

KATARZYNA KOZŁOWICZ, FRANCISZEK KLUZA, DARIUSZ GÓRAL

WPLYW METODY ZAMRAŻANIA NA WYCIEK I TWARDOŚĆ ŻELI ŻELATYNOWYCH OTRZYMYWANYCH W RÓŻNYCH ŚRODOWISKACH

Streszczenie

Celem pracy była ocena wpływu zamrażania na wyciek i twardość żeli żelatynowych sporządzonych w wodzie, w mleku i w soku pomarańczowym. Analizowano próbki żeli niemrożonych (próby kontrolne) i po obróbce (po zamrożeniu, przechowywaniu przez 24 h w temperaturze -33 °C oraz po rozmrożeniu). Twardość żeli mierzono w testach ściskania i penetracji, przy użyciu analizatora LFRA Texture Analyzer. Wielkość wycieku rozmrażalniczego zmniejszała się wraz ze wzrostem udziału masowego żelatyny w żelu. Największe uszkodzenia struktury powodowało zamrażanie w ciekłym azocie (pęknięcia powierzchni żeli) oraz zamrażanie owiewowe (duży wyciek, rozwodnienie żelu). Za najkorzystniejszą metodę, powodującą najmniejszy wyciek, uznano zamrażanie immersyjne w glikolu. Żele sporządzone w mleku i soku (oprócz żeli z 2-procentowym udziałem żelatyny) zamrażane zanurzeniowo w glikolu charakteryzowały się brakiem wycieku po ich rozmrożeniu oraz dobrze zachowywały twardość, dlatego mogą stanowić surowiec bądź produkt polecany do zamrażalniczego utrwalania.

Słowa kluczowe: żelatyna, żele, zamrażanie, wyciek rozmrażalniczy, twardość

Wprowadzenie

Żelatyna jest hydrokoloideem stosowanym w wielu branżach przemysłowych. Głównym źródłem pozyskiwania żelatyny jest kolagen otrzymywany ze skór, kości, chrząstek wołowych oraz wieprzowych [19, 27, 29]. Alternatywnym źródłem surowca są ryby [10, 13] i łącznotkankowe produkty uboczne przemysłu rybnego [15, 20].

Ze względu na właściwości funkcjonalne żelatyna coraz szerzej stosowana jest w przetwórstwie żywności. Między innymi stosuje się ją do zagęszczania oraz stabilizacji tekstury lodów wodnych [24], najczęściej w formie mieszanki kilku stabilizatorów, które jako zintegrowane składniki wiążą wodę wolną, co powoduje zwiększenie

lepkości mieszanki lodowej [6, 28]. Ułatwia to wprowadzanie powietrza podczas zamrażania, zwiększa stabilność struktury lodów w czasie przechowywania (hamuje wzrost kryształów lodu) i w konsekwencji zapewnia prawidłową ich konsystencję [9].

W badaniach mających na celu analizę wpływu różnych metod zamrażania na mikrostrukturę formujących się kryształów lodu wykorzystuje się żele żelatynowe jako układy modelowe żywności [3, 4, 33]. Kalichevsky-Dong i wsp. [18] wykazali, że zastosowanie wysokiego ciśnienia podczas zamrażania (PSF - Pressure Shift Freezing, 200 MPa, -15 °C) powoduje powstawanie mniejszych i bardziej jednolitych kryształów lodu w zamrażanych żelach niż konwencjonalne zamrażanie w powietrzu o temp. -30 °C. Chevalier i wsp. [4] stwierdzili, że kryształy lodu w żelach żelatynowych uzyskiwane metodą PSF były delikatne i równomiernie w nich rozmieszczone. Ze względu na jednorodną i trójwymiarową strukturę oraz znane właściwości fizyczne żelatyny układy modelowe żywności z żelami żelatynowymi umożliwiają głębsze zrozumienie technologii zamrażania pod zwiększonym ciśnieniem (High Pressure Freezing) [7, 32].

Celem pracy była ocena wpływu różnych metod zamrażania na wyciek rozmrażalniczy oraz twardość żeli żelatynowych sporządzonych w wodzie, w mleku i w soku. Zakres badań obejmował przygotowanie żeli, ich zamrożenie w zdefiniowanych warunkach oraz określenie twardości testami ściskania i penetracji.

Material i metody badań

Materiałem doświadczalnym były żele żelatynowe przygotowane na bazie wody wodociągowej (pH 7,0), mleka (Mlekpol, o składzie [g/100 g mleka]: białko – 3,2, węglowodany – 4,7, tłuszcz – 3,2, pH – 6,6) i soku pomarańczowego (Rokpol, o ekstrakcie 10 °Bx, pH – 3,7), z udziałem żelatyny wieprzowej (typ A, Gellwe) w ilości: 2, 4, 6, 8 i 10 % (m/m) w stosunku do masy rozpuszczalnika. Poziom pH zoli oznaczano pehametrem elektronicznym. Przygotowanie roztworu (zolu) polegało na odmierzeniu odpowiedniej ilości zimnego rozpuszczalnika (soku, wody lub mleka) i wprowadzeniu sproszkowanej żelatyny przy równoczesnym mieszaniu. Następnie żelatynę rozpuszczano przez podgrzanie do temp. 70 °C napęczniałej masy. Po ochłodzeniu do temp. 40 °C roztwór żelatyny rozlewano do pojemników o średnicy 5,5 cm i wysokości 1,5 cm (do testu ściskania) oraz o średnicy 3 cm i wysokości 4,5 cm (do testu penetracji). Próbkę pozostawiano w temp. 10 °C przez 3 h w celu zestalenia.

Zamrażanie żeli wykonywano trzema metodami: owiewową – w powietrzu (zamrażarka Whirlpool, konwekcja swobodna, temp. środowiska -33 °C), immersyjną – w glikolu (kriostat cieczowy Wiggen Hauser, temp. -35 °C) oraz immersyjną – w ciekłym azocie (Dewar MVE 2000, Cryopreservation System, temp. -196 °C). Zamrażanie próbek prowadzono do momentu osiągnięcia temp. -33 °C w ich centrum, a następnie przechowywano je przez 24 h. Po tym czasie próbki wyjmowano z pojemników i rozmrażano w temp. 20 °C do osiągnięcia w ich centrum temp. 10 °C.

Rozmrożone próbki osuszano metodą bibułową i każdorazowo ważono. Analizę kształtowania się zmian masy surowca spowodowanych wyciekami rozmrażalniczym uzależniano od metody zamrażania. Wielkość wycieku rozmrażalniczego określano jako różnicę masy próbek przed i po rozmrożeniu [1].

Próbki żeli niezamrożone i po procesie zamrażania poddawano testom ściskania oraz penetracji przy użyciu analizatora tekstury LFRA Texture Analyzer. Ściskanie żeli prowadzono pomiędzy dwoma równoległymi płytkami z wykorzystaniem przystawki o średnicy 40 mm (szybkość przemieszczania trzpienia $0,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, siła inicjacji 0,5 N, a ściskanie do 50 % wysokości próbki). Podczas testu penetracji posługiwano się przystawką o średnicy 7 mm (szybkość przemieszczania trzpienia $0,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, siła inicjacji 0,5 N, a głębokość penetracji do 50 % wysokości próbki). Na podstawie uzyskanych wyników (z trzech powtórzeń) wyznaczano maksymalną siłę ściskania i penetracji żeli [8].

Analizę statystyczną wykonywano w programie Statistica 6 PL (StatSoft). Obliczono wartości średnie określanych parametrów (wszystkie analizy wykonano co najmniej w trzech powtórzeniach) oraz odchylenia standardowe. Przeprowadzono jednozmienną analizę wariancji (ANOVA). Istotność różnic weryfikowano testem Tukeya na poziomie istotności $p \leq 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Zmiany wielkości wycieku rozmrażalniczego, będącego wskaźnikiem uszkodzenia struktury żeli, wahały się, w zależności od zastosowanej metody zamrażania, od 0 do 13,54 % (tab. 1). Największe istotne ($p < 0,05$) straty masy spowodowane wyciekami rozmrażalniczym zaobserwowano w przypadku żeli wodnych (udział żelatyny: 2 %) zamrażanych immersyjnie w ciekłym azocie (13,54 %) oraz zamrażanych owiewowo w powietrzu (11,36 %). Żele przygotowane w mleka i soku (wykluczając żele o 2-procentowym udziale żelatyny) zamrażane zanurzeniowo w glikolu charakteryzowały się brakiem swobodnego wycieku po rozmrożeniu.

Uzyskane wyniki są potwierdzeniem badań, w których wielkość wycieku rozmrażalniczego, jako ogólnego wyróżnika jakości żeli po rozmrożeniu, uzależniona jest od szybkości zamrażania i jej relacji do natury i wielkości formowania się kryształów lodu [16, 25]. Powszechnie przyjmuje się, że szybki spadek temperatury skutkuje lepiej zachowaną strukturą (drobne kryształy lodu, mniejsze zmiany pod względem ilości wycieku rozmrażalniczego). Kozłowicz i Kluza [23] wykazali, że liniowa szybkość zamrażania żeli żelatynowych zależy od metody i warunków zamrażania. Jest ono najwolniejsze w przypadku zamrażania w powietrzu ($0,6 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$) o temp. - 33,0 °C. Zastosowanie kriostatu cieczowego (środowisko chłodzące – glikol etylowy) zapewniło intensyfikację procesu i szybkość zamrażania wzrosła do $5,0 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$. Najwyższą

Tabela 1

Wyniki wycieku rozmrażalniczego w zależności od metody zamrażania żeli.
Results of drip loss depending on gel freezing method.

Udział żelatyny w żelu [%] Content of gelatine in gel [%]	Wyciek rozmrażalniczy [%] / Thaw drip loss [%]		
	Zamrażanie owiewowe Freezing in air	Zamrażanie w glikolu Freezing in glycol	Zamrażanie w ciekłym azocie Freezing in liquid nitrogen
Żelatyna – woda / Gelatine-water			
2,0	11,36 ^a ± 0,39	7,46 ^a ± 0,64	13,54 ^a ± 0,57
4,0	4,85 ^b ± 0,86	2,48 ^b ± 0,46	5,39 ^b ± 0,16
6,0	1,78 ^c ± 0,47	1,32 ^c ± 0,44	1,47 ^c ± 0,35
8,0	1,27 ^{cd} ± 0,26	0,40 ^d ± 0,40	0,75 ^{cd} ± 0,03
10,0	0,12 ^{de} ± 0,20	0 ^{de} ± 0	0,13 ^{de} ± 0,01
NIR	1,283	0,856	0,954
Żelatyna – mleko / Gelatine - milk			
2,0	11,27 ^a ± 0,23	0 ^a ± 0	7,54 ^a ± 0,06
4,0	3,16 ^b ± 0,01	0 ^a ± 0	4,01 ^b ± 0,03
6,0	1,36 ^c ± 0,21	0 ^a ± 0	1,23 ^c ± 0,11
8,0	1,16 ^{cd} ± 0,24	0 ^a ± 0	0 ^d ± 0
10,0	0,82 ^{cde} ± 0,19	0 ^a ± 0	0 ^{de} ± 0
NIR	0,593	-	0,100
Żelatyna – sok pomarańczowy / Gelatine - orange juice			
2,0	6,11 ^a ± 0,33	0,59 ^a ± 0,29	6,33 ^a ± 0,33
4,0	1,04 ^b ± 0,22	0 ^b ± 0	1,64 ^b ± 0,58
6,0	0,60 ^c ± 0,21	0 ^b ± 0	0,63 ^c ± 0,47
8,0	0,38 ^{cd} ± 0,01	0 ^b ± 0	0,38 ^{cd} ± 0,02
10,0	0 ^c ± 0	0 ^b ± 0	0,12 ^{cde} ± 0,20
NIR	0,352	0,245	0,648

Objaśnienia: / Explanatory notes:

wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation;

a, b, c – wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) / mean values in columns and designated by different letters differ statistically significantly ($p \leq 0,05$).

szybkość zamrażania, wynoszącą 35,7 cm·h⁻¹, osiągnięto jednak podczas zamrażania żeli w ciekłym azocie. Chevalier i wsp. [3] analizowali wpływ różnych metod zamrażania (zamrażanie owiewowe i immersyjne w solance) na szybkość formowania się

kryształów lodu w modelu żelu o kształcie cylindrycznym. Zaobserwowali, że średnica kryształu lodu zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do liniowej szybkości zamrażania. Petrović i wsp. [26] dowiedli, że największe straty masy podczas zamrażania i rozmrażania rejestruje się przy szybkości zamrażania w zakresie od $0,22 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ do $0,29 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$. W innych badaniach [2, 16, 21] stwierdzono, że ultraszybkie zamrażanie (np. immersyjne w ciekłym azocie) przy bardzo dużych szybkościach zamrażania (powyżej $10 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$) powoduje powstawanie dużych naprężeń mechanicznych w powierzchniowych warstwach mrożonego produktu (*cracking phenomena*), co prowadzi do jego pęknięcia i uszkodzenia struktury (zwiększony wyciek rozmrażalniczy). Zjawisko to jest szczególnie wyraźne w przypadku surowców zawierających duże ilości wody, jakimi są żele, oraz produktów o dużych wymiarach. Według Międzynarodowego Instytutu Chłodziarstwa (IIR) [17] szybkość zamrażania na poziomie $5,0 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$, uzyskiwana przy immersyjnym zamrażaniu żeli w glikolu, jest wystarczająca do zachowania właściwej ich struktury. W metodzie, którą zaproponowali Fernández-Díaz i wsp. [10], skóry z flądry zamrażano w temp. -12 lub -20 °C. Żele otrzymane z żelatyny ze skór zamrażanych cechowały się niższymi wartościami siły żelowania, ale wykazywały większe wartości temperatury topnienia w porównaniu z żelami ze skór świeżych.

Wyciek rozmrażalniczy żeli z żelatyny zależał także od rodzaju środowiska (woda, mleko, sok pomarańczowy), w którym rozpuszczono żelatynę oraz od jej udziału masowego. Im wyższy był udział żelatyny, tym żele wykazywały bardziej zwartą strukturę i charakteryzowały się mniejszym wyciekami rozmrażalniczymi. Analiza zmiany rodzaju środowiska wykazała, że najkorzystniejszym układem były żele z sokiem pomarańczowym (pH 3,7) oraz z mlekiem (pH 6,6) zamrażane immersyjnie w glikolu. Charakteryzowały się one brakiem wycieku rozmrażalniczego lub niewielkim jego stopniem. Otrzymane wyniki potwierdzają również dane uzyskane przez Fiszmana i wsp. [11], wskazujące na przydatność stosowania żelatyny do poprawy jakości produktów mlecznych.

Twardość wszystkich sporządzonych żeli (próbek niemrożonych oraz rozmrażanych po poddaniu ich uprzednio zamrażaniu ze zróżnicowanymi szybkościami) badano, stosując testy ściskania. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 2. Zwiększanie udziału żelatyny wpływało statystycznie istotnie na wzrost siły ściskania (twardości), bez względu na rodzaj rozpuszczalnika. Próbkę żeli zamrażane w różnych warunkach wymagają niższej siły ściskania niż próby niemrożone, przy czym żele zamrażane w powietrzu charakteryzowały się najniższymi wartościami siły ściskania w zakresie od 2,01 N (żele z 2-procentowym udziałem żelatyny z sokiem pomarańczowym przy pH 3,7) do 47,61 N (żele z 10-procentowym udziałem żelatyny z mlekiem przy pH 6,6). Zmniejszenie siły ściskania żeli w wyniku zamrażania związane jest ze zmianami spowodowanymi formowaniem się krystalicznej struktury lodu. W konsekwencji, żele

Tabela 2

Wyniki siły ściskania żeli niemrożonych i mrożonych w zależności od metody ich zamrażania.
Results of compressive force applied on unfrozen and frozen gels depending on method of freezing them.

Udział żelatyny w żelu [%] Content of gelatine in gel [%]	Siła ściskania żelu [N] / Compression force [N]			
	Próba niemrożona Unfrozen sample	Zamrażanie owiewowe Freezing in air	Zamrażanie w glikolu Freezing in glycol	Zamrażanie w ciekłym azocie Freezing in liquid nitrogen
Żelatyna – woda / Gelatine - water				
2,0	4,35 ^a ± 0,32	5,02 ^a ± 0,76	4,66 ^a ± 0,67	4,52 ^a ± 0,35
4,0	24,26 ^b ± 1,33	5,75 ^{ab} ± 0,08	13,30 ^b ± 0,95	11,81 ^b ± 0,28
6,0	33,28 ^c ± 0,59	9,26 ^c ± 0,14	18,31 ^c ± 1,77	16,09 ^c ± 1,88
8,0	34,24 ^{cd} ± 0,63	18,27 ^d ± 2,41	24,85 ^d ± 1,41	20,86 ^d ± 1,31
10,0	36,43 ^{de} ± 2,04	34,89 ^e ± 0,59	45,13 ^e ± 1,14	37,39 ^e ± 1,80
Żelatyna – mleko / Gelatine - milk				
2,0	4,35 ^a ± 0,42	2,86 ^a ± 0,11	2,62 ^a ± 0,33	3,58 ^a ± 0,07
4,0	19,81 ^b ± 0,43	9,07 ^b ± 0,06	13,15 ^b ± 0,65	18,28 ^b ± 1,19
6,0	36,09 ^c ± 1,03	24,61 ^c ± 1,29	31,52 ^c ± 1,94	30,56 ^c ± 0,79
8,0	51,74 ^d ± 0,04	39,45 ^d ± 1,02	48,37 ^d ± 0,94	40,92 ^d ± 0,32
10,0	67,54 ^e ± 0,04	47,61 ^e ± 0,28	67,26 ^e ± 0,39	54,84 ^e ± 0,55
Żelatyna – sok pomarańczowy / Gelatine - orange juice				
2,0	4,87 ^a ± 0,61	2,01 ^a ± 0,27	1,95 ^a ± 0,06	4,14 ^a ± 0,36
4,0	16,49 ^b ± 0,53	11,97 ^b ± 1,0	7,58 ^b ± 0,39	13,48 ^b ± 0,01
6,0	30,15 ^c ± 1,43	23,75 ^c ± 0,59	19,53 ^c ± 0,09	28,07 ^c ± 0,55
8,0	47,90 ^d ± 0,54	36,97 ^d ± 0,43	38,56 ^d ± 0,78	41,70 ^d ± 0,60
10,0	69,35 ^e ± 0,04	45,79 ^e ± 0,24	48,95 ^e ± 0,06	54,94 ^e ± 0,04

Objaśnienia: / Explanatory notes:

wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation;

a, b, c – wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) / mean values in columns and designated by different letters differ statistically significantly ($p \leq 0.05$).

po rozmrożeniu mogą odznaczać się dużym wyciekim rozmrażalniczym, zmieniając jednoznacznie swoje pierwotne cechy [5, 14, 17, 22, 25]. Boonsumrej i wsp. [2] wykazali, że do cięcia krewetek uprzednio zamrożonych w temp. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ potrzebna była siła podobna do wymaganej przy cięciu świeżych próbek. Gdy jednak próbki zamrażano w temp. $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, potrzebna była najniższa wartość siły cięcia, co prawdopodobnie wynikało ze zjawiska *krakingu*, polegającego na pęknięciach i uszkodzeniach w po-

wierzchniowych warstwach produktu prowadzących do zwiększonego wycieku rozmrażalniczego.

Tabela 3

Zależności siły ściskania żeli (y) [N] od udziału żelatyny (x) [%] i metody zamrażania (df[T] = 59).
Correlations between compression force (y) [N] applied on gels, content of gelatine (x) [%], and freezing method (df[T] = 59).

Metoda zamrażania Freezing method	Środowisko żelu / Environment of gels					
	Żelatyna – woda Gelatine - water Postać równania Form of equation	R ²	Żelatyna – mleko Gelatine - milk Postać równania Form of equation	R ²	Żelatyna – sok Gelatine - juice Postać równania Form of equation	R ²
Próba niemrożona Unfrozen sample	$y = 3,7004x - 4,2879$	0,77	$y = 7,9155x - 11,588$	1,0	$y = 8,0186x - 14,361$	0,98
Zamrażanie owiewowe Freezing in air	$y = 3,6127x - 7,0364$	0,83	$y = 5,9941x - 11,245$	0,98	$y = 5,6279x - 9,671$	0,98
Zamrażanie w glikolu Freezing in glycol	$y = 4,6251x - 6,4988$	0,92	$y = 8,226x - 16,772$	0,98	$y = 6,2491x - 14,179$	0,96
Zamrażanie w ciekłym azocie Freezing in liquid nitrogen	$y = 3,7394x - 4,3020$	0,92	$y = 6,2575x - 7,9079$	0,98	$y = 6,4908x - 10,478$	0,98

We wszystkich przypadkach zarówno prób niemrożonych, jak i zamrażanych, stwierdzono zwiększenie siły ściskania wraz ze wzrostem udziału żelatyny w żelach, (zakres współczynnika determinacji 0,77 - 0,98), jednak dynamika tych zmian była zróżnicowana w odniesieniu do żeli utworzonych w środowisku wody, mleka czy soku pomarańczowego (tab. 3).

W przypadku wszystkich próbek zaobserwowano statystycznie istotny wzrost maksymalnej siły penetracji wraz ze wzrostem udziału żelatyny w żelu (tab. 4). Poza tym wykorzystanie mleka (pH 6,6) oraz soku pomarańczowego (pH 3,7) jako rozpuszczalników wpłynęło istotnie ($p < 0,01$) na zwiększenie siły przebijania (twardości) żeli w porównaniu z żelami wodnymi, co przypuszczalnie spowodowane jest różnicami struktury tworzącej się w próbkach podczas żelowania. Fiszman i wsp. [11] oraz Salvador i Fiszman [30] wskazują na przydatność żelatyny do poprawy jakości produktów mlecznych w środowisku o pH 5,3. Po porównaniu siły penetracji

żeli niemrożonych i mrożonych stwierdzono, że żele zamrażane są bardziej miękkie, przy czym metoda zamrażania miała istotny ($p < 0,05$) wpływ na wartości maksymalne siły przebiccia.

Tabela 4

Wartości siły penetracji żeli w zależności od metody ich zamrażania.
Values of penetration force of gels depending on freezing method thereof.

Udział żelatyny [%] Content of gelatine [%]	Siła penetracji żeli [N] / Penetration force [N]			
	Próba niemrożona Unfrozen sample	Zamrażanie owiewowe Freezing in air	Zamrażanie w glikolu Freezing in glycol	Zamrażanie w ciekłym azocie Freezing in liquid nitrogen
Żelatyna – woda / Gelatine - water				
2,0	0,08 ^a ± 0,007	0,06 ^a ± 0,004	0,14 ^a ± 0,01	0,09 ^a ± 0,0006
4,0	0,32 ^b ± 0,007	0,22 ^b ± 0,007	0,29 ^b ± 0,007	0,12 ^{ab} ± 0,003
6,0	0,60 ^c ± 0,03	0,48 ^c ± 0,03	0,49 ^c ± 0,007	0,37 ^c ± 0,04
8,0	0,95 ^d ± 0,02	0,89 ^d ± 0,002	0,71 ^d ± 0,04	0,78 ^d ± 0,01
10,0	1,34 ^e ± 0,04	1,43 ^e ± 0,04	1,03 ^e ± 0,03	1,09 ^e ± 0,031
Żelatyna – mleko / Gelatine - milk				
2,0	0,16 ^a ± 0,008	0,15 ^a ± 0,04	0,10 ^a ± 0,008	0,11 ^a ± 0,007
4,0	0,71 ^b ± 0,006	0,36 ^b ± 0,008	0,48 ^b ± 0,04	0,43 ^{ab} ± 0,02
6,0	1,64 ^c ± 0,03	0,88 ^c ± 0,02	1,40 ^c ± 0,02	1,04 ^c ± 0,04
8,0	2,82 ^d ± 0,08	1,48 ^d ± 0,007	1,92 ^d ± 0,08	1,67 ^d ± 0,18
10,0	4,13 ^e ± 0,02	2,44 ^e ± 0,02	2,59 ^e ± 0,03	2,42 ^e ± 0,13
Żelatyna – sok pomarańczowy / Gelatine - orange juice				
2,0	0,20 ^a ± 0,01	0,05 ^a ± 0,004	0,06 ^a ± 0,002	0,14 ^a ± 0,02
4,0	0,48 ^b ± 0,03	0,31 ^b ± 0,02	0,35 ^b ± 0,02	0,44 ^b ± 0,03
6,0	0,86 ^c ± 0,009	0,66 ^c ± 0,002	0,80 ^c ± 0,01	0,73 ^c ± 0,06
8,0	1,50 ^d ± 0,06	1,13 ^d ± 0,05	1,27 ^d ± 0,05	1,08 ^d ± 0,08
10,0	2,01 ^e ± 0,07	1,39 ^e ± 0,01	1,72 ^e ± 0,03	1,62 ^e ± 0,06

Objaśnienia: / Explanatory notes:

wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation;

a, b, c – wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) / mean values in columns and designated by different letters differ statistically significantly ($p \leq 0,05$).

Zależności zmierzonej maksymalnej siły penetracji żeli od udziału w nich żelatyny w odniesieniu do różnych metod zamrażania opisano funkcjami liniowymi. Współ-

czynniki determinacji Pearsona wyznaczone dla tych zależności zawierały się w zakresie 0,94 - 0,98 (tab. 5).

Tabela 5

Zależność siły penetracji żeli (y) [N] od udziału żelatyny (x) [%] i metody zamrażania (df[T] = 59).
Correlation between penetration force (y) [N] of gels, content of gelatin (x) [%], and freezing method (df[T] = 59).

Środowisko żeli Environment of gels Metoda zamrażania Freezing method	Żelatyna – woda Gelatinge – water Postać równania Form of equation	R ²	Żelatyna – mleko Gelatine – milk Postać równania Form of equation	R ²	Żelatyna – sok Gelatine – juice Postać równania Form of equation	R ²
Próba niemrożona Unfrozen sample	$y = 0,1581x - 0,2904$	0,98	$y = 0,5024x - 1,1226$	0,98	$y = 0,2321x - 0,3802$	0,98
Zamrażanie owiewowe Freezing in air	$y = 0,1764x - 0,4056$	0,94	$y = 0,2856x - 0,6517$	0,94	$y = 0,1749x - 0,3416$	0,98
Zamrażanie w glikolu Freezing in glycol	$y = 0,1104x - 0,1293$	0,98	$y = 0,3211x - 0,6291$	0,98	$y = 0,2053x - 0,3656$	0,98
Zamrażanie w ciekłym azocie Freezing in liquid nitrogen	$y = 0,1663x - 0,2420$	0,98	$y = 0,2934x - 0,6251$	0,98	$y = 0,1808x - 0,2835$	0,98

Żele to systemy, które tworzą określone struktury podlegające zróżnicowanym zmianom podczas zamrażania. Polegają one m.in. na mechanicznych uszkodzeniach i utracie specyficznych właściwości pod wpływem liczby i formy powstałych kryształów lodu. Za odwracalność tych zmian odpowiedzialna jest szybkość zamrażania. Podczas powolnego zamrażania (np. przy szybkości zamrażania $0,6 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$) tworzą się duże, regularne kryształy sześciokątne (heksagonalne), które powodują uszkodzenie struktur. Dlatego podczas rozmrażania tak mrożonych żeli obserwowano ich rozwodnienie i zwiększony wyciek rozmrażalniczy. Zamrożone próbki po ich rozmrożeniu w porównaniu z żelami niemrożonymi charakteryzowały się zmniejszoną wartością sił ściskania i penetracji. Ultraszybkie zamrażanie w ciekłym azocie może powodować

szczególny rodzaj uszkodzeń struktury. Przy dużych gradientach temperatur następuje istotny wzrost ciśnienia wewnątrz produktu. W wyniku tego, uszkodzenia zewnętrznych warstw produktów są inne niż uszkodzenia powodowane powstawaniem dużych kryształów lodu przy powolnym zamrażaniu. Dlatego żele zamrażane w tych warunkach wykazywały zanik cech plastyczności, czego następstwem były pęknięcia warstw wierzchnich. Żele te, podobnie jak żele zamrażane w powietrzu, charakteryzowały się mniejszą maksymalną siłą ściskania i penetracji [12, 17, 31].

Wnioski

1. Wielkość wycieku rozmrażalniczego badanych żeli zmniejszała się wraz ze zwiększaniem udziału żelatyny. Za najkorzystniejszą metodę, nie mającą wpływu na wyciek rozmrażalniczy, należy uznać zamrażanie immersyjne w glikolu, natomiast zamrażanie w ciekłym azocie, któremu towarzyszyły pęknięcia w strukturze żelu oraz zamrażanie owiewowe – w powietrzu, skutkowało wyraźnie większym wyciekaniem. Najmniejszy wyciek rozmrażalniczy wykazywały żele sporządzone na bazie soku (przy pH 3,7) i mleka (przy pH 6,6), zaś największy – z udziałem wody (przy pH 7,0).
2. Wyniki testów ściskania i penetracji potwierdzają istotny ($p < 0,05$) wpływ udziału żelatyny oraz użytego rozpuszczalnika o zróżnicowanym pH na zmiany tekstury żeli. Żelatyna tworzy twardsze żele z mlekiem (pH 6,6) i sokiem pomarańczowym (pH 3,7) niż z wodą (pH 7,0).
3. Szybkość zamrażania zdeterminowana sposobem jego przeprowadzenia istotnie wpływa na obniżenie twardości żeli w porównaniu z żelami niemrożonymi.
4. Żele z żelatyny i mleka zamrażane w glikolu (poza próbkami z 2-procentowym udziałem żelatyny) charakteryzowały się brakiem wycieku po rozmrożeniu i najlepiej zachowywały twardość w porównaniu z materiałem niemrożonym. Dlatego mogą one stanowić surowiec lub półprodukt odpowiedni do zamrażalniczego utrwalania.

Literatura

- [1] AOAC Official method of analysis (16th ed.). Association of the Official Analytical Chemists, Washington, DC, 1995.
- [2] Boonsumrej S., Chaiwanichsiri S., Tantratian S., Suzuki T., Takai R.: Effects of freezing and thawing on the quality changes of tiger shrimp (*Penaeus monodon*) frozen by air-blast and cryogenic freezing. J. Food Eng., 2007, **80**, 292-299.
- [3] Chevalier D., Bail A. Le., Ghoul M.: Freezing and ice crystal formed in a cylindrical food model: part I. Freezing at atmospheric pressure. J. Food Eng., 2000, **46** (4), 277-285.
- [4] Chevalier D., Bail A. Le., Ghoul M.: Freezing and ice crystal formed in a cylindrical food model: part II. Comparison between freezing at atmospheric pressure and pressure shift freezing. J. Food Eng., 2000, **46** (4), 287-293.

- [5] Chwastowska I., Kondratowicz J.: Właściwości technologiczne mięsa wieprzowego w zależności od czasu zamrażalniczego przechowywania i metody rozmrażania. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **3 (44)**, Supl., 11-20.
- [6] Damodaran S.: Inhibition of ice crystal growth in ice cream mix by gelatin hydrolysate. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, **55 (26)**, 10918-10923.
- [7] Djabourov M., Bonnet N., Kaplan H., Favard N., Favard P., Lechaire J.P., Maillard M.: 3D analysis of gelatin gel networks from transmission electron-microscopy imaging. *J. Physique*, 1993, **3**, 611-624.
- [8] Dobrzycki J.H., Baryłko-Pikielna N.: Instrumentalne metody pomiaru tekstury żywności. *IŻŻ*, Warszawa 1986, ss. 22-33.
- [9] Dłużewska E., Gazda B., Leszczyński K.: Wpływ wybranych hydrokoloidów polisacharydowych na jakość koncentratów lodów owocowych. *Acta Alim. Pol.*, 2003, **2 (1)**, 97-107.
- [10] Fernández-Díaz M.D., Montero P., Gómez-Guillén M.C.: Effect of freezing fish skins on molecular and rheological properties of extracted gelatin. *Food Hydrocoll.*, 2003, **17**, 281-286.
- [11] Fiszman S.M., Lluch M.A., Salvador A.: Effect of addition of gelatin on microstructure of acidic milk gels and yoghurt on their rheological properties. *Int. Dairy J.*, 1999, **9**, 895-901.
- [12] Ferrero C., Zaritzky N.E.: Effect of freezing rate and frozen storage on starch-sucrose-hydrocolloid systems. *J. Sci. Food Agric.* 2000, **80**, 2149-2158.
- [13] Gómez-Guillén M.C., Turnay J., Fernández-Díaz M.D., Ulmo N., Lizarbe M.A., Montero P.: Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: a comparative study. *Food Hydrocoll.*, 2002, **16**, 25-34.
- [14] Góral D., Kluza F.: Cutting test application to general assessment of vegetable texture changes caused by freezing. *J. Food Eng.*, 2009, **95**, 346-351.
- [15] Haug I.J., Draget K.I., Smidsrød O.: Physical and rheological properties of fish gelatin compared to mammalian gelatine. *Food Hydrocoll.*, 2004, **18**, 203-213.
- [16] Heldman D.R., Taylor T.A.: Modelling of food freezing. In: Erickson, M.C., Hung, Y.-C. (Eds.), *Quality of Frozen Foods*, Chapman Hall, London 1998, pp. 51-64.
- [17] IIR. Recommendations for the processing and handling of frozen foods. International Institute of Refrigeration, Denmark, 2006.
- [18] Kalichevsky-Dong M. T., Ablett S., Lillford P.J., Knorr D.: Effects of pressure-shift freezing and conventional freezing on model food gels. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2000, **35**, 163-172.
- [19] Karim A.A., Bhat R.: Gelatin alternatives for the food industry: recent developments, challenges and prospects. *Trends Food Sci. Technol.*, 2008, **19**, 644-656.
- [20] Karim A.A., Bhat R.: Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatin. *Food Hydrocoll.*, 2009, **23**, 563-576.
- [21] Kim N.K., Hung Y.C.: Freeze-cracking in foods as affected by physical properties. *J. Food Sci.*, 1994, **59 (3)**, 669-674.
- [22] Kondratowicz J., Daszkiewicz T., Chwastowska I.: Podstawowy skład chemiczny i jakość sensoryczna mięsa wieprzowego zamrażanego w różnym czasie po uboju. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **3 (44)**, Supl., 98-107.
- [23] Kozłowicz K., Kluza F.: Gel products properties influenced by freezing in different conditions. *Int. J. Refrig.*, 2012, **35**, 1715-1721.
- [24] Maksimowicz K., Grodzka K., Krygier K.: Ocena wpływu dodatku celulozy mikrokrystalicznej jako stabilizatora do owocowych lodów wodnych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **2 (47)** Supl., 198-205.
- [25] Mleko S., Achremowicz B.: Wpływ szybkości zamrażania oraz stosowania zamienników tłuszczu na strukturę lodów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1996, **4 (9)**, 5-10.

- [26] Petrović L., Grujić R., Petrović M.: Definition of the optimal freezing rate. 2. Investigation of the physico-chemical properties of beef *m. Longissimus dorsi* frozen at different freezing rates. *Meat Sci.*, 1993, **33** (3), 319-331.
- [27] Phillips G.O., Williams P.A.: *Handbook of hydrocolloids*. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge 2009.
- [28] Regand A., Goff H.D.: Structure and ice recrystallization in frozen stabilized ice cream model systems. *Food Hydrocoll.*, 2003, **17** (1), 95-102.
- [29] Rutkowski A.: *Żelatyna. Właściwości – technologia – zastosowanie*. Polska Izba Dodatków do Żywności, Apeks s.c., Konin, 1999, s. 60.
- [30] Salvador A., Fiszman S.M.: Textural characteristics and dynamic oscillatory rheology of maturation of milk gelatin gels with low acidity. *J. Dairy Sci.*, 1998, **81** (6), 1525-1531.
- [31] Spiess W.E.L.: Impact of freezing rates on product quality of deep-frozen foods. In: Linko, P., Malkki, Y., Olkku, J., Larinkari, J. (Eds.), *Food Process Engineering, Applied Science*, London, 1980, pp. 689-694.
- [32] Woinet B., Andrieu J., Laurent M.: Experimental and theoretical study of model food freezing. Part I: Heat transfer modelling. *J. Food Eng.*, 1998, **35**, 381-393.
- [33] Woinet B., Andrieu J., Laurent M., Min S.G.: Experimental and theoretical study of model food freezing. Part II: Characterization and modelling of the ice crystal size. *J. Food Eng.*, 1998, **35**, 393-407.

EFFECT OF FREEZING METHOD ON DRIP LOSS AND HARDNESS OF GELATINE GELS MADE IN DIFFERENT ENVIRONMENTS

S u m m a r y

The research objective was the evaluation of the effect of freezing on drip loss and hardness of gelatine gels made in water, milk, and orange juice. The unfrozen gel samples (control samples) and the processed samples (using freezing, 24 h storage at a temperature of -33 °C, and thawing) were analyzed. The gel hardness was measured in the compression and penetration tests with the use of an LFRA Texture Analyzer. The loss drip amount decreased with the increasing mass fraction of gelatine in gel. The most severe structural damage was caused by the freezing in liquid nitrogen (cracks on the surfaces of gels) and the air freezing (high drip loss and gel dilution). It was found that the most advantageous method of freezing with the least drip loss was the immersion freezing in glycol. Except for the gels with a 2 % content of gelatine, the gels made in milk and orange juice, and frozen by the immersion in glycol were characterized by no drip loss upon thawing and effectively retained their hardness; thus, they can be a raw material or product recommended for preservation by freezing.

Key words: gelatine, gels, freezing, thaw drip loss, hardness ☒