

ANETA OCIECZEK, JOLANTA SCHUR

## OCENA WPLYWU WYBRANYCH DODATKÓW NA WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE MIĘKISZU PIECZYWA PSZENNEGO

### Streszczenie

Celem pracy była weryfikacja hipotezy zakładającej zróżnicowaną zdolność utrzymywania wody przez powierzchnię miękiszu pieczywa pszennego w wyniku zastosowania w procesie produkcji dodatku margaryny lub płatków ziemniaczanych. Oceny tej dokonano na podstawie przebiegu izoterm sorpcji pary wodnej miękiszu oraz wybranych parametrów mikrostruktury powierzchni miękiszu oszacowanych z zastosowaniem metod adsorpcyjnych.

Materiał do badań stanowiło pieczywo pszenne z dodatkiem margaryny (M) oraz z dodatkiem płatków ziemniaczanych (Z) wyprodukowane przemysłowo.

Stwierdzono, że izoterm sorpcji miękiszu chleba z dodatkiem margaryny, jak i skrobi ziemniaczanej (pochodzącej z płatków ziemniaczanych), charakteryzowały się zbliżonym przebiegiem ( $t_{obl.} = 1,820$ ,  $t_{kryt.} = 2,228$ ) w całym zakresie  $a_w$ . Obecność tłuszczu (pochodzącego z margaryny) w miększu pieczywa pszennego nie spowodowała zróżnicowania mikrostruktury jego powierzchni ( $a_{sp.} = 180,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $r_k = 2,4 \text{ nm}$ ,  $o.o.k. = 127,8 \text{ cm}^3/100 \text{ g s.m.}$ ) w porównaniu z miększem pieczywa pszennego wyprodukowanego z dodatkiem skrobi (pochodzącej z płatków ziemniaczanych) ( $a_{sp.} = 176,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $r_k = 2,5 \text{ nm}$ ,  $o.o.k. = 136,1 \text{ cm}^3/100 \text{ g s.m.}$ ). Wartości oszacowanych parametrów mikrostruktury powierzchni miękiszu chleba pszennego M i Z wskazywały na wystąpienie retrogradacji frakcji skrobiowej.

**Słowa kluczowe:** pieczywo pszenne, czerstwienie, monowarstwa, powierzchnia właściwa sorpcji

### Wprowadzenie

W pieczywie po wypieczeniu zachodzą zmiany fizykochemiczne prowadzące do starzenia, które decydują o jego przydatności do spożycia. Proces starzenia pieczywa traktuje się jako „ogół zmian zachodzących w pieczywie po wypieku” [1, 4]. Zmiany te dotyczą przede wszystkim właściwości fizycznych miękiszu, związanych z procesem wysychania i zmianą stopnia uporządkowania granul skrobi. W konsekwencji tych

---

*Dr hab. inż. A. Ociecek, mgr inż. J. Schur, Katedra Organizacji Usług Turystyczno-Hotelarskich, Wydz. Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa, Akademia Morska w Gdyni, ul. Morska 81-87, 81-225 Gdynia. Kontakt: a.ociecek@wpit.am.gdynia.pl*

zmian, których istota polega na redystrybucji wody w czasie przechowywania, miękisz staje się twardy, suchy i kruchy [5, 20]. Analizując powypiekowe zmiany temperatury bochenka można określić istotne etapy jego wysychania oraz rozpoczęcie zjawiska czerstwienia. Wskutek procesu wysychania, który następuje jednocześnie ze stygnięciem, pieczywo traci 5 % masy. Szybkość wysychania pieczywa uzależniona jest od struktury miękiszu, przepuszczalności pary uwarunkowanej rozwinięciem i grubości skórki, temperatury, wilgotności względnej i prędkości ruchu powietrza w miejscu jego przechowywania [1]. Za przyczynę czerstwienia pieczywa uważa się przede wszystkim zjawisko retrogradacji skrobi. Polega ono na przechodzeniu skrobi z formy amorficznej w uporządkowaną formę krystaliczną [18]. Proces ten prowadzi do zmniejszenia rozpuszczalności skrobi i usztywnienia jej struktury, czego konsekwencją jest podwyższenie twardości miękiszu. Duże znaczenie przypisuje się zmianom, jakim podlega amyloza. Zjawisku temu towarzyszy wydzielanie wody, która migruje w kierunku glutenu [20]. Zatem rola białka w procesie czerstwienia jest również istotna. Jednak ze względu na to, że w chlebie jest 6 ÷ 7 razy więcej skrobi niż białka, wiodącą rolę w czerstwieniu pieczywa przypisuje się skrobi.

Dla konsumentów istotną cechą pieczywa jest świeżość, stąd wprowadza się zmiany w recepturze oraz w procesie technologicznym służące jej wydłużaniu. Jednym ze sposobów umożliwiających wydłużenie okresu świeżości pieczywa jest stosowanie dodatków technologicznych, takich jak tłuszcz czy skrobia ziemniaczana. Dodatek tłuszczu podwyższa wartość odżywczą i jednocześnie wartość energetyczną pieczywa, ponadto wpływa na poprawę smaku i aromatu. Korzystnie oddziałuje również na porowatość miękiszu oraz opóźnia zachodzące w nim procesy czerstwienia [4, 20]. Dodatek tłuszczu może ograniczać migrację wody uwolnionej z uwodnionych w czasie wypieku granул skrobiowych i zmniejszać zmiany wywołane redystrybucją wody w pieczywie w czasie jego przechowywania. Do produkcji pieczywa stosuje się również ziemniaki, mąkę ziemniaczaną, syrop glukozowy lub glukozę krystaliczną. Dodatki te wpływają na walory smakowe i zapachowe pieczywa, pełniąc rolę naturalnych czynników przedłużających świeżość oraz zmiękczających strukturę miękiszu. Obecność skrobi ziemniaczanej w recepturze chleba zwiększa wodochłonność mieszanki mąki z dodatkami, korzystnie wpływa na charakter miękiszu, czyniąc go bardziej wilgotnym i porowatym oraz zwiększa zdolność utrzymywania wody przez miękisz gotowego produktu [1]. Na świeżość pieczywa wpływa wiele czynników, dlatego ich badanie wydaje się uzasadnione.

Celem przeprowadzonych badań była weryfikacja hipotezy zakładającej zróżnicowaną zdolność utrzymywania wody przez powierzchnię miękiszu chleba pszennego wyprodukowanego z dodatkiem skrobi ziemniaczanej lub margaryny.

### Material i metody badań

Materiałem doświadczalnym było pieczywo pszenne z dodatkiem margaryny (bułka paryska – M) i pieczywo pszenne z dodatkiem płatków ziemniaczanych (tzw. chleb ziemniaczany – Z), pochodzące z gdańskiej piekarni.

Bułka paryska jest pieczywem pszennym o kształcie spłaszczonego walca i delikatnej strukturze miękiszu. Do produkcji użyto: mąki pszennej typu 550, margaryny (o 70-procentowej zawartości tłuszczu), cukru, drożdży i soli. Ciasto prowadzono metodą pośrednią. Rozczyn (20 kg) sporządzano z mąki i wody w stosunku 1 : 1 oraz drożdży (0,2 kg) następnie łączono go z mąką (100 kg), wodą (58 kg), solą (0,15 kg) i cukrem (0,3 kg). Po wstępnym wymieszaniu składników dodawano tłuszcz (3 kg w przeliczeniu na 100 kg użytej mąki) i wyrabiano w mieszarce przez 10 min, aby nabrało sztywnej konsystencji. Fermentację ciasta prowadzono przez 40 min w temp. 33 °C. Następnie ciasto dzielono na kęsy, formowano ręcznie i poddawano końcowemu rozrostowi przez 10 min. Uformowane kęsy ciasta nacinano na powierzchni licowej bezpośrednio przed wypiekiem. Wypiek prowadzono przez 6 - 8 s w temp. 240 °C, przy pełnym zaparowaniu komory, następnie w tej samej temperaturze i przy wilgotności względnej powietrza 75 - 85 % przez 4 min i dalej w temp. 180 °C przy wilgotności względnej powietrza 30 - 40 % przez 29 min.

Chleb ziemniaczany produkowano na zakwasie uzyskanym metodą fermentacji wielofazowej z dodatkiem drożdży. W recepturze zastosowano mąkę pszenną typu 550, drożdże, sól i wodę oraz płatki ziemniaczane, będące źródłem naturalnej skrobi ziemniaczanej. Ciasto prowadzono metodą pośrednią. Do 30 kg dojrzałego rozczynu (mąka z wodą w stosunku 1 : 1 i 0,3 kg drożdży) dodawano mąkę (100 kg), wodę (70 kg), płatki ziemniaczane (30 kg) i sól (0,23 kg). Następnie ciasto poddawano fermentacji przez 25 - 35 min. w temp. 29 °C. Po jej zakończeniu odważano kęsy o masie 0,35 kg i ręcznie nadawano im kulisty kształt. Rozrost końcowy odbywał się w aparatach załadowczych. Zabiegiem końcowym przed wypiekiem było nakłuwanie ciasta szpikulcem oraz posypanie mąką. Po załadowaniu ciasta do komory wypiekowej następowało wypełnianie pieca parą wodną. Wypiek prowadzono przez 8 - 12 s w temp. 260 °C, przy pełnym zaparowaniu komory, następnie w tej samej temperaturze i przy wilgotności względnej powietrza 80 - 90 % przez 6 min i dalej w temp. 200 °C przy wilgotności względnej powietrza 50 - 60 % przez 40 min.

Gotowe pieczywo schładzano, a następnie przewożono do laboratorium, gdzie dzielono je na kromki o grubości około 5 mm i suszono w temp. 130 °C przez 1 h. Tak przygotowane próbki stanowiły materiał badawczy (M i Z). Celem tego zabiegu było przekształcenie amorficznej struktury składników miękiszu (skrobi i białka) charakteryzujących się stanem gumowatym do stanu szklistego, co związane było ze znaczną i szybką redukcją zawartości wody. Dzięki temu podczas eksperymentu każdorazowo badano jedynie zjawisko adsorpcji polegające na powierzchniowym pochłanianiu pary

wodnej przez matrycę ciała stałego. Celowe wyeliminowanie zjawiska desorpcji w kształtowaniu stanu równowagi dynamicznej podyktowane było znacznymi różnicami w dynamice obu procesów, na co wskazywali Marzec i Lewicki [8]. W dalszej części eksperymentu badano pochłanianie pary wodnej z otoczenia, które sprzyjało przejściu składników o strukturze amorficznej szklistej poprzez gumowatą do struktury krystalicznej. W warunkach eksperymentu można było obserwować podatność badanych próbek na wzrost ruchliwości łańcuchów biopolimerów, prowadzącej do ich krystalizacji utożsamianej z czerstwieniem. Znaczne skryształizowanie struktury matrycy prawdopodobnie wpływa na zmniejszenie powierzchni właściwej sorpcji w wyniku postępującej agregacji biopolimerów [5, 20]. Na podstawie przedstawionych przesłanek założono, że rozwinięcie powierzchni właściwej sorpcji oraz wartości pozostałych parametrów mikrostruktury może zostać wykorzystane do oszacowania stopnia czerstwienia mięksiszu pieczywa. Oceny tej dokonywano na podstawie charakterystyki właściwości sorpcyjnych mięksiszu, poprzez wyznaczenie izoterm sorpcji pary wodnej oraz zastosowanie modelu GAB do oszacowania wybranych parametrów mikrostruktury powierzchni.

Oznaczanie zawartości wody w badanych produktach wykonywano, na wszystkich etapach doświadczenia, metodą odwoławczą według PN-ISO 712:2002 [17].

Wyznaczenie aktywności wody prowadzono w aparacie AquaLab (Seria 3 model TE firmy Decagon Devices, Inc., Pullman, WA, USA) o dokładności  $\pm 0,003$  w temp. 293,15 K (20 °C).

Izotermy sorpcji wyznaczano w temp. 20 °C, stosując metodę statyczno-eksykatorową. Zakres badań obejmował aktywność wody od 0,07 do 0,98. Czas ustalania równowagi układu wynosił 50 dni od umieszczenia próbek w ekscyktorach. W ekscyktorach o aktywności wody powyżej 0,7 umieszczono tymol, w celu ochrony próbek przed rozwojem mikroflory. Próbkę pieczywa pszenne (M i Z) o masie  $1 \pm 0,0001$  g, przeznaczone do wyznaczania izoterm sorpcji, umieszczano w naczynkach wagowych o średnicy ok. 35 mm, tak aby całkowicie i równomiernie pokryły ich powierzchnię. Po tym czasie (50 dni) oznaczano masy próbek i umieszczano je w ekscyktorach z nasyconymi roztworami odpowiednich soli. Na podstawie początkowej masy produktu oraz zmian zawartości wody obliczano równowagowe zawartości wody.

Empiryczne izotermy sorpcji wyznaczano w trzech powtórzeniach, każdorazowo na podstawie trzech próbek.

Parametry równania GAB (1) wyznaczono na podstawie danych empirycznych:

$$v = \frac{v_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)} \quad (1)$$

gdzie:  $a_w$  – aktywność wody (–),  $v$  – równowagowa zawartość wody [g H<sub>2</sub>O/100 g s.m.],  $v_m$  – zawartość wody w monowarstwie [g H<sub>2</sub>O/100 g s.m.],  $C$  – stała energetycz-

na Guggenheima,  $K$  – stała korygująca właściwości cząsteczek tworzących wielowarstwę w porównaniu z fazą ciekłą [3, 15, 16].

Powierzchnię właściwą adsorbentu obliczano z równania:

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

gdzie:  $a_{sp}$  – powierzchnia właściwa sorpcji [ $\text{m}^2/\text{g s.m.}$ ],  $N$  – liczba Avogadra ( $6,023 \cdot 10^{23}$  cząsteczek/mol),  $M$  – masa cząsteczkowa wody (18 g/mol),  $\omega$  – powierzchnia siadania wody ( $1,05 \cdot 10^{-19}$   $\text{m}^2/\text{cząsteczkę}$ ) [3, 15, 16].

Rozmiary i objętość kapilar badanego materiału wyznaczono dla obszaru kondensacji kapilarnej, stosując równanie Kelvina zakładające cylindryczny ich kształt:

$$\ln a_w = - \frac{2 \cdot \sigma \cdot V}{r_k \cdot R \cdot T} \quad (3)$$

gdzie:  $\sigma$  – napięcie powierzchniowe cieczy w temperaturze  $T$  [ $\text{N/m}$ ],  $r_k$  – promień kapilary [ $\text{nm}$ ],  $R$  – uniwersalna stała gazowa [ $\text{kJ/mol} \cdot \text{K}$ ],  $T$  – temperatura procesu [ $\text{K}$ ],  $V$  – objętość molowa adsorbentu [ $\text{m}^3/\text{mol}$ ] [3, 15, 16].

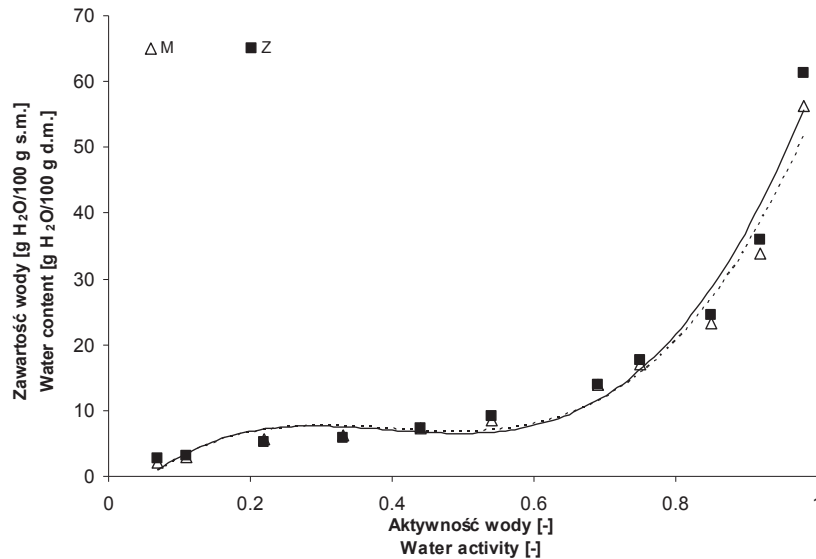
W celu obiektywizacji uzyskanych wyników, charakteryzujących zróżnicowanie przebiegu izoterm sorpcji w całym zakresie  $a_w$ , przeprowadzono test  $t$ -Studenta różnic między wartościami średnimi par wiązanych. Uznawano za statystycznie istotne różnice na poziomie nieprzekraczającym  $p = 0,05$  [7, 19].

Parametry równania GAB wyznaczono stosując regresję nieliniową i algorytm Monte Carlo. Estymacji parametrów dokonano metodą najmniejszych kwadratów [9]. Obliczenia wykonano w arkuszu kalkulacyjnym Excel 2003. Błędy parametrów odpowiednich równań wyznaczono przy wykorzystaniu makropolecenia SolverAid, które dostarcza estymaty niepewności (odchylenia standardowe, macierz kowariancji i ewentualnie macierz liniowych współczynników korelacji) wartości parametrów uzyskanych z Solvera.

## Wyniki i dyskusja

W przygotowanym wstępnie, poprzez suszenie w temp.  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  przez 1 h, materiale badawczym oznaczono zawartość wody. Stwierdzono, że chleb ziemniaczany silniej utrzymywał wodę niż bułka paryska. Po procesie gwałtownego odwadniania produkt Z charakteryzował się większą zawartością wody ( $0,579 \text{ g H}_2\text{O}/100 \text{ g s.m.}$ ) niż produkt M ( $417 \text{ g H}_2\text{O}/100 \text{ g s.m.}$ ).

Właściwości sorpcyjne miększu pieczywa oceniono przez porównanie wzajemnego położenia izoterm adsorpcji (rys. 1).



Rys. 1. Izotermy adsorpcji pary wodnej bułki paryskiej z dodatkiem margaryny (M) i chleba z dodatkiem płatków ziemniaczanych (Z), wyznaczone w temp. 20°C

Fig. 1. Isotherms of water vapour adsorption by baguette with margarine (M) added and by bread with potato flakes added (Z), determined at 20°C

Wyznaczone empirycznie izotermy adsorpcji pary wodnej bułki M i chleba Z charakteryzowały się kształtem sigmoidalnym, wykazując podobieństwo do izoterm typu II według klasyfikacji Brunauera. Ten typ izoterm sorpcji pary wodnej jest powszechny w przypadku produktów zawierających duże ilości skrobi oraz białka [8].

Ze względu na brak jednoznacznej różnicy wynikającej z porównania wzajemnego położenia izoterm, przeprowadzono statystyczną weryfikację hipotezy zerowej zakładającej brak różnic w przebiegu izoterm adsorpcji pary wodnej bułki M i chleba Z. Obliczona wartość statystyki  $t$  wynosiła 1,820 ( $p = 0,05$ ) i była niższa od wartości krytycznej statystyki  $t$  dla tego poziomu istotności i 10 stopni swobody, która wynosiła 2,228. Hipotezę zerową należało zatem przyjąć, że położenie wyznaczonych izoterm nie było statystycznie różne.

Przy  $a_w = 0,70$  w obu rodzajach pieczywa stwierdzono wystąpienie przegięcia krzywej sorpcji. Tendencję tę należy utożsamiać z wystąpieniem zjawiska kondensacji kapilarnej, któremu towarzyszy pojawienie się w cieple stałym wody słabo związanej, wykazującej właściwości zbliżone do właściwości wody wolnej.

W czasie przechowywania pieczywa zachodzą procesy prowadzące do nadania produktowi nowych właściwości, które uwarunkowane są przede wszystkim stopniem krystalizacji skrobi określanej mianem retrogradacji. Stopień skryształizowania skrobi, a zatem zaawansowanie procesu porządkowania miceli składających się z amylozy



i amylopektyny na skutek tworzenia się wiązań wodorowych decyduje o strukturze produktu i znajduje odzwierciedlenie w zdolności sorpcji pary wodnej opisywanej za pomocą izotermy sorpcji. Stan równowagi pomiędzy produktem i jego otoczeniem ustala się w wyniku zbliżania się zawartości wody do poziomu, który można uznać za równowagowy zgodnie z przebiegiem podobnym do tzw. gasnącej sinusoidy, na co wskazywać mogą wyniki badań uzyskane przez Marzec i Lewickiego [8]. Autorzy ci podają, że równowagowa zawartość wody obliczona na podstawie kinetyki adsorpcji pary wodnej po 24 h procesu była nieznacznie większa niż równowagowa zawartość wody wyznaczona z izotermy sorpcji opisującej stan równowagi dynamicznej po 3 miesiącach [8]. Osiąganie stanu równowagi określanej mianem dynamicznej można zatem opisać jako wynik procesu o przebiegu gasnącej sinusoidy. Zmiany dystrybucji wody w pieczywie w czasie jego przechowywania uzależnione są przede wszystkim od parametrów otoczenia. Z kolei czas przechowywania może mieć wpływ na zaawansowanie krystalizacji granул skrobiowych [18]. Krystalizacja jest bowiem procesem zachodzącym stosunkowo powoli. Zatem właściwości sorpcyjne pieczywa wyrażające się w postaci krzywej sorpcji uwarunkowane są stanem uporządkowania frakcji skrobiowej, jaki osiągnął badany materiał w warunkach (temperatury, wilgotności i czasu) eksperymentu. W konsekwencji przebieg krzywych sorpcji może być wynikiem wzajemnego stosunku amylozy do amylopektyny. Można zatem przypuszczać, że dodatek skrobi ziemniaczanej w postaci płatków ziemniaczanych, cechującej się większym udziałem frakcji amylopektynowej, odgrywa pewną rolę w aktywnym oddziaływaniu z molekułami wody prowadzącym do procesu wtórnej krystalizacji skrobi. Istnieją również opracowania [20] informujące o istnieniu wpływu kompleksów skrobiowo-tłuszczowych na procesy retrogradacji skrobi. Ustalono, że w momencie kleikowania skrobi i uwalniania się amylozy dostępność monoglicerydów może powodować otaczanie powierzchni granул skrobiowych hydrofobowymi kompleksami, które uniemożliwiają lub zmniejszają dalszy wpływ amylozy. W ten sposób część granул skrobi może zachować naturalną strukturę w wyższej temperaturze, a jednocześnie ilość uwolnionej amylozy ulega zmniejszeniu. Zmniejszenie ilości wolnej amylozy może powodować poprawę elastyczności i wilgotności miękiszku chleba.

Na podstawie empirycznych izoterm sorpcji wyznaczono parametry równania GAB ( $v_m$ ,  $C$ ,  $K$ ) oraz  $a_w$  odpowiadającą  $v_m$ , a wyniki przedstawiono w tab. 1.

Oszacowana zawartość wody tworzącej warstwę monomolekularną bułki M wynosiła 5,03 g H<sub>2</sub>O/100 g s.m. i była mniejsza niż chleba Z – 5,13 g H<sub>2</sub>O/100 g s.m. Wartościom tym odpowiadały zbliżone wartości aktywności wody, odpowiednio: 0,242 i 0,246. Wzajemne relacje obu parametrów wskazują na podobny stopień związania wody przy podobnym rozwinięciu monowarstwy (tab. 1). Jednocześnie należy podkreślić, że stwierdzonej tendencji nie należy przypisywać przypadkowego charak-

teru. Niskie wartości błędów standardowych, wyznaczone na podstawie macierzy Hessego, wskazują na znaczną pewność wartości wyznaczonych parametrów (tab. 1).

Tabela 1. Oszacowane parametry oraz ich asymptotyczne błędy równania GAB oraz  $a_w$  odpowiadająca wypełnieniu  $v_m$

Table 1. Estimated parameters and their asymptotic errors of GAB equation as well as  $a_w$  that corresponds to  $v_m$

Produkt Product	$SKO$	$v_m$	$a_w$	$C$	$K$
M	$3,351 \pm 0,692$	$5,033 \pm 0,149$	0,242	$11,88 \pm 3,54$	$0,930 \pm 0,003$
Z	$1,943 \pm 0,527$	$5,134 \pm 0,109$	0,246	$11,23 \pm 2,44$	$0,935 \pm 0,002$

Objaśnienia / Explanatory notes:

M – bułka paryska z dodatkiem margaryny / baguette with margarine added; Z – chleb pszenny z dodatkiem płatków ziemniaczanych / wheat bread with potato flakes added; SKO – suma kwadratów odchyłeń / sum of squared deviations;  $v_m$  – zawartość wody w monowarstwie [g H<sub>2</sub>O/100 g s.m.] / water content in monolayer [g H<sub>2</sub>O/100 g d.m.];  $a_w$  – aktywność wody [-] / water activity [-];  $C$  – stała energetyczna Guggenheima / Guggenheim energy constant;  $K$  – stała korygująca właściwości cząsteczek wielowarstwy w porównaniu z fazą ciekłą / constant that corrects properties of molecules of multilayer in relation to liquid phase.

Zastosowanie dodatku skrobi ziemniaczanej lub tłuszczu może być istotną przyczyną zmiany mikrostruktury powierzchni miększu (ogólna objętość kapilar, promień kapilar ulegających wypełnieniu po zainicjowaniu zjawiska kondensacji kapilarnej, promień kapilar dominujących, ogólna objętość kapilar, powierzchnia właściwa sorpcji) i powodować zróżnicowanie zdolności wiązania molekuł wody przez powierzchnię miększu. Uzasadnione jest więc twierdzenie, że zastosowanie dodatków może mieć wpływ na podatność pieczywa na starzenie związane z jego wysychaniem i retrogradacją.

Można przypuszczać, że powodem podobnych właściwości sorpcyjnych obu badanych próbek pieczywa była zbliżona podatność na zmiany stopnia uporządkowania granul skrobi. W przypadku bułki paryskiej (M) obecność tłuszczu dodanego w procesie technologicznym może powodować powstawanie kompleksów skrobiowo-tłuszczowych, mających wpływ na przebieg retrogradacji skrobi [4]. Uważa się bowiem, że dostępność monoglicerydów może być przyczyną ograniczenia uwalniania amylozy poprzez otaczanie powierzchni granul skrobiowych hydrofobową frakcją lipidową. Zmniejszenie ilości uwolnionej amylozy, powodującej szybkie wystąpienie zjawiska krystalizacji, sprzyja zdolności utrzymywania wody, a tym samym zmniejsza zmiany wywołane redystrybucją wody w pieczywie w czasie jego przechowywania. W przypadku chleba Z obecność skrobi ziemniaczanej, będącej źródłem amylopektyny, powoduje, że proces retrogradacji zachodzi wolniej na skutek obecności rozgałę-



zien bocznych utrudniających agregację i wykazujących właściwości hydrofilowe związane z wiązaniem znacznych ilości wody, w wyniku czego tworzy się struktura gumowata. W konsekwencji większa ilość wody pozostaje w oddziaływaniu z matrycą ciała stałego [20]. Choć mechanizm decydujący o stopniu utrzymywania wody był w każdym przypadku inny, to skutek okazał się niemal identyczny. W wyniku czerstwienia prawdopodobnie dochodziło do zmniejszenia powierzchni właściwej sorpcji w wyniku procesu krystalizacji granul skrobiowych. Obecność skrobi ziemniaczanej z charakterystycznym, wyższym udziałem amylopektyny, prawdopodobnie powodowała ograniczenie szybkości czerstwienia. Z kolei obecność czynnika hydrofobowego była przyczyną zmniejszenia ilości wolnej amylozy, zwiększając zdolność utrzymywania wody i elastyczność miękiszu [20].

Lewicki [6] wykazał, że równanie GAB może być użyte do opisu eksperymentu tylko wówczas, gdy  $0,24 < K \leq 1$ . Zatem wyznaczone parametry równania GAB można uznać za dobrze opisujące izotermy. Caurie [2] wykazał, że parametr  $K$  powinien być traktowany jako parametr określający ciśnienie nasycenia pary wodnej i służyć określaniu granic adsorpcji wielowarstwowej. Wartość parametru  $K$  ( $K \leq 0,5$ ) określa adsorpcję monomolekularną i ( $K > 0,5$ ) wielowarstwową. Wyznaczone wartości parametru  $K$  (tab. 1) były zbliżone, co pozwala przypuszczać, że stan energetyczny obu układów doświadczalnych był podobny. Zakładać można, że choć mechanizm badanego procesu adsorpcji pary wodnej był różny (M i Z), nie stał się powodem różnic w stanie energetycznym cząsteczek wody tworzących układ wielowarstwowy.

Drugim parametrem potwierdzającym przydatność modelu GAB jest wartość stałej  $C$  większa niż 5,67, która warunkuje uzyskanie błędu obliczenia zawartości wody w monowarstwie na poziomie niższym niż 15,5 % [6].

Podstawiając wartości  $v_m$  do równania (2) obliczono powierzchnię właściwą sorpcji. Stosując równanie Kelvina oszacowano mikrostrukturę powierzchni badanych próbek (M i Z), określając promień kapilar ulegających wypełnieniu w początkowej fazie zjawiska kondensacji oraz ogólną objętość kapilar przy  $a_w = 0,70$ .

Tabela 2. Charakterystyka strukturalna badanych produktów  
Table 2. Structural characteristics of products tested

Produkt Product	Powierzchnia właściwa sorpcji Specific surface of sorption [m <sup>2</sup> /g]	Ogólna objętość kapilar przy $a_w = 0,70$ Total capacity of capillaries at $a_w = 0.70$ [cm <sup>3</sup> /100 g s.m.]	Promień kapilar przy $a_w = 0,70$ Radius of capillaries at $a_w = 0.70$ [nm]
M	176,8	127,8	2,4
Z	180,4	136,1	2,5

Stwierdzono, że nieznacznie większą powierzchnią właściwą sorpcji charakteryzował się chleb Z (tab. 2). Porównanie uzyskanych wyników z danymi dotyczącymi charakterystyki mikrostruktury powierzchni z zastosowaniem metod sorpcyjnych w badaniach skrobi pszennej bezglutenowej [14] oraz mąki pszennej [10-13] pozwoliło stwierdzić, że zarówno skrobia (364 - 370 m<sup>2</sup>/g) [14], jak i mąki pszenne (194 - 384 m<sup>2</sup>/g) [10, 11, 12, 13] cechowały się bardziej rozwiniętą powierzchnią właściwą sorpcji niż miękisz badanego w niniejszej pracy pieczywa pszennego z dodatkiem skrobi ziemniaczanej i margaryny. Można zatem przypuszczać, że w procesie czerstwienia pieczywa dochodziło do znaczących zmian mikrostruktury uwarunkowanych krystalizacją skrobi oraz zmianami frakcji białkowej. Jednocześnie wyniki badań dotyczące skrobi pszennej bezglutenowej charakteryzowały natywną, a zatem semikrystaliczną strukturę jej granul [14]. Z kolei wyniki dotyczące mąki pszennej pasażowej [13] oraz mąk handlowych [10, 11, 12] opisywały wypadkową stanu skrobi natywnej oraz frakcji białkowej. Pod względem ilościowym głównym składnikiem miękiszu chleba jest skrobia, stąd można sądzić, że stosunkowo mała powierzchnia właściwa sorpcji miękiszu chleba była konsekwencją znacznego uporządkowania struktury skrobi w procesie jej retrogradacji.

Kolejnym parametrem mikrostruktury powierzchni była ogólna objętość kapilar ulegających wypełnieniu przy  $a_w = 0,70$  (tab. 2). Wyższe wartości tego parametru charakteryzowały chleb Z, co wskazywało na jego bardziej porowatą strukturę, rozumianą jako wypadkowa rozmiarów i objętości kapilar. Dla porównania skrobia pszenna bezglutenowa cechowała się ogólną objętością kapilar na poziomie 88 - 91 cm<sup>3</sup>/100 g s.m. [14], natomiast mąki pszenne na poziomie 18 - 85 cm<sup>3</sup>/100 g s.m. [10, 11, 12, 13]. Można przypuszczać, że powierzchnia miękiszu chleba wraz z postępującą retrogradacją stawała się bardziej otwarta na skutek powiększania się rozmiarów i objętości kapilar, przy jednoczesnym zmniejszaniu się grubości ścianek kapilar [4]. Z kolei początkowi procesu kondensacji kapilarnej towarzyszyło wypełnienie kapilar o promieniu w zakresie 2,4 - 2,5 nm w przypadku obu badanych produktów. W badaniach dotyczących surowców stosowanych w produkcji pieczywa pszennego wykazano, że najmniejszymi rozmiarami charakteryzowały się kapilary mąki Fariny (około 3 nm), największymi zaś mąki pszennej typu 2000 (około 6,5 nm) [10, 11, 12, 13]. Taki rozkład szacowanego parametru można interpretować jako potwierdzenie przypuszczenia, że retrogradacja powoduje wzrost porowatości miękiszu na skutek zapadania się jego ścian, czemu towarzyszy powstawanie kapilar o małym promieniu.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że przyjęta hipoteza została zweryfikowana negatywnie. Stwierdzono, że zdolność utrzymywania wody przez powierzchnię miękiszu chleba pszennego wyprodukowanego z dodatkiem skrobi ziemniaczanej albo margaryny jest zbliżona. Różnice w wartościach badanych parametrów nie mogą być uznane za statystycznie istotne.

## Wnioski

1. Izotermy sorpcji miększu pieczywa z dodatkiem margaryny i płatków ziemniaczanych charakteryzowały się zbliżonym przebiegiem w całym zakresie  $a_w$ .
2. Próbkę miększu obu rodzajów pieczywa charakteryzowały się zbliżoną mikrostrukturą powierzchni, pomimo zastosowania w procesie produkcji dodatków charakteryzujących się odmiennymi właściwościami chemicznymi (tłuszcz i skrobia).
3. Wartości wybranych parametrów mikrostruktury powierzchni miększu chleba pszennego z dodatkiem margaryny i płatków ziemniaczanych wskazywały na wystąpienie zmian uwarunkowanych procesem retrogradacji frakcji skrobiowej.

## Literatura

- [1] Ambroziak Z.: Produkcja piekarsko-ciastkarska. Część I i II. WSiP, Warszawa 1999.
- [2] Caurie M.: The derivation of the GAB adsorption equation from the BDDT adsorption theory. *Int. J. Food Technol.*, 2006, **41**, 173-179.
- [3] Figura L.O., Teixeira A.A.: *Food Physics. Physical Properties – Measurement and Applications*. Springer-Verlag, Berlin 2007.
- [4] Fik M.: Czerstwienie pieczywa i sposoby przedłużania jego trwałości. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2004, **2 (39)**, 5-22.
- [5] Hallberg L.M., Chinachoti P.: A fresh perspective on staling: The significance of starch recrystallization on the firming of bread. *J. Food Sci.*, 2002, **67**, 1092-1096.
- [6] Lewicki P.P.: The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 1997, **32**, 553-557.
- [7] Łomnicki A.: *Wprowadzenie do statystyki dla przyrodników*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2003.
- [8] Marzec A., Lewicki P.P.: Właściwości sorpcyjne pieczywa chrupkiego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2004, **4 (41)**, 44-56.
- [9] Nowak R.: *Statystyka dla fizyków*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2002.
- [10] Ociecek A.: Comparison of sorption properties of semolina and farina. *Acta Agrophysica*, 2007, **9 (1)**, 135-145.
- [11] Ociecek A., Kostek R.: Sorptive properties of type 2000 wheat and rye flours. *Acta Agrophysica*, 2009, **14 (2)**, 393-402.
- [12] Ociecek A.: Sorption properties of various types of commercial wheat flour. *Acta Agrophysica*, 2012, **19 (2)**, 365-377.
- [13] Ociecek A.: Właściwości hydratacyjne jako wyróżnik jakości użytkowej mąk pszennych pasażowych. *Prace Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni*, Gdynia 2012.
- [14] Ociecek A.: Impact of comminution on adsorption properties of gluten-free wheat starch. *Acta Agrophysica*, 2013, **20 (1)**, 125-136.
- [15] Paderewski M.L.: *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. WNT, Warszawa 1999.
- [16] Właściwości fizyczne żywności. Red. Z. Pałacha, I. Sitkiewicz. WNT, Warszawa 2010.
- [17] PN-ISO 712 : 2002. Zboża i przetwory zbożowe.
- [18] Skotnicka M., Palich P.: Wpływ warunków przechowywania na stopień czerstwienia mrożonych wyrobów ciastkarskich. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **5 (54)**, 84-92.
- [19] Sobczyk M.: *Statystyka*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2004.
- [20] Szajewska A., Ceglińska A.: Czerstwienie pieczywa. *Przegl. Piek. Cuk.*, 2004, **3**, 6-7.

## IMPACT ASSESSMENT OF SELECTED ADDITIVES ON SORPTIVE PROPERTIES OF WHEAT BREAD CRUMB

### S u m m a r y

The objective of the research was to verify the hypothesis assuming that the diversified water retaining capacity of crumb surface of wheat bakery products resulted from the addition of potato flakes or margarine during the production process. The assessment was carried out based on water vapour sorption isotherms for crumb and on selected parameters of crumb microstructure estimated using adsorption methods.

The research material consisted of wheat bakery products with margarine (M) and potato flakes (Z) added.

It was found that the sorption isotherms for bread crumb with added margarine and potato starch (derived from potato flakes) were characterized by a similar flow ( $t_{cal} = 1.820$ ,  $t_{crit.} = 2.228$ ) within the whole  $a_w$  range. The presence of fat (derived from margarine) in the wheat bread crumb did not cause the microstructure of its surface to become significantly diversified ( $a_{sp.} = 180.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $r_k = 2.4 \text{ nm}$ ;  $t.c.c. = 127.8 \text{ cm}^3/100 \text{ g d.m.}$ ) compared to the wheat bread crumb produced with the addition of starch (derived from potato flakes) ( $a_{sp.} = 176.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $r_k = 2.5 \text{ nm}$ ;  $t.c.c. = 136.1 \text{ cm}^3/100 \text{ g d.m.}$ ). The values of the estimated surface microstructure parameters of M and Z wheat bread crumb proved the occurrence of retrogradation of the starch fraction.

**Key words:** wheat bakery products, getting stale, monolayer, specific surface of sorption 