

## Utjecaj tribomehaničke mikronizacije i dodatka hidrokoloida na entalpiju i prividnu specifičnu toplinu modelnih otopina proteina sirutke

Zoran Herceg, Vesna Lelas, Suzana Rimac-Brnčić

Izvorni znanstveni rad – Original scientific paper

UDK: 637.344

### **Sažetak**

*Poznavanje termofizičkih svojstava hrane, posebno temperatura faznih promjena, specifične topline i entalpije, nužno je za definiranje parametara procesa zamrzavanja te za određivanje uvjeta skladištenja smrznute hrane.*

*U ovom radu ispitana su termofizička svojstva 10 % modelnih otopina pripremljenih sa 60% tribomehanički tretiranim i netretiranim koncentratom proteina sirutke sa i bez dodatka hidrokoloida (HVEP, YO-EH, YO-L i YO-M).*

*Neposredno prije pripreme modelnih otopina, koncentrat proteina sirutke u prahu tretiran je u laboratorijskom uređaju za tribomehaničku mikronizaciju i aktivaciju kod 40000 okretaja rotora u minuti (Patent: PCT/IB99/00757). Mjerenje raspodjele veličine čestica proteina sirutke u prahu provedeno je na instrumentu «Fritch – analysette 22».*

*Temperature faznih promjena određene su metodom diferencijalne termičke analize (DTA), dok su specifična toplina i entalpija izračunati primjenom odgovarajućih matematičkih modela.*

*Rezultati su pokazali da uslijed tribomehaničke obrade dolazi do promjena termofizičkih i energetskih svojstva materijala. Nakon tribomehaničke obrade dolazi do promjene granulometrijskog sastava koncentrata proteina sirutke, zbog čega je veća sposobnost stupanja u reakcije s prisutnim hidrokoloidima u modelnim otopinama, te značajne promjene termofizičkih svojstava navedenih modela.*

*Ključne riječi: tribomehanička mikronizacija, termofizička svojstva, koncentrat proteina sirutke, hidrokoloidi*

### **Uvod**

Tribomehanika je dio fizike koji proučava fenomen finog mljevenja pod dinamičkim uvjetima. Prvi uređaj za dinamičko fino mljevenje konstruiran je u Rusiji prije 60 godina, međutim do danas su sva istraživanja na tom području bila vezana isključivo uz mineralne materijale. Godine 1999. uređaj za dinamičko fino mljevenje i mikronizaciju prijavljen je pod brojem PCT/1B 99/00757 u Međunarodnom uredu za patente u Ženevi (International Bureau of WPO PCT Receiving Office in Geneva (Lelas, 1998.).

Proteini sirutke se zbog svoje nutritivne vrijednosti i funkcionalnih svojstava (topljivost, viskoznost, sposobnost vezanja vode, stabiliziranje emulzija, stvaranje pjene i sl.) često upotrebljavaju u prehrambenoj industriji za proizvodnju mliječnih deserata (Ker i Toledo, 1992., Xu, 1992., Hegedušić, 1994., King 1996.). Međutim, funkcionalna svojstva proteina kao sastojaka hrane ovise o kompleksnim interakcijama različitih čimbenika kao što su brzina zagrijavanja i hlađenja, koncentracija proteina, pH, ionskim vezama i međudjelovanju s drugim sastojcima hrane npr. hidrokoloide, šećeri, minerali i sl. (Smith, 1994., Huffman, 1996., Boye, 1997., Piližota, 1996.).

Proteini sirutke su prema strukturi tipični, kompaktni globularni proteini s relativno podjednakom raspodjelom niza nepolarnih (hidrofobnih), polarnih (neutralnih) te nenabijenih ili nabijenih ostataka aminokiselina. Intramolekularno nabrana struktura tih proteina rezultat je disulfidnih veza (S-S) između ostataka cisteina koje su unutar molekule uglavnom prekrivene hidrofobnim ostacima (Tratnik, 1998.). Zbog toga ti proteini ne čine čvrste agregate između sebe ili s drugim proteinima što ih čini podložnima da pod mehaničkim utjecajem mijenjaju svoju strukturu (Phillips, 1995.).

U uređaju za tribomehaničku mikronizaciju i aktivaciju pod dinamičkim uvjetima relativnim kretanjem jedne čestice po površini druge, zbog intenzivnih mehaničkih sila, dolazi do cijepanja proteinskih globula (Herceg, 2000.). Budući da su proteini sirutke kompleksni biopolimeri tribomehanička mikronizacija i aktivacija mijenja njihovu strukturu cijepanjem hidrofobnih i elektrostatskih veza, a posljedica je promjena njihove strukture (Molina, 2001., Galazka, 1995.). Tako promijenjena struktura proteina sirutke uzrokuje značajne promjene u funkcionalnim svojstvima proteina.

Termofizička svojstva hrane tijekom operacija koje uključuju prijelaz topline (zamrzavanje i odmrzavanje) rezultat su složene strukture i kemijskog sastava te njihove promjenjivosti tijekom procesiranja. Stoga je poznavanje termofizičkih svojstava hrane, posebno temperatura faznih promjena, specifične topline i entalpije, nužno za definiranje parametara procesa zamrzavanja te za određivanje uvjeta skladištenja smrznute hrane.

Cilj ovoga rada bio je utvrditi utjecaj tribomehaničke mikronizacije na fizikalna i termofizička svojstva koncentrata proteina sirutke kao i ispitati utjecaj dodatka hidrokoloida na osnovi karboksimetil celuloze u tako procesirane modelne sustave.

### ***Materijal i metode***

Ispitivanja su provedena na 10%-tnim modelnim otopinama pripremljenim s tribomehanički tretiranim, odnosno netretiranim koncentratom proteina sirutke kojima su dodani pojedini hidrokoloidi na bazi karboksimetilceluloze, te u vodenim otopinama istih hidrokoloida.

Pri pripremi modelnih otopina upotrijebljeni su sljedeći sastojci:

- Koncentrat proteina sirutke (60 % proteina sirutke u suhoj tvari) – «LURA» d.d., Zagreb
- Tribomehanički tretiran koncentrat proteina sirutke (60 % proteina sirutke u suhoj tvari)
- Hidrokoloidi na osnovi karboksimetilceluloze (tip – krisogum: YO-L i YO-M i tip – polifibron: HVEP i YO-EH) – Kristall-Chemie, Wiener Neudorf

Koncentrat proteina sirutke u prahu tretiran je u laboratorijskom uređaju za tribomehaničku mikronizaciju i aktivaciju kod 40000 okretaja rotora u minuti (Patent: PCT/1B99/00757).

Mjerenje raspodjele veličine čestica proteina sirutke u prahu provedeno je na instrumentu «Fritch – analysette 22», pri čemu je upotrijebljena leća ranga 100 mm. Princip rada uređaja za određivanje raspodjele veličine čestica bazira se na odstupanju laserske zrake tijekom prolaza kroz vodenu suspenziju čestica ispitivanog materijala. Neposredno prije mjerenja ultrazvukom je tretirana suspenzija čestica ispitivanog materijala sa svrhom razbijanja aglomerata čestica nastalih uslijed poprimanja vlage iz okoline. Raspodjela

veliĉine ĉestica te njihova specifiĉna površina izraĉunata je upotrebom kompjuterskog programa prema «Fraunhofer-ovom modelu».

Vodena otopina hidrokoloida (0,1, 0,2 i 0,4 %) pripravljena je otapanjem odgovarajuće mase hidrokoloida u destiliranoj vodi na temperaturi od 20 °C (uzorak 1). Modelne otopine koncentrata proteina sirutke, odnosno tribomehaniĉki tretiranih koncentrata proteina sirutke, dobivene su na isti naĉin kao i uzorak 1, ali tako da je u destiliranoj vodi najprije otopljena odgovarajuća koliĉina proteina sirutke a zatim je u tako pripravljenoj otopini otopljena odgovarajuća koliĉina hidrokoloida (Tablica 1).

Temperature faznih promjena (zamrzavanje, odmrzavanje) odreĉene su upotrebom diferencijalne termiĉke analize (DTA). Za njihovo odreĉivanje upotrijebljen je laboratorijski ureĉaj za DTA «MP ΔT-Pt-L» pri ĉemu je kontinuirano mjerena temperatura kao i temperaturna razlika izmeĉu uzorka i referentnog materijala (kvarcni pijesak). Hlaĉenje je provedeno upotrebom etanola i tekućeg dušika (brzina hlaĉenja bila je 10°C/min) dok je odmrzavanje provedeno na sobnoj temperaturi (20°C) okolnim zrakom. Brzina odmrzavanja bila je 0,5°C/min. Rezultat mjerenja su dobivene krivulje smrzavanja i odmrzavanja. Poĉetak DTA pika predstavlja poĉetak fazne promjene (zamrzavanja odnosno odmrzavanja).

Povezanost mjernog ureĉaja s raĉunalom omogućila je neposredno on-line praćenje procesa zamrzavanja i odmrzavanja uzoraka s velikom osjetljivošću mjerenja temperature (10 mK) i visokom frekvencijom uzorkovanja (10 mjerenja u sekundi).

Sva mjerenja provedena su tri puta a njihova aritmetiĉka sredina uzeta je kao konaĉni rezultat.

Entalpija je odreĉena upotrebom matematiĉkog modela koji su dali Chang i Tao, (1981.):

$$H_f = 9792,46 + 405096 y \quad /1/$$

$$H = H_f * H_r \quad /2/$$

$$H_R = a * T_r + (1 - a) T_r^b \quad /3/$$

$$a = 0,362 + 0,0498 (y - 0,73) - 3,465 (y - 0,73)^2 \quad /4/$$

$$b = 27,2 - 129,04 (a - 0,23) - 481,46 (a - 0,23)^2 \quad /5/$$

$$T_r = \frac{T - 227,6}{T_f - 227,6} \quad /6/$$

Prividna specifična toplina određena je iz sljedeće jednadžbe:

$$c_{pa} = \Delta H / \Delta T \quad /7/$$

gdje je:

$H_f$  - entalpija na temperaturi smrzavanja (J/kg)

$H$  - entalpija (J/kg)

$y$  - maseni udio vode (kg/kg)

$T_f$  - temperatura zamrzavanja (K)

$T$  - temperatura (K)

$c_{pa}$  - prividna specifična toplina (kJ/kgK)

Tablica 1: Sastav ispitivanih modelnih sustava

Table 1: Composition of the investigated model systems

Modelni sustavi Model systems	Sastojci Compounds				Suha tvar Solid matter (%)
	Voda Water (g)	Hidrokoloidi* Hydrocolloids * (g)	Proteini sirutke Whey proteins (g)	Tribomehanički tretirani proteini sirutke Tribomechanically treated whey proteins (g)	
1**	99,90	0,1	-	-	0,1
	99,80	0,2	-	-	0,2
	99,60	0,4	-	-	0,4
2***	90,00	0,1	9,9	-	10
	90,00	0,2	9,8	-	10
	90,00	0,4	9,6	-	10
3****	90,00	0,1	-	9,9	10
	90,00	0,2	-	9,8	10
	90,00	0,4	-	9,6	10

\* YO-L, YO-M; YO-EH, HVEP.

\*\* - vodena otopina hidrokoloida

\*\*\* - modelna otopina koncentrata proteina sirutke

\*\*\*\* - modelna otopina tribomehanički tretiranih koncentrata proteina sirutke

### ***Rasprava***

Koncentrat proteina sirutke u prahu podvrgnut je tribomehaničkoj obradi sa svrhom da se ispita izaziva li tribomehanička mikronizacija, i u kojoj mjeri, promjene na proteinima budući da bi eventualne promjene mogle značajno utjecati na termofizička svojstva proizvoda u koje se ti proteini dodaju.

Tijekom tribomehaničke obrade koncentrat proteina sirutke u prahu prolazi između više koncentričnih vijenaca udarnih zatika i ventilatorskih lopatica uređaja pri čemu čestice materijala, uslijed višekratne promjene smjera kretanja, međusobno kolidiraju i taru se jedna o drugu u kratkim vremenskim intervalima ( $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  s) pri čemu dolazi do znatnih promjena veličine proteinskih globula (Slika 1). Te promjene ovise o veličini polaznih čestica, razini ubrzanja čestica, kutu i broju sudara te o međusobnom trenju (Herceg, 2000., Bushan, 1999.).

*Slika 1: Raspodjela veličine čestica koncentrata proteina sirutke prije i nakon tribomehaničke obrade*

*Fig.1: Particle size distribution of whey protein concentrate before and after tribomechanical treatment*

Relativnim kretanjem jedne čestice proteina po površini druge u dinamičkim uvjetima dolazi do oštećenja površine čestica i sloja materijala koji je smješten neposredno ispod površine čestica te dolazi do pucanja peptidnih veza što uzrokuje usitnjavanje čestica proteina (Slika 1., tablica 2).

*Tablica 2: Specifična površina i raspodjela veličine čestica proteina sirutke prije i nakon tribomehaničkog tretiranja*

*Table 2: Specific area and particle size distribution of whey proteins before and after tribomechanical treatment*

Uzorak Sample	Specifična površina Specific area (m <sup>2</sup> /g)	Veličina čestica (µm) Particle size (µm)		
		manje od 10 % less than 10 %	manje od 50 % less than 50 %	manje od 90 % less than 90 %
Proteini sirutke Whey proteins	1,66	0,91	35,47	87,95
Tribomehanički tretirani proteini sirutke Tribomechanically treated whey proteins	3,12	0,74	3,25	49,51

*Tablica 3: Temperatura faznih promjena i entalpija modelnih sustava s dodatkom 0,1 % hidrokoloida*

*Table 3: Phase transition temperature and enthalpy of model systems with 0.1 % hydrocolloids addition*

Modelne otopine Model solutions	Hidrokoloidi Hydrocolloids	Temperatura zamrzavanja (početak) Freezing temperature (beginning) T <sub>f</sub> (°C)	Temperatura odmrzavanja (početak) Thawing temperature (beginning) T <sub>th</sub> (°C)	Entalpija na Enthalpy at (kJ/kg)				
				0°C	-5°C	-10°C	-20°C	-30°C
1	YO-L	-0,07	-1,78	433,72	58,19	45,39	32,58	19,81
	YO-M	-0,11	-1,81	445,74	58,48	45,67	32,64	19,87
	HVEP	-0,17	-1,89	463,77	58,82	45,51	32,66	19,89
	YO-EH	-0,20	-1,94	473,79	59,06	45,55	32,66	19,90
2	YO-L	-0,83	-2,75	506,53	125,68	82,40	57,72	35,12
	YO-M	-0,92	-2,77	425,80	127,44	82,77	57,87	35,19
	HVEP	-1,04	-2,86	549,47	129,72	82,99	58,03	35,30
	YO-EH	-1,09	-2,89	560,88	130,69	83,15	58,06	35,34
3	YO-L	-1,48	-3,28	655,16	139,38	84,24	58,63	35,56
	YO-M	-1,53	-3,33	669,13	140,69	84,49	58,66	35,68
	HVEP	-1,60	-3,45	689,38	142,53	84,72	58,74	35,75
	YO-EH	-1,66	-3,49	706,53	144,14	84,95	58,81	35,79

\* Entalpija je izračunata pri temperaturama 0, -5, -10, -20 i -30 °C.

Tablica 4: Temperature faznih promjena i entalpija modelnih sustava s dodatkom 0,2 % hidrokoloida

Table 4: Phase transition temperature and enthalpy of model systems with 0.2 % hydrocolloids addition

Modelne otopine Model solutions	Hidrokoloidi Hydrocolloids	Temperatura zamrzavanja (početak)	Temperatura odmrzavanja (početak)	Entalpija na Enthalpy at (kJ/kg)				
		Freezing temperature (beginning) $T_f$ (°C)	Thawing temperature (beginning) $T_{th}$ (°C)	0°C	-5°C	-10°C	-20°C	-30°C
1	YO-L	-0,18	-1,91	467,70	53,58	41,07	29,48	17,93
	YO-M	-0,24	-1,97	488,77	53,96	41,08	29,52	17,97
	HVEP	-0,32	-2,08	515,73	54,49	41,24	29,57	18,01
	YO-EH	-0,36	-2,11	530,64	54,78	41,24	29,61	18,01
2	YO-L	-0,94	-2,89	528,39	127,77	82,74	57,88	35,19
	YO-M	-0,99	-2,96	539,25	128,75	82,85	57,95	35,29
	HVEP	-1,11	-3,05	564,71	131,11	83,11	58,10	35,34
	YO-EH	-1,16	-3,14	576,43	132,12	83,34	58,14	35,38
3	YO-L	-1,53	-3,68	669,13	140,69	84,49	58,66	35,68
	YO-M	-1,58	-3,77	683,35	142,01	84,69	58,70	35,71
	HVEP	-1,69	-3,89	715,29	144,88	85,06	58,85	35,83
	YO-EH	-1,73	-3,99	726,74	145,93	85,17	58,93	35,83

\* Entalpija je izračunata pri temperaturama 0, -5, -10, -20 i -30 °C.

Rezultati mjerenja DTA-om pokazali su da modelne otopine pripravljene s tribomehanički tretiranim proteinima imaju znatno nižu temperaturu zamrzavanja od modelnih otopina pripremljenih s tribomehanički netretiranim koncentratom proteina sirutke. Tijekom određivanja temperatura zamrzavanja i odmrzavanja geometrija mjernih udubljenja DTA uređaja osiguravala je jednodimenzionalni prijelaz topline u sustavu što omogućuje pretpostavku da latentna toplina taljenja leda ne utječe na raspodjelu temperature u mjernom bloku.

Budući da je tribomehanička obrada rezultirala cijepanjem proteinskih lanaca i slabljenjem trodimenzionalne strukture proteinskih globula, omogućena je povećana hidratacija i bubrenje sirutkinih proteina. Naime, proteinske fragmenti u vodenoj otopini tvore globule kod kojih je unutarnji dio globule hidrofoban a vanjski dio izrazito hidrofilan, pri čemu karboksilne skupine (-COO<sup>-</sup>) elektrostatskim (Coulombo-vim) silama vežu dipolne molekule vode, a dio se vode, uslijed odvajanja proteinskih fragmenata i aminokiselina te promjene prostorne orijentacije aminokiselinskih ostataka,



imobilizira u trodimenzionalnu strukturu gela (bubrenje) (Ipsen, 2000., Verheul, 1998., Kolakowski, 2001.). Posljedica navedenih pojava je povećanje entropije sustava i zahtjeva za većom količinom latentne topline fazne promjene što rezultira pomakom točke zamrzavanja prema nižim temperaturama kod modelnih otopina pripremljenih s tribomehanički tretiranim proteinima sirutke.

*Tablica 5: Temperature faznih promjena i entalpija modelnih sustava s dodatkom 0,4 % hidrokoloida*

*Table 5: Phase transition temperature and enthalpy of model systems with 0.4 % hydrocolloids addition*

Modelne otopine Model solutions	Hidrokoloidi Hydrocolloids	Temperatura zamrzavanja (početak) Freezing temperature (beginning) T <sub>f</sub> (°C)	Temperatura odmrzavanja (početak) Thawing temperature (beginning) T <sub>th</sub> (°C)	Entalpija na Enthalpy at (kJ/kg)				
				0°C	-5°C	-10°C	-20°C	-30°C
1	YO-L	-0,37	-2,19	533,77	56,12	42,32	30,37	18,47
	YO-M	-0,42	-2,23	552,62	56,49	42,35	30,38	18,48
	HVEP	-0,49	-2,32	579,53	57,03	42,44	30,46	18,51
	YO-EH	-0,57	-2,39	613,66	57,69	42,52	30,49	18,55
2	YO-L	-1,19	-3,05	583,39	132,83	83,45	58,18	35,42
	YO-M	-1,28	-3,12	604,92	134,74	83,71	58,33	35,49
	HVEP	-1,36	-3,31	624,09	136,61	83,97	58,40	35,52
	YO-EH	-1,41	-3,34	637,23	137,73	84,11	58,45	35,56
3	YO-L	-1,78	-4,02	742,28	147,39	85,36	59,01	35,90
	YO-M	-1,86	-4,09	767,68	149,71	85,62	59,11	35,94
	HVEP	-1,94	-4,22	794,02	152,07	85,91	59,19	36,12
	YO-EH	-2,13	-4,35	861,97	158,21	98,27	59,45	36,16

\* Entalpija je izračunata pri temperaturama 0, -5, -10, -20 i -30 °C.

Modelne otopine pripremljene s tribomehanički tretiranim koncentratima proteina sirutke imale su nižu temperaturu odmrzavanja od modelnih otopina pripremljenih netretiranim koncentratima proteina sirutke što se vidi iz tablica 3, 4 i 5.

Ovakvo ponašanje proteina moguće je objasniti činjenicom da tribomehanički tretirani proteini sirutke (proteinski fragmenti i slobodne aminokiseline) u otopini na sebe navedenim mehanizmom vežu veće količine vode što uzrokuje nastajanje veće količine malih kristala leda tijekom smrzavanja. Isto tako, tijekom procesa odmrzavanja mali kristali leda su na

nižim temperaturama topljiviji od velikih kristala, te na nižim temperaturama zahtijevaju veću količinu latentne topline taljenja.

*Tablica 6: Prividna specifična toplina modelnih otopina proteina sirutke s dodatkom 0,1 % hidrokoloida*

*Table 6: Apparent specific heat of whey protein model solutions with 0.1% hydrocolloids addition*

Modelne otopine Model solutions	Hidrokoloidi Hydrocolloids	Prividna specifična toplina Apparent specific heat (kJ/kgK)			
		- 5°C	-10°C	-20°C	- 30°C
1	YO-L	75,104	2,561	1,281	1,276
	YO-M	77,451	2,602	1,282	1,277
	HVEP	80,990	2,661	1,284	1,276
	YO-EH	82,946	2,702	1,289	1,276
2	YO-L	76,171	8,655	2,467	2,261
	YO-M	79,472	8,932	2,489	2,268
	HVEP	83,950	9,354	2,497	2,273
	YO-EH	86,038	9,519	2,508	2,273
3	YO-L	103,166	11,030	2,561	2,306
	YO-M	105,696	11,161	2,583	2,298
	HVEP	109,371	11,561	2,598	2,298
	YO-EH	112,488	11,840	2,613	2,304

Rezultati dobiveni nakon provedene diferencijalne termičke analize potvrđuju dosadašnja istraživanja da hidrokoloidi na bazi karboksime-tilceluloze pokazuju određena krioprotektorska svojstva (Boye, 1997., Goff, 1993., Miller-Livney, 1995., Vafiadis, 1997.).

Uočeno je, da svi hidrokoloidi značajno utječu na temperaturu zamrzavanja, pri čemu su izraziti učinak na navedena termofizička svojstva imali hidrokoloidi tipa polifibron HVEP i YO-EH.

Ovakav učinak hidrokoloida moguće je objasniti sposobnošću aktivnih grupa hidrokoloida da izgrađuju vodikove mostove s dipolnim molekulama vode i s disociranim polarnim grupama proteinskih fragmenata te na taj način snižavaju temperature zamrzavanja ispitivanih sustava.

Tablica 7: Prividna specifična toplina modelnih otopina proteina sirutke s dodatkom 0,2 % hidrokoloida

Table 7: Apparent specific heat of whey protein model solutions with 0.2% hydrocolloids addition

Modelne otopine Model solutions	Hidrokoloidi Hydrocolloids	Prividna specifična toplina Apparent specific heat (kJ/kgK)			
		- 5°C	-10°C	-20°C	- 30°C
1	YO-L	80,123	2,501	1,159	1,155
	YO-M	82,101	2,576	1,155	1,155
	HVEP	86,721	2,650	1,167	1,155
	YO-EH	88,862	2,708	1,166	1,159
2	YO-L	82,823	9,007	2,486	2,268
	YO-M	86,965	9,179	2,489	2,276
	HVEP	92,248	9,599	2,500	2,276
	YO-EH	95,172	9,756	2,519	2,276
3	YO-L	105,686	11,238	2,583	2,298
	YO-M	108,268	11,465	2,598	2,298
	HVEP	114,080	11,965	2,621	2,302
	YO-EH	116,162	12,152	2,624	2,310

Prividna specifična toplina ispod 0°C izračunata je iz jednadžbe (7). Za izračunavanje su korišteni temperaturni intervali od 0 do -5 °C, od -5 do -10 °C, od -10 do -20°C te od -20 do -30 °C (Tablice 6, 7 i 8). Entalpija ispitivanih sustava određena je za temperature zamrzavanja kod 0, -5, -10, -20 i -30 °C (Tablice 3, 4 i 5). Najveća promjena prividne specifične topline uočena je u prvom, odnosno drugom intervalu, što je posljedica kristalizacije i oslobađanja znatne količine latentne topline kristalizacije. Tribomehanički tretman i dodatak hidrokoloida je u znatnoj mjeri utjecao na entalpiju i prividnu specifičnu toplinu što je povezano s većom sposobnošću vezanja vode tribomehanički tretiranih proteina te povećavanja udjela hidrokoloida sa 0,1 na 0,2 odnosno 0,4 %. Najveću prividnu specifičnu toplinu i entalpiju imali su modelni sustavi pripremljeni s hidrokoloidima tipa polifibron DIKO i YO-EH (Tablice 3-8).

Izniman utjecaj na entalpiju i prividnu specifičnu toplinu hidrokoloida tipa polifibron (HVEP i YO-EH) pretpostavlja da ti hidrokoloidi usporavaju ili potpuno sprječavaju migraciju vode iz okoline proteinskih globula (fragmenata), a ujedno smanjuju površinsku napetost vode, čime se usporava rast i ograničava veličina kristala leda, odnosno smanjuje maseni udio smrznute vode u modelnim otopinama, što rezultira sniženjem početne temperature zamrzavanja vode.

*Tablica 8: Prividna specifična toplina modelnih otopina proteina sirutke s dodatkom 0,4 % hidrokoloida*

*Table 8: Apparent specific heat of whey protein model solutions with 0.4 % hydrocolloids addition*

Modelne otopine Model solutions	Hidrokoloidi Hydrocolloids	Prividna specifična toplina Apparent specific heat (kJ/kgK)			
		- 5°C	-10°C	-20°C	- 30°C
1	YO-L	90,112	2,761	1,194	1,190
	YO-M	94,036	2,826	1,198	1,190
	HVEP	97,495	2,918	1,198	1,194
	YO-EH	99,899	3,033	1,202	1,195
2	YO-L	95,531	9,876	2,527	2,276
	YO-M	99,225	10,205	2,538	2,284
	HVEP	104,498	10,527	2,557	2,287
	YO-EH	111,194	10,742	2,566	2,228
3	YO-L	118,977	11,987	2,635	2,309
	YO-M	123,597	12,407	2,650	2,317
	HVEP	128,389	12,818	2,673	2,317
	YO-EH	140,571	13,230	3,882	2,328

### **Zaključci**

Tijekom tribomehaničke obrade, zbog intenzivnih mehaničkih opterećenja, dolazi do promjene granulometrijskog sastava te povećanja specifične površine koncentrata proteina sirutke.

Metodom diferencijalne termičke analize utvrđeno je da nakon tribomehaničke mikronizacije modelne otopine proteina sirutke imaju znatno nižu temperaturu zamrzavanja nego prije tribomehaničke obrade.

Modelne otopine pripremljene s tribomehanički tretiranim proteinima imaju znatno višu entalpiju i prividnu specifičnu toplinu nego modelne otopine pripremljene s tribomehanički netretiranim koncentratom proteina sirutke.

Uočeno je, da svi hidrokoloidei značajno utječu na temperature zamrzavanja, entalpiju te prividnu specifičnu toplinu pri čemu su izraziti učinak na termofizička svojstva imali hidrokoloidei tipa polifibron, DIKO i YO-EH.

#### *INFLUENCE OF TRIBOMECHANICAL MICRONIZATION AND HYDROCOLLOIDS ADDITION ON ENTHALPY AND APPARENT SPECIFIC HEAT OF WHEY PROTEIN MODEL SOLUTIONS*

##### *Summary*

*Knowledge of thermophysical properties, especially the phase transitions temperature, specific heat and enthalpy, are essential in defining the freezing process parameters as well as storage conditions of frozen food.*

*In this work thermophysical properties of 10% model solutions prepared with 60% whey protein concentrate (WPC) with various hydrocolloids addition (HVEP, YO-EH, YO-L i YO-M) were investigated.*

*Powdered whey protein concentrate was treated in equipment for tribomechanical micronization and activation at 40000 rpm (Patent: PCT/IB99/00757) just before model solutions preparation. Particle size analysis was performed using Frich –laser particle sizer “analysette 22”.*

*The phase transition temperatures were determined by differential thermal analysis (DTA), while specific heat and enthalpy were calculated according to several mathematical equations.*

*The results have shown that, due to tribomechanical treatment, certain changes in thermophysical and energetic properties of materials occurred. Tribomechanical treatment affects changes in granulometrical composition of WPC which result in higher abilities of reactions with hydrocolloids in model*

*solutions and significant changes in thermophysical properties of the mentioned models.*

*Key words: tribomechanical micronization, thermophysical properties, whey proteins concentrate, hydrocolloids*

### ***Literatura:***

- BHUSHAN B. (1999.): Nanoscale tribophysics and tribomechanics, Elsevier *Wear*, 225-229.
- BOYE J.I., ALLI I., RAMASWAMY H., RAGHAVAN V.G.S. (1997.): Interactive effects of factor affecting gelation of whey proteins, *J. Food Sci.*, 62, 57-65.
- CHANG, H.D., TAO L.C. (1981.): Correlations of enthalpies of food systems, *J. Food Sci.* 46, 1493-1497.
- GALAZKA V.B., LEDVARD D.A., DICKINSON E., LANGLEY K.R. (1995.): High pressure effects on emulsifying behaviour of whey protein concentrate, *Journal Food Sci.* 60, 1341-1343.
- GOFF H.D., CALDWELL K., STANLEY W., MAURICE T.J.; (1993.): The influence of polysaccharides on the glass transition in frozen sucrose solutions and ice cream, *J. Dairy Sci.*, 76, 1268-1277.
- HEGEDUŠIĆ V., PILIŽOTA V., ŠUBARIĆ D. (1994.): Rheological and thermophysical properties of Model Ice cream mixtures, *Prehrambeno-tehnol. Biotehno. Rev.*, 32, 67-70.
- HERCEG, Z. (2000.) Influence of tribomechanical micronization on the physical properties of whey protein concentrate, dissertation, Faculty of Food Technology and Biotechnology, Zagreb, Croatia
- HUFFMAN, L.M. (1996.): Processing whey protein for use as a food ingredient. *Food Technol.* 50, 49-52.
- IPSEN R., OTTE J., DOMINGUEZ E., QVIST K.B. (2000.): Gelation of whey protein induced by proteolysis or high pressure treatment, *Australian Journal of Dairy Technology*, 55, 49-52.
- KER, Y.C., TOLEDO, R.T. (1992.): Influence of shear treatments on consistency and gelling properties of whey protein isolate suspension, *J. Food Sci.*, 57, 82.
- KING, L., (1996.): Whey protein concentrates as ingredients, *Food Tech. Europe*, 3, 88-89.
- KOLAKOWSKI P., DUMAY E., CHEFTEL J.C (2001.): Effects of high pressure and low temperature on beta-lactoglobulin unfolding and aggregation, *Food Hydrocolloids*, 15, 215-232.
- LELAS, T.(1998.): PATENT: PCT/1B 99/00757, Vorrichtung zum Mikronisieren von Materialien und neuartige Verwendungsmöglichkeiten derartig mikronisierter Materialien, Geneve.

- MILLER-LIVNEY T., HARTEL R.W. (1995.): IFT Annual Meeting, 102.
- MOLINA E., PAPADOPOULOU A., LEDWARD D.A. (2001.): Emulsifying properties of high pressure treated soy protein isolate and 7S and 11S globulins, *Food Hydrocolloids*, 15, 263-269.
- PHILLIPS, G.O.; WILLIAMS, P.A. (1995.): Interaction of hydrocolloids in food systems, In: *Ingredient Interactions*, Gaonkar, G., Marcel Dekker, Inc. New York, 131-170.
- PILIŽOTA V., ŠUBARIĆ D., LOVRIĆ T., (1996.): Rheological properties of CMC dispersion at low temperatures, *Food Technol. Biotechnol.*, 32, 87-90.
- SMITH, D.M. (1994.): Protein interactions in gels, Protein-protein interactions, In: *Thermal analysis of food*, Elsevier Applied Sci. New York: 209-224.
- TRATNIK, LJ. (1998.): Milk-technology, biochemistry and microbiology, Croatian milk society, Zagreb, 345-380.
- VAFIADIS D.K. (1997.): *Dairy Field* 180,37-38.
- VERHEUL M., ROEFS S.P.F.M. (1998.): Structure of whey protein gels, studies by permeability, scanning electron microscopy and rheology, *Food Hydrocolloids*, 12, 17-24.
- XU, S.Y., STANLEY D.W., DAVIDSON V.J., GOFF H.D: *LeMaguer M.*, (1992.): Hydrocolloid/Milk gel formation and properties, *J. Food Sci.* 57, 96-102.

**Adrese autora-Author's addresses:**

Dr.sc. Zoran Herceg  
Dr.sc. Vesna Lelas, red. prof.  
Mr.sc. Suzana Rimac - Brnčić  
Prehrambeno-biotehnoški fakultet,  
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

**Prispjelo-Received:**

15. 03. 2002.

**Prihvaćeno-Accepted:**

06. 05. 2002.