

Dr inż. Sabina GALUS
Prof. dr hab. Andrzej LENART
Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji
Wydział Nauk o Żywności, SGGW w Warszawie

WPŁYW BIAŁKA I GLICEROLU NA KINETYKĘ ADSORPCJI PARY WODNEJ PRZEZ POWŁOKI SOJOWE®

W artykule przedstawiono badania dotyczące wpływu ilości białka i glicerolu na kinetykę adsorpcji pary wodnej przez powłoki sojowe. Zależności kinetyczne zawartości wody od czasu opisano równaniem wykładniczym. Wykazano, że wzrost ilości białka i glicerolu w powłokach sojowych wpływa na zwiększenie ilości zaadsorbowanej pary wodnej.

Słowa kluczowe: powłoki jadalne, adsorpcja pary wodnej.

WSTĘP

Filmy jadalne definiowane są jako niezależne cienkie warstwy materiału formowane poza produktem, a następnie aplikowane. Wytwarzane na bazie polimerów wykazują dobre właściwości mechaniczne tworząc niezależne struktury. Jednakże, nie istnieje jednoznaczna różnica w składzie surowcowym materiału pomiędzy filmami i powłokami. Filmy mogą tworzyć woreczek, opakowanie, torebkę lub osłonkę poprzez odpowiednio przeprowadzony proces technologiczny. Powłoki są formami filmów bezpośrednio aplikowanych na powierzchni produktów spożywczych. Powłoki jadalne są integralną częścią produktu spożywczego [6]. Główną funkcją powłok jadalnych jest utrzymanie wysokiej jakości produktu żywnościowego. Ze względu na spożywanie powłok razem z produktem, ich skład i właściwości muszą być dostosowane do wymagań stawianych żywności [11, 17].

Powlekanie żywności jest obiecującą metodą poprawy jakości i bezpieczeństwa żywności, wydłużenia terminu przydatności do spożycia oraz jej funkcjonalności. Filmy i powłoki jadalne mogą być stosowane jako samodzielne opakowanie, jako integralna powłoka, aktywny składnik lub jako warstwa pomiędzy składnikami produktu. Skuteczność oraz właściwości funkcjonalne powłok zależą od właściwości materiałów powłokotwórczych (białek, węglowodanów, tłuszczów), stosowanych plastyfikatorów oraz innych dodatków. Większość biopolimerów wykazuje właściwości hydrofilowe w porównaniu z występującymi na rynku materiałami opakowaniowymi. Przy zastosowaniu produkcyjnym ważne jest wykorzystanie badań naukowych w zakresie stosowania materiałów powłokotwórczych oraz ich specyficznych właściwości użytkowych [6]. Zastosowanie białka sojowego do produkcji powłok jadalnych wynika z dobrych właściwości funkcjonalnych, odżywczych oraz nutraceutycznych [7, 10]. Właściwości barierowe powłok sojowych mogą również być wykorzystane do produkcji wielowarstwowych opakowań, które chronią produkty głównie przed migracją tlenu, co ogranicza utlenianie tłuszczu. Wprowadzanie do powłok sojowych związków antyoksydacyjnych lub zmieniających smak produktu może przyczynić się do poprawy ogólnych cech jakościowych żywności [8].

Bardzo duży wpływ na właściwości powłok jadalnych ma zawartość wody, która jest czynnikiem determinującym właściwości użytkowe, jak również trwałość powłok. Woda, jako dominujący składnik żywności warunkuje biologiczne, chemiczne i fizyczne przemiany wielu składników. Obniżenie zawartości wody wpływa na wydłużenie stabilności przechowalniczej żywności. Zjawisko sorpcji związane jest z przechodzeniem jednego lub więcej składników z jednej fazy do drugiej. W technologii żywności zjawisko to rozpatrywane jest najczęściej w aspekcie pary wodnej, ponieważ woda oddziałuje na właściwości żywności wpływając na jej jakość. Produkty spożywcze mają zdolność do oddawania wody w środowisku suchym lub zdolność pochłaniania wody w środowisku wilgotnym. Zjawiska te nazywane są odpowiednio desorpcją i adsorpcją [9]. Znajomość właściwości sorpcyjnych powleczonej żywności jest pomocna przy wyznaczaniu okresu przechowywania takich produktów oraz określaniu zmian, jakie mogą wystąpić pod wpływem zmiennej wilgotności otoczenia.

Celem artykułu jest prezentacja wpływu ilości białka i glicerolu na kinetykę adsorpcji pary wodnej przez powłoki sojowe.

MATERIAŁY I METODY

W opracowaniu metody wytwarzania powłok na bazie izolatu białek sojowych posłużono się wcześniejszymi pracami dotyczącymi powłok sojowych [1, 4, 15]. Technologia wytwarzania powłok sojowych polegała na sporządzeniu roztworów powłokotwórczych o zawartości izolatu białek sojowych 6, 7, 8 i 9 % w wodzie destylowanej przy zastosowaniu kilkusekundowej homogenizacji z zastosowaniem miksera Zelmer typu 371.5. Glicerol został dodany jako plastyfikator w celu zmniejszenia łamliwości i poprawy elastyczności powłok. w ilości 40, 50, 60 i 70 % względem masy izolatu białek sojowych (masy białka). W tab. 1 przedstawiono skład surowcowy analizowanych roztworów powłokotwórczych na bazie białek sojowych. pH mieszanin było doprowadzone do wartości $10 \pm 0,1$ za pomocą 1 M wodorotlenku sodu.

Tabela 1. Skład surowcowy sojowych roztworów powłokotwórczych; IBSO - izolat białek sojowych, GL – glicerol

Symbol powłoki	IBSO, g	GL, g	GL, % względem IBSO	Woda, g
6 IBSO 50 GL	6	3	50	91
7 IBSO 50 GL	7	3,5	50	89,5
8 IBSO 50 GL	8	4	50	88
9 IBSO 50 GL	9	4,5	50	86,5
7 IBSO 40 GL	7	2,8	40	90,2
7 IBSO 50 GL	7	3,5	50	89,5
7 IBSO 60 GL	7	4,2	60	88,8
7 IBSO 70 GL	7	4,9	70	88,1

Wraz z ustalaniem pH środowiska na bardziej zasadowe zaobserwowano zmianę barwy roztworów z białawej na żółtą. Podobne zjawisko zaobserwowali Wan i wsp. [16] przygotowując roztwory powłokotwórcze na bazie izolatu białek sojowych z zastosowaniem wodorotlenku sodu w celu uzyskania środowiska zasadowego. Alkaliczne warunki sprzyjają dyspersji cząsteczek białka w roztworze wodnym [5]. Rozpuszczalność białek sojowych w wodzie wzrasta wraz ze wzrostem pH roztworu [3]. Roztwory ogrzewano w łaźni wodnej z wytrząsaniem 50 obr/min w temperaturze 70°C przez 20 minut. Szalki Petriego z tworzywa sztucznego o średnicy 14 cm stanowiły podłoże, na które wylewano jednakową ilość roztworu 14 ml. Powłoki były suszone w temperaturze 25°C przez 20 godzin w powietrzu o wilgotności względnej około 40 %.

Zawartość wody oznaczono metodą suszarkową. Rozdrobnione powłoki o masie około 1 g były ważone na wadze analitycznej z dokładnością $\pm 0,0001$ g i umieszczane w naczynkach wagowych. Powłoki suszono w suszarce o temp. 105°C przez 24 godziny [14]. Oznaczenie wykonano w trzech powtórzeniach. Kinetykę adsorpcji pary wodnej powłok białkowych oznaczano korzystając ze stanowiska zapewniającego ciągły pomiar masy próbek. Do badań użyto wagi Mettler Toledo AE 240 z dokładnością $\pm 0,0001$ g przystosowanej do pracy ciągłej w warunkach stałej temperatury i wilgotności względnej powietrza. Pomiar kinetyki adsorpcji pary wodnej przeprowadzono przy aktywności wody 0,753 (wilgotność względna środowiska 75,3 %) w temperaturze 25°C przez 20 godzin z zastosowaniem nasyconego roztworu chlorku sodu. Próbkę do badań kinetycznych stanowiło 0,5 g materiału. Analizowane powłoki białkowe przed umieszczeniem w higrostaty były kondycjonowane w środowisku o aktywności wody 0,529 (wilgotność względna 52,9 %). Zmiany masy rejestrowano przy pomocy programu komputerowego POMIAR.

Do interpretacji matematycznej zależności przyrostów zawartości wody od czasu zastosowano równanie wykładnicze:

$$u = a + b(1 - \exp^{-c\tau}) \quad (1)$$

gdzie: a, b, c – stałe równania; τ – czas adsorpcji, h; u – zawartość wody, g wody/g s.s.

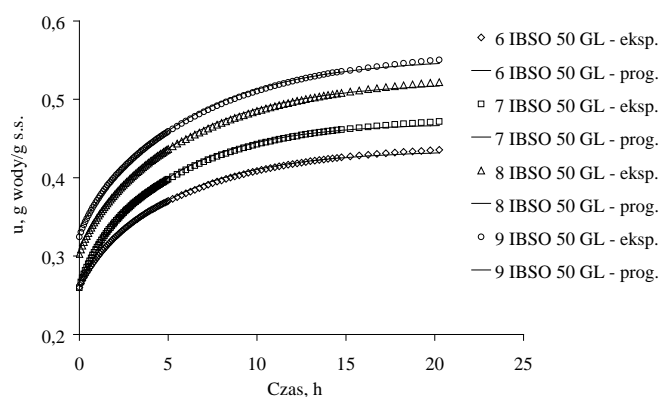
Wartości średnie i odchylenia standardowe obliczono w programie Microsoft Excel 2003. Ocenę przydatności równania wykładniczego do opisu uzyskanych krzywych kinetycznych adsorpcji pary wodnej przeprowadzono analizując współczynnik determinacji (R^2) oraz wartości błędu średniego względnego (MRE):

$$MRE = \frac{100}{N} \cdot \sum \left| \frac{u_e - u_p}{u_e} \right| \quad (2)$$

gdzie: u – zawartość wody, g wody/g s.s.; e – dane eksperymentalne; p – dane prognozowane; N – liczba danych.

OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

Wpływ ilości izolatu białek sojowych na właściwości sorpcyjne powłok analizowano poprzez wyznaczenie krzywych kinetycznych w funkcji czasu i krzywych szybkości adsorpcji pary wodnej w funkcji zawartości wody przy jednakowej aktywności wody środowiska 0,753 (wilgotność względna 75,3 %). Analizie matematycznej poddano zależności przyrostu zawartości wody od czasu opisując krzywe kinetyczne równaniem wykładniczym (rys. 1).



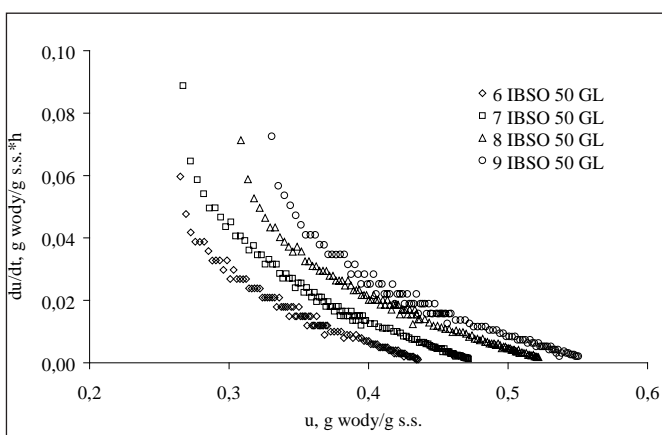
Rys. 1. Wpływ zawartości białka na przyrost zawartości wody (u) w funkcji czasu przez powłoki sojowe; IBSO – izolat białek sojowych, GL – glicerol, eksp. – dane eksperymentalne, prog. – dane prognozowane z równania wykładniczego.

Analiza uzyskanych parametrów równania wykładniczego wykazała bardzo dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych (tab. 2).

Wysoki współczynnik determinacji R^2 (0,997-0,998) oraz niskie wartości błędów średnich względnych MRE (0,469-0,646 %) wskazują na dobre opisanie danych doświadczalnych równaniem wykładniczym. Biorąc pod uwagę przebieg krzywych kinetycznych, powłoka o 9 % zawartości izolatu białek sojowych wykazała najwyższą zawartość wody, zaś powłoka z 6 % udziałem izolatu najniższą. Zaobserwowano zwiększoną intensywność procesu adsorpcji pary wodnej wraz ze wzrastającym udziałem izolatu białek sojowych w powłokach. Zależność ta mogła być związana również z różnicą w początkowej zawartości wody.

Tabela 2. Wpływ zawartości białka na parametry równania wykładniczego opisującego kinetykę adsorpcji pary wodnej przez powłoki sojowe; R^2 - współczynnik determinacji, MRE – błąd średni względny, u_0 = zawartość wody na początku procesu, u_{20} – zawartość wody po 20 godzinach procesu

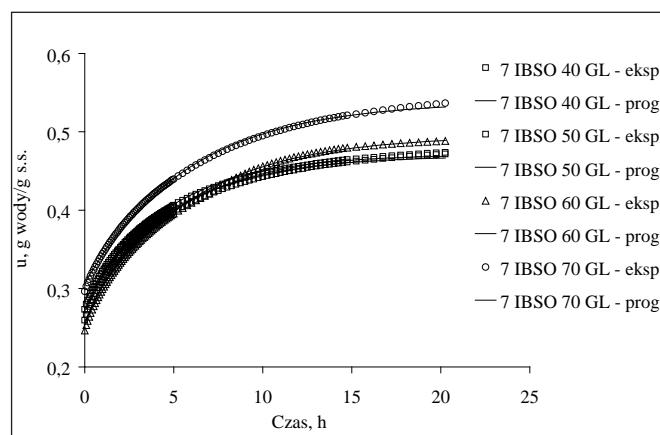
Zawartość białka, %	Parametry równania	R^2	MRE, %	Zawartość wody eksperymentalna u , g wody/g s.s.	Zawartość wody prognozowana u , g wody/g s.s.
6	a = 0,435 b = 0,383 c = 0,192	0,998	0,492	$u_0 = 0,260$ $u_{20} = 0,436$	$u_0 = 0,268$ $u_{20} = 0,432$
7	a = 0,470 b = 0,420 c = 0,208	0,997	0,646	$u_0 = 0,260$ $u_{20} = 0,472$	$u_0 = 0,272$ $u_{20} = 0,467$
8	a = 0,522 b = 0,401 c = 0,180	0,998	0,469	$u_0 = 0,313$ $u_{20} = 0,522$	$u_0 = 0,313$ $u_{20} = 0,517$
9	a = 0,553 b = 0,392 c = 0,170	0,998	0,473	$u_0 = 0,325$ $u_{20} = 0,550$	$u_0 = 0,336$ $u_{20} = 0,546$



Rys. 2. Wpływ zawartości białka na szybkość adsorpcji pary wodnej (du/dt) w funkcji zawartości wody (u) przez powłoki sojowe; IBSO – izolat białek sojowych, GL – glicerol.

Na rys. 2 przedstawiono wpływ ilości izolatu białek sojowych na szybkość adsorpcji pary wodnej w funkcji zawartości wody. Analogicznie do krzywych kinetycznych, powłoki o zawartości białka 8 i 9 % wykazały większą szybkość procesu adsorpcji pary wodnej niż powłoki o 6 i 7 % zawartości białka. Wszystkie analizowane powłoki wykazały najwyższą szybkość adsorpcji przy początkowych zawartościach wody mieszczących się w zakresie 0,25-0,35 g wody/g s.s. Wraz z przyrostem zawartości wody w powłokach szybkość procesu była coraz mniejsza. Zjawisko to związane było z dochodzeniem układu do stanu równowagi wilgotnościowej, jednakże stan ten nie został osiągnięty po 20 godzinach procesu (rys. 1).

Wpływ zawartości glicerolu (40-70% względem masy białka) na przyrost zawartości wody w funkcji czasu przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Wpływ zawartości glicerolu na przyrost zawartości wody (u) w funkcji czasu przez powłoki sojowe; IBSO – izolat białek sojowych, GL – glicerol, eksp. – dane eksperymentalne, prog. – dane prognozowane z równania wykładniczego.

Bardzo dobre dopasowanie równania wykładniczego do danych eksperymentalnych potwierdzają wysokie wartości współczynników determinacji (0,997-0,999) oraz niskie wartości błędu średniego względnego (0,463-0,646 %) (tab. 3).

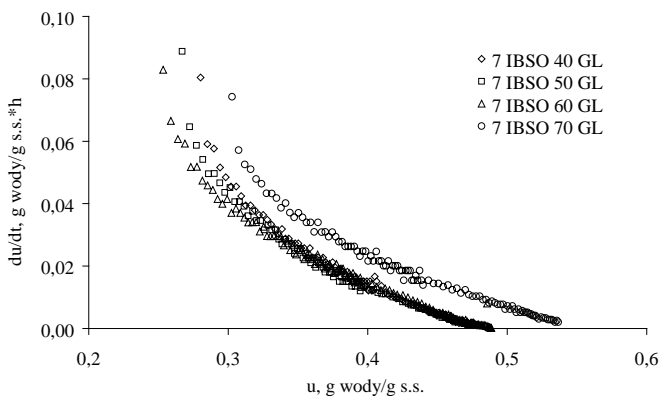
Dobra zgodność danych eksperymentalnych i prognozowanych dotycząca zawartości wody na początku procesu i po jego 20 godzinach świadczy o właściwym dopasowaniu równania. Najbardziej widoczny wpływ zawartości plastyfikatora na przebieg krzywej adsorpcji pary wodnej w funkcji czasu stwierdzono dla powłoki sojowej o najwyższej zawartości glicerolu 70 % względem białka w odróżnieniu od krzywych pozostałych powłok, które przebiegały znacznie poniżej. Końcowa zawartość wody dla powłoki o 70 % zawartości glicerolu wyniosła 0,538 g wody/g s.s. i była od 11 do 14 punktów procentowych wyższa od zawartości wody dla pozostałych powłok o mniejszej zawartości plastyfikatora (40-60 %). Proces adsorpcji pary wodnej największą intensywność wykazał w pierwszych godzinach procesu, a następnie wraz z upływem czasu przyrosty zawartości wody

Tabela 3. Wpływ zawartości glicerolu na parametry równania wykładniczego opisującego kinetyki adsorpcji pary wodnej przez powłoki sojowe; R^2 - współczynnik determinacji, MRE – błąd średni względny, u_0 = zawartość wody na początku procesu, u_{20} – zawartość wody po 20 godzinach procesu

Zawartość glicerolu, %	Parametry równania	R^2	MRE, %	Zawartość wody eksperymentalna u, g wody/g s.s.	Zawartość wody prognozowana u, g wody/g s.s.
40	a = 0,471 b = 0,397 c = 0,215	0,998	0,518	$u_0 = 0,273$ $u_{20} = 0,474$	$u_0 = 0,284$ $u_{20} = 0,469$
50	a = 0,470 b = 0,420 c = 0,208	0,997	0,646	$u_0 = 0,260$ $u_{20} = 0,472$	$u_0 = 0,272$ $u_{20} = 0,467$
60	a = 0,495 b = 0,478 c = 0,178	0,998	0,592	$u_0 = 0,246$ $u_{20} = 0,486$	$u_0 = 0,258$ $u_{20} = 0,489$
70	a = 0,539 b = 0,431 c = 0,173	0,999	0,463	$u_0 = 0,297$ $u_{20} = 0,538$	$u_0 = 0,306$ $u_{20} = 0,532$

były coraz mniejsze. Zwiększony przyrost zawartości wody przy wyższej zawartości glicerolu w powłokach białkowych związany był z higroskopijnym charakterem plastyfikatora jak wykazano również w innych publikacjach [12, 13, 15]. Działanie plastyfikatora polega na uplastycznianiu struktury powłok jadalnych. Glicerol jest plastyfikatorem znanym również pod względem zdolności do obniżania aktywności wody roztworów. Jako środek silnie higroskopijny może znacznie oddziaływać na zatrzymanie wody w żywności. Wynika stąd spostrzeżenie, że glicerol wprowadzony do roztworów powłokotwórczych może wpływać na kinetykę suszenia poprzez obniżanie szybkości odparowywania rozpuszczalnika oraz wydłużenie czasu suszenia materiałów.

Szybkość adsorpcji pary wodnej w funkcji zawartości wody charakteryzowała się podobną zmiennością dla wszystkich analizowanych powłok sojowych ze zmienną zawartością glicerolu 40-70 % (rys. 4).



Rys. 4. Wpływ zawartości glicerolu na szybkość adsorpcji pary wodnej (du/dt) w funkcji zawartości wody (u) przez powłoki sojowe; IBSO – izolat białek sojowych, GL – glicerol.

Najwyższe szybkości adsorpcji pary wodnej wykazywała powłoka o najwyższym poziomie plastyfikatora 70 % względem białka. Mniejsze ilości plastyfikatora w powłokach sojowych spowodowały zmniejszenie szybkości adsorpcji pary wodnej. Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, że ilość glicerolu w powłokach sojowych wpłynęła na zwiększenie zdolności adsorpcji pary wodnej. Proces przebiegał z największą intensywnością przy początkowych niższych zawartościach wody i wraz z chłonięciem wody był coraz wolniejszy. Cho i Rhee [2] analizowali wpływ ilości i rodzaju plastyfikatora na zdolność adsorpcji pary wodnej przez powłoki sojowe w środowisku o różnej wilgotności względnej w ciągu 50 godzin. Autorzy uzyskali podobne wyniki do tych prezentowanych w pracy. Najintensywniej adsorpcja pary wodnej przebiegała w pierwszych godzinach procesu, a następnie wraz z upływem czasu malała. Zawartość glicerolu wpłynęła istotnie na ilość zaadsorbowanej wody przez powłoki sojowe, i wraz ze wzrostem jego zawartości zdolność powłok do chłonięcia wilgoci była większa.

PODSUMOWANIE

Wraz ze zwiększającym się udziałem białka i glicerolu zaobserwowano wzrost adsorpcji pary wodnej przez powłoki sojowe. Wszystkie analizowane powłoki wykazywały najwyższą szybkość adsorpcji przy początkowych zawartościach wody i wraz z przyrostem zawartości wody w powłokach szybkość procesu stawała się coraz mniejsza. Zjawisko to związane było z osiąganiem stanu równowagi wilgotnościowej układu, jednakże stan ten w efekcie nie został osiągnięty w czasie trwania procesu. Analiza uzyskanych parametrów równania wykładniczego wykazała bardzo dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych. Szybkość adsorpcji pary wodnej w funkcji zawartości wody charakteryzowała się podobnym przebiegiem dla wszystkich analizowanych powłok sojowych.

LITERATURA

- [1] **BRANDENBURG A.H., WELLER C.L., TESTIN R.F. 1993.** *Edible films and coatings from soy protein.* Journal of Food Science, 58(5), 1086–1089.
- [2] **CHO S.Y., RHEE CH. 2002.** *Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties.* LWT - Food Science and Technology, 35(2), 151-157.
- [3] **DLUŻEWSKA E., KRYGIER K. 2005.** *Sojowe preparaty białkowe – otrzymywanie i zastosowanie.* Przemysł Spożywczy, 59(4), 30-33, 35.
- [4] **GALUS S. 2010.** *Studia nad właściwościami fizycznymi powłok jadalnych na bazie białek sojowych i serwatkowych.* SGGW w Warszawie, praca doktorska.
- [5] **GENNADIOS A., BRANDENBURG A.H., WELLER C.L., TESTIN R.F. 1993.** *Effect of pH on properties of wheat gluten and soy protein isolate films.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 41, 1835-1839.
- [6] **HAN J.H., GENNADIOS A. 2005.** *Edible films and coatings: a review.* In Innovation in Food Packaging ed. (by J.H. Han), Elsevier Academic Press, 239-262.
- [7] **KOKOSZKA S., LENART A. 2009.** *Wpływ dodatku skrobi na kinetykę adsorpcji i właściwości mechaniczne powłok sojowych.* Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego, Tom 19/35, nr 2/2009.12-15.
- [8] **KUNTE L.A., GENNADIOS A., CUPPETT S.L., HANNA M.A., WELLER C.L. 1997.** *Cast films from soy protein isolates and fractions.* Cereal Chemistry, 74, 115-118.
- [9] **LEWICKI P.P. 2000.** *Raoult's law based food sorption isotherm.* Journal of Food Process and Engineering, 43, 31-40.
- [10] **LIU K., 2000.** *Expanding soybean food utilization.* Food Technology, 54, 46-48, 50, 52, 54, 56, 58.
- [11] **LONGARES A., MONAHAN E.D., O'RIORDAN E.D., O'SULLIVAN M. 2004.** *Physical properties and sensory evaluation of WPI films of varying thickness.* LWT - Food Science and Technology, 37(5), 545-550.
- [12] **MAHMOUD R., SAVELLO P.A., 1992.** *Mechanical properties and water vapor transferability through whey protein films.* Journal of Dairy Science, 75(4), 942–946.
- [13] **OSES J., FERNANDEZ-PAN I., MENDOZA M., MATÉ J.I. 2009.** *Stability of the mechanical properties of edible films based on whey protein isolate during storage at different relative humidity.* Food Hydrocolloids 23(1), 125-131.
- [14] **RHIM J-W., GENNADIOS A., WELLER C.L., CEZEIRAT C., HANNA M.A. 1998.** *Soy protein isolate – dialdehyde starch films.* Industrial Crops and Products, 8, 195-203. 157.
- [15] **RHIM J-W., GENNADIOS A., WELLER C.L., HANNA M.A. 2002.** *Sodium dodecyl sulfate treatment improves properties of cast films from soy protein isolate.* Industrial Crops and Products, 15, 199-205.
- [16] **SHAW N.B., MONAHAN F.J., O'RIORDAN E.D., O'SULLIVAN M. 2002.** *Effect of soya oil and glycerol on physical properties of composite WPI films.* Journal of Food Engineering, 51(4), 299-304.
- [17] **WAN V.CH.H., KIM M.S., LEE S.Y. 2006.** *Water vapor permeability and mechanical properties of soy protein isolate edible films composed of different plasticizer combinations.* Journal of Food Science, 70(6), 387-391.

EFFECT OF PROTEIN AND GLYCEROL ON KINETICS OF WATER VAPOUR ADSORPTION OF SOY PROTEIN COATINGS

SUMMARY

The paper presents the analysis of the effect of protein and glycerol content on water vapour adsorption kinetics of soy protein coatings. Experimental data were fitted with exponential equation. It was shown that increasing protein and glycerol content affects amount of water vapour adsorption.

Key words: edible coatings, water vapour adsorption.