

WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE CIASTEK KRUCHYCH Z MĄKĄ Z CIECIERZYCY

Arleta Mieszkowska, Agata Marzec
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Streszczenie. Celem prac było wyznaczenie izoterm sorpcji pary wodnej na ciastkach kruchych, w których mąkę pszenną suplementowano mąką z ciecierzycy (20, 40, 60 i 80%). Zakres pracy obejmował analizę izoterm sorpcji wyznaczonych w środowisku o aktywności wody 0; 0,113; 0,225; 0,329; 0,438; 0,529; 0,648; 0,753. Ciastka zawierające w swoim składzie: mąkę pszenną (typ 550) suplementowaną mąką z ciecierzycy, tłuszcz cukierniczy, cukier puder, proszek do pieczenia oraz wodę wypiekano w warunkach laboratoryjnych w piecu elektrycznym, w temperaturze 190°C przez 15 minut. Do wyznaczenia izoterm sorpcji stosowano metodę statyczno-eksykatorową. Wszystkie pomiary prowadzono w temperaturze 25°C, w dwóch powtórzeniach. Izotermy adsorpcji pary wodnej opisano modelami matematycznymi: BET, GAB, Pelega oraz Lewickiego. Izotermy adsorpcji wody badanych ciastek kruchych miały kształt sigmoidalny i zgodnie z klasyfikacją Brunauera odpowiadały II typowi izoterm. Modele Peleg i BET najlepiej opisywały otrzymane izotermy wszystkich rodzajów ciastek.

Słowa kluczowe: właściwości sorpcyjne, ciastka kruche, mąka z ciecierzycy

WSTĘP

Aktywność wody oraz właściwości sorpcyjne żywności zostały uznane za bardzo istotne właściwości fizyczne w procesie produkcji żywności [Guine i in. 2014]. Izotermy sorpcji określają równowagową zależność, jaka zachodzi między ilością wody zaadsorbowanej przez jednostkę masy danego produktu a aktywnością wody, w stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu całkowitym [Ościak 1982, Marzec i Lewicki 2004, Kędziarska i Pałacha 2012].

Znajomość przebiegu izoterm sorpcji danego produktu dostarcza wielu cennych informacji o jego strukturze, pozwala między innymi na teoretyczną interpretację zjawisk

Adres do korespondencji – Corresponding author: Arleta Mieszkowska, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Wydział Nauk o Żywności, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, ul. Nowoursynowska 159c, 02-776 Warszawa, e-mail: arleta_mieszkowska@sggw.pl

fizycznych, jakie zachodzą na granicy faz ciało stałe – substancja lotna, jest podstawą do określenia warunków procesu suszenia żywności, czy też odgrywają istotną rolę w przechowalności żywności [Lewicki i in. 2010, Guine i in. 2014].

W literaturze znany jest fakt, że w ciastkach z zawartością wody wyższą od wilgotności względnej odpowiadającej pojemności warstwy monomolekularnej następuje wiele niekorzystnych zmian prowadzących do utraty jakości. Może pojawić się uczucie utraty kruchości, twardnienie, obcy smak i zapach, czy też obserwowany jest rozwój drobnoustrojów [Sampaio i in. 2009]. Modyfikacje składu recepturowego zmuszają jednak do ustalenia właściwości sorpcyjnych produktów, ze względu na możliwość pojawienia się przemian strukturalnych składników, interakcji między składnikami, a tym samym w celu zbadania stabilności nowego produktu podczas pakowania i przechowywania [Marzec i Lewicki 2004].

Celem pracy było określenie właściwości sorpcyjnych ciastek kruchych, w których mąkę pszenną suplementowano mąką z ciecierzycy (20, 40, 60 i 80% zastąpienie), przez pomiar i analizę wyznaczonych izoterm sorpcji pary wodnej na ciastkach kruchych.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły ciastka kruche wypiekane w warunkach laboratoryjnych. Ciastka zawierały w swoim składzie mąkę pszenną (typ 550) suplementowaną mąką z ciecierzycy (20, 40, 60, 80% suplementacja), tłuszcz cukierniczy, cukier puder, proszek do pieczenia oraz wodę (tab. 1).

Tabela 1. Skład recepturowy ciastek kruchych

Table 1. The formula of short-dough biscuits

Rodzaj ciastek kruchych Type of short-dough biscuits	Składniki ciastek kruchych Ingredients of short-dough biscuits [g]					
	mąka pszenna wheat flour	mąka z ciecierzycy chickpea flour	tłuszcz cukierniczy shortening	cukier puder powdered sugar	proszek do pieczenia baking powder	woda water
P100C0	300	–	90	65	3	54
P80C20	240	60	90	65	3	54
P60C40	180	120	90	65	3	54
P40C60	120	180	90	65	3	54
P20C80	60	240	90	65	3	54
P0C100	–	300	90	65	3	54

Składniki sypkie przesiewano przez metalowe sitko mechaniczne, następnie dodano pozostałe składniki i wytwarzano ciasto, mieszając 6 minut w urządzeniu kuchennym Thermomix (Vorwerk Polska Sp. z o.o., Polska). Ciasto schładzano przez 15 minut,

w temperaturze -24°C , w zamrażarce Gorenje (Polska). Następnie wałkowano je na placki o grubości 5 mm i wypiekano w piecu przemysłowym Piccolo z systemem STIR (Winkler Wachtel, Niemcy) w 190°C . W celu wyeliminowania zmian kształtu ciastek, podpieczone ciasto wyjmowano z pieca po 10 minutach i wykrawano ciastka o wymiarach 65×50 mm, a następnie dopiekano jeszcze 5 minut.

W próbkach zerowych (po wypieku) oznaczono aktywność wody za pomocą aparatu AquaLab (Model CX-2) z dokładnością do $\pm 0,001$, w temperaturze 25°C oraz wilgotność zgodnie z Polską Normą (PN-84/A-88027: 1984).

Do wyznaczenia izoterm sorpcji wykorzystano metodę statyczno-eksykatorową. Badania wykonano w dwóch powtórzeniach w środowisku o aktywności wody 0; 0,113; 0,225; 0,329; 0,438; 0,529; 0,648; 0,753 z zastosowaniem roztworów soli, odpowiednio: CaCl_2 , LiCl , CH_3COOK , MgCl_2 , K_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_2 , NaCl . W eksykatorach z roztworami o wyższej aktywności wody umieszczono naczynka z tymolem w celu ochrony przed rozwojem mikroflory w próbkach. Przed umieszczeniem próbek w odpowiednich eksykatorach próbki dosuszano w suszarce próżniowej przez 24 godziny w temperaturze 40°C . Po suszeniu ciastka przetrzymywano nad P_2O_5 w celu dosuszenia. Na wadze analitycznej Metler AG (Polska) odważano około 1 g próbki (ciasteczka o wymiarach $10 \times 5 \times 5$ mm), z dokładnością $\pm 0,00001$ g i wstawiano do eksykatorów. Eksykatory z próbkami ciastek kruchych przetrzymywano przez trzy miesiące w pomieszczeniu o stałej temperaturze 25°C , pod ciśnieniem atmosferycznym. Izotermi opisano za pomocą modeli matematycznych: BET, GAB, Pelega oraz Lewickiego, których parametry oszacowano, używając program TableCurve 2D V5.01 (Jandel Scientific).

W celu określenia przydatności modeli do opisu uzyskanych izoterm sorpcji ciastek kruchych dokonano analizy współczynnika determinacji (R^2) oraz względnego średniego błędu kwadratowego (RMS [%]), który obliczono na podstawie równania [Lewicki 1998]:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{u_e - u_p}{u_e} \right)^2}{N}} \cdot 100$$

gdzie: u_e – doświadczalna równowagowa zawartość wody [$\text{g H}_2\text{O} \cdot (100 \text{ g s.s.})^{-1}$],
 u_p – prognozowana równowagowa zawartość wody [$\text{g H}_2\text{O} \cdot (100 \text{ g s.s.})^{-1}$],
 N – liczba punktów pomiarowych.

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono za pomocą programu Statistica 12 (StatSoft). Wykonano analizę wariancji (ANOVA). Podziału na grupy jednorodne i istotność różnic między średnimi określono stosując test Duncana ($\alpha < 0,05$).

WYNIKI I DYKUSJA

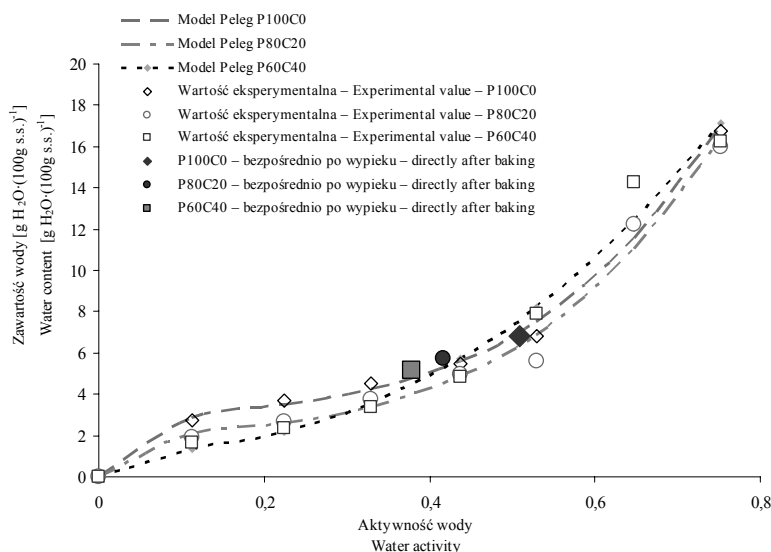
Analiza statystyczna wykazała, że po wypieku poszczególne rodzaje ciastek kruchych istotnie różniły się aktywnością wody oraz wilgotnością (tab. 2). Ciastka zawierające mąkę pszenną charakteryzowały się statystycznie wyższą aktywnością wody i wilgotnością w porównaniu z ciastkami zawierającymi mąkę z ciecierzycy.

Tabela 2. Średnie wartości aktywności wody i wilgotności ciastek kruchych po wypieku
 Table 2. Mean values of water activity and humidity of short-dough biscuits after baking

Rodzaj ciastek kruchych Type of short-dough biscuits	Aktywność wody Water activity (a_w)	Wilgotność Humidity [%]
P100C0	0,509 ±0,018 ^d	6,4 ±0,1 ^d
P80C20	0,417 ±0,010 ^{bc}	5,4 ±0,1 ^c
P60C40	0,379 ±0,001 ^a	4,9 ±0,0 ^b
P40C60	0,399 ±0,007 ^{ab}	4,5 ±0,2 ^a
P20C80	0,394 ±0,002 ^a	4,7 ±0,0 ^a
P0C100	0,433 ±0,000 ^c	5,6 ±0,0 ^c

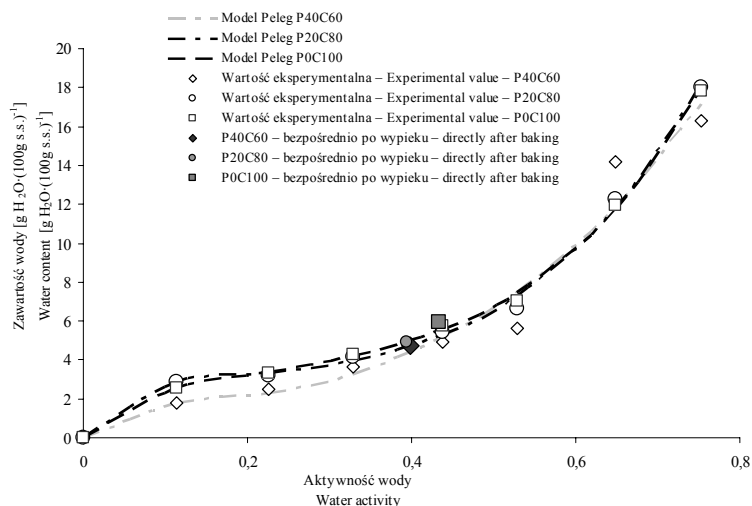
a, b, c, d – grupy jednorodne/homogeneous groups.

Na podstawie danych eksperymentalnych średniej równowagowej zawartości wody (g wody·(100 g s.s.)⁻¹) dla ciastek kruchych wykreślono izotermę adsorpcji pary wodnej (rys. 1, 2). Uzyskane izotermę adsorpcji charakteryzowały się typowym sigmoidalnym kształtem, wykazując podobieństwo do izoterm typu II, według klasyfikacji Brunauera i innych [1938]. Taki typ izoterm sorpcji pary wodnej jest powszechny dla produktów spożywczych, które zawierają duże ilości skrobi. Podobnym przebiegiem charakteryzowały się izotermę sorpcji ciastek z mąki pszennej, płatków owsianych i mąki z męczennicy jadalnej [Sampaio i in. 2009], czy też pieczywa chrupkiego pszennego i żytnie-



Rys. 1. Izotermę adsorpcji pary wodnej na ciastkach kruchych: P100C0 – mąka pszenna 100%, mąka z ciecierzycy 0%, P80C20 – mąka pszenna 80%, mąka z ciecierzycy 20%, P60C40 – mąka pszenna 60%, mąka z ciecierzycy 40%

Fig. 1. The water vapor adsorption isotherms for short-dough biscuits: P100C0 – wheat flour 100%, chickpea flour 0%, P80C20 – wheat flour 80%, chickpea flour 20%, P60C40 – wheat flour 60%, chickpea flour 40%



Rys. 2. Przebieg izoterm adsorpcji wody ciastek kruchych: P40C60 – mąka pszenna 40%, mąka z ciecierzycy 60%, P20C80 – mąka pszenna 20%, mąka z ciecierzycy 80%, P0C100 – mąka pszenna 0%, mąka z ciecierzycy 100%

Fig. 2. Course of water adsorption isotherms for short-dough biscuits: P40C60 – wheat flour 40%, chickpea flour 60%, P20C80 – wheat flour 20%, chickpea flour 80%, P0C100 – wheat flour 0%, chickpea flour 100%

go [Marzec i Lewicki 2004]. Z kolei Guine i inni [2014], badając herbatniki wykazali III typ izoterm sorpcji, charakterystyczny dla produktów z dużą ilością cukru. Generalnie w niższych wartościach aktywności wody (0–0,4) zaobserwowano największe różnice między równowagową zawartością wody w badanych produktach. W zakresie a_w od 0 do 0,4 ciastka kruche z samą mąką pszenną wykazały najwyższe wartości równowagowej zawartości wody, a najniższą wartość, w tym samym zakresie aktywności wody, uzyskały ciastka z 60-procentowym udziałem mąki z ciecierzycy. W wyższej aktywności wody (0,648–0,753) ciastka z 80-procentowym udziałem mąki z ciecierzycy oraz ciastka ze 100-procentowym jej udziałem uzyskały najwyższą równowagową zawartość wody (rys. 1, 2). Można więc sądzić, że ciastka z mąką pszenną szybciej chłoną wilgoć niż ciastka z mąką z ciecierzycy, jednak w wyższych aktywnościach wody nie jest obserwowany bardzo duży wzrost równowagowej zawartości wody, jak w przypadku ciastek z ciecierzycą. Zaobserwowane zmiany w ilość adsorbowanej wody przez ciastka kruche mogą być związane z przemianami strukturalnymi określonych składników. Może występować zwiększenie ruchliwości łańcuchów skrobi oraz białek, ponadto na skutek rozluźnienia struktury następuje odsłonięcie nowych centrów adsorpcji i w efekcie szybkość sorpcji wzrasta [Lewicki 2000, Marzec i Lewicki 2004].

Do opisu izoterm sorpcji wody ciastek kruchych wykorzystano cztery modele matematyczne: jeden model dwuparametrowy (BET), dwa modele trójparametrowe (GAB, Lewicki) oraz jeden model czteroparametrowy (Peleg). W tabeli 3 zestawiono obliczone parametry dla ciastek kruchych za pomocą wyżej wymienionych modeli. Zgodność dopasowania modeli wyrażono przez współczynnik determinacji (R^2) oraz średni błąd kwa-

dratowy (RMS). Stwierdzono, że model BET, poprawnie opisuje dane sorpcyjne ciastek kruchych, ale w ograniczonym zakresie aktywności wody (0–0,438). Z kolei model Pelega poprawnie opisuje dane w całym zakresie aktywności wody (tab. 3). Lewicki [1997]

Tabela 3. Oszacowane parametry modeli izoterm sorpcji

Table 3. Calculated parameters for sorption isotherms models

Model (parametry) Model (parameters)	Rodzaj ciastek kruchych Type of short-dough biscuits					
	P100C0	P80C20	P60C40	P40C60	P20C80	P0C100
BET zakres 0–0,438 – range 0–0,438						
u_m	3,567	3,515	3,344	3,363	3,197	3,605
C	10,000	10,000	5,773	4,726	7,874	9,999
R ²	0,982	0,972	0,995	0,993	0,996	0,992
RMS [%]	6,700	8,170	4,382	5,181	3,318	4,621
GAB						
u_m	3,639	4,834	4,789	4,995	3,402	3,606
C	10,044	2,178	3,690	3,542	9,852	7,998
k	1,052	0,988	0,977	0,959	1,087	1,070
R ²	0,986	0,973	0,950	0,931	0,988	0,995
RMS [%]	8,142	18,263	>20	>20	10,197	7,274
Peleg						
A	35,666	42,730	33,813	30,568	34,414	41,293
D	3,669	3,840	2,817	2,318	3,322	4,145
B	4,695	3,961	1,934	1,284	3,121	5,694
E	0,228	0,151	0,058	0,050	0,193	0,368
R ²	0,994	0,997	0,959	0,979	0,983	0,999
RMS [%]	5,427	4,453	14,185	11,062	10,064	2,826
Lewicki						
F	4,804	4,973	4,787	5,555	4,640	4,994
G	1,000	1,000	1,000	0,944	1,000	1,000
H	0,162	0,193	0,408	1,000	0,576	0,319
R ²	0,989	0,986	0,938	0,957	0,974	0,995
RMS [%]	6,726	10,617	18,557	14,591	12,517	6,294

zakłada, że wartość parametru k w modelu GAB, powinna mieścić się w zakresie $-0,24 < k \leq 1$, a wartość stałej C powinna być większa niż 5,5. Ponieważ wartość stałej k w modelu GAB dla niektórych ciastek kruchych była większa od 1, a wartości stałej C niższe niż 5,5, model ten nie może być wykorzystany do opisu izoterm sorpcji ciastek. Model Lewickiego również nie nadaje się do opisu izoterm analizowanych próbek, wartości R^2 są niskie, a RMS osiągnął wartość blisko 20%. Graficzne dopasowanie danych uzyskanych z modelu Pelega do izoterm adsorpcji dla wszystkich ciastek kruchych przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

Ponadto na rysunkach 1 i 2 izoterm adsorpcji pary wodnej zamieszczono wartości aktywności pary wodnej i wilgotności ciastek kruchych zmierzone po wypieku. Wartości te nie odpowiadały ściśle wartościom wyznaczonym na podstawie izoterm sorpcji pary wodnej. Prawdopodobnie może to wynikać ze zmian składników ciastek w trakcie długiego czasu przechowywania. Większość produktów zbożowych w temperaturze pokojowej wykazuje stan amorficzny, przy niskiej zawartości wody składniki tych produktów są w stanie szklistym. Obecność wody prowadzi do przejścia stanu amorficznego w lepkosprężysty. Na skutek tego obserwowane są zmiany chemiczne, między innymi następuje przyspieszenie procesu krystalizacji składników żywności [Chang i in. 2000, Marzec i Lewicki 2004].

WNIOSKI

1. Najlepszymi modelami do opisu izoterm adsorpcji ciastek kruchych były modele BET w zakresie aktywności wody 0–0,438 oraz Pelega w całym badanym zakresie aktywności wody (0–0,8).

2. Uzyskane izotermy adsorpcji charakteryzowały się typowym sigmoidalnym kształtem, wykazując podobieństwo do izoterm typu II, według klasyfikacji Brunauera i innych [1938].

3. Modyfikacja składu recepturowego wpływała na przebieg izoterm adsorpcji ciastek kruchych. W niższych wartościach aktywności wody (0–0,4) zaobserwowano największe różnice między równowagową zawartością wody w badanych produktach. Ciastka z mąką pszenną wykazały w tym przedziale wyższe wartości równowagowej zawartości wody niż ciastka z mąką z ciecierzycy.

LITERATURA

- Brunauer S., Emmett P., Teller E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- Chang Y.P., Cheah P.B., Seow C.C., 2000. Plasticizing-antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch films in the glassy state. *J. Food Sci.* 65(3), 445–451.
- Guine R.P.F., Barroca M.J., Pereira D., Correia P.M.R., 2014. Adsorption isotherms of Maria biscuits from different brands. *J. Food Process Eng.* 37, 329–337.
- Kędzierska K., Pałacha Z., 2012. Wpływ temperatury na właściwości sorpcyjne liofilizowanej marchwi. *Żywn.-Nauk. Nauk. Ja.* 5(84), 73–83.

- Lewicki P.P., 1997. The applicability of the GAB model of food water sorption isotherms. *Int. J. Food Sci. Technol.* 32(6), 553–557.
- Lewicki P.P., 1998. A three parameter equation for food moisture sorption isotherms. *J. Food Proc. Eng.* 21, 127–144.
- Lewicki P.P., 2000. Raoult's law based food water sorption isotherms. *J. Food Eng.* 43, 31–40.
- Lewicki P.P., Sitkiewicz I., Pałacha Z., 2010. Właściwości powierzchniowe. W: Właściwości fizyczne żywności (red. Z. Pałacha i I. Sietkiewicz). Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 143–169.
- Marzec A., Lewicki P.P., 2004. Właściwości sorpcyjne pieczywa chrupkiego. *Żywn.-Nauk. Nauk. Ja.* 4(41), 44–56.
- Ościk J., 1982. Adsorption. PWS Ellis Horwood Ltd. Publish. Chichester.
- Polska Norma PN-84/A-88027: 1984. Wyroby cukiernicze trwałe. Oznaczenie zawartości suchej masy. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 1–5.
- Sampaio R.M., Marcos S.K., Moraes I.C.F, Perez W.H., 2009. Moisture adsorption behavior of biscuits formulated using wheat, oatmeal and passion fruit flour. *J. Food Process. Preserv.* 33, 105–113.

SORPTION PROPERTIES OF SHORT-DOUGH BISCUITS WITH CHICKPEA FLOUR

Summary. The water activity and sorption properties of food have been considered as important physical properties in food processes. The knowledge of the course of water vapor adsorption isotherms give us a lot of valuable information about food structure. Isotherms allows to determine the sensitivity of product for moisture and degree of water adsorption. It is well known that biscuits with a water content higher than the relative humidity values correspondent to monolayer leads to adverse changes and consequently results in a quality loss. Because of modifications of the recipe composition we have to measure a sorption properties of new products to study the stability of this products during packaging and storage. The aim of this study was to determine sorption properties of short-dough biscuits, in which wheat flour was replaced by chickpea flour (20, 40, 60, 80%). The scope of this study included analysis of sorption isotherms, which were measured in the environment showing the following water activities: 0, 0.113, 0.225, 0.329, 0.438, 0.529, 0.648, 0.753. The analyzed material was composed of short-dough biscuits baked in laboratory conditions at 190°C by 15 minutes in an industrial electric oven. The biscuits were composed of the following ingredients: wheat flour (type 550), chickpea flour, shortening, powdered sugar, baking powder and water. The static-desiccators method was applied to determine the sorption isotherms. All measurements were performed at 25°C, in two replicates. The water vapor adsorption isotherms of the biscuits were determined using BET, GAB, Peleg and Lewicki mathematical models. It was found that the shape of water adsorption isotherms of short-dough biscuits were sigmoidal and were characterized by a II isotherm type according to the Brunauer's classification. The Peleg and BET models were the best to describe the sorption isotherms of all biscuits. Modification of the formula of short-dough biscuits had influence on sorption properties of biscuits. At lower values of water activity (0–0.4) the highest differences in equilibrium water content of analyzed biscuits were observed. The short-dough biscuits with wheat flour were characterized by a higher values of equilibrium water content than the short-dough biscuits with chickpea flour.

Key words: sorption properties, short-dough biscuits, chickpea flour