktywności wody a_w 0,648 cechował się kompleks β -LG-witamina D_3 otrzymany na drodze suszenia sublimacyjnego przy największym udziale laktozy w stosunku do maltodekstryny w mieszaninie (B1) (Ryc. 2b). Natomiast utworzony na drodze suszenia rozpyłowego kompleks

β -LG-witamina D_3 z dodatkiem mieszaniny trehalozy z maltodekstryną w stosunku 7:3 (A4) wykazywała największą zdolność adsorpcji pary wodnej z otaczającego środowiska (24 h) (Ryc. 1b). W krzywych kinetycznych adsorpcji pary wodnej kompleksów A1-A3 i B1-B3 w aktywności wody 0,648 zaobserwowano wystąpienie charakterystycznego przegięcia (Ryc. 1b i 2b). Wystąpienie przegięcia krzywej kinetycznej związane jest z krystalizacją amorficznych cukrów, znajdujących się w preparacie w formie proszku, a dostępność pary wodnej warunkowała szybkość krystalizacji. Szybkość krystalizacji laktozy, bądź trehalozy może ulec opóźnieniu w obecności białek, w czasie przechowywania. Białka mogą oddziaływać wzajemnie na siebie wraz z węglowodanowymi składnikami żywności. Stąd, mieszanina amorficznych węglowodanów i białek występujących w żywności może zmieniać jej właściwości, w wyniku zahamowania procesu ich krystalizacji. Znajomość temperatury sorpcji pary wodnej mieszanin węglowodanowych i białkowych w produktach spożywczych jest niezwykle pomocna w procesie produkcji i rozwoju nowych produktów oraz ustalaniu warunków przechowywania (9). W przypadku kompleksów β -LG-witamina D_3 z dodatkiem mieszaniny trehaloza-maltodekstryna następowało opóźnienie krystalizacji cukrów zawartych w preparacie, zanik krystalizacji zaobserwowano dla kompleksów A4 i B4.

Ryc. 2. Wpływ suszenia sublimacyjnego na kinetykę sorpcji pary wodnej kompleksów β -LG z witaminą D_3 :
 a) $a_w=0,338$;
 b) $a_w=0,648$

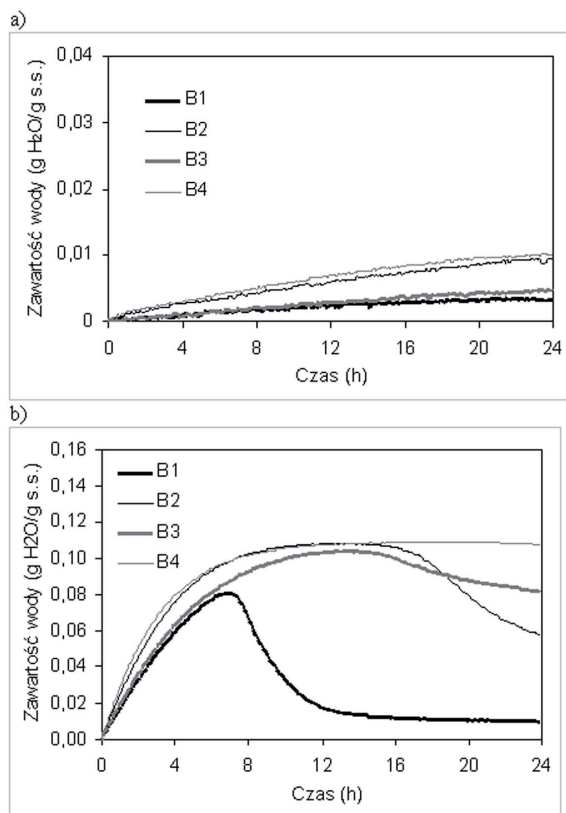


Fig. 2. Effect of freeze-drying on water vapour sorption kinetics of β -lactoglobulin with vitamin D_3 complexes:
 a) $a_w=0.338$;
 b) $a_w=0.648$

WNIOSKI

1. Otrzymane na drodze suszenia sublimacyjnego kompleksy β -laktoglobuliny z witaminą D₃ (cholekalcyferolem) oraz dodatkiem mieszaniny laktozy/trehalozy z maltodekstryną w formie proszku charakteryzowały się większym wymiarem cząstek oraz bardzo dobrą zwilżalnością w stosunku do preparatów suszonych rozpyłowo.

2. Największą higroskopijnością po 24 h adsorpcji pary wodnej cechowały się preparaty otrzymane na drodze suszenia rozpyłowego z dodatkiem trehalozy i maltodekstryny.

3. W aktywności wody środowiska 0,648 zaobserwowano wystąpienie charakterystycznego przebiegu krzywych kinetycznych adsorpcji pary wodnej związane z krystalizacją cukrów znajdujących się w preparacie w formie proszku.

K. Szulc, A. Górską

EFFECT OF DRYING ON RECONSTITUTION PROPERTIES OF β -LACTOGLOBULIN WITH CHOLECALCIFEROL COMPLEXES

Summary

The aim of this study was to analyse the influence of drying method on selected physical properties of powdered complexes of β -lactoglobulin-vitamin D₃ with addition of carbohydrates mixture. Powdered complexes of β -lactoglobulin-cholecalciferol with addition of lactose/trehalose-maltodextrin mixtures obtained by freeze-drying were characterized by a larger particle size, very good wettability and reduced hygroscopicity compared to spray-dried powders.

PIŚMIENNICTWO

1. *Kontopidis G., Holt C., Sawyer L.*: Invited review: β -lactoglobulin: Binding properties, structure, and function. *J Dairy Sci.*, 2004; 87: 785-796. – 2. *Galazka V.B., Smith D., Ledward D.A., Dickinson E.*: Interactions of ovalbumin with sulphated polysaccharides: effects of pH, ionic strength, heat and high pressure treatment. *Food Hydrocoll.*, 1999; 13(2): 81-88. – 3. *Palacha Z., Karaš M.*: Wpływ zawartości wody na przemiany fazowe mieszanin sacharozы z agarem. *Post. Techniki Przetw. Spoż.*, 2004; 14: 26-29. – 4. *Billings S.W., Paterson A.H.J.*: Prediction of the onset of caking in sucrose from temperature induced moisture movement. *J. Food Engin.*, 2008; 88: 466-473. – 5. *Roos Y.H., Karel M., Kokini J.L.*: Glass transitions in low moisture and frozen food: effects on shelf life and quality. *Food Technology*, 1996; 50: 95-108. – 6. *Bhandari B.R., Howes T.*: Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. *J. Food Engin.*, 1999; 40(1-2): 71-79. – 7. *Lievonon S.M., Roos Y.H.*: Water sorption of food models for studies of glass transition and reaction kinetics. *J Food Sci.*, 2002; 67(5): 1758-1766. – 8. *Szulc K., Lenart A.*: Effect of agglomeration on flowability of baby food powders. *J of Food Sci.*, 2010; 75(5): E276-E284. – 9. *Kamrul Haque M.D., Roos Y.H.*: Water plasticization and crystallization of lactose in spray-dried lactose/protein mixtures. *J Food Sci.*, 2004; 69(1), FEP23-FEP29.

Adres: 02-776 Warszawa, ul. Nowoursynowska 159c

Badania finansowane ze środków budżetowych na naukę w latach 2010-2012 jako projekt badawczy nr N N312 068639.