

## ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH ŻELI BIAŁEK SERWATKOWYCH PODCZAS PRZECHOWYWANIA

*Waldemar Gustaw*

Katedra Technologii Przemysłu Rolno-Spożywczego i Przechowalnictwa, Akademia Rolnicza  
ul. Skromna 8, 20-950 Lublin  
e-mail: Waldemar.Gustaw@ar.lublin.pl

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono wpływ temperatury przechowywania na teksturę żeli białek serwatkowych uzyskanych poprzez ogrzewanie. Badano zmiany tekstury, pH i synerazy podczas przechowywania w temperaturze +4°C. Wśród otrzymanych żeli z różnych preparatów białek serwatkowych najtwardsze były żele WPI uzyskane w pH 6,3. Podczas przechowywania żeli otrzymanych w pH 6,3 zaobserwowano wzrost ich twardości i spójności. Największy wzrost twardości zanotowano w przypadku żeli WPI (pH 6.3) przechowywanych w temperaturze +4°C (41,7%). Zamrażanie żeli w temperaturze –20°C powodowało pewne zmiany we właściwościach żeli białek serwatkowych. Podczas przechowywania w –20°C wzrastała twardość żeli WPI, natomiast tekstura żeli WPC 65 i WPC 85 pogorszyła się. Zamrażanie i przechowywanie w stanie zamrożonym powodowało zniszczenie żeli wszystkich preparatów białek serwatkowych otrzymanych w pH 4.

**Słowa kluczowe:** tekstura, białka serwatkowe, żel, twardość.

### WSTĘP

Podczas przetwarzania produkty żywnościowe poddawane są wielu zabiegom, które kształtują ich walory żywieniowe i sensoryczne, a także cechy użytkowe i trwałość.

Ze względu na fakt sezonowości pozyskiwania surowców roślinnych i z potrzeby zagospodarowania okresowych nadwyżek surowców zwierzęcych konieczne jest stosowanie zabiegów pozwalających na przechowywanie tych produktów przez wiele miesięcy.

Białka serwatkowe są powszechnie cenione ze względu na ich właściwości funkcjonalne i wartość odżywczą. Izolaty białek serwatkowych (WPI) i koncentraty białek serwatkowych (WPC) są najczęściej spotykanymi preparatami zawierającymi te białka mleka [5]. Białka serwatkowe mają zdolność tworzenia stabil-

nych żeli, które nadają produktom kształt, właściwości teksturalne, utrzymują inne składniki żywności w obrębie sztywnej matrycy żelującej i wiążą wodę. Białka serwatkowe mają bardzo dobre właściwości odżywcze. Zawierają wszystkie egzogenne aminokwasy i są łatwo strawne w stanie zdenaturowanym. Mogą stanowić doskonałe uzupełnienie dla białek zbóż i roślin strączkowych [6]. W ostatnich latach stwierdzono przeciwrakowe działanie białek serwatkowych oraz ich pozytywny wpływ na układ trawienny człowieka [9].

Żelowanie jest jedną z najważniejszych właściwości funkcjonalnych białek serwatkowych. W wyniku tego procesu, produkty uzyskują odpowiednie właściwości reologiczne. Matryca żelu utrzymuje duże ilości wody i zdyspergowanych w niej substancji, przez co produkty takie mogą zyskać większą akceptację konsumentów [7]. W literaturze światowej można spotkać prace naukowe poświęcone wpływowi przechowywania preparatów białek serwatkowych na ich właściwości funkcjonalne [12], brak natomiast informacji o przechowywaniu żeli białek serwatkowych.

Celem pracy było zbadanie wpływu przechowywania w różnych warunkach temperatury: +4°C, ≈+20°C i -20°C na właściwości fizyko-chemiczne żeli otrzymanych z koncentratów i izolatu białek serwatkowych.

## MATERIAŁ I METODY

Do badań użyto izolatu białek serwatkowych (WPI) (Davisco Foods Inter., USA) i koncentraty białek serwatkowych WPC 65 wyprodukowany przez Milei GmbH (Leutkirch, Niemcy) i WPC 85 (Lactopol, Warszawa).

### Metody analityczne

Zawartość białka w preparatach białek serwatkowych określono za pomocą analizy zawartości azotu metodą Kjeldahla w aparacie Kiel-Foss (N x 6,38) (AOAC 1984). Zawartość laktozy oznaczono za pomocą metody Bueschel'a i in. [3]. Zawartość wody, tłuszczu i popiołu określono zgodnie z metodą AOAC [1].

### Przygotowanie żeli

Sporządzono zawiesiny preparatów białek serwatkowych o stężeniu białka 14% w 0,1% M NaCl, poprzez mieszanie za pomocą mieszadła magnetycznego przez 30 min. Przy użyciu 1M HCl lub 1M NaOH ustalono pH zawiesin na poziomie 4 i 9, w przypadku jednej zawiesiny pH nie regulowano i wynosiło ono około 6,3. Zawiesiny rozlano do zlewek, które ogrzewano przez 30 min. w łaźni wodnej w temp. 85°C w celu otrzymania żeli. Żele przechowywano przez okres

90 dni w zamkniętych opakowaniach w temperaturach:  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $+4^{\circ}\text{C}$ , i około  $+20^{\circ}\text{C}$ . Podczas przechowywania badano teksturę żeli białek serwatkowych.

### Oznaczanie właściwości fizyko-chemicznych żeli

Teksturę żeli wyznaczano za pomocą analizatora tekstury TA-XT2i. Zastosowano profilową analizę tekstury (TPA). Odształcenie próbki wynosiło 70%, prędkość przesuwu głowicy  $1\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Podczas pomiaru wyznaczano: twardość, spójność i sprężystość żeli. Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach po 6 prób.

Synerzę oznaczano wagowo i wyrażono jako procent masy całej próbki. Oznaczano pH przechowywanych żeli phametrem elektronicznym.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Tabela 1 przedstawia skład chemiczny: izolatu i koncentratów białek serwatkowych. Wraz ze spadkiem zawartości białka w koncentraty białek serwatkowych wzrastała ilość laktozy, tłuszczu i popiołu. Wcześniejsze badania zawartości laktozy i tłuszczu wykonane przez Morr i Foegeding w preparatach białek serwatkowych, wykazały że ich zawartość wynosiła odpowiednio od 2,13 do 5,75% i 3,30-7,38%, natomiast w przypadku WPI 0,42-0,46% laktozy i 0,39-0,67% tłuszczu [11].

**Tabela 1.** Skład chemiczny preparatów białek serwatkowych  
**Table 1.** Composition of whey protein powders

Preparat Preparation	Białko Protein (%)	Laktoza Lactose (%)	Tłuszcz Fat (%)	Popiół Ash (%)	Wilgotność Moisture (%)
WPC 65	65,4	19,6	4,6	5,9	4,4
WPC 85	75,6	9,4	3,7	5,5	5,6
WPI	89,2	0,4	0,9	3,2	5,9

W tabeli 2 zestawiono wartości twardości żeli badanych preparatów białek serwatkowych uzyskanych w pH 4, 6,3 i 9. Żele otrzymano z roztworów białka o stężeniu 14%, gdyż takie stężenie białka gwarantowało otrzymanie stabilnych, twardych żeli ze wszystkich badanych preparatów białkowych. W celu określenia wpływu przechowywania na różne struktury białek serwatkowych, przebadano żele charakteryzujące się odmienną teksturą w zależności od pH w jakim były

wytworzone. Żele WPI otrzymane były zdecydowanie najtwardsze w każdym badanym pH w porównaniu do żeli WPC. Porównując natomiast wpływ wartości pH na twardość żeli preparatów białek serwatkowych to w przypadku WPI, najtwardsze były żele otrzymane w pH 6,3, natomiast oba WPC dawały najtwardsze żele w pH zasadowym. Wyniki te są zgodne z wcześniejszymi badaniami Mleka [10]. Otrzymane żele białkowe różniły się również wyglądem zewnętrznym. Żele WPC 65 i WPC 85 o pH 9 charakteryzowały się żółto-kremową nieprzezroczystą barwą, natomiast w pH 6,3 i pH 4 żele również były nieprzezroczyste, lecz o barwie białej. W przypadku żeli WPI w pH 4 otrzymano żele o barwie mlecznej, nieprzezroczyste, o strukturze mało zwartej. W pH 6,6 żele WPI miały barwę białą o odcieniu lekko szarawym, a w pH 9 otrzymano żółtawy, przezroczysty żel. Zmiana pH zmienia rozfałdowanie białek i wpływa na agregację ich cząsteczek [7]. W pH kwaśnym powstaje struktura ziarnista, składająca się z dużych agregatów, w pH zasadowym struktura drobnousieciowana zbudowana z małych włókien białkowych. Natomiast w pH obojętnym powstaje struktura mieszana składająca się z obu powyższych struktur [4].

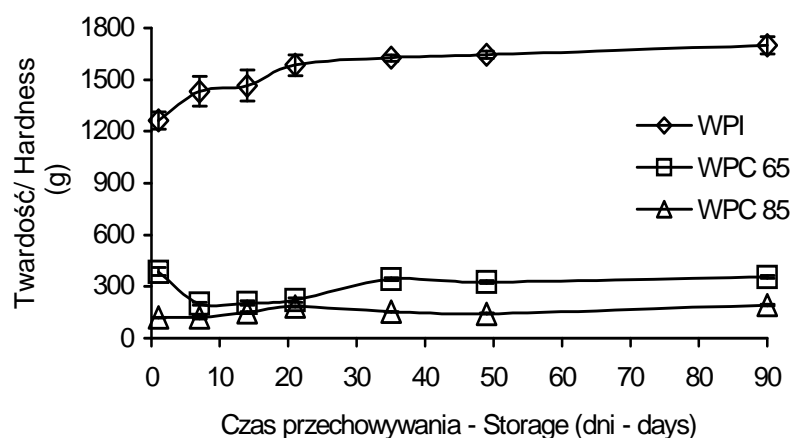
**Tabela 2.** Wpływ pH i rodzaju użytego preparatu białek serwatkowych na twardość (g) 14% żeli  
**Table 2.** Effect of pH and different kind of whey protein powders on 14% gels hardness (g)

Rodzaj preparatu Kind of preparation	pH		
	4	6,3	9
WPI	76,48 ± 6,26	1263,06 ± 50,41	1155,91 ± 14,85
WPC 65	54,62 ± 2,06	387,18 ± 21,2	705,5 ± 54,3
WPC 85	80,8 ± 1,4	120,0 ± 3,0	596,7 ± 9,4

Na rysunku 1 porównano twardość żeli różnych preparatów białek serwatkowych otrzymanych w pH 6,3 podczas przechowywania w temp. + 4°C. Generalnie wraz z upływem czasu przechowywania można zaobserwować powolny wzrost ich twardości (rys.1). Największy wzrost twardości zaobserwowano w przypadku żeli WPI, który wyniósł 41,7%. Żele WPI były ponad dwukrotnie twardsze niż żele otrzymane z koncentratów białek serwatkowych.

Wielkość synerезy była bezpośrednio powiązana ze wzrostem twardości badanych żeli i najwyższa była w przypadku WPI (ponad 5%), natomiast w przypadku żeli WPC nie przekroczyła 1%. Technolodzy podkreślają, że niewielki wyciek serwatki w żaden sposób nie wpływa ujemnie na cechy sensoryczne produktu, chociaż obniża jego estetykę [14].

Analizując zmiany wartości pH przechowywanych żeli w przypadku żeli WPI nastąpił wzrost z 6,3 do 7,0 po 90 dniach, natomiast w przypadku żeli WPC wartość pH spadła o około 0,7 (dane nie zamieszczone). Wzrost pH stwierdzony w przypadku żeli WPI spowodowany był prawdopodobnie proteolizą białek serwatkowych, i powstaniem zasadowych produktów ich rozkładu.



**Rys. 1.** Wpływ przechowywania w temperaturze +4°C na twardość żeli białek serwatkowych otrzymanych w pH 6,3

**Fig. 1.** Effect of storage at +4°C on hardness of whey protein gels obtained at pH 6.3

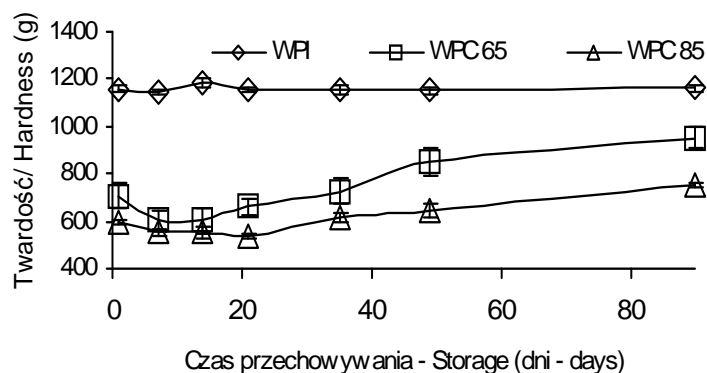
Tekstura żeli WPI otrzymanych w pH 9 generalnie nie zmieniała się podczas przechowywania w temp. +4°C, natomiast w przypadku żeli otrzymanych z WPC zauważono wyraźny wzrost ich twardości (rys. 2). Wzrost twardości żeli WPC 65 po 90 dniach przechowywania wynosił 34,5% a żeli WPC 85-25%. W pH zasadowym najtwardsze były również żele otrzymane z WPI. Po 90 dniach przechowywania różnica w twardości pomiędzy WPI a WPC 65 spadła z około 500 do około 200g. Żele charakteryzujące się drobnousieciowioną strukturą posiadają większą zdolność zatrzymywania wody niż żele o strukturze ziarnistej. Spowodowane jest to tym, że mają one mniejsze i bardziej jednorodne pory, co z kolei sprzyja silniejszemu przyciąganiu wody przez siły kapilarne [3].

Wśród żeli otrzymanych w pH 9 najniższą synerżę oznaczono w przypadku WPI (<0,5%), natomiast dla WPC 65 wynosiła ponad 4,5% a WPC 85-3,43%.

Podczas przechowywania wartość pH żeli WPI spadła do 8,2 a w przypadku żeli z koncentratów białek serwatkowych pH spadło o 0,4-0,5.

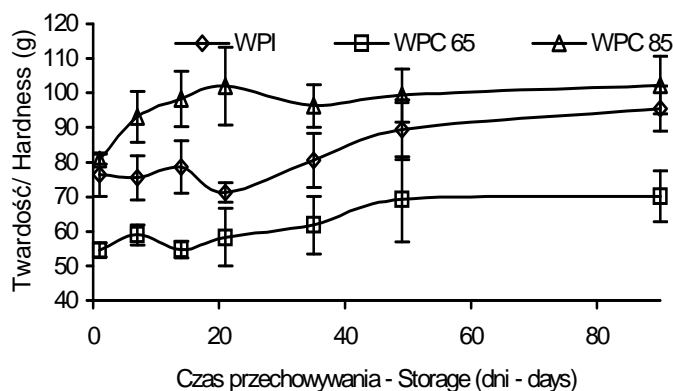
W pH 4 twardość żeli WPC i WPI była zbliżona, najslabsze żele uzyskano z WPC 65 (rys. 3). Żele białek serwatkowych otrzymane w pH kwaśnym charakteryzowały się najbardziej niejednorodną teksturą wśród wszystkich badanych

żeli. Twardość żeli wszystkich badanych preparatów, wzrastała podczas całego okresu przechowywania. Wzrost twardości wynosił odpowiednio dla WPI – 25%, WPC 85-27% a WPC 65-29,7%. Podobne zmiany tekstury zaobserwowano podczas przechowywania twarogów w temperaturze +4°C [14,15]. Twardość twarogów wzrastała co tłumaczono wyciekaniem serwatki. Również żele białek serwatkowych otrzymane w pH 4 charakteryzowały się dużą synerезą, która wynosiła od 2,76% w przypadku WPI, 3,11% – WPC 85 do 4,67% w przypadku żeli WPC 65. Duży wyciek serwatki w przypadku żeli ziarnistych, jakie tworzą białka serwatkowe w pH 4, jest niekorzystny, gdyż żel zmienił się w zwięzły i suchy.



**Rys. 2.** Wpływ przechowywania w temperaturze +4°C na twardość żeli białek serwatkowych otrzymanych w pH 9

**Fig. 2.** Effect of storage at +4°C on hardness of whey protein gels obtained at pH 9

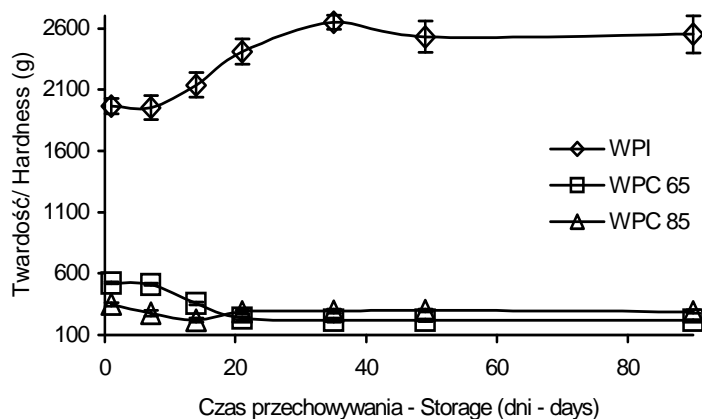


**Rys. 3.** Wpływ przechowywania w temperaturze +4°C na twardość żeli białek serwatkowych otrzymanych w pH 4

**Fig. 3.** Effect of storage at +4°C on hardness of whey protein gels obtained at pH 4

Przechowywane sery topione wykazywały znaczny wzrost twardości, co wynikało z parowania wody, hydrolizowania polifosforanów i zmian stanu równowagi jonowej [13].

Na rysunku 4 przedstawiono wpływ przechowywania w  $-20^{\circ}\text{C}$  na twardość żeli otrzymanych z różnych preparatów białek serwatkowych w pH 6,3. Najtwardszymi żelami były te uzyskane z WPI, a ich twardość wzrastała w całym okresie przechowywania i po 90 dniach wzrosła o około 30%. Natomiast w przypadku żeli z WPC ich twardość powoli spadała podczas całego okresu przechowywania w tych warunkach. Spowodowane było to najprawdopodobniej niszczeniem struktury żelowej przez powstające powoli duże kryształy lodu. W żelach WPC 65 i WPC 85 o pH 6,3 powstała gąbczasta struktura, a w dalszym okresie przechowywania żele upłynniały się. Podobnie zachowywały się żele WPI i WPC otrzymane w pH 4, a poddawane zamrażaniu, natomiast najbardziej odporne na proces zamrażania i rozmrażania były żele otrzymane w pH 9. Podczas przechowywania żeli otrzymanych z sardynek w temp.  $-18^{\circ}\text{C}$ , również zauważono znaczne pogorszenie tekstury, co tłumaczono niszczeniem ich struktury przez powstające duże kryształy lodu [8].



**Rys. 4.** Wpływ przechowywania w temperaturze  $-20^{\circ}\text{C}$  na twardość żeli białek serwatkowych otrzymanych w pH 6,3

**Fig. 4.** Effect of storage at  $-20^{\circ}\text{C}$  on hardness of whey protein gels obtained at pH 6.3

Żele białek serwatkowych przechowywane w tych warunkach charakteryzowały się dużą synerezą. W przypadku żeli WPI otrzymanych w pH 6,6 synereza wynosiła od 12,7% w pierwszym dniu do 11,4% ostatniego dnia przechowywania.

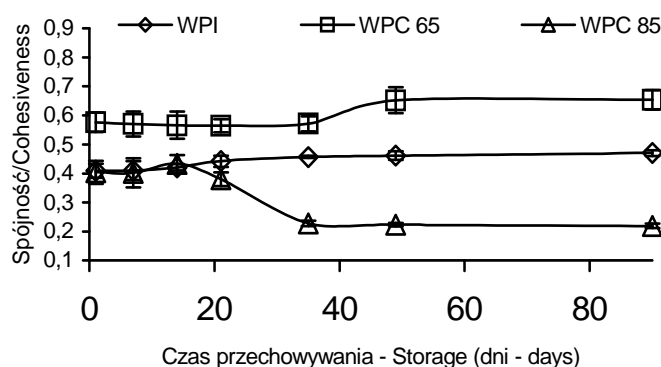
Wartość pH przechowywanych w temperaturze  $-20^{\circ}\text{C}$  żeli białek serwatkowych zmieniała się w bardzo niewielkim stopniu. W przypadku żeli WPI otrzy-

many w pH 6,3 zaobserwowano po 90 dniach wzrost wartości pH do 6,9. Natomiast pH żeli otrzymanych w warunkach kwasowych wzrosło o 0,3 a otrzymanych w pH 9 nie uległo zmianie.

Zbadano również zmiany tekstury żeli białek serwatkowych podczas przechowywania w temp. +20°C. Po 16 dniach przechowywania żeli w tych warunkach zauważono obecność na powierzchni żeli kolonii mikroorganizmów, co świadczy o początkach psucia produktu. Najwięcej kolonii zauważono w żelach WPC 85 o pH 9 i pH 6,3. Przez pierwszy tydzień przechowywania twardość wszystkich żeli wzrastała, natomiast później zaobserwowano pogorszenie tekstury żeli, co było prawdopodobnie spowodowane działaniem mikroorganizmów.

Podczas przechowywania wszystkich żeli z preparatów białek serwatkowych oprócz twardości analizowano również spójność. Spójność opisuje siły wiązań wewnętrznych utrzymujących produkt jako całość [16].

Na rysunku 5 i 6 przedstawiono zmiany spójności żeli otrzymanych odpowiednio w pH 6,3 i 9 a przechowywanych w temp. +4°C. Wśród żeli otrzymanych w pH 6,3 najbardziej zwięźłą strukturą charakteryzowały się te z WPC 65, natomiast żele WPI i WPC 65 miały początkowo porównywalną spójność (rys. 5).



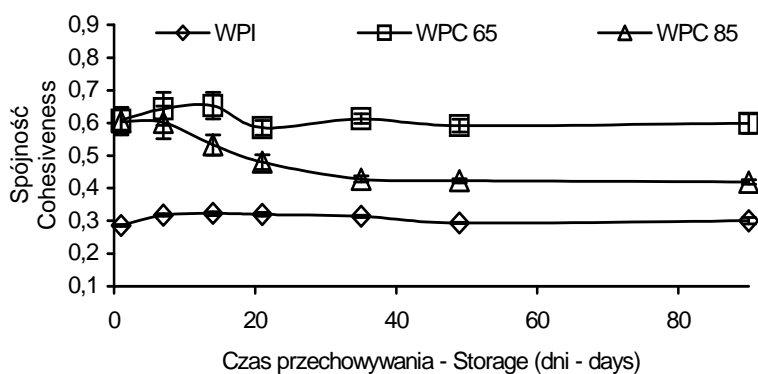
**Rys. 5.** Wpływ przechowywania w temperaturze +4°C na spójność żeli białek serwatkowych otrzymanych w pH 6,3

**Fig. 5.** Effect of storage at +4°C on cohesiveness of whey protein gels obtained at pH 6.3

Podczas przechowywania spójność żeli WPC 85 i WPI powoli wzrastała, natomiast w przypadku żeli WPC 65 zaobserwowano odwrotne zachowanie. Żele WPI i WPC 85 otrzymane w pH zasadowym nie zmieniały swojej zwięźłości podczas przechowywania w temperaturze +4°C, natomiast spójność żeli WPC 65 systematycznie spadała podczas całego analizowanego okresu (rys. 6). Podczas przechowywania twarogu w temperaturze +4°C stwierdzono, że wraz z upływem czasu spoistość rośnie. Maksimum osiągnęła w 5 dobie przechowywania [15].



Natomiast podczas przechowywania żeli z białek rybich nie zauważono wyraźnych zmian spójności podczas całego okresu przechowywania [2].



**Rys. 6.** Wpływ przechowywania w temperaturze +4°C na spójność żeli białek serwatkowych otrzymanych w pH 9

**Fig. 6.** Effect of storage at +4°C on cohesiveness of whey protein gels obtained at pH 9

Analizując otrzymane wyniki przechowywania żeli białek serwatkowych w różnych warunkach, można stwierdzić, że najlepsze wyniki otrzymano podczas przechowywania w warunkach chłodniczych. Zmiany tekstury podczas przechowywania w tych warunkach, nie wpływały wyraźnie na ich jakość, poza żelami otrzymanymi w pH 4.

#### WNIOSKI

1. Wśród 14% żeli różnych preparatów białek serwatkowych najtwardsze były żele WPI otrzymane w pH 6,3.
2. Przechowywanie w temperaturze +4°C wpływało korzystnie na teksturę żeli białek serwatkowych otrzymanych w pH 6,3 i 9.
3. Twardość żeli białek serwatkowych magazynowanych w temperaturze +4°C wzrastała podczas całego okresu przechowywania, co było związane z wielkością synerezy.
4. Powolne zamrażanie i rozmrażanie miało bardzo negatywny wpływ na teksturę żeli białek serwatkowych podczas przechowywania, a w tych warunkach spadała ich twardość i spójność.

#### PIŚMIENNICTWO

1. AOAC. Official methods of Analysis, 14th ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, 1984.

2. **Borderias A.J., Perez-Mateos, M., Solas M., Montero P.:** Frozen storage of high-pressure- and heat-induced gels of blue whiting (*Micromesistius poutassou*) muscle: rheological, chemical and ultrastructure studies. *Z. Lebensm Unters Forsch*, 205, 335-342, 1997.
3. **Bueschel B., Culbertson J., Partridge J., Smith D.:** Gelation and emulsification properties of partially insolubilized whey protein concentrates. *J. Food Sci.*, 57, 605-609, 634, 1992.
4. **Foegeding E.A., Davis J.P., Doucet D., McGuffey M.K.:** Advances in modifying and understanding whey protein functionality. *Trends in Food Sc. Tech.*, 13, 151-159, 2002.
5. **Gustaw W.:** Wpływ gumy ksantanowej na żelowanie koncentratów białek serwatkowych. *Folia Universitatis Agriculturae Stetinensis, Stientia Alimentaria*, 246(4), 141-147, 2005.
6. **Huffman L.:** Processing whey protein for use as a food ingredient. *Food Technol.*, 49, 49-52, 1996.
7. **Mangino M.E.:** Physicochemical aspects of whey protein functionality. *J. Dairy Sc.*, 67, 2711-2722, 1984.
8. **Marti de Castro M.A., Gómez-Guillén M.C., Montero P.:** Influence of frozen storage on textural properties of sardine mince gels. *Food Chemistry*, 60, (1), 85-93, 1997.
9. **McIntosh G., Regester G., Le Leu K., Royle P. Smithers G.:** Dairy proteins protect against dimethylhydrozine-induced intestinal cancers in rats. *Journal of Nutrition*, 125, 809-816, 1995.
10. **Mleko S.:** Effect of pH on the microstructure and texture of whey protein concentrates and isolate gels. *Polish Journal of Food Nutrition Sciences*, 1, 63-72, 1996.
11. **Morr C., Foegeding E.:** Composition and functionality of commercial whey and milk protein concentrates and isolates. *Food Technol.*, 44, 100-112, 1990.
12. **Rector, D, Matsudomi, N, Kinsella, J E.:** Changes in gelling behavior of whey protein isolate and  $\beta$ -lactoglobulin during storage: possible mechanism. *Journal of Food Science*, 56(3), 782-788, 1991.
13. **Schär W., Bosset J.O.:** Chemical and physico-chemical changes in processed cheese and ready – made fondue during storage. *Lebensm.-Wiss. u-Technol.*, 35, 15-20, 2002.
14. **Śmietana Z., Derengiewicz W., Jankowski A., Wojdyński T.:** Nowa technika i technologia produkcji twarogów. *Przegląd Mleczarski*, 9, 288-292, 1998.
15. **Stasiak D., Dolatowski Z., Wasąg Z.:** Zmiany tekstury twarogu podczas przechowywania. *Inżynieria Rolnicza*, 2/22, 355-361, 2001.
16. **Surówka K.:** Tekstura żywności i metody jej badania. *Przemysł Spożywczy*, 10, 12-17, 2002.

## CHANGES OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF WHEY PROTEIN GELS DURING STORAGE

*Waldemar Gustaw*

Department of Food Technology, Agricultural University, ul. Skromna 8, 20-950 Lublin  
e-mail: Waldemar.Gustaw@ar.lublin.pl

**Abstract.** This paper examines the influence of storage temperature on the texture of heat-induced whey protein gels. In gels stored at 4°C, hardness, cohesiveness, pH and syneresis were examined. The highest hardness had WPI gels obtained at pH 6.3. The hardness and cohesiveness of whey protein gels obtained at pH 6.3 increased during storage. The greatest increase in hardness occurred in WPI gels (pH 6.3) stored at +4°C (41.7%). Freezing at –20°C caused certain changes in rheological parameters of whey protein gels. During storage at –20°C the hardness of WPI gels increased, but that of WPC 65 and 85 gels decreased. Freezing and frozen storage caused deterioration of texture in all whey protein gels obtained at pH 4.

**Key words:** texture, whey proteins, gel, hardness