

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

## WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE UKŁADÓW BETA-LAKTOGLOBULINA-PALMITYNIAN RETINYLU

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

*Zakres pracy obejmował wyznaczenie właściwości sorpcyjnych sproszkowanych produktów zawierających układ  $\beta$ -laktoglobulina-palmitynian retinyłu. Izotermy sorpcji charakteryzowały się kształtem sigmoidalnym. Nie stwierdzono zależności pomiędzy ich kształtem a zastosowanym procesem suszenia i jego parametrami. W przypadku procesu adsorpcji pary wodnej w środowiskach o aktywności wody 0,33 oraz 0,65 proces najintensywniej przebiegał w początkowej fazie procesu. Adsorpcja pary wodnej w środowisku o aktywności wody 0,92 powodowała ciągły wzrost zawartości wody w próbkach.*

Hasła kluczowe:  $\beta$ -laktoglobulina, palmitynian retinyłu, właściwości sorpcyjne, kinetyka sorpcji.

Key words:  $\beta$ -lactoglobulin, retinyl palmitate, sorption properties, sorption kinetics.

Sekwencja aminokwasów w łańcuchu polipeptydowym oraz struktura przestrzenna  $\beta$ -laktoglobuliny stwarzają możliwości wykorzystania tego białka jako nośnika związków hydrofobowych, tj. palmitynian retinyłu (1–3). Poszukiwanie, innych niż tłuszczowe, nośników witaminy A wydaje się szczególnie istotne w obecnych czasach, kiedy konsumenci coraz częściej sięgają po produkty o obniżonej zawartości tłuszczu. Uzyskane w postaci proszków układy  $\beta$ -laktoglobulina – palmitynian retinyłu mogłyby znaleźć zastosowanie jako potencjalne dodatki wzbogacające tego typu żywność w witaminę A. W przypadku produktów w postaci proszków istotne jest wyznaczenie właściwości sorpcyjnych. Wrażliwość produktów suszonych na wilgoć i ich zdolność chłonięcia wody mogą być określone na podstawie kształtu izotermy sorpcji, czyli zależności graficznej pomiędzy aktywnością wody i równowagową zawartością wody w produkcie (4, 5). Znajomość izoterm i kinetyki sorpcji jest niezbędna do ustalenia optymalnych warunków przechowywania żywności suszonej oraz doboru odpowiednich opakowań (6, 7). Zawartość wody w produkcie decyduje o stopniu zmian chemicznych, fizycznych i mikrobiologicznych, wpływając na stabilność przechowalniczą, jakość i bezpieczeństwo żywności suszonej.

Celem pracy było wyznaczenie właściwości sorpcyjnych produktów zawierających układ  $\beta$ -laktoglobulina-palmitynian retinyłu uzyskanych w postaci proszków metodą suszenia rozpyłowego i sublimacyjnego.

## MATERIAŁ I METODY

W pierwszym etapie pracy uzyskano układy  $\beta$ -laktoglobulina-palmitynian retinyłu w postaci proszków. Do badań użyto  $\beta$ -laktoglobulinę otrzymaną od firmy Davisco Foods International, Le Sueur, Minnesota. Palmitynian retinyłu oraz pozostałe odczynniki chemiczne pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (St. Louis, Minnesota).

W celu otrzymania układów  $\beta$ -laktoglobulina – palmitynian retinyłu, 8 g białka rozpuszczono w 400 ml buforu fosforanowego o pH 6,8 i mieszano do uzyskania roztworu homogenicznego. Następnie wkraplano stopniowo 0,46 g ( $8,6 \times 10^{-4}$  mola) palmitynianu retinyłu (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°. Następnie przeprowadzono w postaci proszku metodą suszenia rozpyłowego i sublimacyjnego.

### Suszenie rozpyłowe

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 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.

Właściwości sorpcyjne wyznaczono metodą statycznie-eksykatorową. Izotermę adsorpcji pary wodnej wyznaczono przy dziesięciu poziomach aktywności wody od 0,0 do 0,92. Zastosowano nasycone roztwory soli w temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$ . Użyto:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  i  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  zapewniające aktywność wody wynoszącą odpowiednio: 0; 0,11; 0,23; 0,33; 0,44; 0,53; 0,65; 0,75; 0,81 i 0,92. Próbkę do pomiaru stanowiło około 1 g proszku. próbki przetrzymywano przez 3 miesiące, a następnie ponownie ważono wykorzystując wagę Mettler AE 240. W ekzykatorach o aktywności wody środowiska powyżej 0,75 umieszczany był tymol zapobiegający pleśnieniu próbek.

Kinetykę adsorpcji pary wodnej oznaczono z wykorzystaniem stanowiska zapewniającego ciągły pomiar zmian masy próbek. Do badań użyto wagi Mettler AE 240 przystosowanej do pracy ciągłej w warunkach stałej temperatury i wilgotności względnej powietrza. Kinetykę adsorpcji pary wodnej przeprowadzono w trzech poziomach aktywności wody środowiska ( $a_w = 0,33$ ,  $a_w = 0,65$  i  $a_w = 0,92$ ) w temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$  przez 24 godziny. Jako czynniki higrostatyczne zastosowano nasycone roztwory soli – odpowiednio  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$  i  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Próbkę do badań

kinetycznych stanowiło około 1 g proszku. Po umieszczeniu próbki w higroscacie, zmianę jej masy rejestrowano przy pomocy programu komputerowego POMIAR.

Badania wykonano w trzech równoległych powtórzeniach. Analizę statystyczną wyników przeprowadzono za pomocą jednoczynnikowej analizy wariancji testem Tukey'a przy poziomie istotności  $\alpha=0,05$ .

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

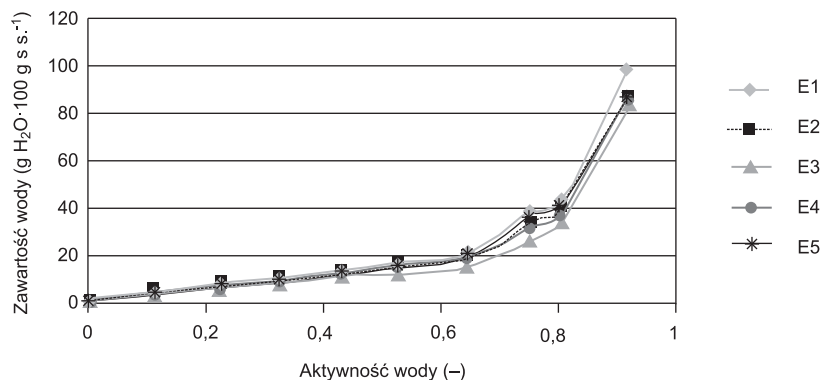
W pierwszym etapie badań uzyskano układy  $\beta$ -laktoglobulina – palmitynian retinylu. Produkty w postaci proszków (E1-E5) były zróżnicowane pod względem zastosowanej metody i parametrów suszenia (tab. I).

Tab e l a I. Metoda i parametry suszenia produktów E1-E5.

Tab l e I. Method and parameters of drying of E1-E5 products.

Próbka	Metoda suszenia	Parametry suszenia
E1	suszenie rozpyłowe	temp. powietrza wlotowego 120°C; strumień podawania surowca 51,4 ml/min.
E2	suszenie rozpyłowe	temp. powietrza wlotowego 120°C; strumień podawania surowca 64,2 ml/min.
E3	suszenie rozpyłowe	temp. powietrza wlotowego 160°C; strumień podawania surowca 51,4 ml/min.
E4	suszenie rozpyłowe	temp. powietrza wlotowego 160°C; strumień podawania surowca 64,2 ml/min.
E5	suszenie sublimacyjne	temperatura pótek grzejnych liofilizatora 30°C

Uzyskane w pracy wyniki równowagowych zawartości wody w produkcie przedstawiono w postaci izoterm sorpcji pary wodnej na rysunku 1.



Rys. 1. Izoterm sorpcji układów  $\beta$ -laktoglobuliny ( $\beta$ -LG) z palmitynianem retinylu suszonych rozpyłowo przy różnych parametrach procesu (E1, E2, E3, E4) oraz sublimacyjnie (E5).

Fig. 1. Sorption isotherms of  $\beta$ -lactoglobulin-retinyl palmitate systems spray dried at various process parameters (E1, E2, E3, E4) and freeze dried (E5).

W przebiegu izoterm dla połączeń  $\beta$ -laktoglobuliny z palmitynianem retinyłu do aktywności wody około 0,3 praktycznie nie obserwowano wzrostu równowagowej zawartości wody, po czym zawartość wody nieznacznie wzrastała do  $a_w$  około 0,6. W dalszym przebiegu zauważono gwałtowny wzrost zawartości wody. Przedstawione izotermy charakteryzują się kształtem sigmoidalnym. Nie stwierdzono zależności pomiędzy kształtem krzywej a zastosowanym procesem suszenia i jego parametrami.

Kinetyka adsorpcji pary wodnej umożliwia określenie zależności przyrostu zawartości wody w żywności w postaci proszku od czasu procesu. Kinetykę adsorpcji pary wodnej przez badane próbki określono w środowiskach o aktywności wody: 0,33; 0,65; 0,92. W przypadku procesu adsorpcji pary wodnej w środowisku o aktywności wody 0,33 dla próbek  $\beta$ -laktoglobuliny z palmitynianem retinyłu proces adsorpcji pary wodnej najintensywniej przebiegał w początkowej fazie procesu – do 5 h, a następnie zbliżał się do wartości równowagowych. Przebieg krzywych był zbliżony do siebie kształtem i niezależny od metody suszenia próbek. Krzywe kinetyki adsorpcji pary w środowisku o aktywności wody 0,65 charakteryzowały się intensywnym wzrostem zawartości wody w początkowej fazie procesu – do 4 h, następnie układ osiągał stan równowagi. Świadczy o tym równowagowa zawartość wody, która w przypadku kompleksów  $\beta$ -laktoglobuliny wynosiła przykładowo 0,08 g/g s.s. dla próbki E1 oraz 0,07 g/g s.s. w przypadku produktu E3. Próbki, niezależnie od metody suszenia, charakteryzowały się analogicznym przebiegiem krzywych kinetyki adsorpcji pary wodnej. W przypadku próbki suszonej sublimacyjnie stwierdzono najwyższą równowagową zawartość wody po dwudziestoczegodzinnej adsorpcji. Adsorpcja pary wodnej w środowisku o aktywności wody 0,92 powodowała ciągły wzrost zawartości wody w próbkach. Najbardziej intensywnie proces ten przebiegał w ciągu 12h. Końcowe wartości zawartości wody po 24 h wynosiły przykładowo 0,54 g/g s.s. dla próbki E1 oraz 0,41 g/g s.s. dla próbki E5.

## WNIOSKI

1. Izotermy sorpcji pary wodnej dla układów  $\beta$ -laktoglobulina-palmitynian retinyłu charakteryzowały się kształtem sigmoidalnym. Nie stwierdzono zależności pomiędzy kształtem krzywej a zastosowanym procesem suszenia i jego parametrami.

2. W przypadku procesu adsorpcji pary wodnej w środowisku o aktywnościach wody 0,33 oraz 0,65 proces adsorpcji pary wodnej najintensywniej przebiegał w początkowej fazie procesu, a następnie zbliżał się do wartości równowagowych.

3. Próbki, niezależnie od metody suszenia, charakteryzowały się analogicznym przebiegiem krzywych kinetyki adsorpcji pary wodnej.

4. Dwudziestoczegodzinna adsorpcja pary wodnej w środowisku o aktywności wody 0,92 powodowała ciągły wzrost zawartości wody w próbkach, który najbardziej intensywnie przebiegał w ciągu 12 h.

5. Najwyższą równowagową zawartość wody po dwudziestoczegodzinnej adsorpcji w środowisku o aktywności wody 0,65 stwierdzono w przypadku próbki suszonej sublimacyjnie. W tych warunkach próbka suszona sublimacyjnie wykazywała największą tendencję do adsorpcji pary wodnej ze środowiska.

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

#### SORPTION PROPERTIES OF BETA-LACTOGLOBULIN-RETINYL PALMITATE SYSTEMS

##### Summary

The aim of this study was to characterize sorption properties of powdered products containing  $\beta$ -lactoglobulin and retinyl palmitate obtained by two drying methods: spray- and freeze-drying. Results showed that drying method and chosen parameters have no influence on the course of sorption isotherms, which showed sigmoidal shape. In the case of sorption kinetics at water activity  $a_w=0,33$  and  $a_w=0,65$ , water was sorbed most intensively at the beginning of the process. The adsorption of water vapor at water activity  $a_w=0,92$  caused a constant increase in water content of all tested samples.

##### PIŚMIENNICTWO

1. Chatterton D. E. W., Smithers G., Roupas P., Brodtkorb A.: Bioactivity of  $\beta$ -lactoglobulin and  $\alpha$ -lactalbumin. Technological implications for processing. Intern. Dairy J., 2006; 16 (11): 1229-1240. – 2. 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. – 3. Kontopidis G., Holt C., Sawyer L.: Invited review:  $\beta$ -lactoglobulin: Binding properties, structure, and function. J. Dairy Sci., 2004; 87 (4): 785-796. – 4. Kowalska H., Domian E., Janowicz M. Lenart A.: Właściwości sorpcyjne wybranych mieszanin proszków spożywczych o składzie białkowo-węglowodanowym. Inżynieria Rolnicza, 2005, 11(71), 259-264. – 5. Domian E., Lenart A.: Adsorpcja pary wodnej przez żywność w proszku. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość., 2000, (4) 25, 27-35. – 6. Foster K.D., Bronlund J.E., Paterson A.H.J.: The prediction of moisture sorption isotherms for dairy powders. Int. Dairy J., 2005, 15, 411-418. – 7. Sukumar D., Hemavathy J., Bhat K.K.: Moisture sorption studies on onion powder. Food Chem., 2002, 78, 479-482.

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