

WPLYW EMULSJI TŁUSZCZOWEJ NA WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE FILMÓW SERWATKOWYCH*

Sabina Galus, Andrzej Lenart

Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydział Nauk o Żywności
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
ul. Nowoursynowska 159C, 02-776 Warszawa
e-mail: sabina_galus@sggw.pl

Streszczenie. Barwa oraz nieprzezroczystość to dwa parametry bardzo istotne opisujące właściwości optyczne filmów jadalnych. Celem pracy było zbadanie wpływu emulsji tłuszczowej na właściwości optyczne filmów serwatkowych wytworzonych z 10% roztworów wodnych izolatu białek serwatkowych i 50% glicerolu jako plastyfikatora względem masy białka. Roztwory ogrzewano w łaźni wodnej z wytrząsaniem 50 obr·min⁻¹ w temperaturze 80°C przez 30 min. 10% emulsję oleju rzepakowego w wodzie dodawano do mieszanin powłokotwórczych w ilościach 10, 20, 30 i 40%. W pracy zmierzono barwę w systemie L*a*b* z zastosowaniem wyróżników barwy (bezwzględna różnica barwy, nasycenie barwy, indeks nasycenia) oraz nieprzezroczystość przy długości fali 600 nm. Modyfikacja składu surowcowego filmów serwatkowych dodatkiem emulsji tłuszczowej spowodowała ich matowość i brak transparentności. Zaobserwowano zmianę barwy oraz zwiększanie nieprzezroczystości filmów modyfikowanych dodatkiem emulsji tłuszczowej

Słowa kluczowe: filmy jadalne, barwa, nieprzezroczystość

WSTĘP

Powłoki i filmy jadalne można scharakteryzować jako cienkie warstwy materiału, których zadaniem jest stworzenie bariery wokół produktu spożywczego lub oddzielenie jego poszczególnych warstw w celu ograniczenia przemian fizykochemicznych oraz biologicznych podczas przechowywania, a równocześnie mogą być spożywane przez konsumenta (Peressini i in. 2003, Bravin i in. 2006). Ze względu na szereg zalet, powłoki jadalne znalazły zastosowanie w technologii żywności.

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

Mogą stanowić dobrą barierę przed czynnikami środowiska zewnętrznego, takimi jak: wilgoć, tlen, dwutlenek węgla, zapobiegać migracji tłuszczów i substancji rozpuszczalnych oraz chronić produkt przed mikroflorą chorobotwórczą przedłużając w ten sposób trwałość żywności (Callegarin i in. 1997, Debeaufort i in. 2000).

Powłoki jadalne wytwarzane są z naturalnych, biodegradowalnych polimerów. Otrzymywane są z roślinnych i zwierzęcych białek, polisacharydów, gum, tłuszczów oraz kombinacji tych składników (Bravin i in. 2006). Wśród białek pochodzenia zwierzęcego, stosowanych do produkcji powłok i filmów jadalnych, najczęściej stosowane są białka mleka (białka serwatkowe, kazeina), kolagen i żelatyna, włókna mięśniowe oraz białka jaj (Lacroix i Cooksey 2005). Powłoki na bazie białek mleka cechują się dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz dobrą barierowością dla tlenu, lipidów i aromatów, zaś niską barierowością dla wody, co wynika z ich hydrofilowej natury (Chick i Ustunol 1998, Seydim i Sarikus 2006).

W powlekanii stosowane są również związki lipidowe, samodzielnie lub w połączeniu z białkami, bądź polisacharydami. Najważniejszą zaletą stosowania filmów i powłok na bazie tłuszczów jest ich wysoka barierowość wynikająca ze stosunkowo niskiej polarności (Rhim i Ng 2007). Wprowadzenie substancji hydrofobowych do powłok może obniżać straty wody podczas uwadniania, zwiększając jednocześnie odporność na wodę i utrzymując stałą aktywność wody (Sothornvit i Krochta 2000).

Pomiar barwy jest jednym z podstawowych parametrów w ocenie jakości produktów i surowców spożywczych. Barwa jest cechą fizyczną produktu, która w zdecydowany sposób wpływa na pozytywny, bądź negatywny jego odbiór przez konsumenta. Może ona informować o składzie chemicznym produktu, a tym samym o jego przydatności do przetwórstwa, przechowywania, czy transportu. Pomiar barwy znajduje zastosowanie także do oceny procesów technologicznych, m.in. procesu ekspandowania czy suszenia (Zapotoczny i Zielińska 2005). Wielu autorów proponowało system pomiaru barwy $L^*a^*b^*$ dla różnych surowców, w tym również powłok jadalnych (Hernandez-Munoz i in. 2004, Pranoto i in. 2005, Sobral i in. 2005, Flores i in. 2007). Nieprzezroczystość powłok jadalnych jest również ważnym czynnikiem decydującym o zastosowaniu materiałów jako opakowania żywności. Niska, bądź wysoka przezroczystość uzależniona jest od wymagań stawianym opakowaniom.

Barwa oraz nieprzezroczystość to dwa parametry bardzo istotne opisujące właściwości optyczne powłok jadalnych. Bezwzględna różnica barwy opisuje, w jakim stopniu dany materiał różni się barwą od standardu. Nasylenie barwy charakteryzuje intensywność barwy w porównaniu ze standardem, a indeks nasycenia mówi o nasyceniu barwy materiału bez udziału wzorca. W celu interpretacji otrzymanych wyróżników barwy posłużono się kryterium, które zostało opracowane przez Międzynarodową Komisję Oświetleniową. Wartości bezwzględnej różnicy barwy z zakresu 0-2 nie są rozpoznawalne przez człowieka, z zakresu 2-

3,5 rozpoznawalne są przez obserwatora niedoświadczonego, zaś $>3,5$ obserwuje się wyraźne różnice w odchyleniu barwy (Anonim 1999).

Barwa materiałów powłokotwórczych jest ważnym parametrem przy projektowaniu technologii powlekania materiałów żywnościowych w celu przeciwdziałania zmianom barwy. Prowadzone były badania nad ograniczeniem zmian barwy różnych surowców. Stosowane były m.in. powłoki serwatkowe w celu przeciwdziałania zmianom właściwości fizycznych, w tym barwy mrożonych truskawek (Huang i in. 2009), minimalnie przetworzonych jabłek (Perez-Gago i in. 2006), bądź powłoki agarowe dla zachowania jakości minimalnie przetworzonego czosnku (Geraldine i in. 2008). Zastosowanie powłok jadalnych w celu przeciwdziałania zmianom barwy, głównie owoców, warzyw i mięsa może być obiecującym sposobem poprawy jakości tych surowców.

Celem pracy była analiza wpływu dodatku emulsji tłuszczowej na właściwości optyczne filmów serwatkowych.

MATERIAŁ I METODY

Do opracowania procedury wytwarzania filmów serwatkowych posłużyły wcześniejsze prace, m.in. Coupland i in. (2000) oraz Shaw i in. (2002). 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. Roztwory ogrzewano w łaźni wodnej z wytrząsaniem 50 obr·min⁻¹ w temperaturze 80°C przez 30 min. pH roztworów było na poziomie 7. Filmy serwatkowo-tłuszczowe otrzymano w oparciu o metodę zaproponowaną przez Shaw i in. (2002). 10% emulsję oleju rzepakowego z zastosowaniem stabilizatora – izolatu białek serwatkowych w ilości 0,1 g przygotowano przy użyciu homogenizatora Ultra Turrax (T25 IKA, Staufen, Niemcy) przy 24000 obr·min⁻¹ w czasie 30 min. Emulsję tłuszczową dodawano do roztworów powłokotwórczych w ilościach 10, 20, 30 i 40 %. Szalki Petriego o średnicy 15 cm stanowiły podłoże, na które wylewano jednakową objętość substancji wynoszącą 15 ml. Filmy suszono w temperaturze 25°C w ciągu 16 godzin w powietrzu o wilgotności względnej 40% i przechowywano w środowisku o wilgotności względnej 52,9% przez 7 dni w temperaturze 25°C. W tabeli 1 przedstawiono skład surowcowy otrzymanych roztworów powłokotwórczych.

Pomiar barwy wykonano przy użyciu kolorymetru firmy Minolta model CR-300 w układzie barw CIE L*a*b*. W układzie tym L* oznacza jasność, a* i b* są współrzędnymi trójchromatyczności. Z uwagi na transparencję filmów, materiałem odniesienia był biały papier kredowy o stałych wartościach L*, a* i b*. Filmy były umieszczane na papierze, a następnie dokonywano pomiaru w dziesięciu

powtórzeniach. W celu interpretacji wyników filmów białkowych zastosowano wyróżniki barwy (Pranoto i in. 2005):

– bezwzględną różnicę barwy ΔE

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2} \quad (1)$$

gdzie: L^* , a^* , b^* – pomiary dla wzorca; L , a , b – pomiary rzeczywiste dla powłok

– nasycenie barwy ΔC

$$\Delta C = \sqrt{(a^* - a)^2 + (b^* - b)^2} \quad (2)$$

– indeks nasycenia

$$SI = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (3)$$

Oznaczenie nieprzezroczystości wykonano w oparciu o pracę Han i Floros (1997) oraz Gomez-Estaca i in. (2009). Analizy dokonano przy użyciu spektrofotometru UV 1650 firmy Shimadzu w zakresie światła o długości fal 200-800 nm. Powłoki o wymiarach 10 x 45 mm były umieszczane w kuwecie i mierzono absorbancję przy długości fali 600 nm. Druga kuweta była pusta, stanowiąc odniesienie. Analizę wykonano w pięciu powtórzeniach. Nieprzezroczystość przy długości fali 600 nm obliczono ze wzoru:

$$O = \frac{A_{600}}{e} \quad (4)$$

gdzie: O – nieprzezroczystość, $A \cdot \text{mm}^{-1}$ (jednostka absorbancji odniesiona do grubości próbki); A_{600} – absorbancja przy długości fali 600 nm; e – grubość próbki, mm.

Tabela 1. Skład surowcowy roztworów serwatkowo-tłuszczowych
Table 1. Composition of whey-fat film-forming solutions

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

Wartości średnie i odchylenia standardowe obliczono w programie Microsoft Excel 2003. Jednoczynnikową analizę wariancji testem Fishera LSD wykonano w programie StatGraphics 5.0.

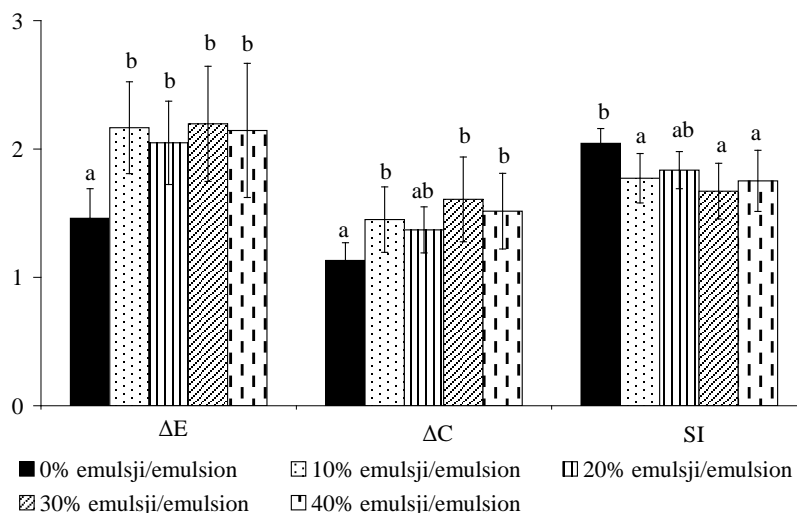
WYNIKI I DYSKUSJA

Filmy 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 filmów widoczne były 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 na temat wprowadzania emulsji tłuszczowych w celu modyfikacji właściwości użytkowych filmów białkowych (Yang i Paulson 2000). Materiały kontrolne odznaczały się dużą przezroczystością, były transparentne i lekko błyszczące, zaś modyfikowane dodatkiem emulsji były białawe i matowe. Shaw i in. (2002) wykazali również matowość i nieprzezroczystość, badając wpływ dodatku emulsji oleju sojowego na właściwości fizyczne filmów na bazie białek serwatkowych.

Zaobserwowano dużą zmianę barwy filmów serwatkowych modyfikowanych dodatkiem emulsji tłuszczowej w ilości od 10 do 40%. Wartości bezwzględnej różnicy barwy (ΔE) dla filmów modyfikowanych emulsją były na zbliżonym poziomie z zakresu 2,05-2,20 i były wyższe od wartości dla filmu kontrolnego 1,46 (rys. 1). Analiza statystyczna wykazała istotny wpływ emulsji tłuszczowej na bezwzględną różnicę barwy ($p < 0,05$). Podobne zależności zaobserwowano dla nasycenia barwy (ΔC). Analiza statystyczna wykazała istotny wpływ emulsji na wzrost nasycenia barwy filmów serwatkowych z wartości 1,13 dla filmu kontrolnego do zakresu 2,05-2,20 dla filmów serwatkowo-tłuszczowych ($p < 0,05$). Biorąc pod uwagę indeks nasycenia (SI), zaobserwowano obniżenie wartości z 2,04 dla filmu bez emulsji do zakresu 1,67-1,84 dla filmów modyfikowanych. Analiza statystyczna wykazała istotny wpływ dodatku emulsji tłuszczowej na obniżenie indeksu nasycenia filmów serwatkowych ($p < 0,05$).

Monedero i in. (2009) wykazali początkowe obniżenie wartości bezwzględnej różnicy barwy dla niższego dodatku substancji tłuszczowych do filmów sojowych, następnie wzrost wartości wyróżnika, gdy udział związków lipidowych był wyższy. Yang i Paulson (2000) wykazali podobne zależności dla filmów z gumy gellan modyfikowanych dodatkiem związków lipidowych. Autorzy otrzymali filmy bez dodatku emulsji tłuszczowej transparentne, zaś modyfikowane tłuszczem – białawe.

Nieprzezroczystość przy długości fali 600 nm filmów serwatkowych z dodatkiem emulsji tłuszczowej przyjmowała wartości z zakresu 5,84-16,37 $A \cdot mm^{-1}$, które były dużo wyższe od kontrolnych ($0,75 A \cdot mm^{-1}$) (tab. 2). Wykazano tendencję zwiększania nieprzezroczystości wraz ze wzrostem dodatku emulsji tłuszczowej do filmów serwatkowych. Analiza statystyczna potwierdziła istotność tej zależności ($p < 0,05$).



Rys. 1. Wyróżniki barwy filmów serwatkowo-tłuszczowych; ΔE – bezwzględna różnica barwy, ΔC – nasycenie barwy, SI – indeks nasycenia. Te same litery oznaczają brak różnic statystycznie istotnych na poziomie $p < 5\%$. Pionowe słupki oznaczają odchylenia standardowe

Fig. 1. Colour parameters of whey-fat films; ΔE – total colour difference, ΔC – colour saturation, SI – saturation index. Values followed by the same letter are not significantly different at $p < 5\%$. Vertical bars indicate standard deviation

Tabela 2. Nieprzezroczystość filmów serwatkowo-tłuszczowych przy długości fali 600 nm
Table 2. Opacity of whey-fat films at wavelength of 600 nm

Emulsja – Emulsion (%)	Nieprzezroczystość przy długości fali 600 nm Opacity at wavelength of 600 nm ($A \cdot mm^{-1}$)
0	$0,75 \pm 0,09$ a
10	$5,84 \pm 0,81$ b
20	$9,33 \pm 0,73$ c
30	$12,73 \pm 1,01$ d
40	$16,37 \pm 2,14$ e

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

WNIOSKI

1. Modyfikacja składu surowcowego filmów serwatkowych dodatkiem emulsji tłuszczowej spowodowała ich matowość i brak transparentności.
2. Dla filmów serwatkowo-tłuszczowych otrzymano wyższe wartości bezwzględnej różnicy barwy i nasycenia barwy, zaś niższe indeksu nasycenia.
3. Wykazano zwiększenie nieprzezroczystości filmów serwatkowo-tłuszczowych wraz ze zwiększającym się udziałem emulsji tłuszczowej.

PIŚMIENNICTWO

- Anonim 1999. Barwa i jakość. Heidelberg Druckmaschinen AG, Kurfürsten-Anlage, 52-60.
- 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, review. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74(10), 1183-1192.
- Chick J., Ustunol Z., 1998. Mechanical and barrier properties of lactic acid and rennet-precipitated casein-based edible films. *J. Food Sci.*, 63(6), 1024-1027.
- 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., Delporte B., Voilley A., 2000. Lipid hydrophobicity and physical state effects on the properties of bilayer edible films. *J. Membr. Sci.*, 180, 47-55.
- Flores S., Fama L., Rojas A.M., Goyanes S., Gerschenson L., 2007. Physical properties of tapioca-starch edible films: Influence of filmmaking and potassium sorbate. *Food Res. Int.*, 40(2), 257-265.
- Geraldine R.M., Soares N.F.F., Alvarenga Botrel D., Goncalves L.A., 2008. Characterization and effect of edible coatings on minimally processed garlic quality. *Carbohydr. Polym.*, 72, 403-409.
- Gomez-Estaca J., Gimenez B., Montero P., Gomez-Guillen M.C., 2009. Incorporation of antioxidant borage extract into edible films based on sole skin gelatine or a commercial fish gelatine. *J. Food Eng.*, 92(1), 78-85.
- Han J.H., Floros J.D., 1997. Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. *J. Plastic Film and Sheet*, 13, 287-298.
- Hernandez-Munoz P., Villalobos R., Chiralt A., 2004. Effect of thermal treatments on functional properties of edible films made from wheat gluten fractions. *Food Hydrocolloids* 18(4), 647-654.
- Huang L.-I., Zhang M., Yan W.-Q., Mujumadar A.S., Sun D.-F., 2009. Effect of coating on post-drying of freeze-dried strawberry pieces. *J. Food Eng.*, 92(1), 107-111.
- Lacroix M., Cooksey K., 2005. Edible films and coatings from animal-origin proteins. In: *Innovative in packaging*. Elsevier Academic Press, 301-317.
- 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.
- Peressini D., Bravin B., Lapasin R., Rizzotti C., Sensidoni A., 2003. Starch-methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions. *J. Food Eng.*, 59, 25-32.
- Perez-Gago M.B., Serra M., Del Rio M.A., 2006. Color change of fresh-cut apples coated with whey protein concentrate-based edible coatings. *Postharvest Biol. Technol.*, 39(1), 84-92.

- 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.
- Rhim J-W., Ng P.K.W., 2007. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packagings applications. *Critical Rev. Food Sci. Nutr.*, 47(4), 411-433.
- Seydim A.C., Sarikus G., 2006. Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with oregano, rosemary and garlic essential oil. *Food Res. Int.*, 39, 639-644.
- 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.
- Sobral P.J.A., Santos J.S., Garcia F.T., 2005. Effect of protein and plasticizer concentrations in film forming solutions on physical properties of edible films based on muscle proteins of a Thai Tilapia. *J. Food Eng.*, 70(1), 93-100.
- Sothornvit R., Krochta J.M., 2000. Plasticizer affect on oxygen permeability of -lactoglobulin films. *J. Agric. Food Chem.*, 48(12), 6298-6302.
- Yang L., Paulson A.T., 2000. Mechanical and vapor barrier properties of edible gellan films. *Food Res. Int.*, 33, 563-570.
- Zapotoczny P., Zielińska M., 2005. Rozważania nad metodyką instrumentalnego pomiaru barwy marchwi. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.* 1(42), 121-132.

EFFECT OF FAT EMULSION ON THE OPTICAL PROPERTIES OF WHEY FILMS

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@sggw.pl

Abstract. Colour and opacity are two parameters very important to describe optical properties of edible films. The aim of this study was to investigate the effect of fat emulsion on the optical properties of whey films. They were prepared from 10% whey protein isolate and glycerol at 50% (w/w) as a plasticizer of aqueous solutions. The mixtures were heated in water bath at 80°C for 30 min at 50 rpm. 10% emulsion of rapeseed oil was added to film-forming solutions at four levels of 10, 20, 30, and 40%. Colour was analysed in the L*a*b* system with parameters (total colour difference, colour saturation and saturation index). Opacity was analysed at a wavelength of 600 nm. Modification of composition of film forming solutions with addition of fat emulsion caused that all films obtained were matt and opaque. Changes in colour of whey-emulsion film were observed. The increasing opacity was shown when the fat emulsion content increased in film-forming solutions.

Key words: edible films, colour, opacity