

Valleproteiner som funktionelle ingredienser

Danske virksomheder eksporterer funktionelle ingredienser til fødevarer. Fødevarers hovedbestanddele er proteiner, kulhydrater og fedt samt vand (og luft), der tilsammen bestemmer fødevarens fysiske egenskaber. En kvantitativ forståelse af de enkelte ingrediensers vekselvirkning på molekylært niveau er nødvendig for et rationelt design af nye teksturer og spiseoplevelser

Af Jes Chr. Knudsen og Leif H. Skibsted, Institut for Fødevarevidenskab, Det Biovidenskabelige Fakultet for Fødevarer, Veterinærmedicin og Naturressourcer, Københavns Universitet

I det følgende beskrives, hvordan man vha. kontrolleret varmebehandling kan modificere valleproteinet β -lactoglobulin's molekulære egenskaber som emulgator og markant øge viskositet i sauce og mayonnaise ift. viskositeten, når ubehandlet valleprotein anvendes som emulgator. Denne simple strategi, der har kommercielle perspektiver, kan udnyttes til at fremstille fedtreduceret mayonnaise med egenskaber som traditionel mayonnaise.

Mælkeproteiners molekulære egenskaber

Mælkeproteiner deles traditionelt i to grupper. Mælkens kaseiner er den gruppe proteiner, der findes i størst mængde i mælken og er delvist udfoldede amfifile molekyler, der eksisterer som monomerer ved lav koncentration. Ved højere koncentrationer over den kritiske micelle koncentration (CMC) aggregerer kaseinerne spontant til miceller [1]. Mælkens valleproteiner er derimod globulære proteiner, foldet kompakt næsten til kugler. Valleproteiner optræder som et restprodukt ved ostefremstilling og produceres således i store mængder og sælges oprenset som ingrediens til en række fødevarer. Valleproteiner smager neutralt, har gode ernæringsegenskaber og er derfor velegnede som ingredienser f.eks. i supper, saucer og dressinger, hvor de øger viskositeten. I mayonnaise og sauce kan valleproteiner erstatte lecithin fra æggeblomme som emulgator. Desuden tilsættes valleproteiner til mejeriprodukter som yoghurt og andre syrnede mælkeprodukter, særligt de fedtfattige varianter, for at øge vandbinding og dermed viskositet og cremethed. I mælkedesserten og iscreme tilsættes mælkeproteiner, ofte i form af skummetmælkspulver, for at reducere eller udelade andre emulgatorer og stabilisatorer, så disse mælkeprodukter fremstår mere "naturlige" og uden E-numre.

Det protein, der findes i størst mængde i vallen, er β -lactoglobulin, som har den egenskab, at varmebehandling udfolder og aggregerer proteinet. Mængden af aggregater stiger med temperaturen og med tiden for varmebehandlingen. Varmeaggregeringen af β -lactoglobulin er irreversibel, og aggregaterne er derfor holdbare. Vallen indeholder også andre proteiner, bl.a. β -lactalbumin og bovint serum albumin (BSA), der kan reagere med varmeudfoldet β -lactoglobulin og danne heterogene aggregater.

Valleproteiner som emulgatorer

Emulsioner består af ikke blandbare væsker, hvor dråber af en væske er dispergeret i en anden væske vha. en emulgator.

Supper, saucer, dressinger og mayonnaise er olie-i-vand emulsioner, hvor olien er dispergeret i vand, og hvor en emulgator dækker oliedråberne (diameter i mikrometer) med et nanometer tyndt lag. Uden tilstedeværelsen af emulgator kan oliedråberne i en emulsion kun eksistere kortvarigt, og olie og vand skiller i to separate faser. Nogle typer af molekyler virker som emulgatorer, da de har både en hydrofil og en hydrofob del og molekylerne orienterer sig i oliedråbeoverfladen.

Valleproteinerne er gode emulgatorer, fordi aminosyrer med ioniserbare sidegrupper er hydrofile, og aminosyrer uden er mere hydrofobe. Foldningen af aminosyrekæden har betydning for hvilke aminosyrer, der er på overfladen af proteinmolekylet, og hvilke aminosyrer, der er gemt i den indre del af proteinmolekylet. Det er overvejende hydrofile aminosyrer, der er på overfladen, og som giver den høje vandopløselighed af valleproteiner. Hydrofobe aminosyrer findes især i de globulære proteins indre, men dog også på overfladen af valleproteinerne, og er med til at give valleproteinerne egenskaber som emulgatorer. Ved udfoldning bliver overfladen mere hydrofob og valleproteinerne bliver bedre emulgatorer.

Sauce og mayonnaise

Emulsioners dispergerede fase er partikler, der er mere eller mindre tæt pakke. Den tætteste kuglepakning for kugler med samme diameter (monodisperse) opnås med en volumenfraktion på $\sim 0,74$. Emulsioner med en volumenfraktion $> 0,74$ kan fremstilles, men da har oliedråberne forskellig diameter (polydisperse), og/eller de deformeres, et eksempel er mayonnaise og sauce med volumenfraktion af olie på 0,80 (figur 1, side 52). Emulsionen dannes ved mekanisk behand-

**MÅLESYSTEMET
PM GRINDCONTROL**

Trådløs Live Monitoring af tryk og temperatur i formalingsbægeret med RETSCH Planetkuglemøller.

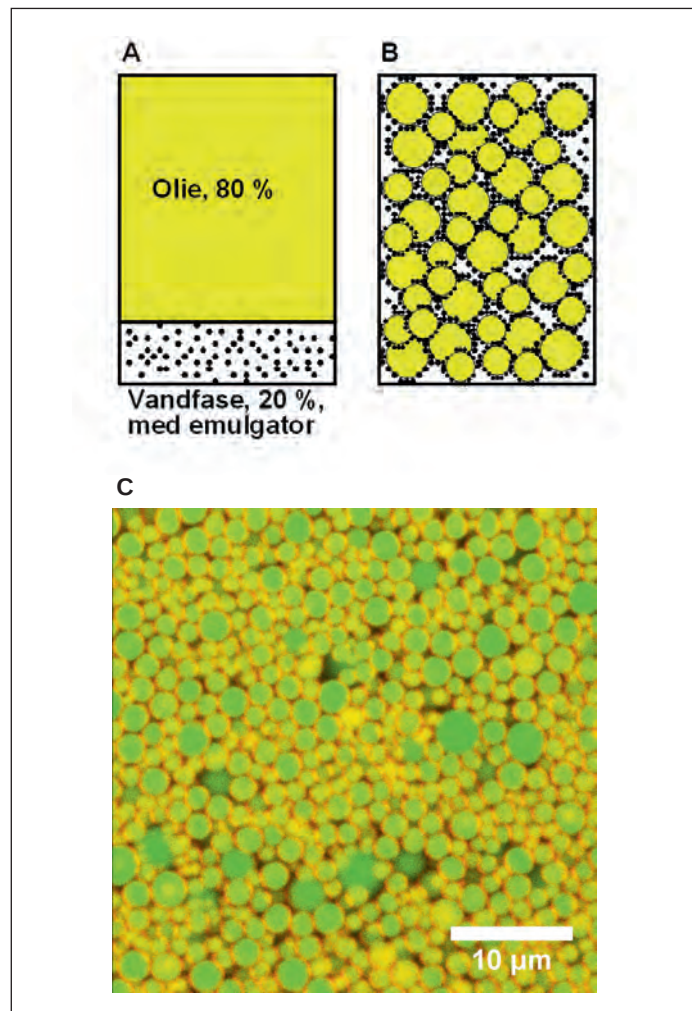
SKANLAB

Tlf: 4738 1014 · www.skanlab.com

Vind en Mercedes sportsvogn med RETSCH, læs mere på www.retsch.com/grandprix



ling, som regel piskning, røring eller homogenisering. Under emulgeringen dækkes oliedråber af et lag emulgator. Det er ikke en tilfældighed, at oliedråberne her er tegnet som en kugle (figur 1), da kugleformen er den geometriske form, der har det mindste overfladeareal ift. volumen. Når hele olie-mængden er tilsat, vil fortsat mekanisk behandling medføre,

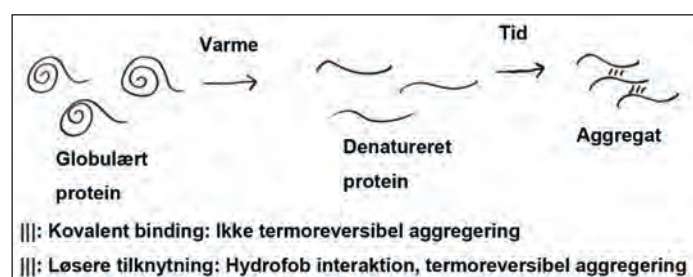


Figur 1. Skematisk tegning af en olie-i-vand emulsion med 80% olie og 20% vand. Før den mekaniske behandling (A) og efter emulgering (B), hvor emulsionen består af oliedråber (~1-10 µm i diameter) dækket med emulgator (ca. 5 nm i diameter). Koncentration af fri emulgator i vandfasen er større før emulgering end efter emulgering, og forskellen er den mængde emulgator, der dækker overfladen af oliedråberne. (C): Mikroskopi af olie-i-vand emulsion med 60% olie og 40% vand og med β -lactoglobulin som emulgator. Fluorescerende prober er tilsat emulsionen, således at protein og olie fremstår henholdsvis rødt og grønt.

at oliedråbernes diameter reduceres. Derved øges det totale oliedråbeoverfladeareal i emulsionen, og koncentrationen af fri emulgator i vandfasen reduceres. Hvis oliedråbernes totale overfladeareal fortsat øges, vil der ikke være nok emulgator til at dække overfladen, og emulsionen vil separere i to faser. Det kan ske utilsigtet i køkkenet ved fremstilling af mayonnaise eller sauce. Det samme sker, men helt tilsigtet, ved fremstilling af smør, hvor fløden, som er en olie-i-vand emulsion kærnes under kraftig piskning. På et tidspunkt er der ikke nok emulgator til at dække oliedråbernes overflade, og fløden separerer i to faser, smør (fedtfasen som under æltning optager noget vand og er en vand-i-olie emulsion) og kærnemælk (vandfasen).

I mayonnaise med volumenfraktion på 0,80 betyder den tætte kuglepakning af oliedråberne, at mayonnaisen har meget høj viskositet. I fedtreduceret mayonnaise, hvor volumenfraktionen er under tættest kuglepakning som f.eks. i mayonnaise med volumenfraktion af olie på 0,60, er viskositeten indtil flere størrelsesordener lavere, da oliedråberne ikke er tæt pakkede.

Ved at anvende valleprotein som emulgator, udnyttes det, at varme- eller trykbehandling udfolder og aggregerer de globulære proteiner (figur 2). Aggregeringen foregår via intermolekylære udvekslingsreaktioner mellem den frie thiol-gruppe i β -lactoglobulin's indre og intramolekylære disulfid broer.



Figur 2. Effekter af varmebehandling på globulære proteiner. Proteinerne udfoldes delvist og aggregerer. Ved høj proteinkoncentration kan der efterfølgende dannes en gel. Oste med højt valleproteinindhold er ikke smeltbare, da kovalente bindinger gør aggregeringen ikke reversibel.

Varmebehandling udfolder delvist β -lactoglobulin, således at den frie -SH-gruppe eksponeres og kan reagere med -S-S-broer på andre proteinmolekyler. Disse udvekslingsreaktioner krydsbinder proteinerne og aggregater dannes, idet hydrofobe interaktioner også har betydning. Aggregaterne kan bestå af flere hundrede molekyler, og kan have en diameter 10–20 gange større end valleproteiner, der ikke er varmebehandlet [2]. Ved varmebehandling af opløsninger med tilstrækkelig høj proteinkoncentration, typisk > 100 mg/ml, dannes en gel.

Pipettecenteret

Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.



Pipettecenteret
Skovkanten 41 · 4700 Næstved
Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49
Email. nielslindgaard@stofanet.dk
www.pipettecenteret.dk



**LABORATORIES
SCANDINAVIA**

ILS Laboratories Scandinavia Aps
Gydevang 22A
DK-3450 Allerød
Tel. 48 14 18 50
www.ilsdk.dk

Arena, Thermo Scientific



Fuldautomatisk
fotometri til bl.a.:

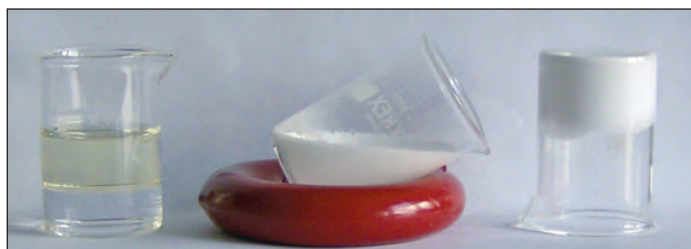
Vin/øl
Juice
Mælk
Honning
Fødevarer
Detergenter
- og andre brugerdefinerede
applikationer.

**Thermo
SCIENTIFIC**



Fedtreduceret mayonnaise

Viskositeten af en olie-i-vand emulsion med volumenfraktion på 0,60 kan øges op til 200 gange, hvis emulsionen fremstilles med varmebehandlet β -lactoglobulin i stedet for ubehandlet som emulgator [2]. Emulsionerne blev fremstillet med meget kraftig mekanisk behandling i en højtrykshomogenisator. Effekten er overbevisende, som det ses i figur 3.



Figur 3. Mayonnaise med 60% olie og 40% vand med valleprotein som emulgator (5 mg/mL i vandfasen). Glas til venstre: Før emulgering. Glas i midten: Emulgering er foretaget med højtrykshomogenisator. Glas til højre: Samme mayonnaise som i midten, men fremstillet med varmebehandlet valleprotein som emulgator.

Volumenfraktionen af olie i de to mayonaiser er ens. Ved varmebehandlingen aggregerer valleproteinerne, og aggregaterne øger interaktionerne mellem oliedråberne, hvilket giver den høje viskositet. I mayonnaisen, der er emulgeret med ikke varmebehandlet valleprotein, er oliedråbernes interaktion svagere og mayonnaisen mere tyndtflydende. Bestemmelse af proteinkoncentrationen i vandfasen af de to emulsioner viste, at det ikke er en øget mængde β -lactoglobulin adsorberet til oliedråbeoverfladen, der er årsag til den øgede viskositet, men derimod en kraftigere klæbeevne mellem oliedråberne med aggregater på overfladen [2].

Modifikation af ingredienser, i dette tilfælde aggregering af β -lactoglobulin vha. varmebehandling, kan anvendes til at styre fødevarers viskositet og tekstur. Forståelse af kemien kan give grundlag for design af nye sunde og ernæringsrigtige fødevarer.

Projektet "Skånsom procesteknologi til fremstilling af mælkeproteinbaserede specialingredienser" er finansieret af Mejeribrugets ForskningsFond og Innovationsloven under Fødevareministeriet.

E-mail-adresser

Jes Chr. Knudsen: jes@life.ku.dk

Leif H. Skibsted: ls@life.ku.dk

Referencer

1. Portnaya, I.; Cogan, U.; Livney, Y.D.; Ramon, O.; Shimoni, K.; Rosenberg, M.; Danino, D. Micellization of bovine β -casein studied by isothermal titration microcalorimetry and cryogenic transmission electron microscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2006**, 54, 5555-5561
2. Knudsen, J.C.; Øgendal, L.H.; Skibsted, L.H. Droplet surface properties and rheology of concentrated oil in water emulsions stabilized by heat modified β -lactoglobulin B. *Langmuir* **2008**, 24, 2603-2610

**Repræsentativ
Formaling og Sigtning**

SKANLAB 

Vind en Mercedes sportsvogn med RETSCH, læs mere på www.retsch.com/grandprix

www.skanlab.com
rets@skanlab.com

 **Elmo Rietschle**
A Gardner Denver Product

**Vakuumpumper
Lavtryksskorporatorer
Sidekanalblæsere**

www.gd-elmoietschle.com
e-mail: info@dk.gardnerdenver.com
+45 59 44 40 50

**WATSON
MARLOW
ALITEA**



EUROPE'S NUMBER ONE POSITIVE DISPLACEMENT PUMP BRAND

Slangepumper med op til 5 års garanti

- Selvsugende, ventilløs, præcis
- Til væsker, gasblandinger, partikler
- Flowområde – fra 1 μ L/min til 8 m³/time
- Hurtig service: kun slangeskift nødvendigt
- Robust – tåler stærke kemikalier, op til IP66
- Pålidelig – bygget til 24-timers drift
- CIP, SIP, USP Class VI, FDA

Watson-Marlow Alitea
Tel 43 94 00 65 Fax 43 94 00 85 www.watson-marlow.dk