

Millena RUSZKOWSKA, Piotr PALICH

e-mail: millenar@wp.pl

Wydział Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa, Akademia Morska, Gdynia

Ocena wybranych produktów mleczarskich w proszku

Wstęp

Na rynku spożywczym występuje różnorodność produktów w proszku, m.in. oferowanych przez przemysł mleczarski. Produkty mleczarskie w proszku to wyroby otrzymane w wyniku odwodnienia uprzednio zagęszczonego surowca. O jakości produktów w proszku decydują jego właściwości użytkowe powiązane z jego formą jak sypkosć, higroskopijność, rozpuszczalność i zwilżalność [Domian i Oreziak, 2011].

Celem przeprowadzonych badań była ocena wybranych produktów mleczarskich w proszku, z wykorzystaniem metod sorpcyjnych oraz charakterystyk wybranych właściwości fizykochemicznych.

Materiały badawcze

Materiałem badawczym były produkty mleczarskie: mleko w proszku instant odtłuszczone (I), produkowane przez *SM Mlekovita*, mleko w proszku granulowane odtłuszczone (II) produkowane przez *SM Gostyni* oraz proszek serwatki naturalnej (III), produkowany przez czeską firmę *Mogador* (Tab. 1). Badane produkty cechowały się odmiennym składem chemicznym od deklarowanego przez producentów na opakowaniu (Tab. 1).

Tab. 1. Skład chemiczny badanych produktów mleczarskich w proszku, deklarowany przez producentów na opakowaniu jednostkowym

Produkt	Parametr	Wartość w100 g przyrządzonego produktu
I	Wartość energetyczna, kcal	32
	Białko, g	3
	Węglowodany, g	4,7
	Tłuszcz, g	0,1
II	Parametr	Wartość w100 g
	Wartość energetyczna, kcal	360
	Białko, g	35,7
	Węglowodany, g	51,2
	Tłuszcz, g	0,8
III	Parametr	Wartość w100 g
	Wartość energetyczna, kcal	363
	Białko, g	12,7
	Węglowodany, g	75,8
	Tłuszcz, g	0,5

Metody badań

Ocenę właściwości sorpcyjnych i fizykochemicznych przeprowadzono wykonując każdorazowo oznaczenia w trzech powtórzeniach.

W badanych produktach oznaczono zawartość wody metodą suszenia [Krelowska-Kulas, 1993] oraz aktywność wody w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$ w aparacie *AquaLab*, o dokładności $\pm 0,003$ (Seria 3 model TE, firmy *Decagon Devices*, USA).

Ocenę właściwości sorpcyjnych przeprowadzono metodą statyczno-eksykatorową, opartą na wyznaczeniu izoterm sorpcji pary wodnej w zakresie aktywności wody od 0,07 do 0,98. Dla każdego obszaru aktywności wody naważono próbki badanych proszków mleczarskich po 2 g z dokładnością do 0,0001 g. Próbkę przechowywano w temperaturze $25 \pm 1^\circ\text{C}$, przez okres 30 dni. Na podstawie początkowej masy produktu oraz zmian zawartości wody obliczono równowagowe zawartości wody i wykreślono izotermę sorpcji [Palich i in., 2004; Ruszkowska, 2012]. Empirycznie uzyskane izotermę stanowiły podstawę opracowania charakterystyki właściwości sorpcyjnych z wykorzystaniem równania *Brunauera, Emmeta i Tellera* (BET) (1), [Ościak, 1979; Paderewski, 1999] w zakresie aktywności wody $0,07 \leq a_w \leq 0,33$:

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

gdzie:

a – adsorpcja, [g/g]

v_m – zawartość wody w monowarstwie, [g/g]

c – stała energetyczna, [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]

a_w – aktywność wody, [-]

Do opracowania uzyskanych wyników badań właściwości sorpcyjnych wykorzystano program komputerowy *Jandel-Table Curve 2D v. 5.01.*, za pomocą którego określono parametry procesu sorpcji, takie jak pojemność warstwy monomolekularnej oraz stałą energetyczną.

Dopasowanie danych empirycznych do równania BET scharakteryzowano na podstawie wartości współczynnika determinacji (R^2) oraz błędu standardowego estymacji (*FitStdErr*).

Na podstawie oszacowanej zawartości wody w monowarstwie zaadsorbowanej w temperaturze niższej od temperatury wrzenia oraz tzw. powierzchni siadania cząsteczki wody, obliczono powierzchnię właściwą adsorbentu w oparciu o równanie [Paderewski, 1999]:

$$a_{sp} = \omega \frac{V_m}{M} N \quad (2)$$

gdzie:

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

N – liczba *Avogadra*, [cząst./mol]

M – masa cząsteczkowa wody, [g/mol]

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

Charakterystykę właściwości fizykochemicznych, przeprowadzono na podstawie: oceny składu granulometrycznego [PN-A-74855-3:1996], gęstości nasypowej luźnej i utrzęsionej [PN-ISO 8460-1999.], współczynnika *Hausnera* I_H , indeksu *Carra* I_C , [Ruszkowska i Palich, 2010].

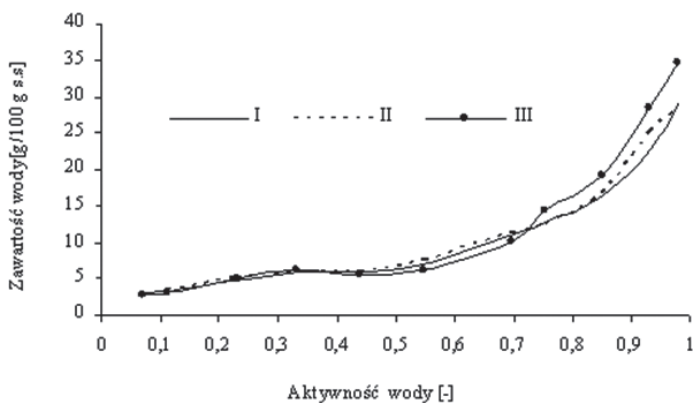
Omówienie wyników badań

Zawartość i aktywność wody stanowi główny czynnik decydujący o intensywności przebiegu procesów chemicznych, biochemicznych i fizycznych determinujący jakość żywności [Palacha, 2008]. Początkowa zawartość i aktywność wody, warunkuje zdolność do adsorpcji lub desorpcji wody z otoczenia. Produkty spożywcze w proszku, w tym również produkty mleczarskie, należą do wyrobów, które cechuje niska początkowa zawartość i aktywność wody na poziomie $0,150 \pm 0,40$. Charakteryzują się wysoką higroskopijnością i łatwo chłoną wodę z otoczenia, co z kolei wpływa na ich jakość i trwałość [Kowalska i in. 2011]. Na podstawie przeprowadzonej oceny zawartości i aktywności wody w badanych proszkach mleczarskich I-III, stwierdzono, że najwyższą początkową zawartością wody a tym samym najniższą aktywnością wody charakteryzowało się mleko w proszku granulowane odtłuszczone (II) (Tab. 2). Najniższą początkową zawartością wody charakteryzował się proszek serwatki III (Tab. 2). W badanych produktach zawartość i aktywność wody, prawdopodobnie determinowana była wypadkową ilością wody i stopniem jej związania z matrycą produktu, a wynikała z procesu technologicznego zastosowanego przez poszczególnych producentów.

Tab. 2. Wilgotność i aktywność wody badanych produktów mleczarskich

Produkt	Zawartość wody g/100 g s.s.	SD	Aktywność wody	SD
I	3,49	0,128	0,175	0,008
II	3,68	0,097	0,170	0,003
III	3,34	0,258	0,182	0,010

Izotermie sorpcji badanych produktów mleczarskich w proszku przedstawiono na rys. 1. Kształt uzyskanych izoterm sorpcji pary wodnej był typowy dla produktów białkowych i odpowiadał typowi II izoterm sorpcji według klasyfikacji Brunauera [Ościak, 1993; Sikorski, 1994; Padewski 1999; Ociecek i Ruszkowska, 2012]. W przebiegu izoterm sorpcji pary wodnej produktów I i III (Tab. 3), stwierdzono przerwanie ciągłości krzywej wyrażające się obniżeniem poziomu wilgotności równowagowych, w zakresie aktywności wody 0,33÷0,44.



Rys. 1. Izoterma sorpcji pary wodnej badanych produktów

Tab. 3. Zawartość wody wyznaczona z izotermie sorpcji pary wodnej, g/100 g s.s.

Aktywność wody	I	II	III
0,0698	2,9926	2,8837	2,8370
0,1114	3,2519	3,3008	3,2355
0,2310	4,9087	5,1364	4,9627
0,3303	5,9069	5,8852	6,2621
0,4400	5,8439	5,9993	5,6758
0,5480	7,1526	7,6193	6,2229
0,6986	10,9991	11,1955	10,0400
0,7542	12,5900	12,4480	14,2572
0,8513	16,3029	16,5983	19,2238
0,9320	22,6540	24,9519	28,3349
0,9793	28,9207	28,1112	34,7810

Obniżenie zawartości równowagowej wody i wzrost aktywności wody w produktach mleczarskich w proszku, związany jest z zachodzącymi przemianami fazowymi laktozy, jej przejściem z metastabilnej, amorficznej postaci w stan krystaliczny. Jednakże w ocenianych produktach I, II, III, z powodu braku dokładnej informacji o zawartości laktozy, nie można jednoznacznie stwierdzić, że obniżenie równowagowej zawartości wody w zakresie $a_w = 0,33 \div 0,44$ (przerwanie ciągłości krzywej) determinowane było zachodzącymi przemianami fazowymi laktozy.

Zjawisko krystalizacji amorficznej laktozy powstającej w czasie procesu suszenia proszków mlecznych, podczas przechowywania zależy przede wszystkim od wilgotności względnej powietrza oraz zawartości wody w materiale [Olkowski i in., 2012].

Po przekroczeniu $a_w = 0,75$ efekt pochłaniania w badanych produktach I-III, stał się szczególnie widoczny (Rys. 1), co wyraźnie świadczyło o zachodzącym zjawisku kondensacji kapilarnej.

Izoterma sorpcji pary wodnej produktu III – serwatki, po przekroczeniu $a_w = 0,75$ charakteryzowała się wyższym przebiegiem, osiągając wyższą równowagową zawartość wody w porównaniu z badanymi produktami I i II (Rys. 1, Tab. 3). Przypuszczać można, że podyktowane było to większą zawartością składników hydrofilowych w badanym produkcie.

Na podstawie przebiegu izoterm sorpcji w zakresie $a_w = 0,07 \div 0,33$ wyznaczono parametry równania BET (V_m , C_e , a_w), a uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 4.

Pojemność monowarstwy dotyczy pojemności sorpcyjnej adsorbentów i stanowi wskaźnik dostępności miejsc polarnych dla pary wodnej. Znajac pojemność monowarstwy, można analizować również aspekty

fizycznego i chemicznego psucia się suchych produktów spożywczych [Ociecek i Kostek, 2009; Ociecek i Puksza, 2011; Ociecek i Ruszkowska 2011, Ociecek i in., 2012; Ruszkowska, 2012 b]. Wyższą pojemnością monowarstwy charakteryzował się produkt III – serwatka, a woda wypełniająca monowarstwę cechowała się również najwyższą aktywnością ($a_w = 0,277$) (Tab. 4).

Stała energetyczna C_e odzwierciedla różnicę pomiędzy entalpią desorpcji z monowarstwy i entalpią parowania ciekłego adsorbentu. Wartość entalpii procesu adsorpcji fizycznej wynosi około $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, a tak niewielka zmiana entalpii nie wpływa na tożsamość zaadsorbowanych fizycznie cząstek [Ociecek i Puksza, 2011]. Uzyskane wartości stałej energetycznej C_e wskazywały, zatem na zachodzący w badanych produktach proces adsorpcji fizycznej (Tab. 4).

Tab. 4. Parametry równania BET

Produkt	V_m g/g	C_e kJ·mol ⁻¹	a_w -	R^2	FitStdErr	Powierzchnia właściwa sorpcji m ² /g s.s.
I	4,3422	19,2129	0,255	0,9827	0,2231	154
II	4,4532	18,5727	0,254	0,9816	0,2391	155
III	4,7021	15,2298	0,277	0,9933	0,1564	167

V_m – pojemność monowarstwy; C_e – stała energetyczna, a_w – aktywność wody; R^2 – współczynnik determinacji, $FitStdErr$ – dopasowanie błędu standardowego

Powierzchnia właściwa sorpcji wyliczona z równania BET, będąc pochodną pojemności warstwy monomolekularnej wykazywała wyższe wartości w produkcie III – serwatce (Tab. 4).

Wielkość cząstek materiałów w proszku odgrywa znaczącą rolę w procesach związanych z obrotem materiałami sypkimi oraz jest powiązana z cechami użytkowymi proszku [Ociecek, 2011; Szulc i in., 2012]. Ocena składu granulometrycznego badanych produktów mleczarskich w proszku wykazała różny udział procentowy poszczególnych frakcji (Tab. 5). Badane produkty I-III, charakteryzowały się znacznym udziałem frakcji o wymiarze cząstek $0,6 > f > 0,4$ i $0,4 > f > 0,2$ (Tab. 5). Natomiast produkt I – mleko w proszku instant odtłuszczone charakteryzowało się znacznym udziałem frakcji o najmniejszym wymiarze cząstek $0,2 > f$ (37,12%).

Tab. 5. Skład granulometryczny badanych produktów mleczarskich w proszku

Rozmiar frakcji, f , mm	I	II	III
	Udział frakcji, %	Udział frakcji, %	Udział frakcji, %
$f > 1,2$	2,05	7,17	4,74
$1,2 > f > 0,8$	6,65	1,78	6,86
$0,8 > f > 0,6$	7,33	1,29	6,32
$0,6 > f > 0,4$	15,43	11,05	49,47
$0,4 > f > 0,2$	31,24	68,35	28,37
$0,2 > f$	37,12	9,01	3,08

Badane produkty mleczarskie w proszku charakteryzowano pod względem właściwości fizykochemicznych oznaczając gęstość nasypową luźną i utrzęsioną, a następnie obliczono wartości współczynnika Hausnera I_H i indeksu Carra I_C . Klasyfikację kohezyności i sypkość badanych produktów dokonano według zestawienia przedstawionego przez Samborską i in. [2011] (Tab. 6).

Gęstość nasypowa określa stosunek masy cząstek do ich objętości wraz z wolnymi przestrzeniami. Parametr ten stanowi istotny wyróżnik charakteryzujący stopień wypełnienia materiałami sypkimi aparatów, opakowań, a determinowany jest upakowaniem cząstek, ich wielkością, kształtem i ułożeniem. W związku z tym, w każdym produkcie gęstość nasypowa nie jest stała i zależy od objętości cząstek, która wpływa na upakowanie produktu.

Gęstość nasypowa produktów w postaci proszków zwiększa się pod wpływem nacisku lub wibracji stąd też wyróżnia się gęstość nasypową luźną i utrzęsioną [Czapski, 1998]. Gęstość luźna określa swobodne luźne upakowanie produktów w określonej objętości wraz z objętością wolnych przestrzeni między cząsteczkami. Gęstość utrzęsiona określa upakowanie wynikające z utrzęsienia produktu. W wyniku utrzęsienia, cząsteczki o mniejszych wymiarach przemieszczają się w wolne przestrzenie pomiędzy cząsteczkami większymi. W rezultacie

objętość mieszaniny sypkiej ulega zmniejszeniu [Abdullah i Geldart, 1999; Kouadri-Henni i in., 1999; Domian, 2005 a].

Na podstawie przeprowadzonej oceny stwierdzono, że produkt III charakteryzował się największą gęstością luźną i utręzioną (Tab.6).

Z gęstością luźną i utręzioną związany jest współczynnik Hausnera I_H określający stosunek gęstości utręzionej ρ_T do gęstości nasypowej luźnej ρ_L . Współczynnik Hausnera stanowi jeden ze wskaźników sypkości. Im większa wartość tego współczynnika, wynikająca ze wzrastających sił międzycząsteczkowych tym spójniejszy proszek [Wong, 2000]. Współczynnik Hausnera badanych produktów wynosił od 1,16 (Produkt II) do 1,24 (Produkt I) a indeks Carra od 13 (Produkt II) do 20 (Produkt I i III).

Tab. 6. Klasyfikacja sypkości w proszkach w oparciu o HR i I_{Carra} [Samborska i in., 2011]

Współczynnik Hausnera (HR)	Kohezynność
1,2	Niska
1,2÷1,4	Średnia
>1,4	Wysoka
Indeks Carra (I_{Carra})	Sypkość
<15	Bardzo dobra
15÷20	Dobra
20÷35	Słaba
35÷45	Zła
>45	Bardzo zła

Na podstawie otrzymanych wyników (Tab. 7) stwierdzono, że produkt II charakteryzował się niską spójnością i bardzo dobrą sypkością. Natomiast na podstawie, wartości przedstawionych, w tab. 6 stwierdzono, że badane produkty I i II, cechowały się średnią kohezynnością oraz dobrą sypkością.

Tab. 7. Właściwości fizykochemiczne badanych produktów I, II i III

Badana cecha	Miara	I	II	III
Gęstość luźna, [g/cm ³]	średnia	0,41	0,27	0,45
	współczynnik zmienności	0,014	0,021	0,013
Gęstość utręzioną, [g/cm ³]	średnia	0,51	0,32	0,56
	współczynnik zmienności	0,019	0,018	0,027
Współczynnik Hausnera, [-]	średnia	1,24	1,16	1,23
	współczynnik zmienności	0,033	0,019	0,039
Indeks Carra, [%]	średnia	20	13	20
	współczynnik zmienności	0,144	0,124	0,221

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że izotermi sorpcji pary wodnej badanych produktów mleczarskich w proszku miały przebieg zgodny z II typem izoterm według klasyfikacji Brunauera. Prawdopodobnie różnice w położeniu izoterm sorpcji pary wodnej wynikały z odmiennych procesów technologicznych zastosowanych przez poszczególnych producentów, jak również z różnic w składzie chemicznym badanych wyrobów.

Wyższą pojemnością warstwy monomolekularnej wyznaczoną na podstawie równania BET, jak również wyższą powierzchnią właściwą sorpcji charakteryzował się produkt III – proszek serwatki naturalnej. Przypuszczać można, że podyktowane to było wyższą od pozostałych produktów zawartością składnika hydrofilowego. Aktywność wody odpowiadająca pojemności warstwy monomolekularnej przyjmowała najniższe wartości dla produktów I i II. Może to wskazywać na wyższą stabilność przechowalniczą tych produktów.

Na podstawie przeprowadzonej oceny właściwości fizykochemicznych stwierdzono, że badane produkty – mleko w proszku instant odtuszczone (I), produkowane przez SM Mlekovita oraz produkt III – proszek serwatki naturalnej według ocenianych wyróżników (współczynnik Hausnera i indeks Carra) charakteryzowały się średnią kohezynno-

ścią oraz dobrą sypkością. Natomiast mleko w proszku granulowane odtuszczone (II) produkowane przez SM Gostyń, cechowało się niską kohezynnością i bardzo dobrą sypkością.

LITERATURA

- Abdullah E. C., Geldart D., 1999. The use of bulk density measurements as flowability indicators. *Powder Technology*, **102**, nr 2, 151-165. DOI: 10.1016/S0032-5910(98)00208-3
- Domian E., 2005 a. Właściwości fizyczne modelowej żywności w proszku w aspekcie metody aglomeracji. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, **4** (45), 87-97
- Domian E., 2005 b. Sypkość aglomerowanej modelowej żywności w proszku. *Acta Agrophysica*, **6**, nr 3, 605-615
- Domian E., Oreziak S. 2010. Wpływ składnika białkowego na wybrane właściwości fizyczne suszonych rozpyłowo emulsji oleju rzepakowego. *Zesz. Prob. Post. Nauk Rol.*, **553**, 63-73
- Kouadri - Henni A., Azema N., Benhassaine A., 1999. Flowability of a mixture of two powders obtained by co-grinding, miting and surface treatment. *Powder Technology*, **103**, nr 1, 37-43. DOI: 10.1016/S0032-5910(99)00012-1
- Kowalska J., Majewska E., Lenart A., 2011. Aktywność wody napoju kakaowego w proszku o zmodyfikowanym składzie surowcowym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, nr 4 (77), 57-65
- Krełowska-Kulaś M., 1993. *Badanie jakości produktów spożywczych*. PWE, Warszawa
- Ocieczek A., 2011. Wpływ składu granulometrycznego i mikrostruktury powierzchni na zwilżalność kisieli typu instant. *Inż. Ap. Chem.*, **50**, 3, 61-62
- Ocieczek A., Kostek R., 2009. Sorptive properties of type 2000 wheat and rye flours. *Acta Agrophysica*, **14**, nr 2, 393-402
- Ocieczek A., Puksza T., 2011. Wykorzystanie metod sorpcyjnych w ocenie wpływu zamrażalniczego przechowywania chleba na świeżość miękiszu. *Chłodnictwo*, nr 1-2, 67-72
- Ocieczek A., Ruskowska M. 2012. Selected physico-chemical properties of instant puddings. *Milchwissenschaft – Milk Science International*. **67**, nr 2, 185-188
- Ocieczek A., Ruskowska M., 2011. Kinetics and statics of water vapour of pudding powders as their storage stability factors, *Milchwissenschaft – Milk Science International*, **66**, nr 4, 401-405
- Ocieczek A., Ruskowska M., Palich P. 2012. Porównanie właściwości sorpcyjnych wybranych rodzajów skrobi. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*. nr 3, 1018
- Olkowski M. A., Pluta A., Berthold-Pluta A., Wiska J., 2012. Aktywność wody produktów mlecznych. Cz. I. *Przem. Spoż.* **66**, 31-34
- Ościk J., 1993. *Adsorpcja*. PWN, Warszawa.
- Paderewski M., 1999. *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. WNT, Warszawa.
- Palich P., Ocieczek A., Ruskowska M., 2004. Ocena metody statycznie-eksykatorowej w badaniach kinetyki sorpcji. *Zesz. Nauk. Akademii Morskiej, Gdynia*, nr 52
- PN-A-74855-3:1996. *Cukier. Metody badań. Oznaczenie granulacji i zawartości kostek nieuszkodzonych*
- PN-ISO 8460-1999. *Kawa rozpuszczalna. Oznaczenie gęstości nasypowej swobodnej i gęstości nasypowej ubitej*
- Ruskowska M., Palich P., 2010. *Metody inżynierskie w zarządzaniu*. WNT, Gdynia.
- Ruskowska M., 2012a. Właściwości sorpcyjne mąk przeznaczonych do wypieku chleba w warunkach domowych. *Acta Agrophysica* **19**, nr 1, 111.
- Ruskowska M., 2012 b. *Właściwości sorpcyjne wybranych produktów gryczanych* [w:] Zieliński R., Żuchowski J., (red.). *Wybrane aspekty jakości żywności*. 62-71.
- Samborska K., Choromańska A., Witrowa-Rajchert D., Bakier S. 2011. Suszenie rozpyłowe miodu pszczelego z maltodekstryną. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, nr 1, 19-23
- Sikorski Z.E., 1994. *Chemia żywności*. WNT, Warszawa
- Szulc K., Estkowski J., Suwalski A., Lenart A., 2012. Wpływ aktywności wody na sypkość mleka w proszku o różnym składzie surowcowym. *Acta Agrophysica*. **19**, nr 1, 195-202
- Tyszkiewicz S., 1987. Aktywność wody produktów spożywczych. Definicja. Metody bezwzględnej pomiaru. *Wzorce, Przem. Spoż.* nr 2, 51.
- Wong A. C.-Y., 2000. Characterization of the flowability of glass beads by bulk densities ratio. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, nr 18, 3855-3859. DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00048-8