

JERZY SZPENDOWSKI, JACEK ŚWIGOŃ, ZBIGNIEW ŚMIETANA,
MAREK CIERACH

WYRÓŻNIKI CHEMICZNE WARTOŚCI ODŻYWCZEJ KAZEINIANÓW OTRZYMANYCH METODĄ EKSTRUZJI

Streszczenie

Celem badań było określenie wpływu procesu ekstruzji na wyróżniki chemiczne wartości odżywczej białka i zawartość lizynoalaniny w kazeinianach otrzymywanych metodą ekstruzji. Stwierdzono, że w procesie technologicznym produkcji kazeinianów zachodzi obniżenie się zawartości cystyny i lizyny. Efektem zmian w składzie aminokwasowym kazeinianów był spadek wyliczonej wartości aminokwasu ograniczającego (CS) i zintegrowanego wskaźnika aminokwasów egzogennych (EAAL) oraz wzrost zawartości lizynoalaniny w porównaniu z surowcem (kazeiną kwasową).

Wstęp

Kazeiniany są to sole kazeiny kwasowej stosowane jako dodatki funkcjonalne w żywności. Kazeina, ze względu na wysoką wartość odżywczą i dostępność, jest jednym z najważniejszych białek stosowanych w żywieniu ludzi. Celem poprawy cech funkcjonalnych kazeiny przeprowadza się jej neutralizację związkami alkalicznymi do formy rozpuszczalnych w wodzie soli sodowych, wapniowych, potasowych, magnezowych lub innych. Kazeiniany charakteryzują się zdolnością do tworzenia piany i emulsji typu olej-woda, wiązaniem tłuszczu i wody, wysoką lepkością roztworów wodnych i zdolnością żelowania [6]. Tradycyjna (zbiornikowa) technologia produkcji kazeinianów polega na zobojętnianiu zawiesiny wodnej kazeiny kwasowej w temperaturze 70–80°C/40 min. odpowiednimi alkaliami do osiągnięcia pH 6,5–6,8, a następnie wysuszeniu otrzymanego roztworu kazeinianu metodą rozpryskową lub walcową. Do neutralizacji stosuje się najczęściej roztwory wodorotlenku sodu, wapnia, amonu, potasu, magnezu lub odpowiednie węglany czy fosforany. Metoda zbiornikowa ze względu na

Dr hab. J. Szpendowski, dr inż. J. Świgoń, prof. dr hab. Z. Śmietana, Instytut Rozwoju Mleczarstwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, ul. Oczapowskiego 7, 10-719 Olsztyn, dr hab. M. Cierach, Katedra Technologii i Chemii Mięsa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, ul. Plac Cieszyński 1, 10-718 Olsztyn.

wysoką energochłonność, koszty produkcji i niekorzystny wpływ na wartość biologiczną jest wypierana przez metodę ekstruzyjną. Ekstruzja łączy w sobie wiele procesów jednostkowych w jednym urządzeniu. W ekstruderze zachodzi w krótkim czasie (10-20 sek.) modyfikacja kazeiny do kazeinianów, dzięki działaniu ciepła, ciśnienia, sił ścinających oraz dozowania określonej ilości alkaliów [15, 16]. Technologia ekstruzji zaliczana jest do procesów HTST i nie wpływa w dużym stopniu na wartość odżywczą białka [18, 19]. W naszym kraju proces ekstruzji stosowany jest w mleczarstwie głównie do produkcji kazeinianu sodu i wapnia. Brakuje natomiast prac nad innymi kazeinianami, które charakteryzują się szerokim spektrum właściwości funkcjonalnych. W niniejszej pracy podjęto badania wpływu procesu ekstruzji na wartość odżywczą białka różnych kazeinianów poprzez określenie wyróżników chemicznych.

Materiał i metody badań

Zakres podjętych badań obejmował otrzymanie i charakterystykę 5 różnych kazeinianów:

- kazeinianu sodu otrzymanego przy użyciu wodorotlenku sodu (KS-1),
- kazeinianu sodu otrzymanego przy użyciu wodorowęglanu sodu (KS-2),
- kazeinianu sodu otrzymanego przy użyciu węglanu sodu (KS-3),
- kazeinianu wapnia otrzymanego przy użyciu wodorotlenku wapnia (KW),
- kazeinianu potasu otrzymanego przy użyciu wodorotlenku potasu (KP).

Wszystkie kazeiniany wyprodukowano metodą ekstruzji w skali przemysłowej, korzystając z linii technologicznej wyposażonej w ekstruder dwuślimakowy, czterosiekcyjny Clextral BC-92. Proces prowadzono w temperaturze 112–119°C w czasie 20–25 sekund stosując jako surowiec kazeinę kwasową odpowiadającą klasie standard [9], o wilgotności 8–10% i granulacji 60 mesh. Każdy z kazeinianów wyprodukowano w 4 powtórzeniach.

Przeprowadzono analizę podstawowego składu chemicznego kazeiny i kazeinianów obejmującą oznaczenie zawartości białka, wody, tłuszczu i popiołu metodami standardowymi wg AOAC [2] oraz laktozy metodą fotometryczną [5].

Rozdział aminokwasów przeprowadzono metodą A.B.D. przy zastosowaniu automatycznego analizatora aminokwasów, model 6300 firmy Beckman na kolumnie 12 cm stosując program opracowany przez Slocum i wsp. [13]. Przy oznaczaniu ogólnej zawartości aminokwasów hydrolizę próbek przeprowadzono w 4M H₂SO₄. Tryptofan oznaczano po hydrolizie w 5M NaOH, wg Spies i Chambers [14]. Aminokwasy siarkowe oznaczano wg Schram i wsp. [10]. Lizynoalaninę oznaczano przy użyciu roztworów buforowych NaF i NaD firmy Beckman [17].

Na podstawie składu aminokwasowego obliczano wskaźnik aminokwasu ograniczającego (CS), wg Blocka i Mitchela [3] oraz wskaźnik aminokwasów egzogennych

(EAAI), wg Osera [8] przyjmując w obliczeniach wzorcowy skład aminokwasowy białka jaja kurzego wg FAO/WHO [4].

Wyniki i dyskusja

Prawidłowo przeprowadzone zabiegi technologiczne stosowane na szeroką skalę są niezbędne i nie powinny powodować niekorzystnych zmian w białku produktów spożywczych. Jednak obróbka cieplna w przemysłowym przetwarzaniu żywności może prowadzić do strat w zawartości, a zwłaszcza przyswajalności aminokwasów, powodując tym samym obniżenie wartości odżywczej gotowego produktu. Może to nastąpić na skutek destrukcji aminokwasów, bądź ich racemizacji, co występuje w przypadku szczególnie drastycznych procesów, np. w wysokiej temperaturze lub/i alkalicznym środowisku. Natomiast obniżenie przyswajalności aminokwasów, rzutujące na wykorzystanie biologiczne białka, jest wynikiem powstawania między aminokwasami, a cukrami połączeń odpornych na działanie enzymów w czasie trawienia.

Analiza podstawowego składu chemicznego surowca (kazeiny) i wyprodukowanych z niego kazeinianów (tab. 1) wykazała, że badane koncentraty białkowe charakteryzują się wysoką zawartością białka (około 90%), 5–8% wody, 1,5% tłuszczu, 0,6% laktozy, 2–4% popiołu. Kazeiniany w porównaniu z kazeiną wykazywały niższą zawartość wody oraz wyższy poziom popiołu. Wyższa zawartość związków mineralnych w kazeinianach jest efektem dodawanych w procesie technologicznym roztworów substancji alkalicznych. Niższa zawartość laktozy w kazeinianach w porównaniu z kazeiną jest prawdopodobnie skutkiem interakcji cukru mlekowego z białkiem w procesie ekstruzji z tworzeniem się związków Maillarda [12]. Reakcje nieenzymatycznego brunatnienia produktów wpływają na obniżenie wartości odżywczej białka.

Tabela 1

Podstawowy skład chemiczny badanych preparatów białkowych.
Basic chemical composition of tested protein preparations

Nr próby No of sample	Rodzaj preparatu Protein preparation	Zawartość składników / Component content [%]				
		białko / protein (N ogółem x 6.38)	woda water	tłuszcz fat	laktoza lactose	popiół ash
1.	Kazeina (K)	88.93	8.62	1.49	0.60	2.13
2.	Kazeinian sodu 1 (KS-1)	88.68	6.21	1.38	0.54	3.67
3.	Kazeinian sodu 2 (KS-2)	90.02	5.36	1.42	0.51	3.65
4.	Kazeinian sodu 3 (KS-3)	88.55	5.42	1.40	0.57	3.97
5.	Kazeinian wapnia (KW)	89.64	6.57	1.37	0.52	3.55
6.	Kazeinian potasu (KP)	88.62	5.23	1.43	0.55	4.10

Tabela 2

Skład aminokwasowy oraz chemiczne wskaźniki wartości odżywczej badanych preparatów.
Amino acid composition and chemical indexes of nutritional value of tested preparations.

Aminokwas Amino acid g/16 g N	Rodzaj preparatu / Type of preparation					
	Kazeina Casein	Kazeinian sodu 1 Na Case- inate 1 (KS-1)	Kazeinian sodu 2 Na Case- inate 2 (KS-2)	Kazeinian sodu 3 Na Case- inate 3 (KS-3)	Kazeinian wapnia Ca Case- inate (KW)	Kazeinian potasu K Case- inate (KP)
Alanina	3,09	3,18	3,12	3,06	3,13	3,08
Arginina	3,83	3,72	3,81	3,68	3,67	3,75
Cystyna	0,51	0,43	0,46	0,45	0,49	0,47
Fenylalanina	4,88	5,00	4,89	4,94	4,93	4,95
Glicyna	1,95	1,94	1,89	1,87	1,92	1,94
Histydyna	3,23	3,08	3,10	3,14	3,16	3,15
Kwas aparaginowy	6,80	6,90	6,91	6,84	6,85	6,85
Kwas glutaminowy	21,17	21,00	20,91	20,76	20,81	20,88
Leucyna	9,37	9,40	9,39	9,33	9,37	9,34
Izoleucyna	4,55	4,49	4,54	4,52	4,52	4,50
Lizyna	7,51	7,20	6,84	6,90	7,12	6,80
Metionina	2,84	2,86	2,82	2,84	2,82	2,80
Prolina	10,74	10,83	10,87	10,75	10,75	10,77
Seryna	6,08	5,92	5,93	5,88	6,15	5,82
Treonina	3,78	3,75	3,76	3,75	3,75	3,77
Tryptofan	1,32	1,34	1,36	1,35	1,33	1,34
Tyrozyna	5,60	5,49	5,54	5,51	5,56	5,54
Walina	6,14	6,04	6,10	5,97	5,95	6,10
Wskaźnik aminokwasu ograniczającego CS, Aminokwas ograniczający	58,8 (MET+ CYS)	57,8 (MET+ CYS)	57,6 (MET+ CYS)	57,7 (MET+ CYS)	58,1 (MET+ CYS)	57,4 (MET+ CYS)
Wskaźnik aminokwasów egzogennych EAAI	85,6	85,1	85,3	85,0	85,0	84,9

Badania wykazały, że w czasie procesu technologicznego produkcji kazeinianów zachodziły zmiany w składzie aminokwasowym białka. W największym stopniu (o 15,7%) obniżył się poziom cystyny (tab. 2), od 0,51 g/16 g N w kazeinie kwasowej (K) do 0,43 g/16 g N w kazeinianie sodu otrzymanym przy użyciu wodorotlenku sodu (KS-1). Stwierdzono również obniżenie się zawartości niektórych aminokwasów egzogennych. W największym stopniu obniżył się poziom lizyny od 7,51 g/16 g N w kazeinie (K) do 6,80 g/16 g N w kazeinianie potasu (KP). We wszystkich kazeinianach aminokwasami ograniczającymi były metionina i cystyna. Pomimo zmian w składzie aminokwasowym kazeinianów, proces ekstruzji wpływał nieznacznie na obniżenie się

wartości wskaźnika aminokwasu ograniczającego (CS) o 0,7–1,4 jednostki oraz zintegrowanego wskaźnika aminokwasu ograniczającego (EAAI) o 0,3–0,7 jednostki. Najniższymi wartościami obu wskaźników charakteryzował się kazeinian potasu (KP). Dla tego preparatu wskaźnik CS wyniósł 57,4, zaś EAAI – 84,9.

Spośród aminokwasów egzogennych, w największym stopniu podlegają uszkodzeniom lizyna i aminokwasy siarkowe [7]. Inne aminokwasy np. seryna, kwas asparaginowy, kwas glutaminowy również ulegają uszkodzeniom, ale zmiany te nie mają tak istotnego znaczenia żywieniowego. Istnieje dużo możliwości oddziaływań między grupami funkcjonalnymi aminokwasów, ale z punktu widzenia żywieniowego największe znaczenie mają wiązania o charakterze mostków pomiędzy łańcuchami polipeptydowymi lub w obrębie tego samego łańcucha polipeptydowego. Efektem tworzenia się tych wiązań jest wyższa oporność białka na działanie enzymów proteolitycznych i jego niższa strawność. W alkalicznym środowisku (przy dodaniu nadmiaru alkaliów do kazeiny) mogą zachodzić w białku następujące reakcje: denaturacja, hydroliza niektórych wiązań peptydowych, hydroliza amidów, hydroliza argininy do ornityny, rozkład niektórych aminokwasów, racemizacja reszt aminokwasowych oraz tworzenie się nowych, nietypowych aminokwasów i powstawanie wiązań sieciujących [11]. Transformacja kazeiny do jej soli nie pozostaje bez wpływu na wartość biologiczną białka. Nawet stosując metodę ekstruzyjną stwierdza się obniżenie wartości biologicznej białka kazeinianów. Rezultaty wcześniejszych badań [17, 19] wykazały, że w procesie produkcyjnym kazeinianu sodu i wapnia metodą ekstruzji następuje spadek wartości wyróżników: wskaźnika wykorzystania białka netto – NPU (od 67,6 w kazeinie do 55,6–58,7 w kazeinianach), wskaźnika wydajności wzrostowej – PER (od 2,47 do 2,37–2,43), strawności pozornej – AD (od 87,2 do 85,2), strawności rzeczywistej – TD (od 95,6 do 95,2) oraz wartości biologicznej – BV o 9,3 – 12,4 jednostki.

W związku z możliwością tworzenia się w środowisku alkalicznym i wysokiej temperaturze związków szkodliwych, w ramach badań wartości odżywczej kazeinianów podjęto również próbę oznaczenia lizynoalaniny. Przeprowadzone badania (tab. 3) wykazały 1,5 do 3-krotny wzrost zawartości lizynoalaniny w kazeinianach w porównaniu z surowcem (kazeiną) przed ekstruzją. Największą zawartość lizynoalaniny – 568 mg/kg stwierdzono w kazeinianie potasu (KP). Stwierdzono, że wzrostowi lizynoalaniny towarzyszy spadek zawartości lizyny.

Sieciowanie białek ogrzewanych w środowisku zasadowym zachodzi wskutek β -eliminacji w reszcie aminokwasowej, najczęściej seryny, cysteiny i treoniny oraz na nukleofilowym przyłączeniu grupy amidowej lub tiolowej do podwójnego wiązania dehydroalaniny (DHA) lub 3-metylodehydroalaniny, co prowadzi do usieciowienia białka i powstania lizynoalaniny (LAL), ornitynoalaniny (OAL) lub lantioniny (LAN) [12]. Zawartość lizynoalaniny w kazeinianie sodu otrzymanym metodą zbiornikową wahała się od 100–1560 mg/kg produktu, w kazeinianie potasu 270–730 mg/kg, a w

kazeinianie wapnia osiągała poziom 4200 mg/kg [1]. Tossavainen i wsp. [20] stwierdzili, że w czasie produkcji kazeinianu sodu metodą ekstruzji w temperaturze powyżej 100°C i przy wysokim dodatku węgla sodu, tworzyła się lizynoalanina, ale w ilości kilkadziesiąt razy mniejszej niż w kazeinianie sodu wyprodukowanym metodą zbiornikową.

Należy wyraźnie podkreślić, że chemiczne metody oceny wartości odżywczej białka nie uwzględniają takich elementów, jak strawność białka i dostępność aminokwasów oraz mogą powodować częściowy rozkład aminokwasów w czasie hydrolizy. Całościowa ocena wartości odżywczej białka powinna obejmować oprócz metod chemicznych, biologiczne metody pomiarów stopnia wykorzystania białka przez żywy organizm.

Tabela 3

Zawartość lizynoalaniny w badanych preparatach.
Lysinalanine content in tested preparations

Nr próby No of sample	Rodzaj preparatu Type of preparation	Lizynoalanina LAL Lysinalanine [mg/kg]
1	Kazeina / Casein	190
2	Kazeinian sodu (KS-1) Na Caseinate	290
3.	Kazeinian sodu (KS-2) Na Caseinate	450
4.	Kazeinian sodu (KS-3) Na Caseinate	441
5.	Kazeinian wapnia (KW) Ca Caseinate	304
6.	Kazeinian potasu (KP) K Caseinate	568

Wnioski

1. Proces produkcji kazeinianów metodą ekstruzji w największym stopniu powodował obniżenie się zawartości cystyny i lizyny.
2. Zmiany w składzie aminokwasowym białka kazeinianów determinowały nieznaczne obniżenie się o 0,7–1,4 jednostek wskaźnika aminokwasu ograniczającego (CS) i o 0,3–0,7 jednostek zintegrowanego wskaźnika aminokwasów egzogennych (EAAI).
3. Kazeiniany charakteryzowały się o 1,5–3-krotnie wyższą zawartością lizynoalaniny w porównaniu z surowcem (kazeiną kwasową).

LITERATURA

- [1] Amarowicz R., Smoczyński S.: Występowanie lizynoalaniny w przetworach mleczarskich. *Przegl. Mlecz.*, **11**, 1985, 22.
- [2] AOAC: Official Methods of Analysis. 14th ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, Virginia. 1984.
- [3] Block R.J., Mitchell H.H.: The correlation of the amino acid composition of proteins with their nutritive value. *Nutr. Abstr. A Rev.*, **16**, 1946, 248.
- [4] FAO/WHO: Energy and protein requirements. Report no 52, Rome, 1973.
- [5] International Standard FIL/IDF: Casein and caseinates. Determination of lactose content – photometric method. **106**, 1989, 1.
- [6] Kinsella J.E.: Milk proteins: physicochemical and functional properties. *CRC Crit. Rev. Food Nutr.*, **3**, 1985, 197.
- [7] Mauron J.: Ernährungsphysiologische beurteilung verarbeiteter eiweissoffe Deutsch. *Lebensmitt. Rundsch.*, **71**, 1979, 27.
- [8] Oser B.L.: Method for integrating essential amino acid content in nutritional evaluation of protein. *J. Am. Dietetic ACC.*, **27**, 1951, 396.
- [9] PN-A-86350:1996: Mleko i przetwory mleczarskie. Kazeina i kazeiny.
- [10] Schram E., Moore S., Bigwood E.J.: Chromatographic determination of cysteine as cysteic acid. *Biochem. J.*, **57**, 1954, 33.
- [11] Sikorski Z.E., Palka K.: Chemiczne reakcje białek żywności. II. Wpływ ogrzewania oraz obróbki alkalicznej. *Przem. Spoż.*, **7**, 1983, 208.
- [12] Sikorski Z.E.: Białka - budowa i właściwości. W: *Przemiany białek w procesach przechowywania i przetwarzania żywności*. WN-T Warszawa 1994, 261.
- [13] Slocum R., Lee P., Arrizon-Lopez V.: Standard protein hydrolyzate analysis, alternate third buffer /NaD/. Spinco Division of Beckman Instruments, INK, Palo Alto, California. 1987.
- [14] Spies J.R., Chambers D.C.: Determination of tryptophan in protein. *Anal. Chem.*, **21**, 1949, 1249.
- [15] Szpendowski J., Śmietana Z., Poznański S., Żuraw J.: Otrzymywanie upostaciowanych białek mleka metodą ekstruzji. *Zesz. Nauk. AR-T Olsztyn*, **18**, 1983, 67.
- [16] Szpendowski J., Śmietana Z., Żuraw J.: Production of texturized protein preparations. *Milchwiss.*, **38**, 1983, 577.
- [17] Szpendowski J.: Modyfikacje kazeiny metodą ekstruzji. *Acta Acad. Agricult. Techn. Olst., Tech.*, **23**, 1991, 1.
- [18] Szpendowski J., Amarowicz R., Śmietana Z., Kozikowski W.: Extrusion influence on the nutritive value of casein preparations. *Nahrung*, **37**, 1993, 1.
- [19] Szpendowski J., Śmietana Z., Świgoń J.: The effect of extrusion on the biological value of caseinates. *Milchwiss*, **49**, 1994, 260.
- [20] Tossavainen O., Hakulin S., Kervinen R., Myllymäki O., Linko P.: Neutralization of acid casein in a twin-screw cooking extruder. *Lebensm.-Wiss. u. Technol.*, **19**, 1986, 443.

**CHEMICAL SCORES OF A NUTRITIVE VALUE FOR CASEINATES
OBTAINED BY EXTRUSION**

S u m m a r y

The aim of this work was to determine the effect of an extrusion processing on chemical scores of a nutritive value of protein and content of lysinalanine in caseinates obtained by extrusion. It was found that during production of caseinates takes place decreasing of cystine and lysine contents. Changes of amino acids content resulted in significant decrease of chemical score (CS) value and the essential amino acids index (EAAI). The changes also caused an increase of lysinalanine content against to raw material (acid casein). ❖

Polskie Towarzystwo Technologów Żywności
Oddział Małopolski

i

Akademia Rolnicza im. Hugona Kołłątaja w Krakowie
Wydział Technologii Żywności

zapraszają na

Konferencję Naukową z cyklu

“Żywność XXI wieku”

Żywność w początkowym i zaawansowanym okresie życia człowieka

Kraków, 11–12 czerwca 2001 r.

Tematyka konferencji:

- Żywność dla niemowląt, dzieci i młodzieży – aspekty technologiczne
- Technologia żywności dla osób w wieku zaawansowanym
- Ocena sposobu żywienia tych grup ludności
- Aspekty zdrowotne żywności dietetycznej
- Bezpieczeństwo zdrowotne żywności
- Szanse i perspektywy żywności specjalnego przeznaczenia

Adres Komitetu Organizacyjnego:

Konferencja Naukowa

“Żywność w początkowym i zaawansowanym okresie życia człowieka”

mgr inż. Agnieszka Filipiak-Florkiewicz

Katedra Żywienia Człowieka

Al. 29 Listopada 46, 31-425 Kraków

tel. (012) 411 91 44 w. 435

fax (012) 411 77 53

e-mail: rrciesli@cyf-kr.edu.pl