

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI SYPKICH PREPARATÓW TŁUSZCZOWYCH WYTWARZANYCH METODĄ SUSZENIA ROZPYŁOWEGO EMULSJI STABILIZOWANYCH BIAŁKIEM GROCHU

Anna Brynda-Kopytowska, Ewa Domian  

SGGW w Warszawie, Wydział Nauk o Żywności

Streszczenie. Celem pracy była analiza wybranych właściwości sypkich roślinnych preparatów białkowo-tłuszczowych wytwarzanych metodą suszenia rozpyłowego emulsji stabilizowanych izolatami białek grochu, z uwzględnieniem wpływu składu surowcowego i właściwości reologicznych emulsji poddawanych suszeniu. Eksperyment obejmował trzy warianty składu emulsji, w których frakcję olejową stanowiła mieszanka oleju palmowego i rzepakowego przy udziale 53 lub 35% s.s. oraz olej rzepakowy przy udziale 35% s.s. emulsji. Każdy z trzech wariantów modelowych emulsji wytwarzano z czterema różnymi węglowodanami: nutriozą, inuliną, polidekstrozą i trehalozą. W ciekłych emulsjach wyznaczono krzywe płynięcia w zakresie szybkości ścinania do 1000 s^{-1} . W sproszkowanych emulsjach określono: rozkład wielkości cząstek, strukturę i gęstość cząstek, gęstość nasypową i sypkość. Poziom zróżnicowania lepkości (w zakresie od 6 do 19,5 mPas) ciekłych emulsji nie miał odzwierciedlenia w wielkości i gęstości cząstek sproszkowanych emulsji. Morfologię i wymiar, a także gęstość cząstek proszków kształtował rodzaj węglowodanu wypełniającego. Zwiększenie udziału tłuszczu w proszkach zmniejszyło ich sypkość.

Słowa kluczowe: izolat białek grochu, właściwości reologiczne, emulsje, suszenie rozpyłowe

WSTĘP

Groch (*Pisum sativum*) jest jedną z ważniejszych roślin strączkowych, bogatą w skrobię i białko. Nasiona grochu zawierają ponad 50% skrobi i 20–30% białka, głównie albuminy (18–25%) i globuliny (55–80%) [Stone i in. 2015]. Globuliny zawierają

Ewa Domian  <https://orcid.org/0000-0001-6318-751X>

 ewa_domian@sggw.pl

© Copyright by Wydawnictwo SGGW

duże ilości argininy, fenyloalaniny, leucyny i izoleucyny, z kolei frakcja albuminowa zawiera większe ilości tryptofanu, lizyny i treoniny [Stone i in. 2015]. Białka grochu można łatwo włączyć w inne produkty spożywcze ze względu na ich korzystne właściwości funkcjonalne, które obejmują emulgowanie, pienienie, żelowanie, zatrzymywanie wody i właściwości wchłaniania tłuszczu [Toews i Wang 2013]. Białko grochu było stosowane w emulsjach suszonych rozpyłowo do mikrokapsułkowania kwasu askorbinowego [Pierucci i in. 2006], α -tokoferolu [Pierucci i in. 2007], sprzężonego kwasu linolowego (CLA) [Costa i in. 2015] oraz oleju lnianego [Domian i in. 2017]. W nurt technologii nowej żywności szybkiej i wygodnej wpisuje się technologia preparatów białkowo-tłuszczowych produkowanych metodą suszenia rozpyłowego emulsji typu o/w stabilizowanych białkami.

Przedstawione powyżej zagadnienia wskazują na słuszność podjęcia badań nad uzyskaniem trwałych emulsji stabilizowanych białkiem grochu w kierunku otrzymywania rozpuszczalnych preparatów w postaci proszku z udziałem tłuszczu roślinnego. Zdefiniowanie zależności między recepturą emulsji i jej właściwościami reologicznymi a właściwościami fizycznymi otrzymanych preparatów proszkowych może okazać się pomocne przy projektowaniu nowych produktów proszkowych. O właściwościach reologicznych i lepkości emulsji o/w decydują cechy reologiczne składowych faz, udział objętościowy fazy zdyspergowanej, wielkość kuleczek olejowych, temperatura, obecność pęcherzyków powietrza [Taherian i in. 2006]. Parametry reologiczne opisujące właściwości płynu powinny być wyznaczane dla zakresu szybkości ścinania, jaki występuje w rzeczywistym przepływie w procesie technologicznym, aby uzyskać pełnowartościowe dane na temat lepkości. Szybkość ścinania, występująca w instalacji suszenia rozpyłowego, osiąga największe wartości rzędu 10^3 – 10^5 s⁻¹ w warunkach rozpylania cieczy [Dziubiński i in. 2014].

Celem pracy była analiza wybranych właściwości sypkich roślinnych preparatów białkowo-tłuszczowych wytwarzanych metodą suszenia rozpyłowego emulsji stabilizowanych izolatami białek grochu, z uwzględnieniem wpływu składu surowcowego i właściwości reologicznych emulsji poddawanych suszeniu.

MATERIAŁY

Podstawowymi surowcami do badań były: PPI – izolat białka grochu NUTRALYS® S85F (skład: białko 84% s.s., wilgotność 7,6%); PR – mix oleju palmowego, oleju rzepakowego i utwardzonego oleju palmowego, shortening AMADA L (skład kwasów tłuszczowych: 42,2% SAFA, 45,5% MUFA, 12,3% PUFA, temperatura topnienia: 28–30°C), R – olej rzepakowy Maestro (skład kwasów tłuszczowych: 8,4% SAFA, 63,3% MUFA, 27,5% PUFA, ciekły olej w 20°C) (Bunge Company Poland ZT Kruszwica SA, Polska); N – nutrioza, dekstryna pszenna NUTRIOSE® FB06 (skład: błonnik rozpuszczalny AOAC 83% s.s., monosacharydy 0,1%, disacharydy 0,2%, wilgotność 3,9%) (Roquette Poland Sp. z o.o.); D – polidekstroza STA-LITE R90 (specyfikacja: stopień polimeryzacji DP 9-10, polidekstroza 92% s.s., glukoza + sorbitol 5,6% s.s., wilgotność 2,9%) (Tate & Lyle, USA; dystrybutor Brenntag, Polska); I – inulina ORAFIT GR (specyfikacja: stopień polimeryzacji DP \geq 10, inulina 93% s.s., glukoza + fruktoza + sacharoza 7% s.s., wilgot-

ność 2,1%) (Orafti, Belgia; dystrybutor: Hortimex, Polska); T – trehaloza (Hayashibara, Japonia; dystrybutor: Hortimex, Polska).

Na podstawie wyników osmolalności roztworów próbek węglowodanów [Rong i in. 2009] stwierdzono, że nutrioza charakteryzowała się największą średnią masą cząsteczkową, a następnie odpowiednio w kolejności inulina, polidekstroza i trehaloza.

Materiał badawczy stanowiło dwanaście modelowych emulsji o/w (o stałej koncentracji całkowitej suchej substancji 30%) wytwarzanych na bazie białka grochu (PPI) i poddawanych suszeniu rozpyłowemu. Eksperyment obejmował trzy warianty składu emulsji – PR53, PR35 i R35, w których odpowiednio frakcję olejową stanowiła mieszanka oleju palmowego i rzepakowego (PR) przy udziale 53 lub 35% s.s. oraz olej rzepakowy (R) przy udziale 35% s.s. emulsji. Każdy z trzech wariantów modelowych emulsji wytwarzano z czterema różnymi węglowodanami: nutriozą (N), inuliną (I), polidekstrozą (D) i trehalozą (T), przy czym we wszystkich wersjach surowcowych emulsji składnik węglowodanowy i białkowy zestawiano w stałej proporcji 5,3 : 1.

METODY

Metody technologiczne

Homogeniczne emulsje do suszenia przygotowano w laboratoryjnym homogenizatorze ciśnieniowym (Panda 2K; Niro Soavi, Włochy) przy ciśnieniu wynoszącym 60 i 20 MPa odpowiednio na pierwszym i drugim stopniu. Suszenie rozpyłowe przeprowadzono w laboratoryjnej suszarce rozpyłowej (Mobile Minor, Niro A/S, Denmark) przy zastosowaniu następujących parametrów: temperatura powietrza wlotowego $150 \pm 2^\circ\text{C}$, temperatura powietrza wylotowego $60 \pm 2^\circ\text{C}$, prędkość obrotowa dysku 20 000 rpm. Średnie natężenie podawania emulsji wynosiło $0,04 \text{ kg}\cdot\text{min}^{-3}$.

Metody analityczne

Krzywe płynięcia i krzywe lepkości emulsji, przygotowanych do 3 h przed pomiarem, wyznaczono w temperaturze 20°C z wykorzystaniem reometru Haake Mars 40 (Thermo Scientific, Karlsruhe, Niemcy) w trybie ustalonego ścinania CR przy liniowo narastającej szybkości ścinania od 1 do 1000 s^{-1} w układzie pomiarowym współosiowych cylindrów (rotor CC25 DIN/Ti, szczelina pomiarowa 5,300 mm, objętość próbki 17 ml). Przebieg testów kontrolowano za pomocą oprogramowania Haake RheoWin 4.7. Krzywe płynięcia opisano modelem Ostwalda de Waele, korzystając z oprogramowania HAAKE RheoWinDataManager 4.75 (HAAKE Co., Germany): $\tau = k \dot{\gamma}^n$, gdzie: τ – naprężenie styczne [Pa]; k – współczynnik konsystencji [$\text{Pa}\cdot\text{s}^n$]; $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania [s^{-1}]; n – wskaźnik płynięcia. Dopasowanie modelu oceniono na podstawie współczynnika χ^2 i współczynnika regresji r .

Rozkład wielkości cząstek (kropel) w emulsjach przed suszeniem i wielkości cząstek w proszkach zmierzono za pomocą analizatora wielkości cząstek Cilas 1190 (Cilas, Francja), wykorzystującego metodę dyfrakcji laserowej. Na podstawie skumulowanego rozkładu udziałów objętościowych cząstek (kropel) wyznaczono średnice D_{10} , D_{50} i D_{90} oraz średnią średnicę $D[4,3]$.

Strukturę cząstek proszków określono na podstawie zdjęć wykonanych w skaningowym mikroskopie elektronowym (model Hitachi TM3000 Tabletop, Hitachi High-Techologies Corp., Japan) przy napięciu przyspieszającym 5 kV i powiększeniu 3000 razy. Zdjęcia zostały wykonane na próbkach napylanych złotem (napylarka Cressington).

Gęstość pozorna cząstek (ρ) proszków została wyznaczona z użyciem piknometru helowego Stereopycnometer, Quantachrome Instruments, USA.

Gęstość nasypową luźną (ρ_L) oraz utrzęśioną (ρ_{T100} – gęstość nasypowa uzyskana w wyniku standardowych postukiwań odpowiednio 100 razy) proszków określono z użyciem objętościomierza wstrząsowego (STAV 2003, Engelsmann AG, Niemcy).

Do określenia sypkości proszków wykorzystano współczynnik Hausnera (HR) obliczony na podstawie gęstości nasypowej luźnej (ρ_L) i nasypowej utrzęśonej (ρ_{T100}) z zależności $HR100 = \rho_{T100} / \rho_L$.

Metody statystyczne

W analizie statystycznej posłużono się opcjami analizy wariancji pakietu statystycznego Statistica 9.0. z uwzględnieniem następujących czynników zmienności składu emulsji: C – rodzaj węglowodanu (poziomy: N – nutrioza, I – inulina, D – polidekstroza, T – trehaloza); F – rodzaj tłuszczu (poziomy: PR – mix oleju palmowego i rzepakowego, R – olej rzepakowy); C : F – proporcja węglowodan: tłuszcz (poziomy: 0.8 : 1, 1.6 : 1). Wielkość efektów każdego czynnika oceniono na podstawie współczynnika cząstkowego η^2 [Stanisz 2007].

WYNIKI I Dyskusja

Zastosowana w badaniach technologia wytwarzania emulsji o/w stabilizowanych białkiem grochu o zróżnicowanym składzie surowcowym prowadziła do uzyskania układów o dwumodalnym rozkładzie wielkości cząstek. Przeciętna średnica $D[4,3]$ w uzyskanych emulsjach przyjmowała wartości w zakresie 12,07–17,77 μm . Parametry $D10$, $D50$ i $D90$ rozkładu udziałów objętościowych (wartość wymiaru, poniżej którego występuje odpowiednio 10, 50 i 90% wszystkich cząstek) wynosiły odpowiednio: 0,31–0,39, 6,36–8,23 i 34,42–52,42 μm (tab. 1). Tak duże wartości wielkości cząstek emulsji, brak wpływu czynników C, F i C : F analizy MANOVA w odniesieniu do wszystkich parametrów rozkładu oraz dwumodalny rozkład świadczą o tym, że o rozkładzie wielkości cząstek emulsji decydują pęczniące w wodzie cząstki białka grochu. To z kolei uniemożliwiło ocenę wymiarów kropeł fazy wewnętrznej, chociaż moda populacji mniejszych cząstek – najprawdopodobniej kuleczek olejowych – nie przekraczała 1 μm .

Uzyskane w trakcie pomiarów reometrycznych krzywe płynięcia opisano modelem potęgowym Ostwalda De Waele, najprostszym i najczęściej stosowanym do opisu krzywych płynięcia płynów nienewtonowskich bez granicy płynięcia [McClements 2007, Dziubiński i in. 2014]. W tabeli 1 przedstawiono wartości parametrów reologicznych tego modelu (średnie z trzech niezależnych pomiarów), zaś na rysunku 1 przedstawiono krzywe lepkości dla badanych emulsji wykazujących różnice, zarówno we właściwościach reologicznych, jak i swych wartościach lepkości pozornej. Z przebiegu krzywych

Tabela 1. Parametry rozkładu wielkości cząstek (D_{10} , D_{50} i D_{90}), średnia średnica cząstek ($D[4,3]$) oraz parametry reologiczne modelu Ostwalda de Waele (k , n) i lepkość pozorna emulsji przy szybkości ścinania 500 i 1000 s^{-1} (η_{500} i η_{1000})Table 1. Parameters of particle size distribution (D_{10} , D_{50} and D_{90}) and volume mean diameter ($D[4,3]$) of particles, rheological parameters of the Ostwald de Waele model (k , n) and the apparent viscosity of emulsions at 500 and 1,000 s^{-1} (η_{500} and η_{1000})

Emulsja Emulsion	D_{10} [μm]	D_{50} [μm]	D_{90} [μm]	$D[4,3]$ [μm]	k [mPas ⁿ]	n [-]	η_{500} [mPas]	η_{1000} [mPas]
PR53N	0,39	6,41	42,65	13,70	39,48 ^{b, h}	0,82 ^{b, g}	13,04 ^{b, c}	11,52 ^{b, c}
PR53I	0,31	7,15	42,74	14,16	10,37 ^{a, h}	0,99 ^{c, g}	9,47 ^{a, c}	9,38 ^{a, c}
PR53D	0,28	6,32	38,13	12,68	96,36 ^{c, h}	0,74 ^{a, g}	19,24 ^{c, c}	16,08 ^{c, c}
PR53T	0,39	8,21	46,82	16,38	6,27 ^{a, h}	1 ^{c, g}	6,27 ^{a, c}	6,27 ^{a, c}
PR35N	0,39	7,60	41,97	14,27	18,94 ^{b, g}	0,95 ^{b, h}	13,49 ^{b, c}	12,99 ^{b, c}
PR35I	0,35	8,23	50,94	17,77	10,24 ^{a, g}	0,98 ^{c, h}	9,16 ^{a, c}	9,04 ^{a, c}
PR35D	0,34	7,75	44,73	15,08	30,94 ^{c, g}	0,89 ^{a, h}	16,01 ^{c, c}	14,87 ^{c, c}
PR35T	0,31	9,75	52,42	18,94	6,22 ^{a, g}	1 ^{c, h}	6,22 ^{a, c}	6,22 ^{a, c}
R35N	0,32	6,36	34,42	12,07	33,07 ^{b, h}	0,90 ^{b, h}	17,28 ^{b, f}	16,08 ^{b, f}
R35I	0,38	7,84	48,16	16,71	10,95 ^{a, h}	0,98 ^{c, h}	9,40 ^{a, f}	9,24 ^{a, f}
R35D	0,33	7,67	43,67	14,70	48,40 ^{c, h}	0,85 ^{a, h}	19,41 ^{c, f}	17,53 ^{c, f}
R35T	0,33	7,31	44,56	14,87	11,96 ^{a, h}	1 ^{c, h}	11,96 ^{a, f}	11,96 ^{a, f}
Statystyka – Statistics								
CV [%]	1–3	1–3	1–3	1–3	0,3–6,8	0,0–1,0	0,3–3,0	0,2–3,0
C , η^2	ns	ns	ns	ns	0,75	0,84	0,92	0,90
F , η^2	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,56	0,54
$C : F$, η^2	ns	ns	ns	ns	0,36	0,46	ns	ns

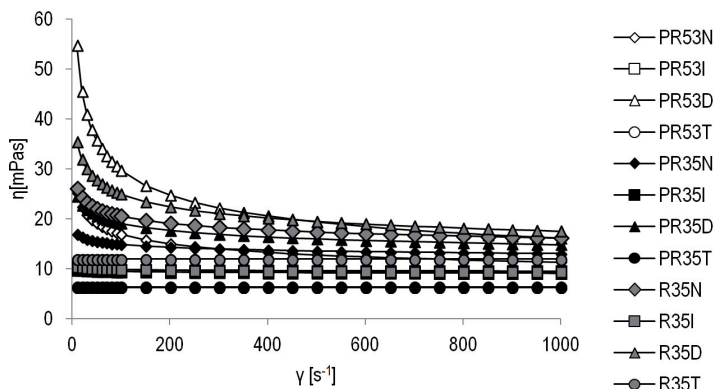
CV – współczynnik zmienności MANOVA ($p < 0,05$) – coefficient of variation MANOVA ($p < 0,05$).

Grupy jednorodne – Homogeneous groups: C – a, b, c; F – e, d; C : F – f, g.

ns – nieistotne statystycznie – not statistically significant.

plynięcia wynika, że wszystkie emulsje zawierające wysokocząsteczkowe węglowodany wypełniające, nutriozę, inulinę i polidekstrozę, mogą wykazywać cechy płynów rozrzedzonych ścinaniem w badanym zakresie szybkości ścinania. Lepkość pozorna tych emulsji malała ze wzrastającymi szybkościami ścinania, w wyniku niszczenia struktury tiksotropowej i orientacji molekularnej (rys. 1) [Tadros 2004]. Z kolei emulsje zawierające dwucukier trehalozę mogą zachowywać się tak, jak płyny newtonowskie. W tabeli 1 przedstawiono również wartości lepkości pozornej (η_{500}) i (η_{1000}) przy $\dot{\gamma} = 500 s^{-1}$ i $\dot{\gamma} = 1000 s^{-1}$ dla badanych emulsji.

Analiza MANOVA wykazała, że wpływ rodzaju węglowodanu (C) i udziału tłuszczu wyrażony stosunkiem (C : F) okazały się czynnikami istotnie różnicującymi w odniesieniu do parametrów reologicznych modelu (tab. 1). Czynniki istotnie różnicującymi lepkość (η_{500} i η_{1000}) badanych emulsji przy dużych szybkościach ścinania były: rodzaj węglowodanu (C) i rodzaj tłuszczu (F). Dla emulsji uszeregowanych pod względem rodzaju węglowodanu, odpowiednio w kolejności T i I < N < D, obserwuje się: nasilenie efektu rozrzedzenia ścinaniem, o czym świadczy zmniejszenie wartości wskaźnika pływnięcia (n); zwiększenie wartości zarówno współczynnika konsystencji (k), jak i lepkości pozornej (η_{500}) i (η_{1000}). Ponadto zwiększenie udziału fazy tłuszczowej (czynnik



Rys. 1. Krzywe lepkości emulsji

Fig. 1. Viscosity curves of emulsions

C : F) sprzyjało powstawaniu układów o większej podatności na rozrzedzenie, a emulsje z ciekłym w temperaturze pokojowej olejem rzepakowym (R), w porównaniu do emulsji z tłuszczem (PR), charakteryzowały się większą lepkością (η_{500}) i (η_{1000}), na skutek większej podatności kropli olejowych na deformacje przy dużych szybkościach ścinania.

Podstawą suszenia rozpyłowego jest rozpylenie ciekłego surowca w gorącym medium suszącym. Optymalne rozpylenie umożliwia uzyskanie wysokich współczynników odparowania oraz produkcję cząstek o żądanym kształcie, wymiarze, gęstości [Westergaard 2004]. Wielkość kropeł zależy bezpośrednio od lepkości – większe cząstki uzyskiwane są przy większej lepkości podawanego surowca. Aby zapewnić optymalne rozpylenie, lepkość utrzymuje się na możliwie niskim poziomie, raczej nieprzekraczającym 250 mPas [Westergaard 2004]. W niniejszej pracy ciekłe emulsje poddawane suszeniu rozpyłowemu w warunkach laboratoryjnych charakteryzowały się znacznie mniejszą lepkością (tab. 1). Ponadto stwierdzono, że obserwowany poziom zróżnicowania lepkości ciekłych emulsji w zakresie od 6 do 19,5 mPas (tab. 1) nie miał odzwierciedlenia w wielkości i gęstości cząstek sproszkowanych emulsji. Morfologię i wymiar, a także gęstość cząstek sproszkowanych emulsji kształtował rodzaj węglowodanu wypełniającego (tab. 2).

Średnia średnica cząstek ($D[4,3]$) przyjmowała wartości od 19,6 do 29,8 μm (tab. 2). Pozostałe średnice rozkładu D_{10} , D_{50} i D_{90} wynosiły odpowiednio: od 7,8 do 13,6, od 18,5 do 28,2 i od 33,1 do 51,6 μm (tab. 2). Podobną wielkość cząstek w zakresie kilkudziesięciu mikrometrów uzyskiwano dla mikrokapsulek olejowych w wielu pracach, w których stosowano laboratoryjne suszarki rozpyłowe [Serfert i in. 2009, Carneiro i in. 2013]. Analiza MANOVA, wykazała, że pod względem wielkości cząstek proszki można uszeregować zależnie od rodzaju węglowodanu (czynnik C) w kolejności $I > D$, $T > N$, niezależnie od rodzaju i zawartości fazy tłuszczowej (czynniki F i C : F) – tabela 2.

Na rysunku 2 zestawiono mikrofotografie cząstek sproszkowanych emulsji. Proszki zawierające w składzie błonnik rozpuszczalny – nutriożę (N) charakteryzowały się nieregularnym kształtem z licznymi wgłębieniami, co może być związane z większą elastycznością matrycy, która podczas suszenia umożliwiła obkurczanie się cząstek, tworząc zagłębienia. Podobne cząstki, z charakterystycznymi zagłębieniami, otrzymywano przy

Tabela 2. Parametry rozkładu wielkości cząstek (D_{10} , D_{50} i D_{90}), średnia średnica cząstek ($D[4,3]$), gęstość cząstek (ρ), gęstość nasypowa luźna (ρ_L) i utręciona (ρ_{T100}), sypkość wyrażona współczynnikiem Hausnera (HR_{100}) sproszkowanych emulsjiTable 2. Parameters of particle size distribution (D_{10} , D_{50} and D_{90}) and volume mean diameter ($D[4,3]$) of particles, apparent density of particles (ρ), loose (ρ_L) and tapped (ρ_{T100}) bulk density, Hausner ratio (HR_{100}) as a flowability of powdered emulsions

Proszek Powder	D_{10} [μm]	D_{50} [μm]	D_{90} [μm]	$D[4,3]$ [μm]	ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	ρ_L [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	ρ_{T100} [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	HR_{100} [-]
PR53N	7,76 ^a	20,38 ^a	34,02 ^a	21,05 ^a	1106 ^{b, c, g}	266 ^g	440 ^g	1,65 ^h
PR53I	13,35 ^d	27,21 ^c	51,62 ^c	29,83 ^c	1121 ^{a, e, g}	227 ^g	414 ^g	1,82 ^h
PR53D	12,25 ^c	23,78 ^b	46,98 ^{b, c}	26,68 ^b	1136 ^{a, b, e, g}	229 ^g	412 ^g	1,80 ^h
PR53T	10,44 ^b	20,50 ^b	37,99 ^b	22,63 ^b	1090 ^{a, e, g}	238 ^g	437 ^g	1,83 ^h
PR35N	7,58 ^a	18,89 ^a	33,56 ^a	19,97 ^a	1190 ^{b, e, h}	275 ^h	473 ^h	1,72 ^g
PR35I	13,60 ^d	25,23 ^c	46,22 ^c	27,54 ^c	1140 ^{a, e, h}	302 ^h	498 ^h	1,65 ^g
PR35D	13,43 ^c	25,47 ^b	48,58 ^{b, c}	28,30 ^b	1147 ^{a, b, e, h}	270 ^h	439 ^h	1,63 ^g
PR35T	10,87 ^b	24,84 ^b	50,17 ^b	27,85 ^b	1147 ^{a, e, h}	276 ^h	452 ^h	1,65 ^g
R35N	7,83 ^a	18,52 ^a	33,07 ^a	19,65 ^a	1211 ^{b, f, h}	245 ^h	397 ^h	1,62 ^g
R35I	13,67 ^d	26,92 ^c	49,49 ^c	29,22 ^c	1142 ^{a, f, h}	289 ^h	461 ^h	1,60 ^g
R35D	10,66 ^c	21,61 ^b	42,14 ^{b, c}	23,96 ^b	1192 ^{a, b, f, h}	259 ^h	459 ^h	1,77 ^g
R35T	9,98 ^b	22,81 ^b	44,19 ^b	25,16 ^b	1168 ^{a, f, h}	309 ^h	477 ^h	1,54 ^g

Statystyka – Statistics

CV [%]*	0,8–22,3	0,2–7,1	2,9–12,6	0,9–8,9	0–2,9	1,5–9,9	1,1–9,2	1,1–11,1
C, η^2	0,86	0,76	0,69	0,76	0,43	ns	ns	ns
F, η^2	ns	ns	ns	ns	0,22	ns	ns	ns
$C : F, \eta^2$	ns	ns	ns	ns	0,51	0,40	0,30	0,21

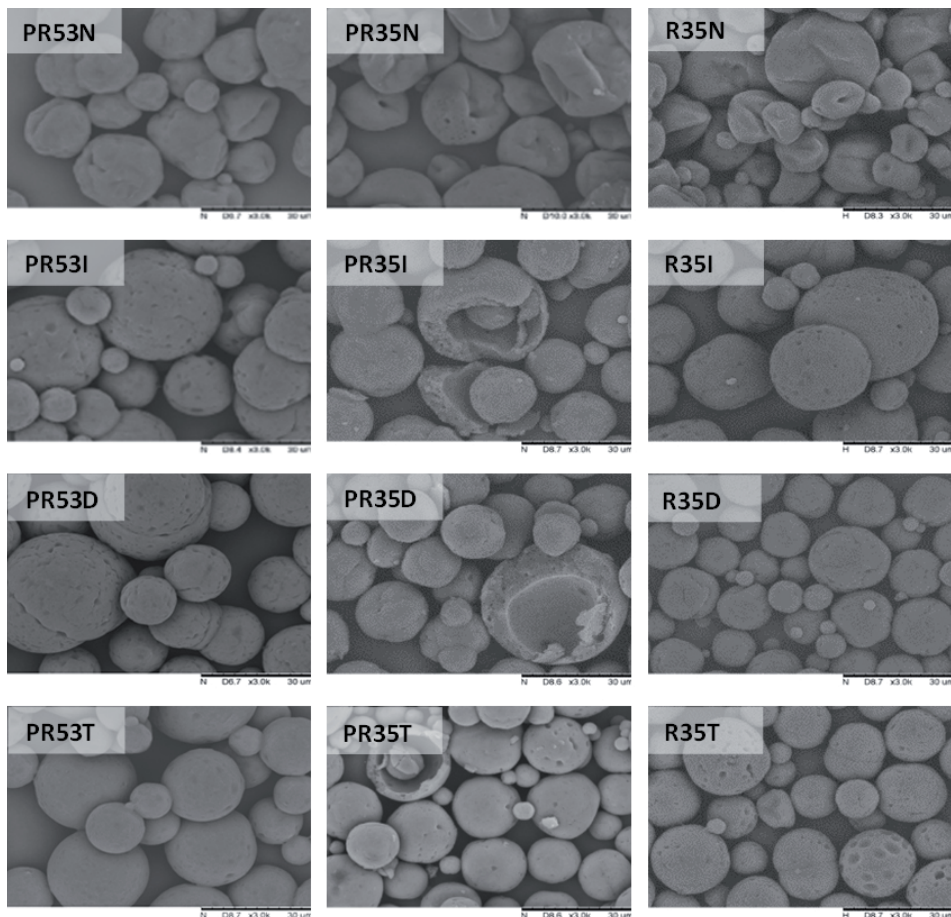
CV – współczynnik zmienności MANOVA ($p < 0,05$) – coefficient of variation MANOVA ($p < 0,05$).

Grupy jednorodne – Homogeneous groups: C – a, b, c; F – e, d; C : F – f, g.

ns – nieistotnie statystycznie – not statistically significant.

mikrokapsułkowaniu oleju lnianego z wykorzystaniem nutriozy w układzie z białkami grochu i soi [Domian i in. 2017]. W przypadku proszków, w których w matrycy znajdowały się trehaloza (T), inulina (I) i polidekstroza (D), cząstki miały regularny, kulisty kształt (rys. 2). Tworzeniu cząstek o kształcie sferycznym podczas suszenia, najprawdopodobniej sprzyjała zawartość cukrów w surowcu odpowiednio, trehalozy lub glukozy i sorbitolu w polidekstrozie czy glukozy, fruktozy i sacharozy w inulinie – jak podano w specyfikacji surowców wykorzystanych w badaniach. Niska temperatura zeszklenia cukrów, przy szybkim usuwaniu wody z kropli podczas suszenia, sprzyja bowiem zestalaniu kropli i zaskorupianiu się powierzchni, co przy jednoczesnym rozprężaniu się pęcherzyków powietrza obecnych w kroplach i wzroście prężności pary wodnej pod zestalającą się powłoką prowadzi do nadmuchiwania cząstek do okrągłej kuli z wakuolą powietrza w jej wnętrzu [Xu i in. 2012, Domian i in. 2018]. Na powierzchni cząstek wszystkich proszków można zauważyć liczne pory o różnej wielkości (rys. 2), co można wyjaśnić słabymi właściwościami powłokotwórczymi globularnych białek grochu w porównaniu do innych białek takich jak sojowe lub mleczne [Domian i in. 2017].

Struktura cząstek i ich wielkość, zależna od rodzaju węglowodanu (czynnik C), miała odzwierciedlenie w gęstości cząstek. Gęstość pozorną (ρ) cząstek wynosiła od 1121 do



Rys 2. Mikrofotografie (powiększenie 3000×) sproszkowanych emulsji

Fig. 2. Micrographs (magnification 3,000×) of powdered emulsions

1211 kg·m⁻³, przyjmując istotnie większe wartości w proszkach zawierających nutriozę, i odpowiednio mniejsze w proszkach z inuliną (tab. 2). Ponadto sproszkowane emulsje o większej zawartości fazy tłuszczowej (efekt czynnika C : F) i te zawierające tłuszcz stały (efekt czynnika F) charakteryzowały się istotnie niższą gęstością pozorną (tab. 2). Podobne wyniki gęstości pozornej cząstek otrzymywali inni autorzy w badaniach mikrokapsułkowania różnego typu olejów z wykorzystaniem skrobi OSA [Serfert i in. 2009, Domian i in. 2015], białek roślinnych [Domian i in. 2017] lub białek mleka [Domian i in. 2014].

Gęstość nasypowa luźna proszków wyniosła 227–309 kg·m⁻³, a ich gęstość utrzęsioną 100-krotnie wynosiła 397–477 kg·m⁻³, przyjmując istotnie większe wartości w proszkach o mniejszej zawartości tłuszczu (efekt czynnika C : F) – tabela 2. Użyte składniki węglowodanowy (czynnik C) i tłuszczowy (czynnik F) nie miały istotnego wpływu na

otrzymane wartości gęstości nasypowej. Uzyskane wyniki potwierdzają, że gęstość nasypowa jest złożoną właściwością proszku, a ostateczne rezultaty wartości liczbowych są w znacznej mierze zależne od stopnia upakowania cząstek w złożu i sypkości materiału [Domian i in. 2017]. Przyjmując klasyfikację według współczynnika Hausnera, można stwierdzić, że sypkość otrzymanych proszków niezależnie od składu jest mała. Proszki można określić jako bardzo trudno sypkie, z dodatkowym efektem pogorszenia sypkości ze zwiększeniem udziału tłuszczu, gdyż współczynniki *HR100* przewyższały graniczną wartość 1,6 (tab. 2) [Fitzpatrick 2005].

WNIOSKI

1. Suszenie rozpyłowe emulsji typu o/w, stabilizowanych izolatem białek grochu z różnymi węglowodanami (nutriozą, inuliną, polidekstrozą i trehalozą), umożliwiło otrzymanie roślinnych białkowo-tłuszczowych preparatów w postaci trudno sypkich drobnoziarnistych proszków o dużej zawartości oleju.

2. Poziom zróżnicowania lepkości (w zakresie od 6 do 19,5 mPas) ciekłych emulsji nie miał odzwierciedlenia w wielkości i gęstości cząstek sproszkowanych emulsji.

3. Morfologię i wymiar, a także gęstość cząstek proszków kształtowały rodzaj węglowodanu wypełniającego. Zwiększenie udziału tłuszczu w proszkach zmniejszyło sypkość proszków.

LITERATURA

- Carneiro H.C., Tonon R.V., Grosso C.R., Hubinger M.D., 2013. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. *J. Food Eng.* 115 (4), 443–451.
- Costa A.M., Nunes J.C., Lima B.N.B., Pedrosa C., Calado V., Torres A. G., Pierucci A.P.T. R., 2015. Effective stabilization of CLA by microencapsulation in pea protein. *Food Chem.* 168, 157–166.
- Domian E., Brynda-Kopytowska A., Cenkier J., Świrydow E., 2015. Selected properties of microencapsulated oil powders with commercial preparations of maize OSA starch and trehalose. *J. Food Eng.* 152, 72–84.
- Domian E., Brynda-Kopytowska A., Marzec A., 2017. Functional Properties and Oxidative Stability of Flaxseed Oil Microencapsulated by Spray Drying Using Legume Proteins in Combination with Soluble Fiber or Trehalose. *Food Bioprocess Tech.* 10 (7), 1374–1386.
- Domian E., Cenkier J., Górka A., Brynda-Kopytowska A., 2018. Effect of oil content and drying method on bulk properties and stability of powdered emulsions with OSA starch and linseed oil. *LWT – Food Sci Technol.* 88, 95–102.
- Domian, E., Sułek, A., Cenkier, J., Kerschke, A., 2014. Influence of agglomeration on physical characteristics and oxidative stability of spray-dried oil powder with milk protein and trehalose wall material. *J. Food Eng.* 125, 34–43.
- Dziubiński M., Kiljański T., Sęk, J., 2014. Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź.

- Fitzpatrick J.J., 2005. Food powder flowability. W: Ch. Onwulata (red.), Encapsulated and powdered foods. CRC Press, Boca Raton, 259–272.
- McClements D.J., 2007. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 47, 611–649.
- Pierucci A.P.T., Andrade L.R., Baptista E.B., Volpato N.M., Rocha-Leão M.H.M., 2006. New microencapsulation system for ascorbic acid using pea protein concentrate as coat protector. *J. Microencapsul.* 23 (6), 654–662.
- Pierucci A.P.T., Andrade L.R., Farina M., Pedrosa C., Rocha-Leão M.H.M., 2007. Comparison of α -tocopherol microparticles produced with different wall materials: pea protein a new interesting alternative. *J. Microencapsul.* 24 (3), 201–213.
- Rong Y., Sillick M., Gregson C.M., 2009. Determination of dextrose equivalent value and number average molecular weight of maltodextrin by osmometry. *J. Food Sci.* 74 (1), 33–40.
- Serfert Y., Drusch, S. Schwarz K., 2009. Chemical stabilisation of oils rich in long-chain polyunsaturated fatty acids during homogenisation, microencapsulation and storage. *Food Chem.* 11, 3 (4), 1106–1112.
- Stanisz A., 2007. *Przystępny kurs statystyki: z zastosowaniem STATISTICA PL na przykładach z medycyny. Analizy wielowymiarowe.* StatSoft, Kraków.
- Stone A.K., Karalash A., Tyler R.T., Warkentin T.D., Nickerson M.T., 2015. Functional attributes of pea protein isolates prepared using different extraction methods and cultivars. *Food Res. Int.* 76, 31–38
- Tadros T., 2004. Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 108, 227–258.
- Taherian A.R., Fustier P., Ramaswamy H.S., 2006. Effect of added oil and modified starch on rheological properties, droplet size distribution, opacity and stability of beverage cloud emulsions. *J. Food Eng.* 77 (3), 687–696.
- Toews R., Wang N., 2013. Physicochemical and functional properties of protein concentrates from pulses. *Food Res. Int.* 52 (2), 445–451
- Westergaard V., 2004. *Milk Powder Technology – Evaporation and Spray Drying.* GEA A/S Niro Copenhagen, Denmark.
- Xu Y.Y., Howes T., Adhikari B., Bhandari B., 2012. Investigation of relationship between surface tension of feed solution containing various proteins and surface composition and morphology of powder particles. *Dry Technol.* 30 (14), 1548–1562.

SELECTED BULK PROPERTIES OF SPRAY DRIED FAT-FILLED PEA PROTEIN-BASED POWDERS

Summary. The encapsulation technology by spray drying has still a significant potential as a novel solution to the problems associated with formulation, fortification, stabilization and delivery of oil-labile ingredients to foods which cannot be simply achieved by other methods. Various studies have shown that a wall system consisting of protein in conjunction with carbohydrates is effective in stabilizing encapsulated oil during long-term storage of spray-dried powder. This study was aimed at analyzing selected properties of spray dried fat-filled pea protein-based powders, in the aspect of rheological properties of O/W emulsions subjected to drying. The experimental design included three compositional variants of powders, where the oil fraction was made up of the blend of palm and rapeseed or rapeseed at different ratios (52.5 or 35% w/w total solids). Each group of model powders was

formulated with four different carbohydrates (nutriose, inulin, polydextrose, and trehalose), wherein a carbohydrate-to-protein-material ratio was at 5.3 : 1 in all cases. Rheological measurements were carried out using a Haake Mars 40 rheometer (Thermo Scientific, Karlsruhe, Germany). Ramped flow tests were performed in a linear shear rate range of 1–1,000 s⁻¹, using a concentric cylinders sensor system. The experimental data were then fitted to a Ostwald-de-Wale model. Powders were characterized for morphology (SEM microscope TM3000 Tabletop, Hitachi, Japan), particle size distribution (Cilas 1190, Cilas, France), density of particles (helium pycnometer Stereopycnometer, Quantachrome Instruments, USA), bulk density (STAV 2003, Engelsmann AG, Germany), and flowability (Hausner ratio). It has been shown that droplet size and viscosity of particular emulsions were not reflected in morphology, size and density of particles of powdered emulsions. Neither fat type nor fat content had a significant effect upon the particle size distribution of powders. The morphology and size as well as the density of the particles were influenced by the type of carbohydrate filler. Powders with inulin showed the highest diameter of particles, followed by powders with trehalose and polydextrose and powders with nutriose. In the case of powders, with inulin, polydextrose, and trehalose contained in the matrix, the particles had a regular, spherical shape. The particles of powders containing soluble fiber were characterized by an irregular shape with multiple indents and craters. The modification of oil content had significant effect on the flowability of powders.

Key words: pea protein isolate, rheological properties, emulsions, spray drying