

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE POROWATYCH ŻELI AGAROWYCH

Ewa Jakubczyk, Agnieszka Kamińska

*Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji,
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie*

Streszczenie. Celem pracy było określenie właściwości mechanicznych żelowych układów porowatych. Badania przeprowadzono na 2,5% żelu agarowym z dodatkiem 1% środka spieniającego (albumina jaja kurzego, GMS400, GMS900, tween20). Określono właściwości mechaniczne żeli stosując testy: wytrzymałościowe, ściskania i relaksacji oraz profilowej analizy tekstury TPA. Środki spieniające wpływały na zwiększenie porowatości żeli, aczkolwiek wprowadzone powietrze istotnie osłabiało strukturę materiału. Wytrzymałość mechaniczna porowatych żeli agarowych z dodatkiem tween20 była najniższa spośród badanych żeli. Niejednoznaczny okazał się wpływ zastosowania preparatów z glicerydami. Żele z GMS charakteryzowały się jedynie 6% wzrostem porowatości w porównaniu do żelu agarowego. Wytrzymałość mechaniczna i twardość żelu z GMS400 była największa dla żeli z substancjami pianotwórczymi. Wyniki profilowej analizy tekstury wskazywały na istotne różnice w gumistości materiałów, gdyż jej wartość uzyskana dla żelu z GMS400 była dwukrotnie większa niż dla materiału z GMS900.

Słowa kluczowe: żele, właściwości mechaniczne, środki spieniające

Wykaz oznaczeń

a	– współczynnik cech lepkosprężystych krzywej relaksacji,
b	– współczynniki tempa relaksacji krzywej relaksacji,
l_o	– wymiar próbki przed ściśnięciem, mm
l	– wymiar próbki po ściśnięciu, mm
F	– siła, N
F_o	– siła dla $\tau = 0$, N
F_τ	– siła po czasie relaksacji τ , N
S	– pole przekroju poprzecznego próbek przed odkształceniem, m ²
ε_o	– odkształcenie względne
φ	– względna porowatość
ρ_k	– gęstość żelu z substancją dodatkową, g·cm ⁻³
ρ_s	– gęstość żelu agarowego kontrolnego, g·cm ⁻³
σ	– naprężenie, kPa
σ_w	– naprężenie względne relaksacji
σ_o	– naprężenie dla $\tau = 0$, kPa
σ_τ	– naprężenie po czasie relaksacji τ , kPa
τ	– czas relaksacji, s

Wprowadzenie

Charakterystyka chemicznych i fizycznych zmian zachodzących w materiale podczas procesu technologicznego jest utrudniona ze względu na złożoną strukturę żywności. Istnieje, zatem konieczność wprowadzenia uproszczonego modelu opisującego produkt spożywczy, aby umożliwić analizę czynników wpływających na jakość produktów [Lamb, Göğüş 1998]. Do sporządzania modelowych żeli stosuje się najczęściej agar, skrobię i krystaliczną celulozę.

Utworzenie porowatej struktury istotnie wpływa na właściwości mechaniczne produktów, a zatem na ich właściwości teksturalne. Znajdujące się na rynku porowate, napowietrzane produkty spożywcze cieszą się dużym zainteresowaniem konsumentów. Produkty spożywcze nabierają w wyniku napowietrzania nowych cech takich jak: obniżoną gęstość, podwyższoną porowatość, oraz atrakcyjną teksturę. Z drugiej strony napowietrzanie może spowodować obniżenie twardości produktów, ze względu na możliwość przyspieszenia reakcji utlenienia tłuszczów i innych składników żywności [Campbell, Mougeot 1999]. Produkty porowate, napowietrzane są często niestabilne termodynamicznie, co może prowadzić do zapadania i załamania ich struktury. W procesie produkcyjnym konieczna jest wówczas stabilizacja wytworzonej struktury poprzez modyfikacje składu chemicznego lub wykorzystanie odpowiednich metod napowietrzania, co gwarantuje trwałość porowatego produktu [Brooker 1996].

Celem pracy było określenie właściwości mechanicznych żeli agarowych o porowatej strukturze. Przy sporządzaniu żeli zastosowano substancje stabilizująco-emulgujące w celu sprawdzenia ich właściwości pianotwórczych. Badano wpływ dodatków na teksturę i porowatość gotowego żelu.

Metodyka

Materiałem badawczym był 2,5% żel agarowy, który bez substancji dodatkowych stanowił próbę kontrolną. Porowate żele agarowe uzyskano poprzez dodatek do zolu agarowego piany przygotowanej zgodnie z metodyką podaną przez Falade i in. [2003]. Jako środki spieniające zastosowano albuminę jaja kurzego (Fluka), tween 20 (ester kwasów tłuszczowych produkowany przez Aldrich), oraz GMS400 i GMS900 glicerydy kwasów tłuszczowych (Wytwórnia Aromatów Spożywczych, Barwników i Związków Zapachowych). Utworzoną pianę dodawano do rozpuszczonego agaru w takiej ilości, aby dodatek środka spieniającego wynosił 1% w stosunku do masy żelu kontrolnego. Zestawiony żel krojono w kostki o boku 10 mm.

Wyznaczono charakterystyczne parametry fizykochemiczne próbek żeli: zawartość wody [PN-A-79011-3/98], masę pojedynczej kostki, jej objętość. Na podstawie wyznaczonych parametrów określono gęstość, a względną porowatość żeli z dodatkiem środków spieniających wyliczono z zależności:

$$\varphi = 1 - \frac{\rho_k}{\rho_s} \quad (1)$$

Właściwości mechaniczne materiałów badano za pomocą teksturometru TA-TX2 (Stable Micro Systems). Test TPA (Profilowej Analizy Tekstury) przeprowadzono przy 20% odkształceniu materiału z prędkością $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ oraz 2 s pauzą pomiędzy cyklami. Na podstawie krzywych TPA określono: twardość jako maksymalną siłę w pierwszym cyklu testu [N], sprężystość wyrażoną stosunkiem odległości jaki przemierza trzpień od początku kompresji do osiągnięcia siły maksymalnej w drugim i pierwszym cyklu (parametr bezwymiarowy), kohezijność jako stosunek dodatnich pól powierzchni pod krzywą ściskania w drugim i pierwszym cyklu (parametr bezwymiarowy), a gumowatość wyrażono iloczynem twardości i kohezijności [N]. Test ściskania wykonano stosując tłok o średnicy 20 mm, zele ściskano ze stałą prędkością $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ do ich zniszczenia. W czasie 180 s rejestrowano relaksację materiału odkształconego o 20% początkowej wysokości z prędkością 1 mm/s . Testy przeprowadzono w 10 powtórzeniach. W czasie testów rejestrowano zmiany siły z dokładnością $\pm 0,01 \text{ N}$.

Napężenie σ wyznaczono jako:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (2)$$

Odkształcenie ε_o obliczono ze wzoru:

$$\varepsilon_o = \frac{l_o - l}{l_o} \quad (3)$$

Linearyzację krzywej relaksacji wykonano zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Pelega i Normanda [1983] stosując równanie:

$$\frac{F_o \cdot \tau}{F_o - F_\tau} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{1}{a} \cdot \tau \quad (4)$$

Zgodnie z założeniem równania $a = 0$ charakteryzuje ciała idealnie sprężyste, $a = 1$ – ciecze.

Napężenie względne relaksacji σ_w wyznaczono jako:

$$\sigma_w = \frac{\sigma_\tau}{\sigma_o} \quad (5)$$

Udział niezrelaksowanych naprężeń określono jako stosunek naprężeń w materiale po czasie relaksacji $\tau = 180 \text{ s}$ i $\tau = 0 \text{ s}$.

Wyniki badań i ich analiza

Przed przystąpieniem do badań na modelowych układach porowatych wykonano oznaczenia na czystym żelu agarowym, który stanowił próbę porównawczą z materiałami zawierającymi substancje dodatkowe. Tabela 1 przedstawia wyniki oznaczeń gęstości, zawartości wody oraz porowatości żeli. Spośród badanych układów najniższą gęstość

uzyskano dla żelu z tween20 – $0,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Dodatek estru kwasu tłuszczowego wpływał na obniżenie gęstości o 22% w porównaniu z żelem kontrolnym. Dla pozostałych żeli wyniki oznaczeń gęstości były zbliżone i mieściły się w przedziale $0,70\text{--}0,81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Dodatek środków pianotwórczych powoduje rozluźnienie struktury żeli i obniżenie ich gęstości poprzez wprowadzenie powietrza.

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne żeli
Table 1. Physicochemical parameters of gels

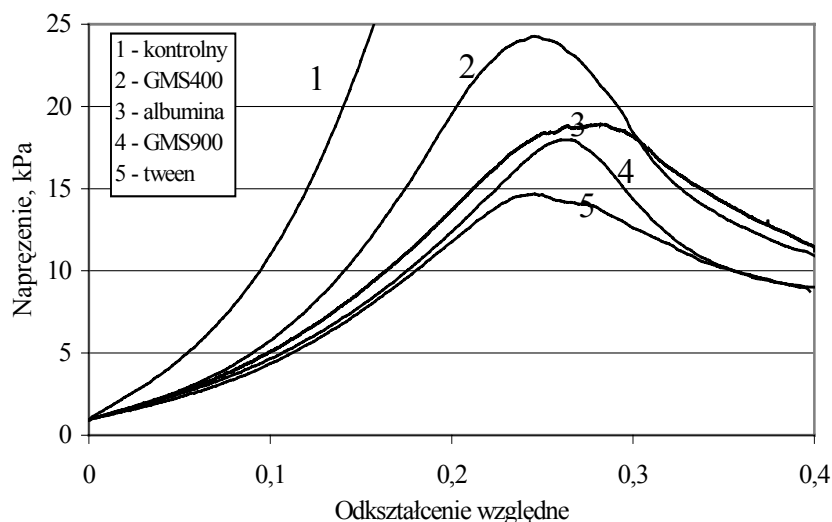
Typ żelu	Gęstość [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	Zawartość wody [%]	Porowatość względna
Z albuminą	$0,72 \pm 0,02$	$95,7 \pm 0,8$	$0,14 \pm 0,02$
Z GMS400	$0,79 \pm 0,01$	$91,1 \pm 1,6$	$0,06 \pm 0,01$
Z GMS900	$0,79 \pm 0,02$	$92,9 \pm 1,0$	$0,06 \pm 0,02$
Z tween20	$0,65 \pm 0,03$	$95,9 \pm 0,9$	$0,23 \pm 0,03$
Kontrolny	$0,84 \pm 0,01$	$97,8 \pm 0,5$	-

Największą wilgotność miał żel kontrolny, co wynikało z procedury jego przygotowania. Żele z dodatkami charakteryzowały się zwiększoną zawartością suchej masy, co spowodowane było obecnością substancji dodanej oraz słabszym mechanizmem wiązania wody. Porowatość żeli określono przy założeniu, że żel kontrolny jest układem, który nie zawiera porów (pęcherzyków powietrza). Największą porowatość spośród badanych materiałów uzyskano dla żeli dodatkiem tween - 0,23 i albuminą - 0,14. Żele z glicerydami GMS charakteryzowały się aż 4-krotnie mniejszą porowatością niż żel z tween20. Wprowadzone podczas mieszania powietrze i wytworzona piana nadają „lekkość” strukturze żelowej, która jest mniej gęsta i bardziej porowata. Dodanie estru kwasu tłuszczowego (tween20) istotnie wpływało na wzrost porowatości materiału.

Test ściskania przeprowadzono do zniszczenia materiału (ugięcia żelu i pęknięcia) określając jego wytrzymałość. Rysunek 1 przedstawia wyniki testu ściskania dla badanych żeli. Dla przejrzystości rysunku zaprezentowano jedynie fragment krzywej ściskania żelu agarowego ze względu na wysoką wartość naprężenia maksymalnego ($78,4 \pm 3,7 \text{ kPa}$). Wartość odkształcenia, przy którym żel kontrolny ulegał zniszczeniu wynosiła 0,30. Największą wytrzymałością spośród porowatych żeli charakteryzował się żel z GMS400. Zastosowanie drugiego z glicerydów GMS900 i albuminy wpływało na obniżenie wytrzymałości żeli o 30% w porównaniu do żelu z GMS400. Najniżej położoną krzywą ściskania charakteryzował się żel z tween20, co wskazywało na jego małą odporność na działającą siłę. Żele porowate ulegały zniszczeniu przy zbliżonych wartościach odkształceń materiału w zakresie od 0,25 do 0,27. Różnice wartości odkształceń niszczących nie były statystycznie istotne.

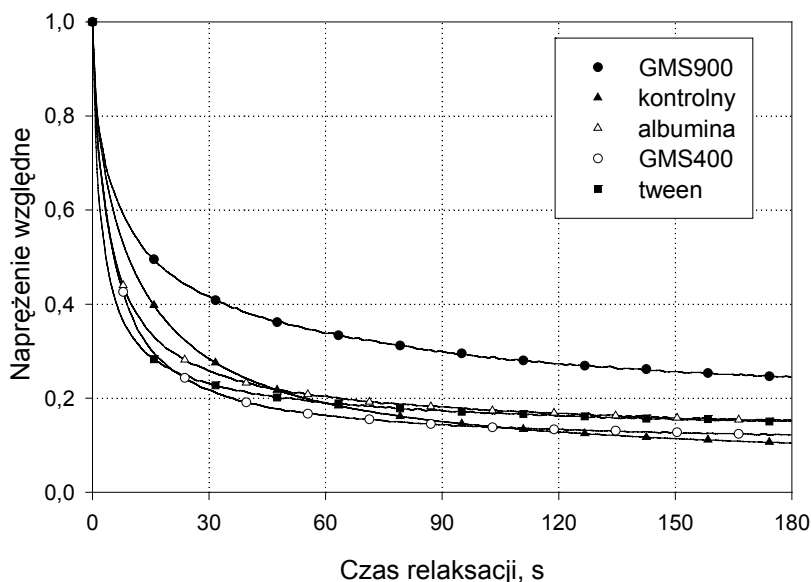
Test wytrzymałościowy w pełni charakteryzuje siłę żelu i jego jakość. Duże odkształcenia i testy, w których dochodzi do niszczenia próbki są lepiej skorelowane z oceną sensoryczną tekstury żeli [Totosaus i in. 2005]. W przeprowadzonych badaniach żel kontrolny charakteryzował się największymi wartościami naprężeń i odkształcenia, co świadczyć może o jego wysokiej twardości i wytrzymałości. Jednocześnie określenie jedynie wartości naprężenia maksymalnego nie może być jednoznacznym parametrem w ocenie tekstury

żeli. Pons i Fiszman [1996] twierdzą, że tradycyjne metody wytrzymałościowe podają zbyt mało informacji o strukturze żeli. Testy odnoszące się do relaksacji naprężeń wraz testami wytrzymałościowymi są pełni odzwierciedleniem cech mechanicznych układów żelowych.



Rys. 1. Wpływ substancji spieniających na krzywe ściskania żeli
 Fig. 1. Effect of foaming agents on the compression curves of gels

Na podstawie przeprowadzonych wytrzymałościowych testów ściskania wybrano największe odkształcenie materiału, przy którym nie następuje jeszcze zniszczenie żeli. Testy ściskania i relaksacji wykonano, zatem przy 20% odkształceniu wysokości materiału. Na rysunku 2 przedstawiono krzywe relaksacji badanych materiałów, w których naprężenie względne wyrażono odnosząc aktualną wartość naprężenia do naprężenia początkowego relaksacji. Rodzaj dodanej substancji do zolu wpłynął istotnie na przebieg relaksacji jedynie w przypadku żelu z GMS900. Krzywa relaksacji żelu z GMS900 znajdowała się powyżej krzywych uzyskanych dla pozostałych materiałów. Obserwowano istotne różnice w początkowym etapie relaksacji (do ~15s), w którym żel agarowy (kontrolny) charakteryzował się większą o 25% wartością naprężeń względnych w porównaniu do żeli z albuminą i tween20 (tab.2.). Po 180 s relaksacji różnice te nie były statystycznie istotne i udział niezrelaksowanych naprężeń dla większości żeli z wyjątkiem żelu z GMS900 wynosił średnio 0,13. Dla żeli z GMS900 po 180 s relaksacji około 25% naprężeń nie zostało zrelaksowanych. Większy udział naprężeń, które nie podlegają relaksacji świadczyć może o większym udziale cech sprężystych we właściwościach reologicznych materiału. Krzywe relaksacji przedstawiają wartości względne i informują jedynie o udziale poszczególnych cech w materiale. Nie dają jednorodnej i pełnej informacji o sprężystości żeli.



Rys. 2. Wpływ substancji spieniających na krzywe relaksacji żeli
 Fig. 2. Effect of foaming agents on the relaxation curves of gels

Tabela 2. Parametry relaksacji żeli
 Table 2. Relaxation parameters of gels

Typ żelu	Udział niezrelaksowanych napreżeń	Współczynnik relaksacji a	Współczynnik relaksacji b
Z albuminą	$0,15 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,03$
Z GMS400	$0,13 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,03$
Z GMS900	$0,25 \pm 0,02$	$0,79 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,04$
Z tween20	$0,15 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,02$
Kontrolny	$0,11 \pm 0,02$	$0,93 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,03$

Wartość współczynnika a wskazuje na udział cech lepkosprężystych. Zbliżone wartości współczynnika relaksacji a uzyskano dla żeli z tween20, albuminą i GMS400. Nieznacznie wyższą wartością parametru $a=0,93$ obserwowano dla żelu kontrolnego. Żel z GSM900 charakteryzowały się odmiennym zachowaniem podczas relaksacji, współczynnik a dla tego żelu był najniższy i wynosił 0,79. Wartość współczynnika a zbliża się do zera dla ciał stałych o cechach elastycznych, zmniejszenie jego wartości wskazuje na zwiększenie komponentu elastycznego (sprężystego) w badanym materiale. Zatem żel z GMS900 charakteryzował się większą elastycznością niż pozostałe materiały. Zastosowanie kolejnego z glicerydów GMS400 wpływało na zmniejszenie elastyczności o 12% w porównaniu do GMS900. Żel agarowy (kontrolny) był materiałem o większym udziale cech lepkich w porównaniu z żelami porowatymi.

Wartość współczynnika relaksacji b charakteryzującego początkowe tempo relaksacji była zbliżona dla żeli kontrolnego i z GSM900. Wysokim początkowym tempem relaksacji charakteryzowały się pozostałe badane żele, dla których współczynnik b przyjął średnią wartość 0,22.

Na podstawie badań profilowej analizy tekstury TPA określono parametry testu (tab. 3). Porowatość żelu oraz rodzaj dodanych substancji istotnie wpływał na twardość materiałów. Żele o wysokiej porowatości (z tween20 i albuminą) charakteryzowały się 3-krotnie mniejszą twardością niż żel kontrolny. Uzyskane wyniki świadczą o małej odporności na ściskanie żeli z tween20 i albuminą. Wprowadzone podczas mieszania powietrze wpływa na utworzenie porowatej struktury, która kształtuje miękkość materiałów. Podczas ściskania materiałów porowatych znaczna część odkształcenia jest związana odkształcaniem porów wypełnionych powietrzem, co decyduje o mniejszej wartości siły pierwszego piku testu TPA określającego twardość materiału. Nie stwierdzono istotnego wpływu rodzaju materiału i jego porowatości na umowny parametr TPA- sprężystość.

Tabela 3. Parametry profilowej analizy tekstury TPA
Table 3. Parameters of Texture Profile Analysis TPA

Typ żelu	Twardość [N]	Sprężystość	Kohezyjność	Gumiastość [N]
Z albuminą	1,63 ± 0,11	0,98 ± 0,01	0,59 ± 0,03	0,97 ± 0,05
Z GMS400	2,24 ± 0,10	0,95 ± 0,03	0,57 ± 0,04	1,28 ± 0,07
Z GMS900	1,11 ± 0,02	0,97 ± 0,02	0,58 ± 0,04	0,64 ± 0,04
Z tween20	1,21 ± 0,08	0,98 ± 0,03	0,59 ± 0,03	0,71 ± 0,08
Kontrolny	3,64 ± 0,17	0,94 ± 0,04	0,43 ± 0,01	1,57 ± 0,10

Kohezyjność (obrazująca wartości sił przyciągania międzycząsteczkowego) mówiąca o przyczepności materiału najmniejszą wartość osiągała dla żelu kontrolnego. Dla pozostałych żeli porowatych kohezyjność nie różniła się statystycznie istotnie. Istotne różnice obserwowano dla gumiastości. Największe wartości gumiastości uzyskano dla żelu kontrolnego. Żel kontrolny zawiera wyłącznie agar i wodę, dając strukturę o dużej gęstości. Żel o wysokiej porowatości z tween 20 charakteryzuje się dwukrotnie mniejszą wartością gumiastości w porównaniu z żelem kontrolnym. Żele z glicerydami GMS 400 i 900 mają zróżnicowaną gumiastość pomimo zbliżonej porowatości materiałów. Materiał, w którym zastosowano GMS900 zawiera większy udział czystego glicerydu, co wpływa na uzyskanie żelu o mniejszej twardości i spoistości, co świadczy o może mniejszej sile wiązania wody przez wytworzoną strukturę. Twardość żelu agarowego z GMS400 oraz jego większa gumiastość wskazują na jego większą wytrzymałość mechaniczną w porównaniu do pozostałych badanych żeli z dodatkiem substancji spieniających.

Wnioski

1. Żel agarowy kontrolny charakteryzował się największą wytrzymałością mechaniczną i odpornością na ściskanie. Jednocześnie był materiałem o największej gęstości spośród badanych żeli. Wytworzona struktura żelu agarowego miała istotny wpływ na wysoką gumiastość i twardość żelu kontrolnego.

2. Wprowadzenie piany do zolu istotnie wpływało na zmniejszenie gęstości żelu i wytworzenie struktury porowatej, co istotnie oddziaływało na teksturę żelu. Właściwości mechaniczne żeli porowatych różniły się w zależności od zastosowanej substancji pianotwórczej. Zastosowanie albuminy i estru kwasu tłuszczowego (tween20) dawało 2-4-krotny wzrost porowatości materiału w porównaniu do żeli z glicerydami. Jednocześnie zwiększona ilość wprowadzonego powietrza do żeli z albuminą i tween 20 wpływała na obniżenie ich wytrzymałości mechanicznej oraz uzyskanie materiałów o mniejszej twardości i gumiałości.
3. Niejednoznaczny okazał się wpływ zastosowania preparatów z glicerydami. Żele z GMS charakteryzowały się jedynie 6% wzrostem porowatości w porównaniu do żelu kontrolnego. Wytrzymałość mechaniczna i twardość żelu z GMS400 były największe spośród żeli z dodatkiem substancji pianotwórczych. Zastosowanie drugiego preparatu GMS, ale z 90% udziałem glicerydów wpływało na jego mniejszą wytrzymałość mechaniczną i twardość niż żelu z 40% udziałem glicerydów. Przypuszczać należy, że większa twardość i gumiałość żelu z GMS400 była wynikiem wytworzenia silniejszych wiązań międzycząsteczkowych w strukturze żelowej. Dla żelu z GMS900 obserwowano istotnie różnice w zachowaniu materiału podczas relaksacji, udział niezrelaksowanych naprężeń wynoszący 0,22 oraz wartość współczynnika relaksacji α wskazywały na większą elastyczność tego żelu.

Bibliografia

- Brooker B. E.** 1996. The role of fat in stabilization of gas cells in bread dough. *Journal of Cereal Science*, 24. s. 187-198.
- Campbell G. M., Mougeot E.** 1999. Creation and characterization of aerated food products. *Trends in Food Science and Technology*, 10. s. 283-296.
- Falade K. O., Adeyanju K. I., Uzo-Peters P. I.** 2003. Foam-mat drying of cowpea (*Vigna unguiculata*) using glyceryl monostearate and egg albumin as foaming agents. *European Food Research and Technology*, 217 (6). s. 486-491.
- Lamb J., Göğüş F.** 1998. Choice of model gel systems for the food dehydration studies. *Drying Technology*, 16 (1/2). s. 297-309.
- Peleg M., Normand M. D.** 1983. Comparison of two methods for stress relaxation presentation of solid foods. *Rheology Acta*, 22. s. 108-113.
- Pons M., Fiszman S. M.** 1996. Instrumental texture profile analysis with particular reference to gelled systems. *Journal of Texture Studies*, 27. s. 597-624.
- Totosaus A., Guerrero I., Mantejano J. G.** 2005. Effect of added salt on textural properties of heat-induced gels made from gum-protein mixtures. *Journal of Texture Studies* 36. s. 78-92.

MECHANICAL PROPERTIES OF POROUS AGAR GELS

Summary. The aim of this work was to determine the mechanical properties of porous agar gels. The porous gels were obtained by addition of foaming agent (1%) to 2.5% agar gel solution. Egg albumin, GMS400, GMS900 and tween 20 were used as foaming agent. The mechanical properties of gels were done using failure test, compression-relaxation tests and Texture Profile Analysis. The mechanical resistance of agar gels with tween 20 was lower than of other gels. The effect of using the glicerides as foaming agents was ambiguous. The GMS gels were only 6% more porous than agar gels. The GMS400 gel appeared to be harder and more resistant than other porous gels. The results of TPA showed that added GMS400 results in the 2-fold increase of gumminess of gel in comparison to gel with GMS900.

Key words: gels, mechanical properties, foaming agents

Adres do korespondencji:

Ewa Jakubczyk; e-mail: ewa_jakubczyk@sggw.pl
Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
ul. Nowoursynowska 159C
02-776 Warszawa