

ZENON KĘDZIOR, ANNA PRUSKA-KĘDZIOR,
JUSTYNA GOLIŃSKA-KRYSZTOFIAK

METODY BADANIA WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH BIAŁEK ZBOŻOWYCH W ASPEKCIE KSZTAŁTOWANIA STRUKTURY CIASTA I MIĘKISZU PIECZYWA

Streszczenie

Zdolność zatrzymywania gazów w fermentującym cieście oraz porowatość miękiszu pieczywa zależą od właściwości powierzchniowo czynnych rodzimych składników mąki, zwłaszcza białek, pentozanów i lipidów polarnych oraz od stosowanych dodatków funkcjonalnych, głównie emulgatorów. W niniejszym przeglądzie przedstawione zostały podstawowe zjawiska zachodzące na granicach faz, mające wpływ na zdolność zatrzymywania gazów w cieście, a także współcześnie stosowane metody fizykochemiczne badania właściwości powierzchniowo czynnych układów makromolekularnych oraz analizowania stanu układów makrocząsteczkowych i zmian ich konformacji na granicach faz. Omówiono metody: tensiometryczne, pomiaru sił powierzchniowych, interferometryczne, elipsometryczne, fluorymetryczne oraz reometrię powierzchni.

Wstęp

Ciasto chlebowe jest spienionym układem wielofazowym podatnym na odkształcenie i formowanie. Powstający w procesie wypieku miękisz chleba zaliczany jest do kserożeli (żel suchy o strukturze gąbczastej) [14]. W porowatym szkielecie miękiszu, utworzonym głównie ze zdenaturowanych białek i skleikowanej skrobi, zamknięte są pęcherzyki gazu. Właściwości porowatej struktury przestrzennej miękiszu są, obok smaku i zapachu, podstawowym wyróżnikiem sensorycznym jakości chleba. Wielkość porów miękiszu, grubość ścianek oraz rozmieszczenie i równomierność porów kształtują właściwości mechaniczne miękiszu chleba (lepkosprężystość), a te decydują o wrażeniach kinestetycznych doznawanych podczas jego spożywania.

W obiegowej opinii technologów piekarstwa, zdolność zatrzymywania gazów w strukturze ciasta jest odnoszona do jego właściwości reologicznych. Tymczasem zdolność ta, choć zależy od właściwości reologicznych, kształtowana jest przede wszystkim przez właściwości powierzchniowo czynne naturalnych składników mąki (lipidów, białek i pentozanów), jak również dodawanych do ciasta emulgatorów [6, 9].

Prezentowany w tym artykule przegląd właściwości powierzchniowo czynnych białek zbożowych dokonany jest z punktu widzenia technologii piekarstwa. Jednak właściwości te odgrywają zasadniczą rolę w kształtowaniu właściwości technologicznych surowców zbożowych również w ciastkarstwie, browarnictwie oraz innych zastosowaniach spożywczych, paszowych i technicznych. W niniejszym opracowaniu dokonano przeglądu najważniejszych metod i technik pomiarowych stosowanych w badaniach właściwości powierzchniowo czynnych składników żywności, uwzględniając najnowsze osiągnięcia w tej dziedzinie.

Zjawiska na granicach faz

W cieście chlebowym pęcherzyki gazu oddzielają od siebie błony, których podstawową strukturę przestrzenną tworzą białka glutenowe. W obszarze tej struktury zawarty jest wodny układ koloidalny polisacharydowo-białkowy, zemulgowany z lipidami rodzimymi mąki lub dodanymi w procesie technologicznym oraz zamknięte są ziarenka skrobiowe, natywne i uszkodzone. Dzięki strukturze glutenowej błony te wykazują właściwości lepkosprężystej cieczy [1, 3].

Błony ciasta posiadają dwie powierzchnie graniczne, będące granicami faz. W błonach tych zachodzą złożone, konkurencyjne zjawiska powierzchniowe, stabilizujące układ (adsorpcja cząsteczek na granicy faz) lub destabilizujące (drenaż cząsteczek rozproszonych i cieczy rozpraszającej oraz koalescencja i dojrzewanie Ostwaldowskie).

Najważniejsze zjawisko stabilizujące granice faz ciecz – gaz, ciecz – ciecz, ciecz – ciało stałe i gaz – ciało stałe, to adsorpcja. Adsorpcji na granicach faz ulegają cząsteczki znajdujące się w głębi fazy ciekłej lub gazowej. W wyniku adsorpcji cząsteczek na granicy faz tworzy się warstwa monomolekularna (tzw. błonka Langmuira) o różnym upakowaniu cząsteczek. W przypadku makrocząsteczek adsorpcji na granicy faz towarzyszy reorganizacja konformacji makrocząsteczki zaadsorbowanej. Następuje zmiana stanu energetycznego powierzchni w kierunku jej stabilizacji, obniża się napięcie międzyfazowe. Zaadsorbowana warstwa monomolekularna zmienia również, niekiedy drastycznie, pierwotne właściwości reologiczne powierzchni.

Drenaż polega na makroskopowym przemieszczaniu się cienkich warstewek cieczy lub cząstek w błonie przegradzającej pęcherzyki gazu, co powoduje nierównomierny rozkład jej grubości. W obszarach o grubości mniejszej od pewnej wartości

granicznej może wystąpić jej przerwanie, szczególnie, gdy zaadsorbowane po obu stronach błony warstwy stabilizujące nie są dostatecznie wytrzymałe.

Dojrzewanie Ostwaldowskie polega na nieproporcjonalnym, nadmiernym rozroście dużych pęcherzyków gazu kosztem małych. Wskutek różnic ciśnień występujących w pęcherzykach gazu, z mniejszych z nich, gdzie panuje wyższe ciśnienie, gaz może dyfundować poprzez cienkie błony do wnętrza pęcherzyków o większych rozmiarach, w których panuje niższe ciśnienie. Proces ten może kolejno doprowadzić do powiększania dużych pęcherzyków, wystąpienia dysproporcji wielkości pęcherzyków, zaniku mniejszych i zlewania większych. Typowym objawem są duże pęcherze w wadliwym mięksiszu chleba. Skrajnym skutkiem technologicznym tego zjawiska może być zmniejszenie objętości bochenka („gaśnięcie piany”). Jeśli na powierzchni granicznej znajduje się zaadsorbowana warstwa emulgatora, która jest z natury giętka, zjawisko to może być zatrzymane lub opóźnione. W technologii piekarskiej tę rolę wypełniają powierzchniowo czynne frakcje białek i pentozanów mąki oraz wprowadzone do naturalnego układu emulgatory.

Koalescencja następuje w wyniku przerwania zbyt cienkiej błony cieczy przegradzającej dwa pęcherzyki, które ulegają połączeniu. Uszkodzenie błony jest procesem złożonym, w którym rolę odgrywa kilka czynników. Dotychczas nie istnieje jednak całkowicie zaakceptowana teoria tego zjawiska. Zjawisko koalescencji nie występuje, gdy istnieją siły przeciwdziałające połączeniu. Mogą to być oddziaływania elektrostatyczne lub steryczne wynikające z wprowadzenia do układu związku powierzchniowo czynnego adsorbującego się na powierzchni międzyfazowej. Z badań wynika również, że istnieją krytyczne wartości deformacji powierzchni, poniżej których uszkodzenie błony przegradzającej nie występuje [9, 12]. W pianach, których powierzchnie graniczne są stabilizowane białkami, a błonka przegradzająca zawiera mobilne cząstki, np. kropelki tłuszczu, w pewnych warunkach również następuje przerwanie błony i koalescencja pęcherzyków gazu, szczególnie, gdy tłuszcz źle zwilża dostępną powierzchnię graniczną. Sytuacja taka często może wystąpić podczas prowadzenia ciasta, tj. podczas kolejnych zabiegów mieszenia, fermentacji itp.

Istotne znaczenie w kształtowaniu właściwości funkcjonalnych układów spożywczych mają również specyficzne zjawiska zachodzące na granicy faz ciecz – ciało stałe, takie, jak zwilżanie powierzchni ciała stałego przez ciecz (np. zwilżanie cząstek mąki podczas mieszenia ciasta), adsorpcja cząsteczek na powierzchni stałej itp.

Metody badania właściwości powierzchniowo czynnych białek

Badania fizykochemiczne właściwości powierzchniowo czynnych białek są prowadzone na układach o wysokim stopniu rozcieńczenia (koncentracja objętościowa białka rzędu 1–100 mg/dm³). Ilość materiału zużywanego w badaniach jest bardzo mała, co ma znaczenie w przypadku trudnych technik preparatywnych, ale dużą trud-

ność sprawia dokonywanie ekstrapolacji wyników na układy rzeczywiste, o stężeniach spotykanych w technologii żywności.

Badanie właściwości powierzchniowo czynnych białek zbóż prowadzone jest w dwóch aspektach. Pierwszy z nich obejmuje pomiary zdolności obniżania przez białka napięcia powierzchniowego na granicach faz i wyznaczanie kinetyki adsorpcji cząsteczek białka na granicach faz. Drugi aspekt badań obejmuje poznanie zmian konformacji cząsteczek białka adsorbującego się na granicy faz, wyznaczenie ruchliwości cząsteczek białkowych w cienkich błonach, czy wreszcie zbadanie właściwości reologicznych powierzchni międzyfazowej (granicy faz). Poznanie tak zróżnicowanego zespołu cech pociąga za sobą konieczność stosowania bardzo zróżnicowanych technik pomiarowych.

Badanie napięcia powierzchniowego – tensiometry

Metody pomiarów tensiometrycznych charakteryzuje bardzo wysoka czułość i dokładność. Sprawia to, że nawet śladowe zanieczyszczenia fazy ciekłej powodują zmianę (spadek) napięcia powierzchniowego, co narzuca eksperymentatorom konieczność bezwzględnego respektowania reżimu czystości pracy. Jednak nawet w takich warunkach wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego czystego rozpuszczalnika oraz badanych dyspersji makrocząsteczkowych są obciążone pewnym błędem. W celu zminimalizowania znaczenia tego błędu wyniki badań najczęściej podaje się w postaci ciśnienia powierzchniowego, $\pi = \sigma_0 - \sigma$, gdzie σ_0 – napięcie powierzchniowe czystego rozpuszczalnika, σ – napięcie powierzchniowe badanego roztworu (dyspersji makrocząsteczkowej). Do wyznaczania napięcia powierzchniowego na granicach faz ciecz – gaz oraz ciecz – ciecz stosowane są tensiometry oparte na zasadzie pomiaru siły potrzebnej do zrównoważenia siły napięcia międzyfazowego, pomiaru ciśnienia w pęcherzyku lub kropli, pomiaru wzniesienia kapilarnego lub oparte na pomiarze wielkości i kształtu kropli. Budowa i zasady działania tensiometrów są opisane w powszechnie dostępnych podręcznikach chemii fizycznej.

Badanie właściwości błon powierzchniowych – wanna Langmuira

W literaturze spotyka się dwa terminy stosowane w odniesieniu do tego przyrządu: *Langmuir trough* – wanna Langmuira oraz *Langmuir balance* – waga Langmuira. W tym przeglądzie używane jest określenie wanna Langmuira.

Wanna Langmuira pozwala na równoczesny pomiar napięcia powierzchniowego i zmianę powierzchni granicy międzyfazowej. Za pomocą wanny Langmuira można badać przebieg procesu rozpościerania się na granicy faz ciecz-powietrze związków powierzchniowo czynnych, tworzenie powierzchniowych błon monomolekularnych lub zbudowanych z wielu warstw cząsteczek, jak również zmiany zachodzące w tych

błonach podczas ściskania (zmniejszania) oraz rozciągania (powiększania) powierzchni granicy faz, włącznie z wyznaczeniem powierzchni zajmowanej przez pojedynczą makrocząsteczkę na granicy faz. Ponieważ przyrząd ten służy przede wszystkim do badania błon powierzchniowych, można za jego pomocą badać właściwości powierzchniowo czynne nawet substancji trudno rozpuszczalnych podczas ich rozpościerania na granicy faz ciecz-powietrze z rozpuszczalnika lub bezpośrednio z proszku [16].

Wanna Langmuira ma postać prostokątnego, płytkiego pojemnika wyposażonego w dwie przegrody na granicy faz. Pojemnik wypełnia się odpowiednią cieczą (wodą lub buforem) aż do poziomu krawędzi roboczej w taki sposób, że błona powierzchniowa nie może przedostać się poza przegrody. Przegrody zamontowane są tak, że mogą przesuwać się po krawędzi roboczej, przy czym podczas pomiarów jedna z nich poruszana jest z kontrolowaną prędkością liniową. Pomiedzy przegrodami można ze ściśle określoną prędkością zmieniać powierzchnię warstwy granicznej. Próbką badanej substancji jest nanoszona na powierzchnię cieczy wypełniającej wannę w wybranym punkcie pomiędzy przegrodami, po czym inicjowany jest ruch przegrody według zadanego programu, któremu towarzyszy ciągły pomiar napięcia powierzchniowego. Pomiar napięcia powierzchniowego dokonywany jest zwykle przy użyciu płytki Wilhelmy'ego.

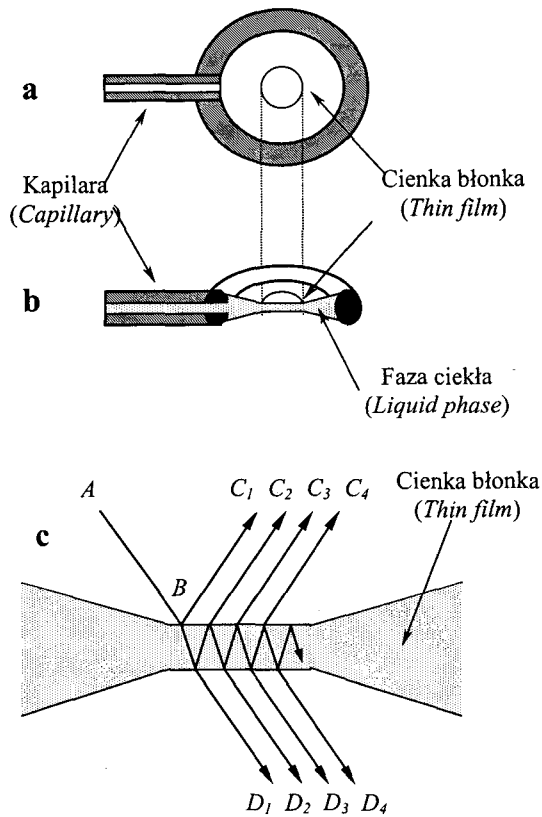
Gdy wanna Langmuira posiada odpowiednie układy optyczne i laser, można prowadzić badania prędkości dyfuzji makrocząsteczek znaczonych sondą fluorescencyjną w błonach powierzchniowych bądź orientację cząsteczek powierzchniowo czynnych związków niskocząsteczkowych w warstwie granicznej [4].

Badanie grubości cienkich błon, ruchliwości makrocząsteczek w błonach oraz konformacji makrocząsteczek w warstwie granicznej – interferometria, elipsometria, dichroizm kołowy, powrót fluorescencji

Główne pytania, na które poszukuje się odpowiedzi podczas badania warunków tworzenia i stabilizacji pian, to pytanie o mechanizm powstawania powierzchni granicy faz, jej strukturę, grubość powstałych błonek cieczy, jej ewolucję w czasie oraz ruchliwość występujących w nich cząsteczek i makrocząsteczek powierzchniowo czynnych. Do badania tych zjawisk zostały wprzęgnięte różne techniki spektroskopowe i fotooptyczne.

Interferometryczny pomiar grubości cienkich błon

Scheludko i wsp. [13] opracowali metodę badania właściwości błonek pian opartą na wykorzystaniu zjawiska interferencji światła na pojedynczej błonce rozpiętej na pierścieniu (rys. 1). Pierścień osadzony jest na kapilarze, której jeden wylot znajduje



Rys. 1. Zastosowanie techniki rozpinania błony na pierścieniu oraz interferometrii do badania grubości i struktury cienkich błon oraz zjawiska drenażu w cienkich błonach. Pierścień z rozpiętą błoną: (a) - widok z góry; (b) - przekrój boczny; (c) - powstawanie prążków (pierścieni) interferencyjnych wskutek załamania światła na powierzchniach granicznych w cienkiej błonie: AB – promień padający, C_1-C_4 – promienie odbite, D_1-D_4 promienie przechodzące.

Fig. 1. Application of a liquid thin film forming on the ring to studying thickness and structure of a thin film and drainage effects in thin films. A ring and a thin film: (a) - top view, (b) - lateral cross-section, (c) - schematic representation of light interference at the thin film caused by light reflection and refraction at the interfaces: AB – incident beam, C_1-C_4 - reflected beams, D_1-D_4 passing beams.

się na wewnętrznej powierzchni pierścienia, a drugi jest wyprowadzony poza komorę ciśnieniową, w której pierścień jest zamknięty. Kapilara jest wypełniona tą samą cieczą, z której w pierścieniu została uformowana błona, zatem możliwy jest przepływ cieczy pomiędzy wnętrzem błony i kapilarą. W płaskiej części błony ciśnienie odpychania obu warstw granicznych jest równe ciśnieniu kapilarnemu, które można obliczyć. Równowagową grubość błony można zmieniać w sposób kontrolowany przez

zmianę ciśnienia w komorze. Przy zwiększaniu ciśnienia następuje drenaż cieczy do kapilary, a błona staje się cieńsza. Za pomocą tego przyrządu można badać rozkład grubości błony wzdłuż promienia pierścienia oraz kinetykę jej ewolucji, spontanicznej lub w warunkach narzuconego profilu ciśnień. Można też użyć tego zestawu do badania ruchliwości makrocząsteczek w warstwach granicznych. Ograniczenie metody polega na tym, iż można badać jedynie siły odpychania pomiędzy warstwami granicznymi błony, nie można natomiast badać występujących w układzie sił przyciągania.

Grubość błony wyznacza się interferometrycznie. Zasada pomiaru interferometrycznego jest następująca. Powierzchnię błony oświetla się pod pewnym kątem wiązka równoległą światła. Wiązka ta wnikając do błony załamuje się na granicy faz, po czym opuszczając błonę załamuje się ponownie na drugiej granicy faz. Fala rozchodząca się w błonie od pierwszej granicy faz w głąb jest wynikiem interferencji fali załamanej przechodzącej z powietrza przez granicę 1 oraz fali odbitej wewnątrz błony po raz pierwszy od granicy 2 i po raz drugi od granicy 1. Na powierzchni błony oświetlonej wiązką równoległą światła monochromatycznego, obserwuje się układ pierścieni interferencyjnych. Gdy obraz błony tak oświetlonej jest rzutowany na szczelinę spektrografu, to uzyskane widmo ma postać zbioru równoległych, wąskich prążków interferencyjnych, noszących nazwę *prążków równego rzędu chromatycznego*. Jeżeli powierzchnię błony oświetli się równoległą wiązką światła białego, wówczas różnym jej grubościom odpowiada interferencyjne zabarwienie o różnych długościach fali, przy których warstwa ma największą transmisję i najmniejszą zdolność odbijania. Analizując przebieg interferencji światła można wyznaczyć grubość błony w różnych jej punktach z dokładnością do 0,1 nm [12].

Badanie warstw zaadsorbowanych na podłożu stałym oraz sił oddziaływań pomiędzy warstwami

Równie istotne znaczenie praktyczne, jak badanie właściwości powierzchni granicznych ciecz – gaz i ciecz – ciecz, ma poznanie interakcji powierzchni stałej z otoczeniem. Badane są siły oddziaływania między cząsteczkami tworzącymi powierzchnie ciała stałego, a także oddziaływania między warstwami cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchniach stałych (*warstwy Langmuira – Blodget*). Jedną z głównych trudności towarzyszących tego rodzaju badaniom jest przygotowanie odpowiednio gładkiej powierzchni stałej. Z tego względu jako modelowa powierzchnia stała najczęściej używana jest mika, z której z łatwością można uzyskać płatki o molekularnej gładkości. Następną trudność stanowi fakt, że odległość między powierzchniami musi być określona z dokładnością poniżej 0,1nm, a mierzone siły są bardzo małe, rzędu $10^{-9} - 10^{-6}$ N.

Aparat do pomiaru sił powierzchniowych, zaadaptowany do badania warstw zaadsorbowanych przez Israelachvilego i wsp. [7], wyposażony jest w głowicę składającą

cą się z dwóch płytek o kształcie połówki cylindra i o powierzchni ok. 1 cm^2 (rys. 2). Płytki są skierowane stronami wypukłymi, pokrytymi miąką, ku sobie i ustawione według geometrii skrzyżowanych cylindrów. Płytką dolną zamontowaną jest w układzie sprężynowym mierzącym siłę oddziaływań. Płytką górną zamontowaną jest na końcu rurki piezoelektrycznej. Zmiana napięcia prądu w układzie piezoelektrycznym pozwala bardzo precyzyjnie przesuwając górną płytkę w pionie, co umożliwia kontrolę rozsunienia obu powierzchni. Głowica umieszczona jest w zamkniętej obudowie, wypełnionej, zależnie od prowadzonych badań, powietrzem, parą nasyconą lub cieczą (dyspersją). Dokładną odległość między oddziałującymi powierzchniami ustala się interferometrycznie, oświetlając powierzchnię płytki wiązką światła białego. Jeżeli aparatura jest dostatecznie czuła, można za jej pomocą mierzyć międzypowierzchniową energię właściwą rzędu 10^{-6} J/m^2 .

Pomiar powrotu fluorescencji po fotoodbicieniu

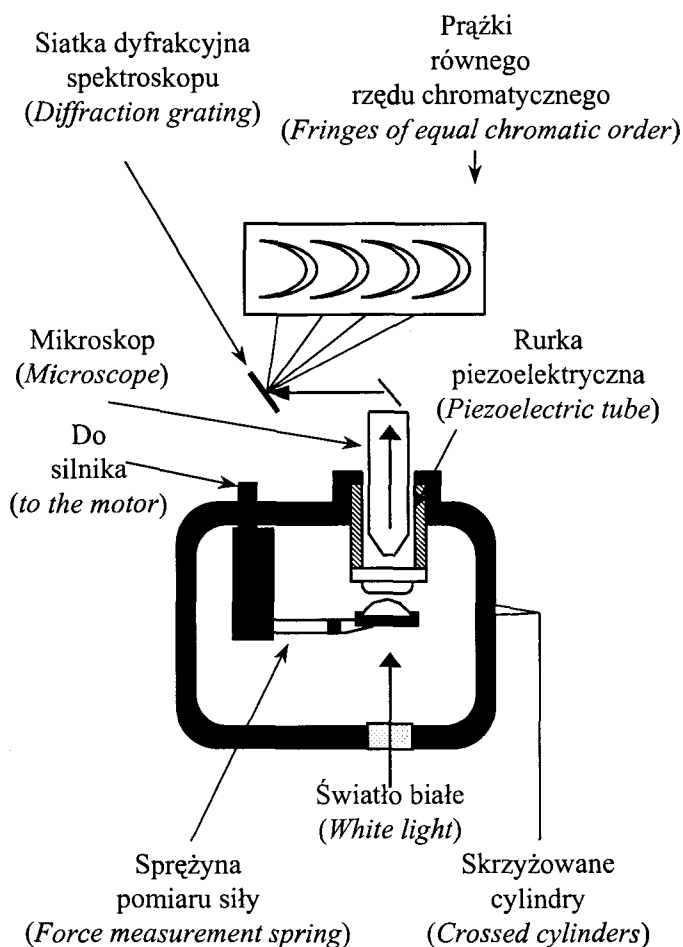
Makrocząsteczki w rozcieńczonej dyspersji pozostają w ciągłym ruchu. Dyfundują one z głębi fazy ciekłej do powierzchni granicznej, na której adsorbują się, a po obsadzeniu powierzchni granicznej poruszają się w płaszczyźnie warstwy granicznej. Ruchy boczne makrocząsteczek w płaszczyźnie warstwy granicznej można śledzić, posługując się metodą pomiaru powrotu fluorescencji po fotoodbicieniu [4].

Pomiar przebiega następująco. Dyspersję badanego białka, sprzężonego chemicznie z sondą fluorescencyjną, nastrzykuje się na powierzchnię cieczy w wannie Langmuira, której dno zaopatrzone zostało w układ optyczny. Następnie wzbudza się fluorescencję znakowanego białka poprzez oświetlenie błony powierzchniowej wiązką światła laserowego o niskiej energii. Intensywność wzbudzonej fluorescencji jest rejestrowana aż do ustabilizowania. Gdy emisja światła fluorescencyjnego jest stabilna, co dowodzi osiągnięcia stanu równowagi powierzchniowej, emitowany jest krótki (kilka milisekund) impuls światła laserowego o wysokiej energii (około 100 razy większej, niż energia światła wzbudzającego fluorescencję). Powoduje on unieczynnienie (odbicie) sondy fluorescencyjnej. Następnie emisja światła laserowego wraca do wartości pierwotnej. Rejestrowany obecnie stopniowy przyrost fluorescencji, aż do ponownego osiągnięcia stanu równowagi, odzwierciedla ruchy cząsteczek białka w płaszczyźnie błony. W oparciu o uzyskane wyniki pomiarów fluorescencji można określić ruchliwość cząsteczek oraz wyznaczyć współczynnik dyfuzji bocznej w płaszczyźnie poziomej.

Elipsometria

Pomiary elipsometryczne, oparte na analizie zmian eliptyzacji światła spolaryzowanego po jego odbiciu od powierzchni granicy faz, znajdują zastosowanie podczas

badania procesu adsorpcji lub osadzania danej substancji na granicy faz, zwłaszcza na powierzchni stałej, lecz również na granicy faz powietrze-woda.



Rys. 2. Schemat aparatu do pomiaru sił powierzchniowych. Wielkościami badanymi są: siła oddziaływania pomiędzy warstwami zaadsorbowanymi na powierzchniach skrzyżowanych cylindrów oraz wielkość szczeliny pomiędzy cylindrami. Wyznacza się je na podstawie analizy i kompensacji efektów piezoelektrycznych, pomiaru siły oraz analizy interferencyjnych prążków równego rzędu chromatycznego.

Fig. 2. Surface forces apparatus (SFA). Force of interaction between layers adsorbed at the surfaces of crossed cylinders and size of a gap between the cylinders depending on forces of attraction and repulsion between adsorbed layers are measured on the basis of analysis and compensation of piezoelectric effects, force measurement and analysis of interferential fringes of equal chromatic order (FECCO).

Światło *spolaryzowane liniowo* można rozłożyć na dwie wiązki spolaryzowane kołowo, o tej samej fazie i amplitudzie, lecz o przeciwnych kierunkach wektora prostopadłego do płaszczyzny polaryzacji. W świetle *spolaryzowanym eliptycznie* mamy do czynienia z przesunięciem zarówno fazy, jak i amplitudy, w wyniku czego koniec wypadkowego wektora polaryzacji zatacza elipsę. *Przesunięcie fazy* następuje wskutek tego, że promienie o różnych kierunkach polaryzacji mają różne współczynniki załamania światła. Jest to *dwójłomność kołowa*. *Przesunięcie amplitudy* obu wiązek wynika z różnic we współczynnikach absorpcji promieni o różnych kierunkach polaryzacji. Jest to zjawisko *dichroizmu kołowego*.

Jeżeli światło spolaryzowane eliptycznie zostanie odbite od jakiejś powierzchni, ulegnie zmianie stosunek amplitud, jak i przesunięcie fazowe, zmieni się zatem jego eliptyczność. Parametry te można zmierzyć za pomocą elipsometru. Jeżeli znany jest współczynnik załamania światła powierzchni odbijającej, można obliczyć grubość i współczynnik załamania światła warstwy zaadsorbowanej lub osadzonej na danej powierzchni. Z parametrów tych można obliczyć ilość zaadsorbowanej substancji, jeżeli znany jest jej współczynnik załamania światła. Dokładność tej metody pomiarowej jest tak duża, że umożliwia ona śledzenie procesu tworzenia się błony monomolekularnej. W przypadku badania powierzchni ciekłych można odwzorować budowę struktur powierzchniowych z mikrometryczną rozdzielczością poziomą (w płaszczyźnie granicy międzyfazowej) i nanometryczną rozdzielczością pionową [5].

Reologia powierzchni międzyfazowej

Błony powierzchniowe spotykane w wieloskładnikowych i wielofazowych układach spożywczych wykazują właściwości lepkosprężyste o zróżnicowanym udziale cech sprężystych i lepkich.

Analogicznie do badań *właściwości reologicznych cieczy w masie*, badane są *właściwości reologiczne warstwy cieczy na granicy faz*. W badaniach reologicznych powierzchni błona powierzchniowa jest odkształcana w wyniku ścinania lub w wyniku rozciągania i ściskania. Z punktu widzenia analizy zjawisk występujących na granicy faz istotne informacje uzyskuje się stosując metodę rozciągania i kompresji błony powierzchniowej.

W przypadku odkształcenia powierzchni w wyniku jej rozciągania i ściskania (naprężenie działa w kierunku normalnym do obwodu zakreślającego powierzchnię) zmienia się wielkość powierzchni (A) oraz stężenie zaadsorbowanych na niej cząstek (Γ), a w konsekwencji tego zmienia się napięcie powierzchniowe. Zależność pomiędzy zmianą napięcia powierzchniowego a względną zmianą powierzchni (dA/A) została podana przez Gibbsa [2, 10] w postaci:

$$\varepsilon = \frac{d\sigma}{d \ln A} \quad (1)$$

Współczynnik ε występujący w tym równaniu nosi nazwę *modułu dylatacyjnego* lub *modułu sprężystości powierzchni* i jest myślowym odpowiednikiem *modułu sprężystości Younga*. W układzie SI jednostką modułu sprężystości powierzchni jest mN/m.

Właściwości lepkosprężyste błon powierzchniowych bada się, poddając powierzchnię zmiennemu w czasie rozciąganiu i kompresji. Jeżeli względne zmiany powierzchni mają charakter oscylacji o przebiegu sinusoidalnym (określona jest amplituda i częstotliwość oscylacji), wówczas moduł sprężystości powierzchni można, posługując się rachunkiem liczb zespolonych, rozłożyć na dwie składowe, rzeczywistą ε' i urojoną ε'' :

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (2)$$

gdzie: ε' – *powierzchniowy moduł zachowawczy*, który charakteryzuje właściwości sprężyste powierzchni, a więc jej zdolność magazynowania energii w wiązaniach międzycząsteczkowych, natomiast ε'' – *powierzchniowy moduł stratności*, charakteryzujący lepkie rozproszenie energii przez cząstki ruchliwe.

Do badania właściwości reologicznych powierzchni można stosować odpowiednio oprzyrządowaną wannę Langmuira, w której w sposób kontrolowany wymusi się ruch oscylacyjny przegrody z zadanymi częstotliwościami cykli. Błona powierzchniowa podlega wówczas oscylacyjnemu rozciąganiu i kompresji [15]. Z kolei Prins i wsp. [8] opracowali metodę pierścieniową, w której sinusoidalnie oscylujące cykle ściskania – rozciągania powierzchni granicznej osiąga się poprzez kontrolowane zanurzenie i wynurzenie (bez odrywania od powierzchni cieczy) całkowicie zwilżonego pierścienia szklanego. Pomiaru napięcia powierzchniowego badanej cieczy dokonuje się w sposób ciągły za pomocą płytki Wilhelmy'ego umieszczonej w środku koła zakreślonego przez pierścień.

Podsumowanie

Wadą przedstawionych powyżej metod badania właściwości reologicznych powierzchni jest konieczność dysponowania stosunkowo dużymi ilościami badanego białka. Nie posiada jej metoda kropli pulsującej, w przypadku której objętość próbki może wynosić zaledwie kilkaset μl . Rejestrowany jest obraz kropli cieczy (lub pęcherzyka gazu) poddawanej pulsacyjnemu powiększaniu i pomniejszaniu (przez kontrolowane wytłaczanie i zasysanie) [11]. Metodę kropli pulsującej można stosować zarówno do badania reologii powierzchni granicznej ciecz-gaz, jak i ciecz-ciecz.

Literatura

- [1] Belton P.S.: On the elasticity of wheat gluten. *J. Cereal Sci.*, **19**, 1999, 103-107.
- [2] Benjamins J., Lucassen-Reynders E.H.: Surface dilational rheology of proteins adsorbed at air/water and oil/water interfaces. In: Möbius D., Miller R., red., *Proteins as Liquid Interfaces*, Elsevier, Amsterdam 1998, 314-384.
- [3] Bloksma A.H.: Rheology of the breadmaking process. *Cereal Foods World*, **35**, 1990, 228-236, 959-960.
- [4] Clark D.C., Wilde P.J.: Mobility of adsorbed protein molecules as studied by fluorescence recovery after photobleaching (FRAP). In: Möbius D., Miller R., red., *Proteins as Liquid Interfaces*, Elsevier, Amsterdam 1998, 267-301.
- [5] De Feijter J.A., Benjamins J., Veer F.A.: Ellipsometry as a tool to study the adsorption behaviour of synthetic and biopolymers at the air-water interface. *Biopolymers*, **17**, 1978, 1759-1772.
- [6] Eliasson A.-C., Larsson K.: *Cereals in Breadmaking. A Molecular Colloidal Approach*. Marcel Dekker, Inc., New York 1993.
- [7] Israelachvili J.N., Adams G.E.: Measurements of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in range 0-100 nm. *J. Chemical Soc., Faraday Transactions*, **1 (74)**, 1978, 975-1001.
- [8] Kokelaar J.J., Prins A., de Gee M.: A new method for measuring the surface dilational modulus of a liquid. *J. Colloid Interface Sci.*, **146**, 1991, 507-511.
- [9] MacRitchie F.: *Chemistry at Interfaces*. Academic Press, San Diego 1989.
- [10] Miller R., Wüstneck R., Krägel J., Kretzschmar G.: Dilational and shear rheology of adsorbed layers at liquid interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **111**, 1996, 75-118.
- [11] Myrvold R., Hansen F.K.: Surface elasticity and viscosity from oscillating bubbles measured by automatic axisymmetric drop shape analysis. *J. Colloid Interface Sci.*, **207**, 1998, 97-105.
- [12] Örnebro J., Nylander T., Eliasson A.C.: Interfacial behaviour of Wheat Proteins, *J. Cereal Sci.*, **31**, 2000, 195-221.
- [13] Scheludko A.: Thin liquid films. *Advances in Colloid and Interface Science*, **1**, 1967, 391-464.
- [14] Tolstoguzov V.: Thermodynamic aspects of dough formation and functionality, *Food Hydrocolloids*, **11**, 1997, 181-193.
- [15] Van Voorst Vader F., Erkens T., van den Tempel M.: Measurements of dilational surface properties. *Transactions of the Faraday Soc.*, **60**, 1964, 1170-1177.
- [16] Wannerberger L., Nylander T., Eliasson A.-C., Tatham A.S., Fido R.J., Miles M.J., McMaster T.J.: Interaction between α -gliadin layers. *J. Cereal Sci.*, **26**, 1997, 1-13.

METHODS OF STUDYING SURFACE PROPERTIES OF CEREAL PROTEINS AS AN ASPECT OF DETERMINING DOUGH AND CRUMB STRUCTURE

Summary

Capability of gas retention in fermenting dough and porosity of bread crumb strongly depend on interfacial properties of intrinsic cereal flour components like proteins, pentosans and polar lipids as well as on some functional additives, mainly emulsifiers. In this paper basic interfacial phenomena which effect capability of gas retention in dough were presented. In addition, modern methods of studying interfacial properties of macromolecular systems including methods of studying state and evolution of macromolecules' conformation at interfaces were reviewed. Tensiometric methods, surface forces technique, interferometry, ellipsometry, fluorimetry and surface rheology methods were presented. ☒