

*Agata Górską, Karolina Szulc, Ewa Ostrowska-Ligeza,  
Magdalena Wirkowska-Wojdyła, Joanna Bryś*

## WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE UKŁADÓW BETA-LAKTOGLOBULINA-PALMITYNIAN RETINYLU- TREHALOZA OTRZYMANÝCH W POSTACI PROSZKÓW METODĄ SUSZENIA ROZPYŁOWEGO I SUBLIMACYJNEGO

Katedra Chemii, Wydział Nauk o Żywności  
Szkóły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie  
Kierownik: prof. dr hab. E. Białecka-Florjańczyk

*Celem pracy było oznaczenie wybranych właściwości fizycznych (aktywności wody, zawartości wody, rozmiaru cząstek, zwilżalności, indeksu rozpuszczalności) 5 produktów zawierających układ  $\beta$ -laktoglobulina-palmitynian retinyłu-trehaloza otrzymanych w postaci proszków poprzez suszenie rozpyłowe i sublimacyjne. Szczególną uwagę zwrócono na takie parametry, jak: aktywność i zawartość wody. Nie stwierdzono wpływu metody i parametrów suszenia na wartości aktywności wody. Średnia zawartość wody w produktach wahała się w przedziale od  $3,83 \pm 0,01$  do  $5,84 \pm 0,01$ . Cząstki uzyskanych proszków były podobnej wielkości i ze względu na otrzymane wyniki należą do drobnociarnistych. Próbkę suszoną sublimacyjnie cechowała najlepsza zwilżalność; pozwalająca na określenie jej terminem „instant”. Badane układy charakteryzowały się bardzo dobrą rozpuszczalnością.*

Hasła kluczowe:  $\beta$ -laktoglobulina, palmitynian retinyłu, właściwości fizyczne, aktywność wody, zawartość wody

Key words:  $\beta$ -lactoglobulin, retinyl palmitate, physical properties, water activity, water content

Kontrola jakości produktów spożywczych, a zatem ich bezpieczeństwa związana jest z analizą parametrów, wśród których szczególną rolę odgrywa aktywność wody. Zmiany o charakterze chemicznym, fizycznym i mikrobiologicznym zachodzą w żywności w szerokim zakresie aktywności wody. Różnią się szybkością i intensywnością [1]. Optymalna wartość aktywności wody, odpowiednia dla danego produktu, warunkuje jego wysoką jakość, trwałość i w konsekwencji niejednokrotnie umożliwia obniżenie dodatku substancji konserwujących [2]. Istotne, ze względu na jakość i bezpieczeństwo produktów spożywczych, jest zatem zapewnienie optymalnych warunków przechowywania, w szczególności odpowiedniej wilgotności i temperatury. Rozmiar cząstek jest jedną z najistotniejszych właściwości decydujących o sypkości proszków. Gdy średnica cząstek przekracza 200  $\mu\text{m}$ , proszki zazwyczaj wyróżniają się dobrą sypkością. Proszki drobne zalicza się do proszków kohezyjnych, co utrudnia zazwyczaj ich dozowanie [3]. Charakterystyka jakościowa

proszków obejmuje również aspekty związane z odtwarzaniem produktu w cieczy. Żywność w proszku powinna wyróżniać się przede wszystkim dobrą zwilżalnością i rozpuszczalnością. Zwilżalność odpowiadająca właściwości błyskawicznej rozpuszczalności (czas zwilżania poniżej 15 s) nadaje żywności w proszku cechy produktu instant [3].

Celem pracy było wyznaczenie wybranych właściwości fizycznych, tj. aktywność i zawartość wody, rozmiar cząstek, zwilżalność, rozpuszczalność dla układów beta-laktoglobulina-palmitynian retinyli-trehaloza otrzymanych w postaci proszków metodą suszenia rozpyłowego i sublimacyjnego.

## MATERIAŁ I METODY

Zakres pracy obejmował w pierwszym etapie uzyskanie układów beta-laktoglobulina-palmitynian retinyli – trehaloza w postaci proszków. Do badań użyto beta-laktoglobulinę otrzymaną od firmy Davisco Foods International, Le Sueur, Minnesota. Analiza chromatograficzna (HPLC) wykazała brak witaminy A w próbce białka. Trehalozę uzyskano od firmy Hortimex (Konin, Polska). Palmitynian retinyli oraz pozostałe odczynniki chemiczne pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (St. Louis, Minnesota).

W celu otrzymania układów beta-laktoglobulina – palmitynian retinyli – trehaloza, 8 g białka rozpuszczono w 400 ml buforu fosforanowego o pH 6,8 i mieszano do uzyskania roztworu homogenicznego. Następnie wkraplano stopniowo 0,46g ( $8,6 \times 10^{-4}$  mola) palmitynianu retinyli (rozpuszczonego uprzednio w minimalnej objętości etanolu) tak, aby stosunek molowy białka do witaminy A wyniósł 1:2. Roztwór ten mieszano przez 2 h w temp. 40°C i w kolejnym etapie dodano trehalozę w stosunku wagowym 5:1 w odniesieniu do białka. Roztwory przeprowadzono w postaci proszków metodą suszenia rozpyłowego i sublimacyjnego.

### Suszenie rozpyłowe

Każdorazowo do suszenia rozpyłowego przygotowywano 400 ml roztworu. Roztwory poddawano homogenizacji w homogenizatorze Ultra Turrax T 25 basic IKA Labortechnik (Niemcy), przez 90 s przy 11000 rpm, a następnie suszono rozpyłowo. Suszenie otrzymanych roztworów prowadzono w suszarce rozpyłowej firmy Anhydro (Dania), przy prędkości dysku rozpyłowego, wynoszącej 39000 obr/min (średnica dysku 63,42 mm).

### Suszenie sublimacyjne

Przed procesem liofilizacji badany roztwór zamrażano w zamrażarce komorowej w czasie 24 h w temperaturze  $-70^{\circ}\text{C}$ . Następnie badany materiał poddawano procesowi liofilizacji w liofilizatorze ALPHA1-4 LDC-1m firmy Christ, z kontaktowym ogrzewaniem surowca. Proces prowadzony był przy stałych parametrach: ciśnienie 63 Pa, ciśnienie bezpieczeństwa 103 Pa, czas 24 godziny, temperatura półek grzejnych liofilizatora:  $30^{\circ}\text{C}$ . Kontrola temperatury materiału w czasie suszenia odbywała się przy użyciu termopary.

Dla uzyskanych w postaci proszków produktów wyznaczono następujące parametry: zawartość wody (PN-87/A-74855/04) wykonano metodą suszarkową. W tym celu odważono około 1 g materiału badawczego. Następnie próbki suszono w suszarce komorowej w temperaturze  $105 \pm 1^{\circ}\text{C}$  przez 4 h. Do określenia zawartości wody

porównano masę próbek przed i po suszeniu; aktywność wody oznaczano w aparacie do pomiaru aktywności wody firmy Rotronic model Hygroskop DT1 w temperaturze 25°C; skład granulometryczny – określono z zastosowaniem analizatora wielkości cząstek AWK–V97 systemu IPS (Infrared Particle Sizer) do automatycznego pomiaru wymiarów cząstek stałych; zwilżalność oznaczano jako czas potrzebny do zwilżenia wszystkich cząstek proszku zawartych w masie 0,1 g w temperaturze 20 ± 1°C [4]; indeks rozpuszczalności oznaczono jako ilość osadu w ml po odtworzeniu 6 g proszku w 100 ml wody w temperaturze 20 ± 1°C [5]. Brak osadu oznacza, że badana próbka charakteryzuje się bardzo dobrą rozpuszczalnością.

Analizy dla badanych próbek powtarzano trzykrotnie.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W pierwszym etapie badań uzyskano układy  $\beta$ -laktoglobulina – palmitynian retinylu – trehaloza.  $\beta$ -laktoglobulina jest głównym białkiem frakcji serwatkowej mleka krowiego [6, 7]. Jej szczególną cechą jest zdolność wiązania hydrofobowych związków, tj. retinol, kwasy tłuszczowe, witaminy rozpuszczalne w tłuszczach, cholesterol itp. [8-11]. Opisane właściwości  $\beta$ -laktoglobuliny stwarzają możliwości wykorzystanie jej jako nośnika palmitynianu retinylu w układach o obniżonej zawartości tłuszczu. Uzyskane połączenia pomiędzy białkiem i witaminą zostały dodatkowo wzbogacone w trehalozę. Trehaloza charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w wodzie, dostatecznie wysoką temperaturą przejścia fazowego oraz małą higroskopijnością. Istotne jest, że cukier ten wykazuje ochronne działanie na białko podczas procesu suszenia, zapobiegając niejednokrotnie jego denaturacji. Działanie tego disacharydu polega na zabezpieczaniu struktury białek poprzez wytwarzanie wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi cukrów a polarnymi grupami białek [12].

Produkty oznaczone L1-L5 uzyskane w postaci proszków były zróżnicowane pod względem zastosowanej metody i parametrów suszenia (tabela I). Dla uzyskanych produktów L1-L5 wyznaczono aktywność wody, zawartość wody, rozmiar cząstek, zwilżalność i rozpuszczalność. Wyniki przedstawiono w tabeli II.

Tabela I. Metoda i parametry suszenia produktów L1-L5.

Table I. Drying method and drying parameters of products L1-L5.

Próbka	Metoda suszenia	Parametry suszenia
L1	suszenie rozpyłowe	temp. powietrza wlotowego 120°C; strumień podawania surowca 51,4 ml/min.
L2	suszenie rozpyłowe	temp. powietrza wlotowego 120°C; strumień podawania surowca 64,2 ml/min.
L3	suszenie rozpyłowe	temp. powietrza wlotowego 160°C; strumień podawania surowca 51,4 ml/min.
L4	suszenie rozpyłowe	temp. powietrza wlotowego 160°C; strumień podawania surowca 64,2 ml/min.
L5	suszenie sublimacyjne	temperatura półek grzejnych liofilizatora 30°C

Table II. Wybrane właściwości fizyczne układów  $\beta$ -laktoglobulina – palmitynian retinyłu – trehaloza.  
 Table II. Selected physical properties of  $\beta$ -lactoglobulin – retinyl palmitate – trehalose systems.

Próbka	Aktywność wody (-)	Zawartość wody (%)	Rozmiar cząstek ( $\mu\text{m}$ )	Zwilżalność (s)	Indeks rozpuszczalności (mL osadu)
L1	0,232 $\pm$ 0,04	4,44 $\pm$ 0,02	48,3 $\pm$ 7,1	16 $\pm$ 2	0
L2	0,256 $\pm$ 0,05	4,29 $\pm$ 0,01	48,3 $\pm$ 2,1	16 $\pm$ 1	0
L3	0,211 $\pm$ 0,02	3,83 $\pm$ 0,01	48,3 $\pm$ 2,1	17 $\pm$ 2	0
L4	0,223 $\pm$ 0,02	3,99 $\pm$ 0,01	48,3 $\pm$ 3,6	15 $\pm$ 2	0
L5	0,231 $\pm$ 0,02	5,84 $\pm$ 0,01	52,4 $\pm$ 2,1	1 $\pm$ 1	0

n=3

Aktywność wody odgrywa kluczową rolę w procesie kontroli jakości produktów żywnościowych [13]. Jej wartość świadczy o dostępności wody dla mikroorganizmów, a tym samym o możliwości ich rozwoju. Aktywność wody w analizowanych próbkach wahała się od wartości 0,211 $\pm$ 0,02 dla próbki L3 do 0,256 $\pm$ 0,05 dla próbki L2. Nie stwierdzono wpływu metody oraz parametrów suszenia na otrzymane wartości aktywności wody.

Zawartość wody w produktach  $\beta$ -laktoglobulina – palmitynian retinyłu wahała się w przedziale od 3,83  $\pm$  0,01 dla próbki L3 otrzymanej w postaci proszku poprzez suszenie rozpyłowe do 5,84  $\pm$  0,01 dla próbki L5 otrzymanej poprzez suszenie sublimacyjne. Otrzymane wyniki są akceptowalne dla tego typu produktów w formie proszku. próbka suszona sublimacyjnie charakteryzowała się znacznie wyższą zawartością wody w porównaniu do próbek suszonych rozpyłowo. Przyczyną takiego wyniku może być fakt, że w przypadku małych kropeł uzyskanych w czasie suszenia rozpyłowego woda ma do pokonania mniejszą odległość niż w przypadku materiału suszonego sublimacyjnie w kilkumilimetrowej warstwie [14].

Rozmiar cząstek decyduje o właściwościach funkcjonalnych proszków, tj. sypkość. Rozmiar cząstek badanych produktów mieścił się w zakresie wartości od 48,3  $\pm$  2,1  $\mu\text{m}$  dla próbek L2 i L3 do 52,4  $\pm$  2,1  $\mu\text{m}$  dla suszonej liofilizacyjnie próbki L5. Cząstki uzyskanych proszków były podobnej wielkości i ze względu na otrzymane wyniki (średnica cząstek < 200  $\mu\text{m}$ ) należą do droбноziarnistych, co może wiązać się z trudnościami podczas procesów związanych z ich wytwarzaniem i obrotem.

Wskaźnikiem charakteryzującym właściwości rekonstrykcyjne jest zwilżalność określana jako wskaźnik szybkości odtwarzania proszków w cieczy [15]. Jeżeli czas zwilżania wynosi mniej niż 15 sekund, to taki proszek należy do grupy proszków „instant” [5]. Badania wykazały wpływ metody suszenia na zwilżalność produktów L1-L5. Zwilżalność odpowiadającą właściwości błyskawicznej rozpuszczalności instant uzyskano w przypadku produktu L5 suszonego sublimacyjnie. Zwilżalność próbek L1-L4 suszonych sublimacyjnie była znacznie mniejsza. Porcja proszku utrzymywała się na powierzchni cieczy przez czas dłuższy niż 15 s.

Wskaźnikiem charakteryzującym właściwości rekonstrykcyjne produktów spożywczych jest również rozpuszczalność. Badane układy niezależnie od metody oraz parametrów suszenia charakteryzowały się bardzo dobrą rozpuszczalnością.

## WNIOSKI

1. W badanych produktach wartości parametrów takich jak: aktywność wody, wielkość cząstek i rozpuszczalność nie różniły się w zależności od metody i parametrów suszenia.
2. Najwyższa zawartość wody i najlepsza zwilżalność charakteryzowały produkt suszony sublimacyjnie.
3. Cząstki uzyskanych proszków były podobnej wielkości i ze względu na otrzymane wyniki (średnica cząstek < 200  $\mu\text{m}$ ) należą do drobnoziarnistych.
4. Układy  $\beta$ -laktoglobulina – palmitynian retinyli – trehaloza w postaci proszków mogłyby znaleźć zastosowanie jako dodatki wzbogacające produkty o obniżonej zawartości tłuszczu w witaminę A.

A. Górską, K. Szulc, E. Ostrowska-Ligeza,  
M. Wirkowska-Wojdyła, J. Bryś

SELECTED PHYSICAL PROPERTIES OF BETA-LACTOGLOBULIN-RETINYL  
PALMITATE-TREHALOSE SYSTEMS OBTAINED IN THE FORM OF POWDERS BY  
SPRAY- AND FREEZE- DRYING

Summary

The aim of this study was to determine the chosen parameters, such as water activity, water content, particle size, wettability and insolubility index, which are significant parameters in the characteristics of powdered food products. In the study, powdered products containing  $\beta$ -lactoglobulin, retinyl palmitate and trehalose were obtained by two drying methods: spray- and freeze-drying. The results showed that the drying method had no influence on the water activity values. The method of drying influenced the water content in the studied samples. In the freeze dried product the water content was higher than in the spray-dried. The particle size for all studied products was similar. Improved wettability was observed for the sample obtained in powdered form by freeze-drying. A wetting time lower than 15 s indicates that this sample possesses characteristics of an “instant” product.

PIŚMIENNICTWO

1. *Wirkowska M., Bryś J., Kowalski B.*: Wpływ aktywności wody na stabilność hydrolytyczną i oksydacyjną tłuszczu wyekstrahowanego z ziaren kukurydzy. *Żywn. Nauka Technol Jakość*, 2008; 5 (60): 273-281. – 2. *Janowicz M., Lenart A., Sikora K.*: Adsorpcja pary wodnej przez ciastka biszoptowe wielowarstwowe. *Inżynieria Rolnicza*, 2007; 5: 205-211. – 3. *Schubert H.*: Food Particle Technology. Part I: Properties of particles and particulate food systems. *J. Food Eng.*, 1987; 6 (1): 1-32. – 4. *Jinapong N., Suphantharika M., Jamnong P.*: Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. *J. Food Eng.*, 2008; 84: 194-205. – 5. *Sorensen I., Krag J., Pisecky J., Westergaard V.* (Eds.): Analytical methods for dry milk products. De Forened Trykkerier A/S, Copenhagen, Denmark, 1978; 26-27. – 6. *Bordin G., Cordeiro Raposo F., De la Calle B., Rodriguez A.R.*: Identification and quantification of major bovine milk proteins by liquid chromatography. *J. Chrom. A*, 2001; 928(1): 63-76. – 7. *Chatterton D. E. W., Smithers G., Roupas P., Brodkorb A.*: Bioactivity of  $\beta$ -lactoglobulin and  $\alpha$ -lactalbumin. Technological implications for processing. *Intern. Dairy J.*, 2006; 16 (11): 1229-1240. – 8. *Perez Dolores M., Calvo M.*: Interaction of  $\beta$ -lactoglobulin with retinol and fatty acids and its role as a possible biological function for this protein: A review. *J. Dairy Sci.*, 1995; 78 (5): 978-988. – 9. *Kontopidis G., Holt C., Sawyer L.*: Invited review:  $\beta$ -lactoglobulin: Binding properties, structure, and function. *J. Dairy Sci.*, 2004; 87 (4): 785-796. – 10. *Wang Q., Allen J. C., Swaisgood H. E.*: Binding of retinoids to  $\beta$ -lactoglobulin isolated by bioselective adsorption. *J. Dairy Sci.* 1997; 80 (6): 1047-1053.

11. Wang Q., Allen J. C., Swaisgood H. E.: Binding of lipophilic nutrients to  $\beta$ -lactoglobulin prepared by bioselective adsorption. *J. Dairy Sci.* 1999; 82 (2): 257-264. – 12. Murray B.S., Liang H.J.: Evidence for conformational stabilization of  $\beta$ -lactoglobulin when dried with trehalose. *Langmuir.* 2000; 16 (14): 6061-6063. – 13. Mathlouthi M.: Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuffs. *Food Control*, 2001; 12 (7): 409-417. – 14. Jedlińska A., Samborska K., Witrowa-Rajchert D.: Właściwości fizyczne proszków na bazie miodu pszczelego otrzymanych metodą suszenia rozpyłowego i sublimacyjnego. *Acta Agrophys.*, 2012; 19 (3): 563-574. – 15. Domian E.: Właściwości fizyczne modelowej żywności w proszku w aspekcie metody aglomeracji. *Żywn. Nauka Technol Jakość.*, 2005; 4 (45): 87-97.

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