

WPLYW EMULSJI TŁUSZCZOWEJ NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE I STRUKTURĘ POWŁOK SERWATKOWYCH*

Sabina Galus, Andrzej Lenart

Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, SGGW
ul. Nowoursynowska 159C, 02-776 Warszawa
e-mail: sabina.galus@gmail.com

Streszczenie. Celem pracy było wytworzenie powłok białkowych na bazie 10% izolatu białek serwatkowych i glicerolu, jako plastyfikatora w ilości 50% względem białka. Do powłok dodawano emulsję oleju rzepakowego w wodzie w ilościach 0, 10, 20, 30 i 40%. Zbadano właściwości fizykochemiczne (rozpuszczalność i pęcznienie w wodzie oraz grubość), mechaniczne (wytrzymałość na zerwanie i wydłużenie) oraz strukturę powłok przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wprowadzenie emulsji tłuszczowej do powłok serwatkowych wpływa na obniżenie grubości oraz zwiększenie rozpuszczalności i pęcznienia w wodzie oraz zwiększa wytrzymałość na zerwanie i wydłużenie.

Słowa kluczowe: powłoki jadalne, emulsja, właściwości fizyczne

WSTĘP

Powłoki jadalne są wytwarzane z naturalnych biodegradowalnych polimerów. Otrzymywane są z roślinnych i zwierzęcych białek, polisacharydów, tłuszczu oraz kombinacji tych składników (Bravin i in. 2006).

Ze względu na szereg zalet powłoki jadalne znalazły szerokie zastosowanie w technologii żywności. Mogą stanowić dobrą barierę przed czynnikami środowiska zewnętrznego takimi jak: wilgoć, tlen, dwutlenek węgla, zapobiegać migracji tłuszczów oraz substancji rozpuszczalnych oraz chronić produkt przed mikroflorą chorobotwórczą przedłużając w ten sposób trwałość żywności (Debeaufort i in. 1998). Powłoki często są wzbogacane w dodatki funkcjonalne, co poprawia war-

*Praca częściowo finansowana przez MNiSW w ramach promotorskiego projektu badawczego nr N 312 297335.

tość żywieniową oraz wygląd powleczonego produktu żywnościowego i pozwala zachować jego pożądaną jakość. Powłoki pozytywnie wpływają na takie cechy żywności jak: kolor, smakowitość, wyrazistość, kwasowość, słodkość, słoność (Parnoto i in. 2005).

Tłuszcze, jako składniki powłok jadalnych, stanowią skuteczną barierę przed migracją wilgoci ze względu na ich hydrofobowy charakter. Ich efektywność zależy od rodzaju użytego tłuszczu, jego struktury, stopnia hydrofobowości, stanu skupienia (stały lub ciekły), oddziaływania z innymi składnikami powłoki np. białkami lub polisacharydami oraz temperatury, w jakiej przechowywane są powłoki (Callegarin i in. 1997). Tłuszcze wprowadzone w powłoki hydrofilowe polepszają ich właściwości barierowe, jednakże mają negatywny wpływ na właściwości mechaniczne i optyczne powłok (Yang i Paulson 2000). Prowadzone badania mają na celu poprawę tych właściwości poprzez zastosowanie nowych surowców i technik ich otrzymywania.

Przy zastosowaniu tłuszczów, jako składników powłok jadalnych, należy zwrócić szczególną uwagę na wpływ temperatury i wilgotności otoczenia na tłuszcze w momencie tworzenia powłok, jak również podczas przechowywania powleczonej żywności. Zmiany temperatury powodują zmiany właściwości fizycznych tłuszczów – rozpuszczalności, napięcia powierzchniowego, czy lepkości. Natomiast woda jest najpowszechniejszym plastyfikatorem i w warunkach dużej wilgotności względnej, może wnikać w struktury filmu powodując niepożądane zmiany przepuszczalności pary wodnej (Callegarin i in. 1997).

Celem pracy było określenie wpływu emulsji tłuszczowej oleju rzepakowego w wodzie w ilościach 0, 10, 20, 30 i 40% na właściwości fizykochemiczne (rozpuszczalność i pęcznienie w wodzie oraz grubość), właściwości mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie) oraz strukturę powłok serwatkowych.

MATERIAŁ I METODY

Sporządzono wodne roztwory powłokotwórcze o 10% stężeniu białka (izolat białek serwatkowych BiPRO, Davisco Foods International, INC., USA, min. 95% białka w suchej masie) poprzez kilkusekundową homogenizację składników. Glicerol dodawano jako plastyfikator w ilości 50% względem białka (Coupland i in. 2000). Stosując ciągłe mieszanie, roztwory ogrzewano w temperaturze 80°C przez 30 min. Emulsję oleju rzepakowego w wodzie wykonano poprzez homogenizację w czasie 30 min z prędkości 2400 obr·min⁻¹. Do przygotowania emulsji zastosowano jako stabilizator izolat białek serwatkowych w ilości 0,1%. Emulsja została dodana do roztworu powłok serwatkowych przed wylaniem na podłoże w ilościach: 10, 20, 30 i 40%. W tabeli 1 przedstawiono skład surowcowy otrzymana-

nych roztworów powłokotwórczych. Szalki Petriego o średnicy 15 cm stanowiły podłoże, na które wylewano jednakową ilość substancji wynoszącą 15 ml. Powłoki suszono w temperaturze 25°C w ciągu 16 godzin w powietrzu o wilgotności względnej 40%. Powłoki przechowywano w środowisku o wilgotności względnej 50% przez 7 dni w temperaturze 25°C.

Tabela 1. Skład surowcowy powłok serwatkowo-tłuszczowych
Table 1. Composition of whey-emulsion coatings

Emulsja Emulsion (%)	Izolat białek serwatkowych Whey protein isolate (g)	Glicerol Glycerol (g)	Masa końcowa Total mass (g)
0	10	5	100
10	10	5	110
20	10	5	120
30	10	5	130
40	10	5	140

Właściwości mechaniczne powłok białkowych analizowano przy pomocy teksturometru TA-XT2i (Stable Micro Systems, Wielka Brytania) z zastosowaniem programu komputerowego Texture Expert. Powłoki o wymiarach 25 x 100 mm umieszczano pomiędzy dwie szczęki urządzenia, które były zawieszono w stałej odległości od siebie (50 mm). Szczęki rozsuwały się z zadaną prędkością 1 mm·s⁻¹ do momentu zerwania powłoki. W tym czasie rejestrowano w sposób ciągły obciążenie i wydłużenie próbki. Na podstawie otrzymanych krzywych odczytywano maksymalną siłę potrzebną do zerwania powłoki oraz wydłużenie. Pomiar wytrzymałości mechanicznej powłok białkowych wykonano w dziesięciu powtórzeniach. Wytrzymałość na rozciąganie wyrażona została jako maksymalna siła rozciągająca na jednostkę powierzchni początkowej przekroju odcinka pomiarowego próbki. Biorąc pod uwagę stałą odległość między szczękami wydłużenie powłoki wyrażono w procentach. Badanie struktury przeprowadzono na podstawie zdjęć wykonanych przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Quanta 200. Analizy wykonano w modzie niskiej próżni 0,35-1 torra. Powłoki o wymiarach 5x5 mm były mocowane do stolika pomiarowego przy pomocy taśmy dwustronnej. Wyniki badań przedstawiono jako wartości średnie wraz z odchyleniem standardowym, obliczone w programie Microsoft Excel 2003. Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej przy zastosowaniu programu statystycznego Statgraphics 5.0 z wykorzystaniem jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA testem Fischer'a. Wnioskowanie statystyczne prowadzono przy poziomie istotności $p = 0,05$.

WYNIKI I DYSKUSJA

Powłoki serwatkowe zostały poddane modyfikacji poprzez dodatek emulsji tłuszczowej typu olej w wodzie. Próbę kontrolną stanowiła powłoka o 10% zawartości izolatu białek serwatkowych oraz 50% ilości plastyfikatora względem masy białka. Emulsja tłuszczowa oleju rzepakowego była dodawana w czterech ilościach od 10 do 40%. Po wysuszeniu powłok zaobserwowano pewne ilości tłuszczu pozostające na podłożu oraz tracone w wyniku przechowywania, ze względu na występowanie niewielkiej ilości oleju na powierzchni. Wraz ze wzrastającym udziałem emulsji tłuszczowej w roztworach powłokotwórczych zaobserwowano większe ilości wydobywanego tłuszczu na powierzchni. Zbliżone spostrzeżenia były prezentowane w pracach dotyczących wprowadzania emulsji tłuszczowych w celu modyfikacji właściwości użytkowych powłok białkowych (Kamper i Fennema 1984a, Kamper i Fennema 1984b, Yang i Paulson 2000). Analizowane w niniejszej pracy powłoki serwatkowo-tłuszczowe były matowe i nieprzezroczyste w odróżnieniu do powłoki kontrolnej o transparentnej i lekko błyszczącej powierzchni. Shaw i in. (2002) wykazali również matowość i nieprzezroczystość powłok badając wpływ dodatku emulsji oleju sojowego na właściwości fizyczne powłok otrzymanych na bazie białek serwatkowych.

Rozpuszczalność w wodzie analizowanych powłok była na zbliżonym poziomie (tab. 2), między 35,04 dla powłoki kontrolnej i 37,79% dla powłok z dodatkiem emulsji w zakresie 10-30%. Wykazano istotne różnice ($p < 0,05$) pomiędzy rozpuszczalnością w wodzie powłoki o najwyższej ilości wprowadzonej emulsji tłuszczowej 40% (42,95%) oraz pozostałymi powłokami. Pęcznienie w wodzie powłok serwatkowo-tłuszczowych było wyższe od próby kontrolnej (45,37%) i przyjmowało wartości od 47,16 do 53,06%. Analiza statystyczna wykazała istotne różnice w wartościach pęcznienia w wodzie dla analizowanych powłok ($p < 0,05$). Największe zróżnicowanie wartości wśród właściwości fizykochemicznych powłok modyfikowanych emulsją tłuszczową zaobserwowano w przypadku ich grubości. Wraz ze wzrastającym dodatkiem emulsji tłuszczowej wartości były niższe (od 92,4 do 63,6 μm), w porównaniu z powłoką kontrolną o grubości 114,6 μm .

Analiza statystyczna wykazała istotny wpływ emulsji tłuszczowej na grubość powłok serwatkowych ($p < 0,05$). Biorąc pod uwagę wszystkie wyżej opisane właściwości fizykochemiczne zmiana składu surowcowego powłok serwatkowych poprzez wprowadzenie emulsji tłuszczowej spowodowała istotne zróżnicowanie w wartościach analizowanych wyróżników. Wraz z dodatkiem emulsji tłuszczowej nastąpiła zmiana składu surowcowego roztworów powłokotwórczych w związku ze zwiększającą się ilością wody wprowadzaną z emulsją.

Tabela 2. Rozpuszczalność i pęcznienie w wodzie oraz grubość powłok serwatkowo-tłuszczowych
Table 2. Water solubility and swelling, and thickness of whey-emulsion coatings

Emulsja Emulsion (%)	Rozpuszczalność w wodzie Water solubility (%)	Pęcznienie w wodzie Water swelling (%)	Grubość Thickness (µm)
0	35,0 ± 1,0 a	45,4 ± 1,4 a	114,6 ± 6,6 a
10	37,8 ± 1,1 a	51,5 ± 0,5 c	92,4 ± 4,4 b
20	36,5 ± 0,5 a	47,2 ± 0,9 ab	81,0 ± 2,4 c
30	35,3 ± 1,9 a	53,1 ± 0,6 c	70,2 ± 2,6 d
40	43,0 ± 3,4 b	47,9 ± 0,9 b	63,6 ± 3,3 e

*Te same litery oznaczają brak różnic statystycznie istotnych na poziomie $p < 5\%$ – Values followed by the same letter are not significantly different at the $p < 5\%$.

Wprowadzenie emulsji tłuszczowej do powłok serwatkowych w ilości od 10 do 40% spowodowało zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie (tab. 3), jednakże różnice w wielkościach były niewielkie i mieściły się w zakresie 5,17-6,39 MPa. Analiza statystyczna wykazała istotne różnice w wartościach wytrzymałości na rozciąganie powłok serwatkowych ($p < 0,05$) pomiędzy powłoką kontrolną i z dodatkiem 20 i 40% emulsji tłuszczowej. Shaw i in. (2002) badając wpływ emulsji oleju sojowego na właściwości mechaniczne powłok serwatkowych wykazali obniżenie wytrzymałości na rozciąganie przy mniejszym dodatku emulsji i następnie nieznaczny wzrost przy zwiększającej się zawartości emulsji w powłokach. Odwrotną zależność otrzymali Vargas i in. (2009) analizując powłoki chitozanowe z dodatkiem kwasu oleinowego. Badanie wykazało początkowy wzrost wytrzymałości na rozciąganie z 12 do 17 MPa przy dodatku tłuszczu 10% i następnie obniżenie do 7-7,4 MPa przy wyższych dodatkach, wynoszących 30-40%. Monedero i in. (2009) wykazali istotne obniżenie wytrzymałości na rozciąganie powłok sojowych poprzez dodatek mieszaniny tłuszczowej kwasu oleinowego i wosku pszczelego. Fang i in. (2002) zaobserwowali początkowy wzrost, a następnie obniżenie wytrzymałości na rozciąganie powłok serwatkowych ze wzrastającym udziałem emulsji tłuszczowej oleju sojowego. W niniejszej pracy zaobserwowano różnice w wartościach wydłużenia powłok serwatkowych z dodatkiem emulsji, jednak bez charakterystycznej tendencji (tab. 3). Najniższy dodatek emulsji 10% spowodował wzrost wartości z 18,82 do 24,82% w porównaniu z powłoką kontrolną, następnie zaobserwowano zbliżone wartości wydłużenia dla powłoki z 20 i 40% udziałem emulsji oraz dla powłoki bez dodatku. Zróżnicowanie w wartościach wydłużenia powłok serwatkowych z dodatkiem emulsji mogło być spowodowane niestabilnym stanem emulsji oraz zmianami w ich struktu-

rze. Zmniejszająca się grubość wraz z dodatkiem związków lipidowych również mogła powodować zmiany wydłużenia powłok serwatkowych.

Tabela 3. Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie powłok serwatkowych z emulsją
Table 3. Tensile strength and elongation of whey-emulsion coatings

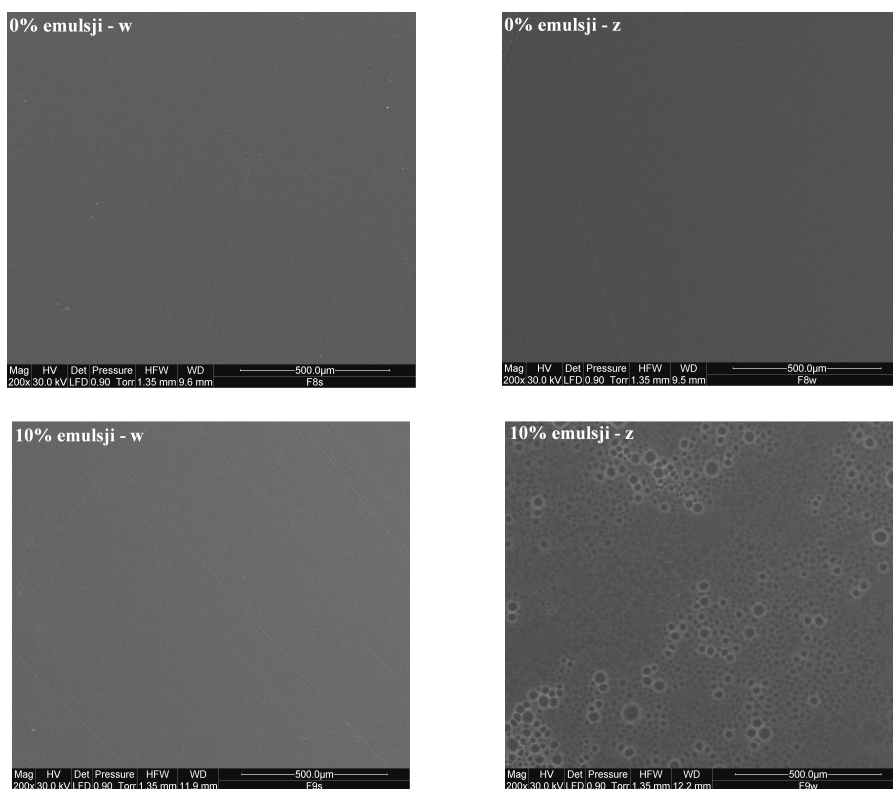
Emulsja Emulsion (%)	Wytrzymałość na rozciąganie Tensile strength (MPa)	Wydłużenie Elongation (%)
0	5,17 ± 0,28 a	18,82 ± 0,48 ab
10	5,71 ± 0,48 a	24,19 ± 3,52 c
20	6,37 ± 0,69 a	18,61 ± 1,57 ab
30	5,18 ± 0,42 a	15,12 ± 1,59 a
40	6,39 ± 0,40 b	20,28 ± 1,99 b

*Te same litery oznaczają brak różnic statystycznie istotnych na poziomie $p < 5\%$ – Values followed by the same letter are not significantly different at the $p < 5\%$.

Biorąc pod uwagę strukturę materiałów, tłuszcz ma działanie podobne do plastyfikatora, jednakże do powłok serwatkowych olej rzepakowy wprowadzany był w postaci emulsji. Monedero i in. (2009) badając powłoki sojowe z dodatkiem mieszaniny tłuszczowej kwasu oleinowego i wosku pszczelego zaobserwowali podobne zależności. Wydłużenie powłok sojowo-tłuszczowych przy dodatku substancji tłuszczowych na poziomie 10-75% było wyższe od kontrolnej, natomiast zaobserwowano obniżenie wydłużenia, gdy udział tych związków był na poziomie 100%. Shaw i in. (2002) przy analizie właściwości mechanicznych powłok serwatkowych z dodatkiem emulsji tłuszczowej oleju sojowego na poziomie 20-40% zaobserwowali istotny wzrost wydłużenia z 33,63 do 85,42% dla dodatku emulsji w ilości 30% względem masy białka. Odwrotną zależność zaobserwowali Vargas i in. (2009) badając wpływ dodatku kwasu oleinowego na właściwości mechaniczne powłok chitozanowych, wartość wydłużenia uległa obniżeniu z 17 do 11%.

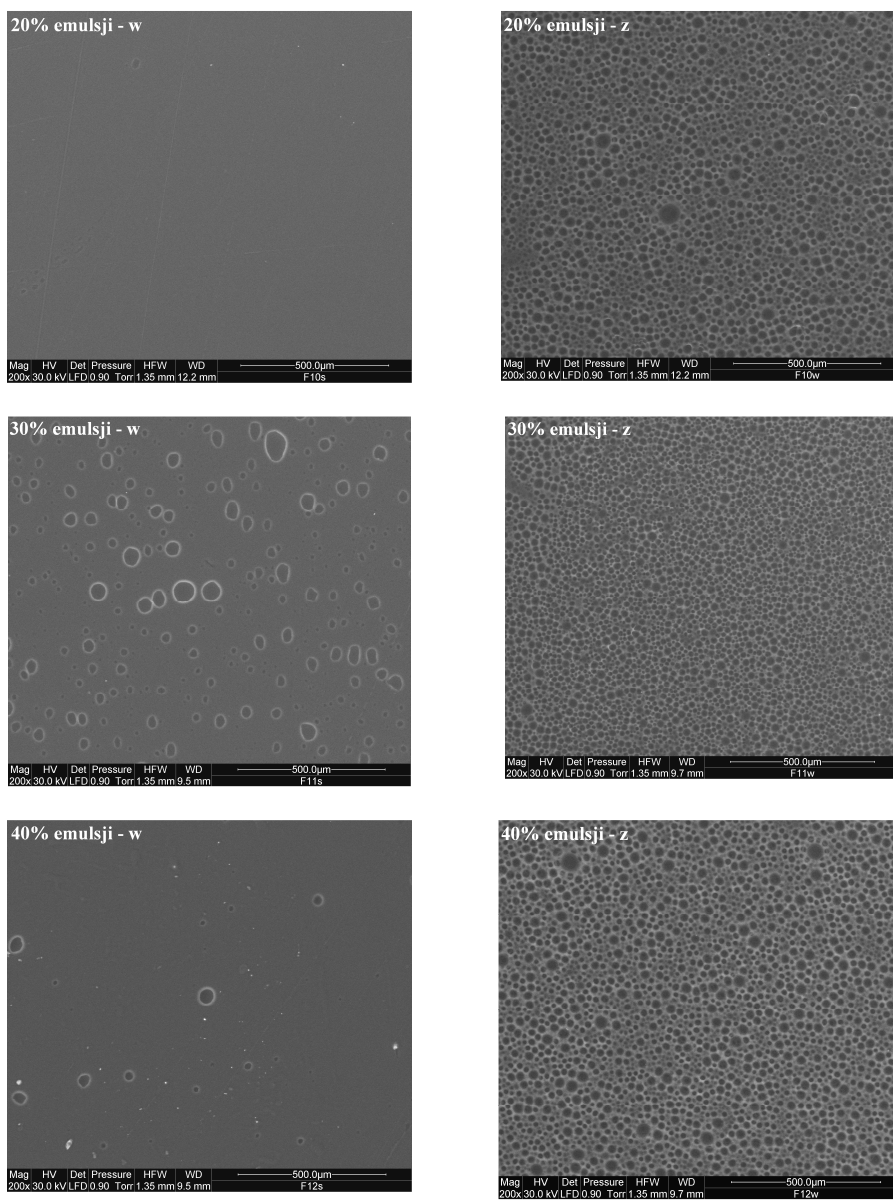
Powierzchnie powłok serwatkowych z dodatkiem emulsji tłuszczowej w ilości od 10 do 40% wyraźnie różniły się od powłoki kontrolnej (fot. 1). Zaobserwowano znaczne różnice powłok serwatkowo-tłuszczowych pomiędzy powierzchnią w kontakcie z powietrzem a powierzchnią w kontakcie z szalką. Po stronie wewnętrznej będącej w kontakcie z podłożem zaobserwowano znacznie mniejszy udział kuleczek tłuszczowych niż na zewnętrznej, co świadczy o nierównomiernym ich rozmieszczeniu w powłoce. Na stronie pozostającej w kontakcie z powietrzem zaobserwowano skupiska kuleczek tłuszczowych świadczące o ich agregacji, o zróżnicowanej wielkości. Na powierzchni powłok serwatkowych z 30 i 40% dodatkiem emulsji od strony podłoża zaobserwowano również inny

kształt kuleczek tłuszczowych, które różnią się od występujących na powierzchni kontaktującej się w powietrzem. Związane jest to z warunkami powstawania materiałów, spodnia część powłok była w kontakcie z podłożem (szalka Petriego), dlatego też wystąpiła deformacja kształtnych, równomiernych i kulistych kuleczek tłuszczowych. Nierównomierność w ich rozkładzie jest wynikiem zdolności do przemieszczania się kuleczek tłuszczowych, zwłaszcza w czasie wielogodzinnego suszenia. Podobne zależności zaobserwowali również Fabra i in. (2009) analizując strukturę powłok kazeinowych modyfikowanych mieszaniną tłuszczową kwasu oleinowego i wosku pszczelego. Większa destabilizacja mieszaniny tłuszczowej związana z udziałem poszczególnych składników emulsji wprowadzanej do roztworów kazeinowych była widoczna również podczas analizy zdjęć mikroskopowych materiałów.



Fot. 1. Zdjęcia mikroskopowe powierzchni powłok serwatkowo-tłuszczowych, w – powierzchnia w kontakcie z podłożem, z – powierzchnia w kontakcie z powietrzem (powiększenie 200x)

Photo. 1. SEM images of surface of whey-emulsion coatings, w – support side, z – air side (magnification 200x)



Fot. 1. cd. Zdjęcia mikroskopowe powierzchni powłok serwatkowo-tłuszczowych, w – powierzchnia w kontakcie z podłożem, z – powierzchnia w kontakcie z powietrzem (powiększenie 200x)

Photo. 1. Cont. SEM images of surface of whey-emulsion coatings, w – support side, z – air side (magnification 200x)

WNIOSKI

1. Modyfikując skład surowcowy serwatkowych roztworów powłokotwórczych dodatkiem emulsji tłuszczowej na bazie oleju rzepakowego otrzymano ciągłe struktury, jednakże z niewielką ilością tłuszczu na powierzchni materiałów.
2. Wprowadzenie emulsji tłuszczowej spowodowało obniżenie grubości oraz wzrost rozpuszczalności i pęcznienia w wodzie powłok serwatkowych.
3. Powłoki serwatkowo-tłuszczowe wykazywały większą wytrzymałość na rozciąganie oraz wyższe wydłużenie w porównaniu z powłoką kontrolną.
4. Analiza zdjęć mikroskopowych wykazała nierównomierność kuleczek tłuszczowych oraz zmiany w strukturze powłok serwatkowych modyfikowanych dodatkiem emulsji tłuszczowej.

PIŚMIENNICTWO

- Bravin B., Peressini D., Sensidoni A. 2006. Development and application of polysaccharide-lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products. *J. Food Eng.*, 76, 280-290.
- Callegarin F., Quezada Gallo J. A., Debeaufort F., Voilley A.. 1997. Lipids and biopackaging. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74, 1183-1192.
- Coupland J.N., Shaw N.B., Monahan F.J., O’Riordan E.D., O’Sullivan M. 2000. Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. *J. Food Eng.*, 43(1), 25-30.
- Debeaufort F., Quezada-Gallo J-A., Voilley A. 1998. Edible films and coatings: Tomorrow’s packaging: A review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 38(4), 299-313.
- Fabra M.J., Talens P., Chirald A. 2009. Microstructure and optical properties of sodium caseinate films containing oleic acid-beeswax mixtures. *Food Hydrocolloids* 23(3), 676-683.
- Fang Y., Tung M.A., Britt I.J., Yada S., Dalgleish D.G. 2002. Tensile and barrier properties of edible films made from whey proteins. *J. Food Sci.*, 67(1), 188-193.
- Kamper L.S., Fennema O. 1984a. Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film. *J. Food Sci.*, 49(6), 1482-1485.
- Kamper L.S., Fennema O. 1984b. Water vapor permeability of edible bilayer film. *J. Food Sci.*, 49(6), 1478-1481.
- Monedero F.M., Fabra M.J., Talens P., Chiralt A. 2009. Effect of oleic acid-beeswax mixtures on mechanical, optical and Water barrier properties of soy protein isolate based films. *J. Food Eng.*, 91(4), 509-515.
- Pranoto Y., Salokhe V.M., Rakshit S.K. 2005. Physical and antibacterial properties of alginate-based edible film incorporated with garlic oil. *Food Res. Int.*, 38, 267-272.
- 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. *J. Food Eng.*, 51(4), 299-304.
- Vargas M., Albors A., Chiralt A., Gonzalez-Martinez Ch. 2009. Characterization of chitosan–oleic acid composite films. *Food Hydrocolloids*, 23(2), 536-547.
- Yang L., Paulson A.T. 2000. Mechanical and vapor barrier properties of edible gellan films. *Food Res. Int.*, 33, 563-570.

EFFECT OF RAPESEED OIL ON MECHANICAL PROPERTIES
AND STRUCTURE OF WHEY PROTEIN BASED EDIBLE COATINGS

Sabina Galus, Andrzej Lenart

Department of Food Engineering and Process Management, Faculty of Food Sciences,
Warsaw University of Life Sciences-SGGW (WULS-SGGW)
ul. Nowoursynowska 159c, 02-776 Warszawa
e-mail: sabina.galus@gmail.com

Abstract. The aim of his study was obtaining whey coatings from 10% whey protein isolate and glycerol at 50% (w/w) as a plasticizer. 10% emulsion of rapeseed oil was added to whey films at four levels of 10, 20, 30, and 40%. Physicochemical (water solubility and swelling, and thickness) and mechanical (tensile strength and elongation at break) properties were determined, and the structure was analysed by means of scanning electron microscopy. The research showed that an addition of oil emulsion to the whey coatings decreased thickness and increased water solubility and swelling, as well as tensile strength and elongation at break.

Keywords: edible coatings, emulsion, physical properties