

WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE PIAN PRZEZNACZONYCH DO SUSZENIA*

Agata Marzec, Ewa Jakubczyk

Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji,
Wydział Nauk o Żywności, SGGW, ul. Nowoursynowska 159C, 02-776 Warszawa
e-mail: agata_marzec@sggw.pl

Streszczenie. Celem pracy była ocena wpływu stężenia środków spieniających i czasu ubijania pian przygotowanych na bazie przecieru jabłkowego na ich właściwości reologiczne. Piany sporządzono z dodatkiem albuminy i/lub metylocelulozy, zastosowano czas ubijania od 1 min do 18 min. Właściwości reologiczne pian badano w teście ściskania próbki między dwiema równoległymi płytami teflonowymi. Stwierdzono, że zwiększenie stężenia albuminy z 0,5% do 7% w pianach wywołało umiarkowane zmniejszenie wartości współczynnika płynięcia. Piana z 2% dodatkiem albuminy charakteryzowała się największą stabilnością. Czas ubijania wpływał na wartość współczynnika płynięcia, a największą odpornością na płynięcie charakteryzował się materiał po 1 minucie ubijania. Wydłużenie czasu ubijania spowodowało obniżenie wartości naprężenia pozornego po 60 i 100 s relaksacji. Wszystkie badane piany wykazały przepływ pseudoplastyczny pod wpływem ściskania.

Słowa kluczowe: piany, albumina, właściwości reologiczne, gęstość

WSTĘP

Piany są podstawą przygotowania różnego rodzaju produktów spożywczych szczególnie bitej śmietany, lodów, biszkoptów, bezów i innych ciastek. Zdolność tworzenia pian ma istotne znaczenie w powstawaniu pożądanych właściwości sensorycznych żywności. Spienione produkty wytwarza się przez ubijanie wodnych rozтворów środków pieniących. Głównym środkiem spieniającym w technologii żywności jest białko jaja – albumina. Właściwości pian albuminy były badane poprzez oznaczenie i analizę ich objętości i stabilności (Baniel i in. 1997). Podczas ubijania za pomocą elementów mechanicznych np. łopatek miksera wprowadza się gaz obojętny

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2007-2009 jako grant nr N312 2478 33.

(powietrze, dwutlenek węgla, azotu) do produktu, a następnie pęcherzyki wydłużają się i dzielą się na mniejsze tworząc porowatą strukturę (Stauffer 2001). W pianach występujących w żywności pęcherzyki gazu są oddzielone od siebie błonami białkowymi zaadsorbowanymi na granicy faz, rozgraniczonymi cienką warstewką cieczy. Objętość pęcherzyków powietrza może stanowić nawet 99% ogólnej objętości piany. Wymiary pęcherzyków zależą od lepkości środowiska oraz warunków powstawania i dyspergowania fazy gazowej (Sikorski 2007). Cechy reologiczne pian pozwalają wnioskować o deformacji pęcherzyków oraz o mechanicznych właściwościach płynnej fazy ciągłej, która utrzymuje pianę (Corradini i in. 2005).

Piany często są niestabilne termodynamicznie, co może prowadzić do załamania i zapadania się ich struktury (Baniel i in. 1997). W literaturze można znaleźć opracowania dotyczące badania właściwości strukturalnych pian oznaczanych za pomocą metod mikroskopowych i analizy obrazu (Johnson i Zabik 1981, Sarker i in. 1998, Chang i Hartel 2002).

Znacznie mniej uwagi poświęcono jednak badaniom właściwości reologicznych, które głównie oznaczano w tradycyjnych reometrach ścinających. Piana poddawana jest działaniu sił ścinających, które oddziałują na jej strukturę. Zarówno zasięg uszkodzenia, jak i zdolność odtworzenia się struktury nie są znane. Co więcej ogólne cechy reologiczne próbki mogą ulec jakościowym zmianom podczas ścinania. Wykonywanie pomiarów reologicznych w tradycyjnych reometrach wiąże się z problemami takimi jak: trudność nałożenia piany, występowanie zakłóceń pomiarowych wywołanych zjawiskami przyściennymi. Ponadto pozostawienie piany w naczyniu pomiarowym może powodować jej osuszenie, co w konsekwencji również prowadzi do załamania i zapadania się jej struktury (Corradini in. 2000). Problemy te można wyeliminować, jeśli właściwości mechaniczne badane są podczas testu ściskania próbki piany między dwiema równoległymi płytami. Metoda ta pozwala na obserwację wielkości naprężenia działającego w czasie deformacji piany oraz wyznaczenie współczynnika płynięcia (Hoffner i in. 1998, Corradini i in. 2000, Kampf i in. 2003).

Stabilność układów pianowych jest kluczowa w procesie suszenia, ponieważ piana powinna zachować strukturę otwartą podczas całego procesu, aby zwiększyć całkowitą powierzchnię i efekt kapilarny (Hart i in. 1963). Wiele ciekłych produktów spożywczych przekształconych w formę stabilnych pian można poddać suszeniu uzyskując proszek w formie instant o dobrej jakości (Ratti i Kudra 2006). Właściwości reologiczne pian przeznaczonych do suszenia są szczególnie istotne, w ocenie ich stabilności mechanicznej i podatności na opadanie, oraz podczas dozowania na taśmę suszarki.

Celem pracy była ocena wpływu stężenia środków spieniających i czasu ubijania pian przygotowanych na bazie przecieru jabłkowego na ich właściwości reologiczne.

MATERIAŁY I METODY

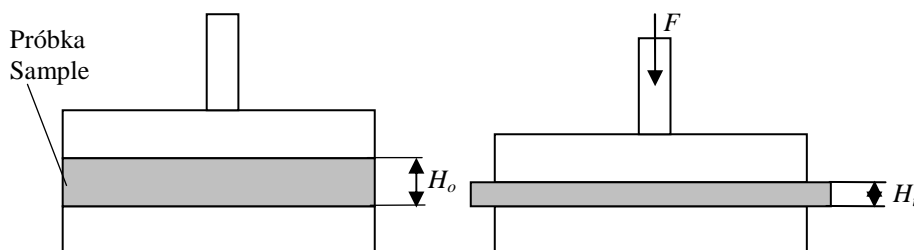
Materiałem badawczym były piany przygotowane z przecieru jabłkowego (16,5 Brix) (Barbara ZPOW) spienianego 5 minut oraz z przecieru z dodatkiem (0,5, 2, 7, i 10% masowych w stosunku do przecieru) albuminy z białka jaja kurzego (Fluka). Przygotowano również piany z przecieru z 2% dodatkiem albuminy i 0,5% metylocelulozy (Methocel® 65, HG Fluka), których czas spieniania wynosił od 1 do 18 minut. Wszystkie piany ubijano za pomocą miksera laboratoryjnego o stałej prędkości obrotowej. Skład chemiczny i czasy ubijania pian podano w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka pian
Table 1. Characteristics of foam

Oznaczenie Symbol	Skład piany Composition of foam	Czas ubijania Whipping time (min)	Gęstość Density (g·cm ⁻³)
P	Przecier/Pulp	–	1,05 ± 0,05
A0.5	przecier + 0,5% albuminy pulp + 0.5% albumin	5	0,89 ± 0,05
A1.5	przecier + 1,5% albuminy pulp + 1.5% albumin	5	0,57 ± 0,04
A2	przecier + 2% albuminy pulp + 2% albumin	5	0,30 ± 0,02
A7	przecier + 7% albuminy pulp + 7% albumin	5	0,27 ± 0,01
Al 1M		1	0,64 ± 0,02
Al 5M	przecier + 2% albuminy + 0,5% metyloce- lulozy	5	0,30 ± 0,02
Al 10M	pulp + 2% albumin + 0.5% methycellulose	10	0,24 ± 0,02
Al 18M		18	0,12 ± 0,01

Gęstość pian obliczono na podstawie masy i objętości próbki. Do naczynia o znanej objętości nakładano pianę szpatułką tak, aby nie niszczyć struktury, a następnie ją ważono.

Właściwości reologiczne oznaczono za pomocą testu ściskania próbki piany między dwiema płytami teflonowymi o średnicy 61 mm (rys.1) w teksturometrze Texture Analyser (Stable Micro Systems). Wysokość próbki (H_0) wynosiła 8 mm i ściskano ją do wysokości (H) 1,5 mm przy prędkości przesuwu głowicy 0,2 mm·s⁻¹, po czym rejestrowano siłę podczas relaksacji przez 180 s.



Rys. 1. Schemat ściskania próbki piany

Fig. 1. Diagram of compression of foam sample

Zarejestrowane wartości siły, wysokości i czasu odkształcania próbki posłużyły do wyznaczenia parametrów reologicznych. Współczynnik płynięcia wyznaczono jako: wartość bezwzględną nachylenia prostoliniowego odcinka krzywej przedstawiającej zależność siły i wysokości w układzie logarytmicznym (Hoffner i in. 1998; Corradini i in. 2000). Odcinek prostoliniowy zależności $\log(F) = f(\log H)$, wyznaczono za pomocą programu komputerowego Table Curve. Po zróżniczkowaniu krzywych ich przebieg liniowy występował przedziale 0,17-0,60. Dla wyznaczonego zakresu krzywej określono jej nachylenie za pomocą analizy regresji (tab. 2 i 3).

Określono napężenie pozorne dla maksymalnej siły ściskania (dla $H_t = 1,5$ mm) oraz po czasie relaksacji $\tau = 60$ s i 100 s wg zależności: $\sigma = F_t \cdot A^{-1}$, gdzie: F_t – siła ściskania lub relaksacji, A – pole poprzecznego przekroju płyty (Terpstra i in. 2007).

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono w programie Statistica 8 Pl. Wykonano analizę wariancji i porównanie średnich testem t-Studenta przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Tabela 2. Średnie wartości parametrów reologicznych pian o różnym stężeniu albuminy

Table 2. Average values of rheological parameters of foams at different concentration of albumin

Oznaczenie Symbol	Stężenie albuminy Albumin concentration (%)	Współczynnik płynięcia Flow index	R ² regresji liniowej R ² for linear regression	Napężenie pozorne Apparent stress (Pa)		
				σ $H_t = 1,5$ mm	σ $\tau = 60$ s	σ $\tau = 100$ s
P	0	0,912 ± 0,007	0,996	1891 ± 92	200 ± 10	155 ± 9
A0.5	0,5	0,778 ± 0,014	0,999	1160 ± 34	321 ± 16	290 ± 20
A1.5	1,5	0,742 ± 0,006	0,998	987 ± 28	175 ± 8	147 ± 6
A2	2,0	0,662 ± 0,011	0,998	1327 ± 32	388 ± 15	332 ± 16
A7	7,0	0,694 ± 0,020	0,999	1170 ± 41	272 ± 19	232 ± 10

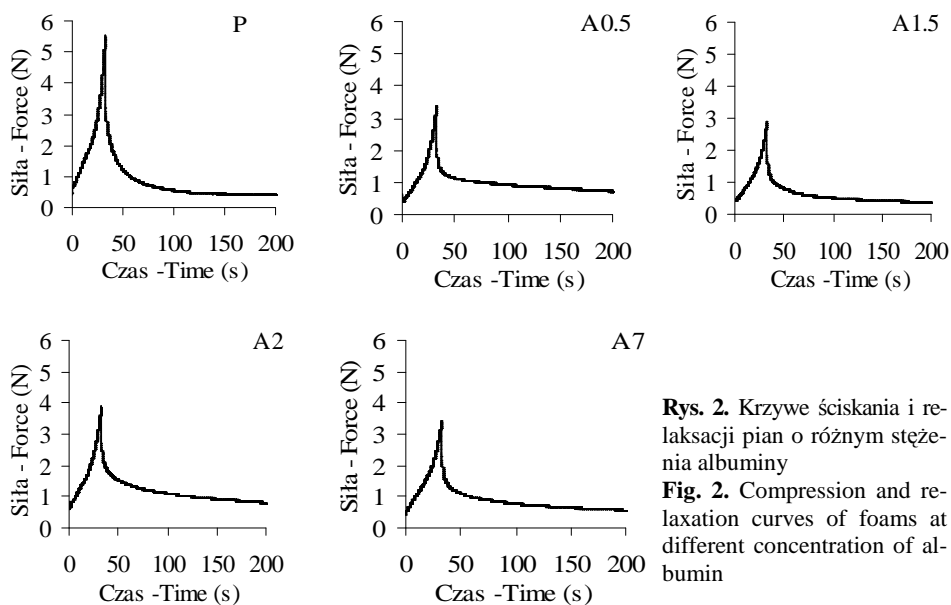
Tabela 3. Średnie wartości parametrów reologicznych pian dla różnych czasów ubijania
Table 3. Average values of rheological parameters of foam at different whipping time

Ozna- czenie Symbol	Czas ubijania Whip- ping time (min)	Współczynnik płynięcia Flow index	R ² regresji liniowej R ² for linear regression	Napężenie pozorne Apparent stress (Pa)		
				σ $H_t = 1,5\text{mm}$	σ $\tau = 60\text{ s}$	σ $\tau = 100\text{ s}$
Al 1M	1	0,941 ± 0,033	0,999	1352 ± 53	479 ± 10	464 ± 9
Al 5M	5	0,608 ± 0,082	0,990	928 ± 144	372 ± 41	392 ± 46
Al 10M	10	0,557 ± 0,015	0,995	947 ± 100	341 ± 29	335 ± 32
Al 18M	18	0,613 ± 0,122	0,997	1030 ± 103	312 ± 27	289 ± 32

WYNIKI I DYSKUSJA

Wpływ stężenia albuminy na właściwości reologiczne pian

Typowe wykresy ściskania i relaksacji pian przedstawiono na rysunku 2. Wszystkie krzywe mają podobny przebieg, ale różnią się maksymalną siłą ściskania i relaksacji. Największe wartości siły ściskania uzyskano dla przecieru jabłkowego (P) i piany z 2% dodatkiem albuminy (A2).



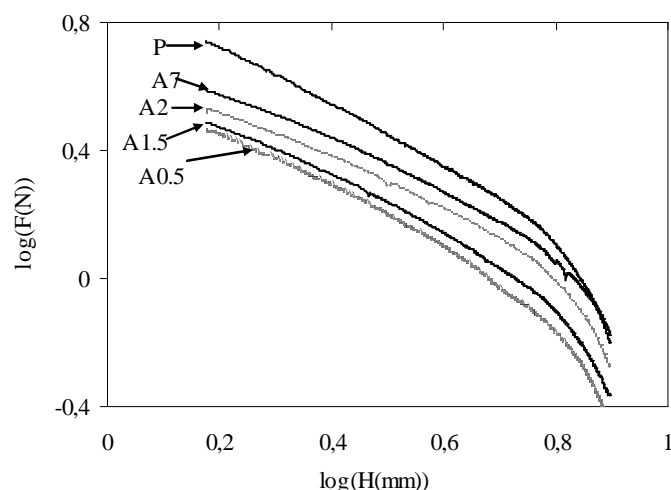
Rys. 2. Krzywe ściskania i relaksacji pian o różnym stężeniu albuminy
Fig. 2. Compression and relaxation curves of foams at different concentration of albumin

Gęstość pian z 0,5% dodatkiem albuminy (A0.5) była tylko o 15% mniejsza od wartości uzyskanej dla przecieru (P) (tab. 1), ale wartość maksymalnej siły przy ściskaniu piany malała, aż o 40%. Dalszy wzrost stężenia albuminy do 1,5% (A1.5) wpływał na nieznaczne zmniejszenie wytrzymałości materiału przy obniżeniu gęstości pian do $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Istotne zmiany we właściwościach mechanicznych i gęstości obserwowano przy stężeniu albuminy 2% (A2), gęstość pian malała do $0,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ przy jednoczesnym zwiększeniu naprężenia pozornego σ dla $H_t = 1,5 \text{ mm}$ (maksymalne odkształcenie przy ściskaniu) (tab. 2). Jakubczyk i Gondek (2008) badając drenaż spienionego przecieru jabłkowego stwierdziły, że stabilność pian z 0,5% udziałem albuminy była o 5% mniejsza od wartości uzyskanych dla pian z 2% dodatkiem środka spieniającego, jednocześnie niskie stężenie albuminy wpływało na uzyskiwanie materiału o niejednorodnej strukturze (szeroki rozkład wielkości pęcherzyków powietrza). Piana z 2% dodatkiem albuminy (A2) charakteryzowała się niską gęstością, jaka jest wymagana przy suszeniu pianowym i jednocześnie wysoką odpornością mechaniczną.

Właściwości reologiczne badanych pian zależą od stężenia albuminy, o czym świadczą wyznaczone wartości naprężenia pozornego oraz współczynnika płynięcia zamieszczone w tabeli 2. Największe wartości współczynnika płynięcia i naprężenia pozornego przy odkształceniu 1,5 mm uzyskano dla przecieru jabłkowego (P), dla której krzywa zależności $\log H - \log F$ jest położona najwyżej spośród badanych materiałów (rys. 3). Współczynnik płynięcia większości pian z dodatkiem albuminy kształtował się w zakresie od 0,651 do 0,905 (tab. 2). Zwiększenie stężenia albuminy powodowało zmniejszenie wartości współczynnika płynięcia, wyjątkiem była piana z 7% dodatkiem albuminy (A7), której współczynnik miał wartość wyższą w porównaniu z wartością uzyskaną dla piany z 2% albuminy (A2). Wszystkie badane materiały osiągały bezwzględną wartość współczynnika mniejszą od 1. Świadczy to, że badane piany pod względem reologicznym były pseudoplastyczne. Kampf i in. (2003) badali piany uzyskane z czystej albuminy oraz z dodatkiem alginianu propylo-owo-glikolowego (PAG) i gumy ksantanowej dowiedli, że badane piany wykazały przepływ pseudoplastyczny.

Dodatek środka spieniającego wpływa na strukturę piany, ale również odgrywa istotną rolę w jej stabilizacji. Naprężenie po czasie relaksacji jest miarą stopnia stabilności (trwałości) piany. W całkowicie płynnej próbce naprężenie zanika po zatrzymaniu głowicy ściskającej próbkę i żaden nacisk nie jest zauważalny (Chanasatru i in. 2002). Zatem naprężenia szczątkowe po relaksacji są miarą stopnia spoistości, ale również i konsystencji materiału. Dodatek albuminy wpływał na uzyskanie wzrostu naprężeń pozornych po obu czasach relaksacji (60 i 100 s) z wyjątkiem stężenia 1,5% (A1.5), jednak największą wartość naprężenia zaobserwowano dla piany z 2% dodatkiem albuminy (A2) zarówno po 60 s jak i po 100 s czasu relaksacji, co wskazuje, że uzyskana piana była najbardziej stabilna. Dla

wszystkich badanych pian naprężenie po 100 s było nieznacznie niższe, niż po czasie 60 s (tab. 2).



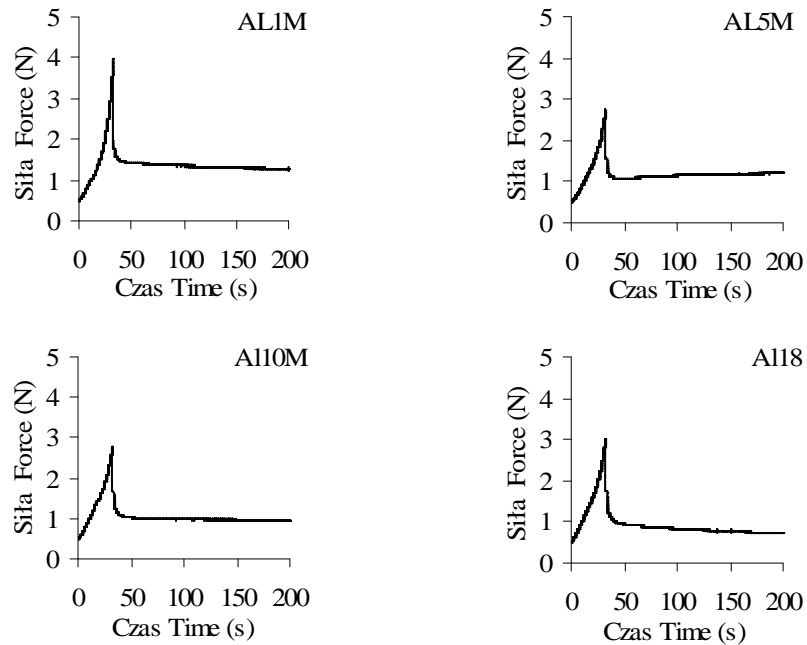
Rys. 3. Przebieg zależności $\log F$ od $\log H$ przy ściskaniu pian o różnym stężeniu albuminy

Fig. 3. Relationship between $\log F$ and $\log H$ during compression of foams at different concentration of albumin

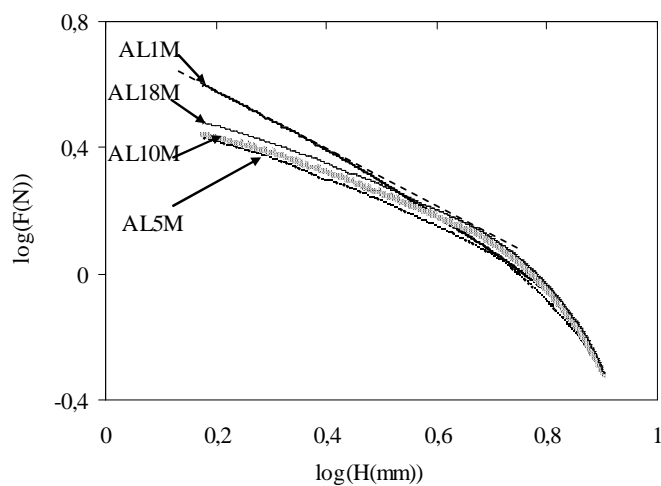
Wpływ czasu ubijania na właściwości reologiczne pian

Test ściskania z powodzeniem może być stosowany do oceny właściwości reologicznych pian (Corradini i in. 2001, Chanasattru i in. 2002). Zależności siła - czas obrazują właściwości reologiczne pian po różnym czasie ubijania. Wydłużenie czasu ubijania do 15 minut nadaje „lekkoci” strukturze piany, co objawia się zredukowaną gęstością i mniejszą siłą ściskania i relaksacji (tab. 1 i rys. 4).

Na rysunku 5 przedstawiono zlogarytmowane wartości sił i wysokości przy różnych czasach ubijania pian z 2% stężeniem albuminy, dodatkowo do materiału wprowadzono 0,5% metylocelulozy jako substancję stabilizującą. Wyraźny odcinek liniowy krzywej (zaznaczony na rysunku linią przerywaną) wskazuje na brak tarcia przy ściskaniu próbki. Zwiększenie czasu ubijania spowodowało zmniejszenie wartości współczynnika płynięcia (modułu nachylenia krzywej $\log F$ - $\log H$) w granicach od 0,908 do 0,542. Największe różnice wystąpiły między współczynnikiem po czasie ubijania 1 i 5 min. Natomiast dalsze wydłużenie czasu ubijania nie powodowało jego istotnych statystycznie zmian. Wszystkie piany wykazywały przepływ pseudoplastyczny (tab. 3).



Rys. 4. Krzywe ściskania i relaksacji pian otrzymanych po różnym czasie ubijania
Fig. 4. Compression and relaxation curves of foams obtained after different whipping time



Rys. 5. Przebieg zależności $\log F$ od $\log H$ przy ściskaniu pian otrzymanych po różnym czasie ubijania
Fig. 5. Relationship between $\log F$ and $\log H$ during compression of foams obtained after different whipping time

Wydłużenie czasu ubijania z 1 do 5 minut powodowało obniżenie o 30% wartości naprężenia pozornego (tab. 3). Dalsze wydłużenie czas mieszania do 18 minut nie wpłynęło statystycznie istotnie na wartość naprężeń pozornych przy maksymalnym odkształceniu ($H_f = 1,5$ mm) materiału. Wg Kampf'a i in. (2003) wydłużenie czasu ubijania czystej albuminy oraz z dodatkiem alginianu lub gumy ksantynowej powodowało zwiększenie naprężenia pozornego zarówno po wyciskaniu jak i po relaksacji. Takie zachowanie się pian tłumaczono zmniejszeniem ilości dużych pęcherzyków powietrza i powstawaniem wielu małych. Wykazano, że dodatek hydrokoloidów miał wpływ na trwałość piany wtedy, gdy ubijanie trwało dłużej niż 3 min. Prawdopodobnie uzyskanie innych zależności wywołane jest właściwościami albuminy, jako środka spieniającego, które zależą od wielu czynników takich jak: pH środowiska, obecności i stężenia wolnych jonów czy też stężenie innych protein (Sikorski, 2007). Piany otrzymane z przecieru z albuminą i metylocelulozą po 5 minutach ubijania miały gęstość $0,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, a ich stabilność mechaniczna była zbliżona do pian przygotowanych w dłuższym czasie. Piany przygotowywane do suszenia nie powinny mieć zbyt małych gęstości, gdyż w trakcie suszenia są niestabilne termicznie (Ratti i Kudra 2006). Krótki czas przygotowania pian może wpływać na ich strukturę. Badania Kampf'a i in. (2003) oraz Jakubczyk i Gondek (2008) wskazują, że w krótkim czasie ubijania formują się duże pęcherzyki o szerokim rozkładzie wielkości, co może mieć negatywny wpływ na większy drenaż pian w czasie ich przechowywania i obróbki, a w konsekwencji na małą ich trwałość.

WNIOSKI

1. Zwiększenie stężenia albuminy z 0,5% do 7% w pianach tworzonych na bazie przecieru jabłkowego powodowało umiarkowany spadek wartości współczynnika płynięcia.
2. Piana z 2% dodatkiem albuminy charakteryzowała się największą stabilnością spośród materiałów o stężeniu środka spieniającego w zakresie od 0,5% do 7%.
3. Czas ubijania wpływał na wartość współczynnika płynięcia. Największe różnice tej wielkości wystąpiły po czasie ubijania 1 i 5 min.
4. Wydłużenie czasu ubijania powodowało obniżenie wartości naprężenia pozornego po 60 i 120 s relaksacji, zaś największą odpornością na płynięcie charakteryzował się materiał po 1 minucie ubijania. Uwzględniając wyniki badań mechanicznych oraz gęstości, czas ubijania pian nie powinien przekraczać 5 minut.
5. Badane piany wykazały przepływ pseudoplastyczny pod wpływem ściskania.

PIŚMIENNICTWO

Baniel A., Fains A., Popineau Y., 1997. Foaming properties of egg albumen with a bubbling apparatus compared with whipping. *J Food Sci.*, 62, 377-381.

- Chanasattru W., Corradini M.G., Peleg M., 2002. Determination of practically significant differences in the sensorily perceived consistency of semiliquid foods. *J. Texture Stud.*, 33, 445-460.
- Chang Y., Hartel R.W., 2002. Measurement of air cell distributions in dairy foams. *Int. Dairy J.*, 12, 463-472.
- Corradini, M.G., Engel, R., Peleg, M., 2000. Assessment of the extent of consistency loss in semi-liquid foods by compression and shear. *J. Texture Stud.*, 31, 363-378.
- Corradini, M.G., Engel, R., Peleg, M., 2001. Sensory thresholds of consistency of semi-liquid foods: Evaluation by squeezing flow viscometry. *J. Texture Stud.*, 32, 143-154.
- Corradini, M.G., Engel, R., Peleg, M. 2005. Consistency of dispersed food systems and its evaluation by squeezing flow viscometry. *J. Texture Stud.*, 36, 605-629.
- Hart M.R., Graham R.P., Ginnette L.F., Morgan A.I., 1963. Foams for foam-mat drying. *Food Technol.*, 17, 1302-1304.
- Hoffner B., Gerhards Ch, Peleg M., 1998. Method to assess the ability of rough surfaces to eliminate slip in food viscometry. *J. Texture Stud.*, 29, 527-536.
- Jakubczyk E., Gondek E., 2008. Wpływ składu pian z przecierem jabłkowym na ich stabilność, *Materiały XIII Konferencji Naukowo-Technicznej BEMS, Olsztyn 2008, płyta CD*, 120-124.
- Johnson T.M., Zabik M.E., 1981. Ultrastructural examination of egg albumen protein foams. *J. Food Sci.* 46, 1237-1240.
- Kampf N., Martinem C.G., Corradini M. G., 2003. Effect of two gums on the development, rheological properties and stability of egg albumen foams. *Rheol. Acta*, 42, 259-268.
- Ratti C., Kudra T., 2006. Drying of foamed biological materials: opportunities and challenges, *Drying Technol.*, 24, 1101-1108.
- Sarker D. K., Bertrand D., Chtioui Y., Popineau Y., 1998. Characterisation of foam properties using image analysis. *J. Texture Stud.*, 29, 15-42.
- Sikorski Z. E., 2007. Białka – budowa i właściwości. W: *Chemia żywności. Sacharydy, lipidy i białka. Tom 2.* (red. Z. E. Sikorski), WNT, Warszawa, 180-181.
- Stauffer C. E., 2001. *Emulgatory*. WNT. Warszawa.
- Terpstra M.E.J., Janssen A.M., Van der Linden E., 2007. Exploring imperfect squeezing flow measurements in a teflon geometry for semisolid foods. *J. Food Sci.*, 72, 492-502.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FOAMS PREPARED FOR DRYING

Agata Marzec, Ewa Jakubczyk

Department of Food Engineering and Process Management,
Faculty of Food Sciences, SGGW, ul. Nowoursynowska 159C, 02-776 Warszawa
e-mail: agata_marzec@sggw.pl

Abstract. The objectives of this work were to assess the effect of concentration of foaming agents and whipping time of apple pulp foam on their rheological properties. Foams were prepared by adding albumin and/or methylcellulose and whipping at different times (1-18 min). The rheological properties were investigated by squeezing flow test based on compression of a specimen between two parallel Teflon plates. It was found that the concentration of albumin from 0.5 to 7% resulted in moderate decrease of flow index. The albumin foam (2% w/w) was the most stable from among all investigated materials. An effect of whipping time on flow index was observed; the material after 1 minute of whipping showed the highest resistance to flow. The apparent stress obtained after 60 and 100 s of relaxation decreased with increased whipping times. The investigated foams demonstrated pseudoplastic flow during compression.

Keywords: foams, albumin, rheological properties, density