

SABINA GALUS, ANDRZEJ LENART

WPLYW STĘŻENIA BIAŁKA NA KINETYKĘ ADSORPCJI PARY WODNEJ PRZEZ POWŁOKI OTRZYMYWANE NA BAZIE IZOLATU BIAŁEK SERWATKOWYCH

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu zawartości białka w ilości od 7 do 10 % w roztworze powłokotwórczym na kinetykę adsorpcji pary wodnej przez powłoki wytworzone na bazie izolatu białek serwatkowych. Proces adsorpcji prowadzono w ciągu 20 h w środowisku o wilgotności względnej 75,3 %. Wpływ białka na adsorpcję pary wodnej analizowano poprzez wyznaczenie krzywych kinetycznych w funkcji czasu i krzywych szybkości adsorpcji pary wodnej w funkcji zawartości wody. Analizie matematycznej poddano zależności przyrostu zawartości wody w funkcji czasu, opisując krzywe kinetyczne równaniem wykładniczym. Analiza uzyskanych parametrów równania wykazała bardzo dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych. Na podstawie przeprowadzonej analizy wykazano wpływ zawartości białka na adsorpcję pary wodnej przez powłoki serwatkowe.

Słowa kluczowe: powłoki jadalne, adsorpcja pary wodnej, białka serwatkowe

Wprowadzenie

Proces powlekania jest obiecującą metodą poprawy jakości i bezpieczeństwa żywności, wydłużenia terminu przydatności do spożycia oraz poprawy jej funkcjonalności. Filmy i powłoki jadalne mogą być stosowane jako: samodzielne opakowanie, integralna powłoka, aktywny składnik lub warstwa pomiędzy składnikami produktu. Skuteczność oraz właściwości funkcjonalne powłok zależą od właściwości materiałów powłokotwórczych (białek, węglowodanów, tłuszczów), stosowanych plastyfikatorów oraz innych dodatków. Większość biopolimerów wykazuje właściwości hydrofilowe w porównaniu z występującymi na rynku materiałami opakowaniowymi. W celu wdrożenia materiałów powłokotwórczych do produkcji żywności niezbędne jest uwzględnienie wyników badań naukowych dotyczących ich właściwości użytkowych

Dr inż. S. Galus, prof. dr hab. A. Lenart, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa

[7]. Aby wytworzyć powłoki jadalne należy użyć dwóch podstawowych składników: naturalnego polimeru zdolnego do utworzenia matrycy oraz plastyfikatora w celu uplastycznienia jej struktury [19]. Główną funkcją powłok jadalnych jest utrzymanie odpowiedniej jakości produktów, na które zostały naniesione [13]. Wśród białek pochodzenia zwierzęcego do produkcji powłok jadalnych najczęściej stosowane są białka mleka, kolagen i żelatyna, włókna mięśniowe oraz białka jaj [11]. Białka serwatkowe są produktem ubocznym przemysłu mleczarskiego i mogą być stosowane do produkcji powłok jadalnych. Powłoki z nich otrzymywane charakteryzują się niską odpornością mechaniczną i wysoką przepuszczalnością pary wodnej, co wynika z dużej zawartości hydrofilowych amin i ich budowy strukturalnej [6]. Białka serwatkowe są produkowane w dużych ilościach i cechują się dobrymi właściwościami funkcjonalnymi, dlatego mogą być stosowane do wytwarzania powłok jadalnych [8]. Bardzo duży wpływ na właściwości powłok jadalnych ma zawartość wody, która jest czynnikiem determinującym właściwości użytkowe, jak również trwałość powłok. Woda, jako dominujący składnik żywności warunkuje biologiczne, biochemiczne, chemiczne i fizyczne przemiany wielu składników [12]. Znajomość właściwości sorpcyjnych powleczonej żywności jest pomocna przy wyznaczaniu okresu przechowywania wielu produktów oraz określenia zmian, jakie mogą wystąpić pod wpływem zmiennej wilgotności otoczenia [10]. Wpływ plastyfikatorów i substancji dodatkowych na właściwości fizyczne powłok serwatkowych był niejednokrotnie tematem prac badawczych, jednak informacje odnośnie wpływu ilości białka na adsorpcję pary wodnej są znikome.

Celem pracy było określenie wpływu ilości białka na kinetykę adsorpcji pary wodnej przez powłoki serwatkowe w ciągu 20 godzin procesu przy wilgotności względnej środowiska 75,3%.

Material i metody badań

Opracowania metody wytwarzania powłok serwatkowych dokonano na podstawie wcześniejsze prac dotyczących powłok na bazie białek serwatkowych [3, 15, 19]. Sporządzano wodne roztwory powłokotwórcze o 7 - 10 % stężeniu białka (izolat białek serwatkowych BiPRO, Davisco Foods International, INC., USA, min. 95 % białka w s.m.) przez 10-minutowe mieszanie z zastosowaniem mieszadła magnetycznego obracającego się z prędkością 700 obr./min. Jako plastyfikator stosowano glicerol w ilości 40 % względem białka. Roztwory ogrzewano w łaźni wodnej z wytrząsaniem 50 obr./min w temp. 80 °C przez 30 min. W tab. 1. przedstawiono skład surowcowy otrzymanych roztworów powłokotwórczych. Wartość pH roztworu była na poziomie około 7. Po wystudzeniu do temp. 20 - 25 °C roztwory filtrowano. Szalki Petriego o średnicy 15 cm stanowiły podłoże, na które wylewano jednakową ilość substancji wynoszącą 15 ml. Powłoki suszone w temp. 25 °C w ciągu 16 h w powietrzu o wilgot-

ności względnej 40 %, przechowywano w środowisku o wilgotności względnej 52,9 % przez 7 dni w temp. 25 °C.

Tabela 1

Skład surowcowy powłok serwatkowych.
Content of raw materials in whey coatings.

Izolat białek serwatkowych Whey protein isolate [g]	Glicerol Glycerol [g]	Glicerol Glycerol [%]	Woda Water [g]
7	2,8	40	90,2
8	3,2	40	88,8
9	3,6	40	87,4
10	4	40	86

Zawartość wody oznaczano metodą suszarkową. Rozdrobnione powłoki o masie około 1 g ważono na wadze analitycznej z dokładnością $\pm 0,0001$ g i umieszczano w naczynkach wagowych. Powłoki suszono w temp. 105 °C przez 24 h [17]. Oznaczenie wykonano w trzech powtórzeniach. Kinetykę adsorpcji pary wodnej powłok białkowych oznaczano, korzystając ze stanowiska zapewniającego ciągły pomiar masy próbek. Do badań używano wagi Mettler Toledo AE 240 z dokładnością $\pm 0,0001$ g przystosowanej do pracy ciągłej w warunkach stałej temperatury i wilgotności względnej powietrza. Pomiar kinetyki adsorpcji pary wodnej przeprowadzono przy aktywności wody 0,753 (wilgotność względna środowiska 75,3 %) w temp. 25 °C przez 20 h z zastosowaniem nasyconego roztworu chlorku sodu. Próbkę do badań kinetycznych stanowiło 0,5 g materiału. Zmiany masy rejestrowano za pomocą programu komputerowego POMIAR. Do interpretacji matematycznej zależności przyrostów zawartości wody od czasu zastosowano równanie wykładnicze:

$$u = a + b(1 - \exp^{-c\tau}) \quad (1)$$

gdzie: a, b, c – parametry równania; τ – czas adsorpcji, h; u – zawartość wody [g wody/g s.m.]

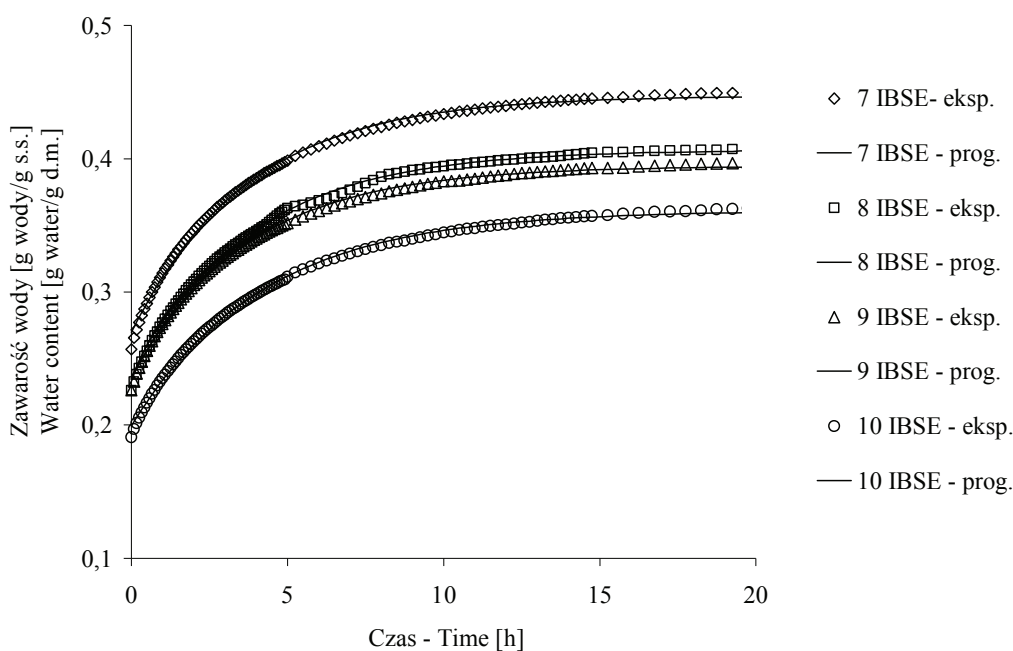
Wartości średnie i odchylenia standardowe obliczano w programie Microsoft Excel 2003. Ocenę przydatności równania wykładniczego do opisu uzyskanych krzywych kinetycznych adsorpcji pary wodnej prowadzono analizując współczynnik determinacji (R^2) oraz wartości błędu średniego względnego (MRE):

$$MRE = \frac{100}{N} \cdot \sum \left| \frac{u_e - u_p}{u_e} \right| \quad (2)$$

gdzie: u – zawartość wody, [g wody/g s.m.]; e – dane eksperymentalne; o – dane prognozowane; N – liczba danych.

Wyniki i dyskusja

Analizowano wpływ ilości białka z zakresu 7 - 10 % na adsorpcję pary wodnej przez powłoki serwatkowe przez wyznaczenie krzywych kinetycznych w funkcji czasu i krzywych szybkości adsorpcji pary wodnej w funkcji zawartości wody przy jednakowej aktywności wody środowiska 0,753 (wilgotność względna 75,3 %) w ciągu 20 h procesu. Biorąc pod uwagę przebieg krzywych zależności przyrostu zawartości wody od czasu zaobserwowano, że przebieg wszystkich krzywych był zbliżony do siebie kształtem (rys. 1). Stopień adsorpcji pary wodnej wszystkich materiałów był największy w pierwszych godzinach procesu, a następnie zmieniał się wraz z upływem czasu. Proces adsorpcji pary wodnej najintensywniej przebiegał w początkowej fazie procesu do 5 h, a następnie zbliżał się do wartości równowagowych, jednak stan równowagi wilgotnościowej nie został osiągnięty, o czym świadczą przyrosty zawartości wody w końcowych godzinach procesu. Buonocore i wsp. [1] wykazali podobne obserwacje w przypadku powłok kazeinowych, największą intensywność procesu adsorpcji



IBSE – izolat białek serwatkowych / whey protein isolate; eksp. – dane eksperymentalne / experimental data, prog. – dane prognozowane / forecast data.

Rys. 1. Zawarość wody w funkcji czasu powłok serwatkowych o różnej zawartości białka.

Fig. 1. Water content as a function of time of whey coatings with different content of protein.

pary wodnej przez pierwsze godziny procesu i spowolnienie wraz z upływem czasu. Powłoka z najmniejszym 7 % udziałem białka wykazywała największe przyrosty zawartości wody, zaś z najwyższym 10 % najmniejsze. Końcowe wartości zawartości wody po 20 h procesu wynosiły odpowiednio 0,363 i 0,450 g wody/g s.m. Duże zróżnicowanie położenia krzywych na wykresie związane było z różnicami początkowych zawartości wody w powłokach serwatkowych. Zaobserwowano zmniejszoną intensywność procesu adsorpcji pary wodnej wraz z większym udziałem białka w powłokach. Analizie matematycznej poddano zależności zawartości wody w funkcji czasu, opisując krzywe kinetyczne równaniem wykładniczym. Analiza uzyskanych parametrów równania wykładniczego wykazała bardzo dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych (tab. 2). Wysoki współczynnik determinacji R^2 (0,998 - 0,999) oraz niskie wartości średnich błędów względnych MRE (0,433 - 0,548 %) wskazują na dobre opisanie danych doświadczalnych równaniem wykładniczym.

Tabela 2

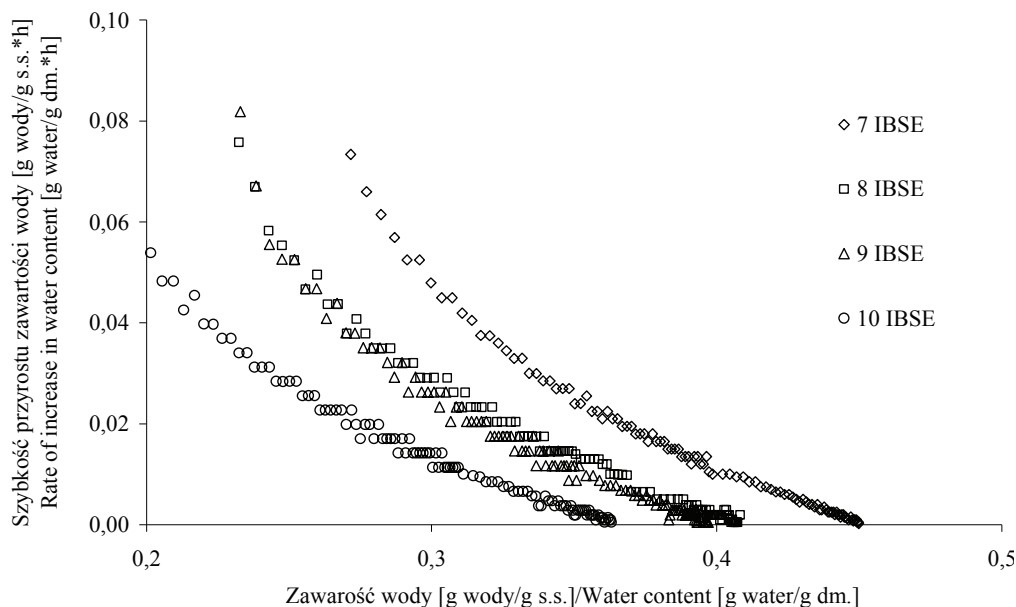
Parametry równania wykładniczego opisującego kinetykę adsorpcji pary wodnej przez powłoki serwatkowe o różnej zawartości białka.

Parameters of exponential equation to describe the kinetics of water vapour adsorption by whey coatings with different content of protein.

Izolat białek serwatkowych [%] Whey protein isolate [%]	Parametry równania Equation parameters	R^2	MRE [%]	Zawartość wody eksperymentalna [g wody/g s.s.] Experimental water content [g water/g d.m.]	Zawartość wody prognozowana [g wody/g s.s.] Forecast water content [g water/g d.m.]
7	a = 0,447 b = 0,397 c = 0,267	0,998	0,547	$u_0 = 0,254$ $u_{20} = 0,450$	$u_0 = 0,270$ $u_{20} = 0,446$
8	a = 0,407 b = 0,423 c = 0,266	0,999	0,433	$u_0 = 0,226$ $u_{20} = 0,408$	$u_0 = 0,234$ $u_{20} = 0,406$
9	a = 0,394 b = 0,401 c = 0,270	0,998	0,548	$u_0 = 0,226$ $u_{20} = 0,397$	$u_0 = 0,236$ $u_{20} = 0,394$
10	a = 0,361 b = 0,448 c = 0,238	0,998	0,533	$u_0 = 0,191$ $u_{20} = 0,363$	$u_0 = 0,199$ $u_{20} = 0,360$

Objaśnienia: / Explanatory notes:

R^2 – współczynnik determinacji / coefficient of determination; MRE – średni błąd względny / mean relative error; u_0 = początkowa zawartość wody / initial water content; u_{20} – końcowa zawartość wody po 20 h procesu / final water content after 20 hours of adsorption process.



IBSE – izolat białek serwatkowych / whey protein isolate

Rys. 2. Szybkość przyrostu adsorpcji pary wodnej w funkcji zawartości wody przez powłoki serwatkowe o różnej zawartości białka.

Fig. 2. Water vapour adsorption rate as a function of water content by whey coatings with different content of protein.

Wpływ zawartości białka na szybkość adsorpcji pary wodnej w funkcji zawartości wody przedstawiono na rys. 2. Analogicznie do krzywych kinetycznych, powłoka o 7 % zawartości białka wykazała największą szybkość procesu adsorpcji pary wodnej, a powłoka o 10 % udziale białka najmniejszą. Analizowane powłoki wykazały najwyższą szybkość adsorpcji przy początkowych zawartościach wody, mieszczących się w zakresie 0,20 - 0,35 g wody/g s.m. Wraz z przyrostem zawartości wody w powłokach szybkość procesu była coraz mniejsza. Zjawisko to związane było z dochodzeniem układu do stanu równowagi środowiskowej, jednak stan ten nie został osiągnięty po 20 h procesu.

Grubość i struktura powłok serwatkowych, jak również udział wody w materiale mają istotny wpływ na chłonięcie pary wodnej. Kokoszka i wsp. [9] wykazali istotny wpływ ilości izolatu białek serwatkowych na grubość powłok serwatkowych o jednakowej zawartości plastyfikatora. Zawartość białka miała znaczący wpływ na ilość zaadsorbowanej wody oraz na szybkość adsorpcji pary wodnej przez powłoki serwatkowe.

Wpływ zmiany składu surowcowego na właściwości sorpcyjne powłok białkowych był opisany również we wcześniejszych publikacjach. Fabra i wsp. [4] wykazali zmniejszenie stopnia chłonięcia wilgoci podczas analizy izoterm sorpcji pary wodnej przez powłoki kazeinowe z dodatkiem mieszaniny kwasu oleinowego i wosku pszczelego. Mahmoud i Savello [14] wykazali istotny wpływ glicerolu na właściwości sorpcyjne powłok na bazie białek serwatkowych. Rhim i wsp. [18] oraz Oses i wsp. [16] potwierdzili zwiększony przyrost zawartości wody przy większej zawartości glicerolu w powłokach białkowych związany z higroskopijnym charakterem plastyfikatora. Fabra i wsp. [5] wykazali podobne zależności powłok na bazie kazeiny z zastosowaniem glicerolu jako substancji plastyfikującej, jak również Cho i Rhee [2], analizując wpływ ilości i rodzaju plastyfikatora na zmianę ilości zaadsorbowanej wody przez powłoki sojowe w środowisku o różnej wilgotności względnej środowiska przez 50 h.

Wnioski

1. Zwiększenie zawartość białka wpływa na zmniejszenie adsorpcji pary wodnej przez powłoki serwatkowe.
2. W powłokach serwatkowych uzyskano największe przyrosty zawartości wody w pierwszych godzinach procesu adsorpcji.
3. Analiza parametrów równania wykładniczego wykazała dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych.
4. Szybkość adsorpcji pary wodnej przez powłoki serwatkowe była największa na początku procesu przy małych zawartościach wody.
5. Stan równowagi wilgotnościowej nie został osiągnięty po 20 h procesu adsorpcji pary wodnej przez powłoki serwatkowe.

Literatura

- [1] Buonocore G.G., Del Nobile M.A., di Martino C., Gambacorta G., La Notte E., Nicolais L.: Modeling the water transport properties of casein-based edible coating. *J. Food Eng.*, 2003, **60**, 99-106.
- [2] Cho S.Y., Rhee Ch.: Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties. *LWT - Food Sci. Technol.*, 2002, **35** (2), 151-157.
- [3] Coupland J.N., Shaw N.B., Monahan F.J., O'Riordan E.D., O'Sullivan M.: Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. *J. Food Eng.*, 2000, **43**, 25-30.
- [4] Fabra M.J., Talens P., Chirald A.: Microstructure and optical properties of sodium caseinate films containing oleic acid-beeswax mixtures. *Food Hydrocoll.*, 2009, **23** (3), 676-683.
- [5] Fabra M.J., Talens P., Chirald A.: Water sorption isotherms and phase transitions of sodium caseinate-lipid films as affected by lipid interactions. *Food Hydrocoll.*, 2010, **24** (4), 384-391.
- [6] Ghanbarzadeh B., Oromiehi A.R., Musavi M., Emam D-Jomeh Z., Razmi Rad E., Milani J.: Effect of plasticizing sugars on rheological and thermal properties of zein resins and mechanical properties of zein films. *Food Res. Int.*, 2006, **39** (8), 882-890.

- [7] Han J.H., Gennadios A.: Edible films and coatings: a review. In *Innovation in Food Packaging* ed. (by J.H. Han), Elsevier Academic Press, 2005, pp. 239-262.
- [8] Kaya S., Kaya A.: Microwave drying effects on properties of whey protein isolate edible films. *J. Food Eng.*, 2000, **43**, 91-96.
- [9] Kokoszka S., Debeaufort F., Lenart A., Voilley A.: Water vapor permeability, thermal and wetting properties of whey protein isolate based edible films. *Int. Dairy J.*, 2010, **20**, 53-60.
- [10] Kokoszka S., Lenart A.: Charakterystyka właściwości fizycznych powłok jadalnych. *Post. Techn. Przetw. Spoż.*, 2007, **17/30 (1)**, 47-51.
- [11] Lacroix M., Cooksey K.: Edible films and coatings from animal-origin proteins. In: *Innovative in packaging*. Elsevier Academic Press, 2005, pp. 301-317.
- [12] Lewicki P.P.: Raoult's law based food sorption isotherm. *J. Food Process Eng.*, 2000, **43**, 31-40.
- [13] Longares A., Monahan E.D., O'Riordan E.D., O'Sullivan M.: Physical properties and sensory evaluation of WPI films of varying thickness. *LWT - Food Sci. Technol.*, 2004, **37**, 545-550.
- [14] Mahmoud R., Savello P.A.: Mechanical properties of and water vapor transferability through whey protein films. *J. Dairy Sci.*, 1992, **75 (4)**, 942-946.
- [15] McHugh T.H., Krochta J.M.: Sorbitol vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **42**, 841-845.
- [16] Osés J., Fernandez-Pan I., Mendoza M., Maté J.I.: Stability of the mechanical properties of edible films based on whey protein isolate during storage at different relative humidity. *Food Hydrocoll.*, 2009, **23 (1)**, 125-131.
- [17] Rhim J-W., Gennadios A., Weller C.L., Cezeirat C., Hanna M.A.: Soy protein isolate – dialdehyde starch films. *Ind. Crops Prod.*, 1998, **8**, 195-203.
- [18] Rhim J-W., Gennadios A., Weller C.L., Hanna M.A.: Sodium dodecyl sulfate treatment improves properties of cast films from soy protein isolate. *Ind. Crops Prod.*, 2002, **15**, 199-205.
- [19] Shaw N.B., Monahan F.J., O'Riordan E.D., O'Sullivan M.: Effect of soya oil and glycerol on physical properties of composite WPI films. *J. Food Eng.*, 2002, **51 (4)**, 299-304.

EFFECT OF PROTEIN CONCENTRATION ON KINETICS OF WATER VAPOUR ADSORPTION BY COATINGS PREPARED ON THE BASIS OF WHEY PROTEIN ISOLATE

S u m m a r y

The objective of the study was to determine the effect of whey protein content amounting to 7 - 10 % in a coating-forming solution on the kinetics of water vapour adsorption by whey coatings formed on the basis of whey protein isolate. The adsorption process was conducted for 20 h in an environment with 75.3 % of relative humidity. The effect of protein on the water vapour adsorption was analyzed by tracing the kinetic curves as a function of time and the water vapour adsorption rate curves as a function of water content. The dependencies between the increases in water content as a function of time were mathematically analyzed and the kinetic curves were described using an exponential equation. The analysis of the equation parameters obtained proved that they very well corresponded to the experimental data. Based on the analysis performed, the effect was shown of the protein content on water vapour adsorption by whey coatings.

Key words: edible coatings, water vapour adsorption, whey proteins ☒