

Millena RUSZKOWSKA

e-mail: m.ruszkowska@wpit.am.gdynia.pl

Wydział Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa, Akademia Morska, Gdynia

Pieczywo bezglutenowe – ocena trwałości z zastosowaniem metod sorpcyjnych

Wstęp

Pieczywo stanowi podstawowy składnik codziennej diety, dostarczając cennych składników odżywczych. Należy do produktów nietrwałych a niekorzystne zmiany fizykochemiczne zachodzą w nim bezpośrednio po wypieku [Fik, 2004]. Pieczywo powszechnie dostępne na rynku to wyroby pszenne, żytnie i mieszane, oraz pieczywo specjalne i dietetyczne [Flaczyk i in., 2011, Pająk i in., 2013].

W przypadku osób chorych na celiakię pieczywo musi spełniać określone wymogi. Przede wszystkim musi być przygotowane na bazie składników pozbawionych glutenu. Pojawia się również problem dostępności takiego pieczywa w sieciach handlowych, jego ceny i jakości.

Opracowanie receptur chleba bezglutenowego o wyglądzie zbliżonym do chleba tradycyjnego i o odpowiednich walorach sensorycznych jest bardzo trudne ze względu na nieodpowiednie właściwości wypiekowe stosowanych surowców [Gallager i Gormley, 2003]. Brak w nich glutenu, odpowiadającego m.in. za elastyczność ciasta powoduje, że chleb bezglutenowy często ma mniejszą objętość i gorszą strukturę miększa [Diowks, 2008].

Jakość pieczywa jest zagadnieniem złożonym i obejmuje szereg cech, m.in: zdrowotność, smakowitość, świeżość i trwałość. Jednym ze sposobów przedłużenia trwałości i opóźnienia czerstwienia jest przechowywanie pieczywa w stanie zamrożonym [Fik i Celej, 1993; Fik, 2004]. Osoby chore na celiakię mają zatem możliwość samodzielnego wypieku pieczywa w warunkach domowych np. z gotowych mieszanek bezglutenowych oferowanych przez sklepy ekologiczne, a następnie przechowania zamrożonego pieczywa w warunkach domowych.

Celem badań była ocena trwałości miększa pieczywa bezglutenowego przygotowanego z gotowej mieszanki do wypieku chleba w warunkach domowych i określenie jakości miększa pieczywa bezglutenowego przechowywanego zamrażalniczo z wykorzystaniem metod sorpcyjnych.

Badania doświadczalne

Materiały

W przeprowadzonych badaniach poddano ocenie zarówno surowiec, z którego przygotowano pieczywo jak i gotowy produkt – pieczywo świeże i przechowywane.

W związku z powyższym materiałem badawczym były trzy produkty: pierwszy to gotowa mieszanka do wypieku chleba bezglutenowego *Finax* – zakupiona w sklepie internetowym (I), (Tab. 1), drugi produkt – chleb świeży bezglutenowy (II), natomiast trzeci to chleb bezglutenowy przechowywany w warunkach zamrażalniczych (-18°C), (III).

Tab. 1. Skład surowcowy i chemiczny produktu I – mieszanki do wypieku pieczywa bezglutenowego w warunkach domowych

[wg informacji producenta umieszczonej na opakowaniu produktu]

Produkt	Skład surowcowy	Parametr	Zawartość w 100 g
I	Skrobia kukurydziana, cukier, olej palmowy, proszek z całych jaj (jaja, syrop glukozowy, cukier), skrobia modyfikowana kukurydziana E 1450, syrop glukozowy z kukurydzy, substancje spulchniające E450, E500, substancje zagęszczające, guma guar, kruszone łuski <i>Plantago psyllium</i> L., wanilina	Wartość energetyczna, [kJ/kcal]	1450/340
		Białko, [g]	2
		Węglowodany, [g]	79
		Tłuszcz, [g]	<0,5
		Błonnik, [g]	9

Opis badań

Chleb świeży bezglutenowy (II) przygotowano w warunkach domowych z gotowej mieszanki *Finax*, według zaleceń producenta podanych na opakowaniu (temp.: 200°C, czas: 35 minut). Uzyskany materiał podzielono na dwie części, jedną przeznaczono do badań właściwości sorpcyjnych miększa pieczywa bezglutenowego świeżego (II), drugą część poddano procesowi zamrażania w temperaturze -18°C (III). Chleb bezglutenowy III przed przechowywaniem zamrażalniczym opakowano w folię polipropylenową. Następnie przez okres 30 dni przechowywano w warunkach zamrażalniczych, a po upływie założonego czasu przechowywania, chleb rozmrożono w temperaturze pokojowej i poddano miększu ocenie jakości metodami sorpcyjnymi.

Metodyka

Ocenę trwałości badanych produktów z zastosowaniem metod sorpcyjnych przeprowadzono wykonując każdorazowo oznaczenia w trzech powtórzeniach.

Początkowa zawartość wody w badanych produktach I, II i III była oznaczana metodą suszenia [Krelowska-Kulas, 1993]. Zawartość wody (X_1) obliczono w gramach na 100 gramów suchej masy według równania (1):

$$X_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m} \cdot 100 \quad (1)$$

gdzie:

m – masa naczynka pustego, [g],

m_1 – masa naczynka z próbą przed suszeniem, [g],

m_2 – masa naczynka z próbą po suszeniu, [g].

Aktywność wody oznaczano w aparacie *AquaLab Seria 3 model TE*, (dokładność $\pm 0,003$) w temperaturze 20°C. W badanych produktach wyznaczono zarówno początkową aktywność wody jak również aktywność wody po 45 dniach przechowywania prób w eksykatorach w środowisku o aktywności wody 0,069÷0,979 [Ruszkowska, 2012a, b].

Ocena właściwości sorpcyjnych była przeprowadzona z wykorzystaniem statycznej metody eksykatorowej opartej na wyznaczeniu równowagowej wilgotności pomiędzy badaną próbą z środowiskiem o określonej wilgotności względnej uzyskanej za pomocą nasyconych roztworów soli [Tyszkiewicz, 1987]. Zakres badań obejmował aktywność wody od 0,069 do 0,979. Materiał badawczy przechowywano w temperaturze 20°C, przez okres 45 dni od umieszczenia prób w eksykatorach [Ruszkowska, Palich, 2010].

Na podstawie początkowej masy produktu oraz uzyskanych zmian zawartości wody w badanych zakresach aktywności wody, obliczono równowagowe zawartości wody i wyznaczono izotermy sorpcji.

Ocenę właściwości sorpcyjnych badanych produktów określono poprzez matematyczny opis izoterm sorpcji wyznaczonych z wykorzystaniem równania *Brunauera, Emmeta i Tellera* (BET), w zakresie aktywności wody 0,069 $\leq a_w \leq$ 0,330 [Ościk, 1979; Paderewski, 1999]:

$$a = \frac{V_m c a_w}{(1 - a_w [1 + (c - 1) a_w])} \quad (2)$$

gdzie:

a – adsorpcja, [g/g];

V_m – zawartość wody w monowarstwie [g/g];

c – stała energetyczna [kJ/mol];

a_w – aktywność wody, [-].

Wyniki badań i analiza

W przeprowadzonych badaniach założono, że mięksisz chleba bezglutenowego przechowywanego w warunkach zamrażalniczych może różnić się właściwościami sorpcyjnymi od mięksiszu chleba bezglutenowego świeżego.

Wilgotność mąki

Wilgotność mąki jest podstawowym kryterium oceny jej jakości. Norma dopuszcza do obrotu mąkę o wilgotności do 15% [Gąsiorowski, 2004]. W przeprowadzonych badaniach surowcem do wypieku ocenianego pieczywa I i II była mieszanka *Finax*, złożona z szeregu komponentów (Tab. 1), zatem zawartość i aktywność wody była wypadkową właściwości poszczególnych składników i zwieriała się w normie.

Ocena początkowej zawartości i aktywności wody

Pierwszy etap badań obejmował ocenę początkowej zawartości i aktywności wody w surowcu-mieszance *Finax* (I), w chlebie świeżym bezglutenowym (II) oraz w chlebie po 30-dniowym procesie przechowywania w warunkach zamrażalniczych (III), (-18°C). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zdecydowanie wyższą początkową zawartością i aktywnością wody charakteryzował się chleb świeży (I), co prawdopodobnie wynikało z wypadkowej ilości wody i stopnia jej związania z matrycą ciała stałego (Tab. 2).

Tab. 2. Początkowa wilgotność i aktywność wody badanych produktów

Produkt	Zawartość wody g/100 g s.s.	SD	Aktywność wody	SD
I	12,40	0,0011	0,410	0,0025
II	93,29	0,0047	0,970	0,0030
III	88,05	0,0032	0,959	0,0015

Zawartość wody w próbce III, uległa obniżeniu, przy czym aktywność wody zmieniła się nieznacznie w porównaniu z produktem świeżym II. Przypuszczać można, że w produkcie III nastąpiło wydzielenie wody w postaci wolnej, co przyczyniło się prawdopodobnie do jej odparowania do otoczenia. Prawdopodobnie przyczyną obniżenia jakości produktu III mogła być również zbyt wysoka temperatura zamrażania (-18°C) oraz brak możliwości monitoringu szybkości procesu mrożenia. W rezultacie proces mrożenia odbywał się w tej samej temperaturze, w której produkt był przechowywany w warunkach domowych. W związku z tym nadmierne wydłużenie czasu mrożenia prawdopodobnie przyczyniło się do niekorzystnych zmian w strukturze mięksiszu wywołanych agregacją granул skrobi, w wyniku, czego nastąpiła zmiana dystrybucji wody w produkcie przechowywanym w warunkach zamrażalniczych [Ocieczek i Puksza, 2011].

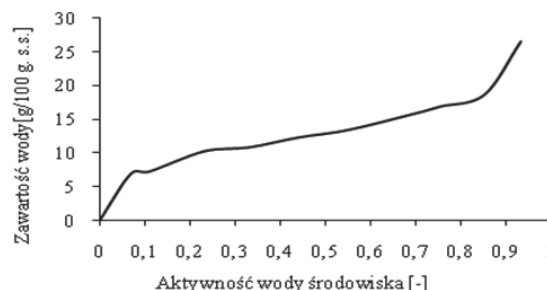
Na podstawie oceny aktywności wody w całym zakresie badanej aktywności wody ($a_w = 0,069-0,979$) stwierdzono, że mięksisz chleba bezglutenowego II charakteryzował się wyższymi wartościami aktywności wody w ocenianym zakresie aktywności w porównaniu z pieczywem przechowywanym zamrażalniczo (III) i mieszanką *Finax* (I).

Tab. 3. Aktywność wody badanych produktów I, II i III po 30 dniach przechowywania

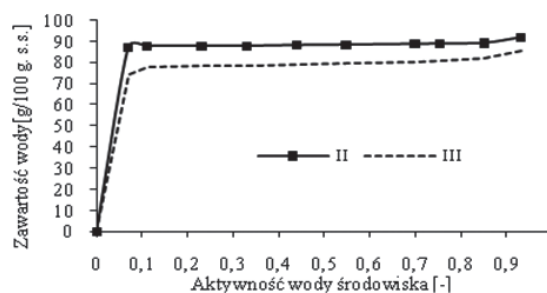
Aktywność wody (-)	Produkt I	Produkt II	Produkt III
0,069	0,109	0,221	0,208
0,111	0,123	0,253	0,215
0,231	0,276	0,329	0,285
0,330	0,317	0,358	0,328
0,440	0,416	0,432	0,425
0,548	0,505	0,528	0,516
0,699	0,649	0,666	0,661
0,754	0,717	0,730	0,728
0,851	0,822	0,834	0,832
0,979	0,945	0,964	0,956

Ocena trwałości mięksiszu

W drugim etapie badań dokonano oceny trwałości mięksiszu pieczywa bezglutenowego II i III oraz surowca I z zastosowaniem metod sorpcyjnych, poprzez ocenę położenia izoterm sorpcji wyznaczonych w temperaturze 20°C przez okres 45 dni (Rys. 1 i 2) oraz ocenę aktywności wody.



Rys. 1. Izoterma sorpcji pary wodnej mieszanki *Finax*



Rys. 2. Izoterma sorpcji pary wodnej chleba bezglutenowego świeżego II i przechowywanego III

Izoterma sorpcji pary wodnej

Opracowanie uzyskanych wyników badań właściwości sorpcyjnych, przeprowadzono korzystając z programu komputerowego *Jandel-Table Curve 2D v 5.01*, za pomocą którego określono parametry procesu sorpcji takie jak pojemność warstwy monomolekularnej oraz stałą energetyczną. Korzystając również z tego programu określono dopasowanie danych empirycznych do równania *Brunauera, Emmeta i Tellera (BET)* przez wyznaczenie wartości współczynnika determinacji (r^2) dopasowanie błędu standardowego (*FitStdErr*) oraz wartość statystyki *F (Fstat)*.

Znając zawartości wody w warstwie monomolekularnej zaadsorbowanej w temperaturze niższej od temperatury wrzenia oraz tzw. powierzchnię siadania cząsteczki wody obliczono powierzchnię właściwą badanych produktów w oparciu o równanie [Paderewski, 1999]:

$$a_{sp} = \omega \frac{V_m}{M} N \quad (3)$$

gdzie:

a_{sp} – powierzchnia właściwa sorpcji, [m^2/g s.s.],

N – liczba *Avogadra*, [cząst./mol],

M – masa cząsteczkowa wody, [g/mol],

ω – powierzchnia siadania wody, $\omega = 1,05 \cdot 10^{-19} \cdot m^2/cząst.$

Izoterma sorpcji pary wodnej mieszanki do wypieku chleba I odzwierciedlała w całym przebiegu zjawisko adsorpcji pary wodnej i charakteryzowała się przebiegiem sigmoidalnym (Rys. 1). Porównanie właściwości sorpcyjnych mięksiszu chleba bezglutenowego II i przechowywanego zamrażalniczo III, przedstawiono na rys. 2. Wyznaczone krzywe przedstawiały zjawisko desorpcji, będące skutkiem procesu wysychania i czerstwienia.

Chleb bezglutenowy III charakteryzował się obniżeniem właściwości sorpcyjnych w całym zakresie aktywności wody. Można, zatem przypuszczać, że zastosowanie temperatury -18°C, podczas niekontrolowanego procesu zamrażania jak i 30-dniowy okres przechowywania w warunkach zamrażalniczych determinowały zmianę i obniżenie zdolności utrzymania wody wolnej i strukturalnej, czego konsekwencją było starzenie się pieczywa.

Prawdopodobnie w produkcji III oprócz procesu wysychania (oddawanie wody wolnej do otoczenia) i czerstwienia, podczas którego nastąpiły zmiany zdolności wiązania wody przez miękisz, miało miejsce również wymrożenie wody z hydrokoloidów odpowiedzialnych za tworzenie struktury produktu bezglutenowego. Hydrokoloidy mają zdolność do międzycząsteczkowych asocjacji, które prowadzą do utworzenia uporządkowanej, przestrzennej struktury polimeru-żelu, zdolnej do zatrzymania wody. Jednakże w niektórych przypadkach obserwuje się wydzielenie wody (synerżę) w czasie przechowywania żeli, co jest konsekwencją agregacji łańcuchów polimeru [Dłużewska i Krygier, 2007; Kozłowicz, 2012], a w konsekwencji w czasie przechowywania zamrażalniczego może dojść do wymrożenia części wydzielonej wody.

Parametry V_m i C_e równania BET uzyskane w zakresie $a_w = 0,069 \div 0,330$ [Ruszkowska i Palich, 2010] zestawiono w tab. 4.

Wykorzystanie metod sorpcyjnych do charakterystyki trwałości pieczywa bezglutenowego polega m.in. na wyznaczeniu pojemności monowarstwy V_m , ponieważ na jej podstawie można określić ilość wody silnie adsorbowanej, tym samym umożliwia teoretycznie wyznaczyć optymalną zawartość wody zapewniającą najlepszą stabilność produktu [Ociecek i Puksza, 2011; Perrez-Alonso i in. 2006].

Tab. 4. Parametry równania BET badanych produktów oraz powierzchnia właściwa sorpcji

Produkt	Parametry		r^2	FitStdErr	Fstat	Powierzchnia właściwa sorpcji m^2/g s.s.
	V_m g/100 g	C_e kJ·mol ⁻¹				
I	7,772	59,467	0,9326	0,6327	27,7165	269
II	68,873	32,493	0,9171	13,006	33,2029	198
III	60,891	35,333	0,9360	10,0942	43,8758	179

V_m – pojemność monowarstwy;

C_e – stała energetyczna,

r^2 – współczynnik determinacji,

FitStdErr – dopasowanie błędu standardowego,

Fstat – wartość statystyki F

Wyższą wartością warstwy monomolekularnej charakteryzował się miękisz chleba bezglutenowego świeżego II. Niższa wartość warstwy monomolekularnej produktu przechowywanego prawdopodobnie wynikała z procesu zamrażania i przechowywania pieczywa bezglutenowego III, podczas którego pomimo identycznego składu ocenianych produktów II i III, nastąpiła zmiana stanu fizycznego składników tj. kompleksu skrobiowo-hydrokoloidowego, podczas przyspieszonego procesu starzenia oraz zachodzących interakcji.

Uzyskane wartości stałej energetycznej C_e wskazywały na zachodzący w ocenianych produktach proces adsorpcji fizycznej (Tab. 3).

Na podstawie pojemności monowarstwy V_m wyznaczonej z równania BET określono powierzchnię właściwą sorpcji (Tab. 4), stwierdzając że najwyższą powierzchnią właściwą sorpcji charakteryzowała się mieszanka Finax (I). Oceniając powierzchnię właściwą sorpcji w miększu chleba bezglutenowego stwierdzono, że większą powierzchnią właściwą sorpcji cechował się chleb bezglutenowy świeży (II). Chleb przechowywany (III) natomiast charakteryzował się mniejszą powierzchnią sorpcji, tym samym stwierdzono, że parametry procesu zamrażania jak i przechowywania zamrażalniczego w pewnym stopniu wywoływały zmiany w strukturze miększu chleba bezglutenowego III, świadczące o wpływie procesu przechowywania w temperaturze -18°C na intensywność procesu starzenia się ocenianego pieczywa bezglutenowego.

Podsumowanie i wnioski

Efekty utrwalające zamrażania uzyskuje się w wyniku dostatecznie głębokiego obniżenia temperatury produktów i towarzyszącej przemiany fazowej wody w lód, z postępującym obniżeniem aktywności wody.

Zmiany fizycznego stanu wody w żywności oraz zakres jej oddziaływania z innymi składnikami żywności w czasie przechowywania powodują zmiany strukturalne i tekstualne produktów [Kozłowicz, 2012], które w niektórych przypadkach mogą obniżyć ich jakość.

Na podstawie przeprowadzonej oceny trwałości metodami sorpcyjnymi stwierdzono, że proces zamrażania i przechowywania zamrażalniczego wpłynął na trwałość pieczywa bezglutenowego III.

Niższa trwałość produktu przechowywanego prawdopodobnie determinowana była samym procesem zamrażania w warunkach domowych jak i zmianami składników kompleksu skrobiowo-hydrokoloidowego odpowiedzialnego za tworzenie struktury miększu chleba bezglutenowego.

LITERATURA

- Czerwińska D., 2009. Charakterystyka żywności bezglutenowej. *Przegl. Zboż.-Młyn.*, nr 4, 8-9
- Diowksz A., Sucharzewska D., Ambroziak W., 2008. Wpływ składu mieszanek skrobiowych na właściwości chleba bezglutenowego. *ŻYWNOSĆ Nauka Technologia Jakość*, nr 2 (57), 40-50
- Dłużewska E., Krygier K., 2007. Hydrokoloidy we współczesnej żywności. *Przem. Spoż.*, **61**, nr 5, 12-16
- Fik M., Celej A., 1993. Zmiany jakości pieczywa podczas zamrażalniczego przechowywania. *Chłodnictwo*, **28**, nr 3, 32-34
- Fik M., 2004. Czerstwienie pieczywa i sposoby przedłużenia jego trwałości. *ŻYWNOSĆ Nauka Technologia Jakość*, nr 2 (39), 5-22
- Flaczyk E., Górecka D., Korczak J. (red), 2011. *Towaroznawstwo pochodzenia roślinnego*. Wyd. Uniw. Przyrodn., Poznań
- Kozłowicz K., 2012. Charakterystyka wykorzystania wybranych substancji krio-ochronnych w zamrażaniu i przechowywaniu żywności. *Acta Sci. Pol., Tech. Agraria*, **11**, nr 3-4, 13-24
- Krełowska-Kulaś M., 1993. *Badanie jakości produktów spożywczych*. PWE, Warszawa
- Gąsiorowski K., 2004. *Pszemica. Chemia i technologia*. PWRiL, Poznań
- Goryńska-Goldmann E., 2010. Normalizacja wyrobów piekarskich. *J. Agribus. Rural Dev.*, nr 2 (16), 1-11
- Gruda Z., Postolski J., 1999. *Zamrażanie żywności*. WNT, Warszawa
- Ociecek A., Puksza T., 2011. Wykorzystanie metod sorpcyjnych w ocenie wpływu zamrażalniczego przechowywania chleba na świeżość miększu. *Chłodnictwo*, **46**, nr 1-2, 67-72
- Ościł J., 1993. *Adsorpcja*. PWN, Warszawa
- Paderewski M., 1999. *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. WNT, Warszawa
- Pająk P., Kuczera D., Fortuna T., 2013. Wpływ opakowania na jakość przechowywanego pieczywa bezglutenowego. *Acta Agrophysica*, **20**, nr 4, 633-649
- Perez-Alonso C., Beristain C.J., Lobato-calleros C., Rodriguez-Huezo M.E., Vernon-Carter E. J., 2006. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *J. Food Eng.*, **77**, 753-760. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.08.002
- Rachtan-Janicka J., 2013. Podział i charakterystyka hydrokoloidów stosowanych w żywności bezglutenowej. *Przegl. Piekar. Cukier*, nr 1, 18-19
- PN-A-74123:1997. *Produkty dietetyczne. Pieczywo bezglutenowe*
- Ruszkowska M., Palich P., 2010. *Metody inżynierskie w zarządzaniu*. WTN, Gdynia
- Ruszkowska M., 2012a. Właściwości sorpcyjne mąk przeznaczonych do wypieku chleba w warunkach domowych. *Acta Agrophysica*, **19**, nr 1, 111-121
- Ruszkowska M., 2012b. *Właściwości sorpcyjne wybranych produktów gryczanych* [w:] Zieliński R, Żuchowski J. (red.). Wybrane aspekty jakości żywności. Wyd. Inst. Tech. Ekspł. – PIB, Radom, 62-71
- Tyszkiewicz S., 1987. Aktywność wody produktów spożywczych. Definicja. Metody bezwzględnej pomiaru. Wzorce, *Przem. Spoż.*, **41**, nr 2, 51-53