

MACIEJ OZIEMBŁOWSKI

WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE, TERMICZNE I FUNKCJONALNE MASY JAJOWEJ PODDANEJ ULTRAPASTERYZACJI

Streszczenie

W pracy analizowano wpływ ultrapasteryzacji na właściwości reologiczne, termiczne i funkcjonalne masy jajowej. W specjalnie skonstruowanym do tego celu stanowisku badawczym, z wbudowanym pasteryzátorem rurowym, przeprowadzono ultrapasteryzację masy jajowej w temperaturze 68°C przez 180 sekund przy szybkości ogrzewania 3°C/min. Analizowano cechy uzyskanej masy jajowej i porównywano z masą niepasteryzowaną celem ustalenia efektu ultrapasteryzacji. Stwierdzono, że dla badanych wyróżników po obróbce cieplnej kluczową rolę odgrywa proporcja żółtka do białka jak również wiek jaj. Nie można jednakże wskazać określonego wariantu, w którym wszystkie analizowane parametry osiągają najkorzystniejsze wartości. W charakterystyce reologicznej wykazano, że masę jajową można traktować jako ciecz o właściwościach najbardziej zbliżonych do cieczy pseudoplastycznych.

Wstęp

Wśród producentów z branży jajczarskiej coraz większym uznaniem cieszy się proces ultrapasteryzacji, zapewniający pełne bezpieczeństwo mikrobiologiczne produktów finalnych. W procesie tym system typu „rury w rurze”, przy jednoczesnym turbulentnym przepływie masy jajowej pod zwiększonym ciśnieniem, umożliwia uzyskanie relatywnie wysokiej temperatury obróbki termicznej masy jajowej (od 68 do 71°C), przy jednoczesnym braku koagulacji surowca w pasteryzatorze.

Proces ultrapasteryzacji aby był skuteczny, spełniać musi wiele wymagań, w tym: wszystkie powierzchnie, z którymi się styka produkt podczas przemysłowej obróbki muszą być sterylne, obróbka termiczna musi powodować redukcję *Listeria monocytogenes* o 9 jednostek logarymicznych (9D), pakowanie produktu odbywać się musi w warunkach aseptycznych i skutkiem tego minimalny okres przechowywania w temperaturze od 0°C do 4°C wynosi nie mniej niż 4 tygodnie [5]. Dzięki zastosowaniu pro-

cesu ultrapasteryzacji i aseptycznego pakowania produktu uzyskać można płynną masę jajową o tzw. przedłużonej trwałości, która staje się coraz popularniejsza na rynkach światowych i jest alternatywą jaj w skorupkach czy też mrożonej masy jajowej. Produkcja masy jajowej o przedłużonej trwałości, w państwach zachodnich, jest coraz większa, gdyż rynek docenił zalety produktu, tj.: zwiększenie bezpieczeństwa zdrowotnego, obniżenie strat spowodowanych przedwczesnym zepsuciem się, poszerzenie zasięgu dystrybucji.

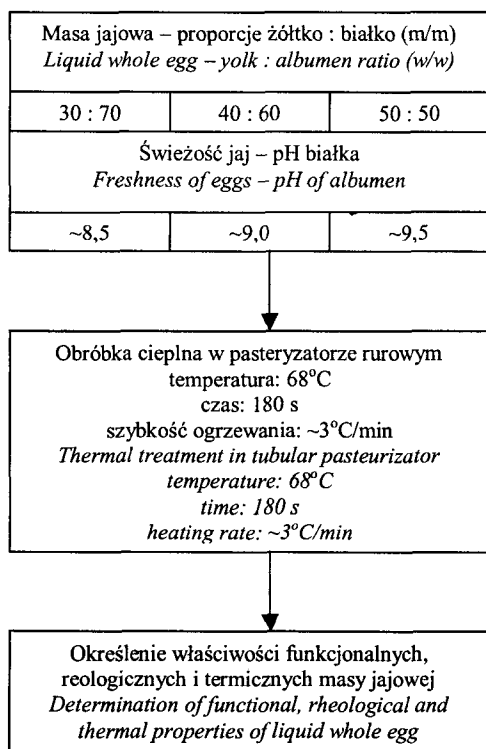
Celem pracy było określenie wpływu ultrapasteryzacji na masę jajową z uwzględnieniem jej właściwości funkcjonalnych, reologicznych i termicznych.

Material i metody badań

W eksperymencie użyto świeże (2–3 dniowe) jaja niosek linii Isa Brown o pH białka poniżej 8,5 (seria I). Część jaj przechowywano w temperaturze 6–7°C przez okres 10 i 20 dni (± 3 dni), doprowadzając tym samym pH białka odpowiednio do wartości 9,0 (seria II) i 9,5 ($\pm 0,1$) – seria III. W każdym z trzech ww. okresów jaja wybijano i oddzielano białka od żółtek, a następnie mieszano je ze sobą w trzech różnych

proporcjach wagowych ($\dot{z} : b = 30:70, 40:60$ lub $50:50$). Następnie masę jajową homogenizowano i filtrowano [14]. Badania właściwości funkcjonalnych i reologicznych (rys. 1) prowadzono przed i po obróbce termicznej w pasteryzatorze rurowym, w którym ustalono stałe warunki pasteryzacji (68°C przez 3 min., szybkość ogrzewania ok. 3°C/min).

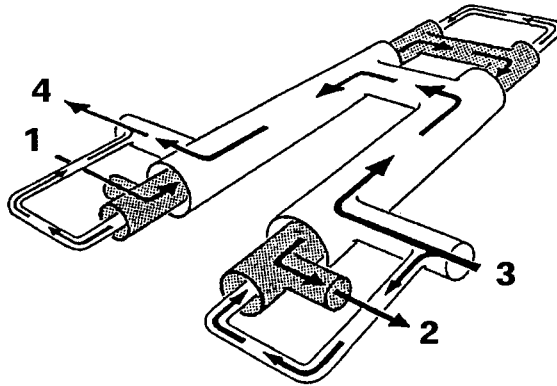
Masę jajową ogrzewano w specjalnie skonstruowanym stanowisku badawczym, którego najważniejszą część – pasteryzator rurowy, przedstawiono na schemacie ideowym (rys. 2). Stanowisko składało się z wielu elementów, z których do najważniejszych zaliczyć można: 3 zbiorniki procesowe, pasteryzator, moduł automatyki oraz zestaw komputerowy służący do sterowania procesem jak i do rejestracji paramet-



Rys. 1. Układ doświadczenia.

Fig. 1. Experimental design.

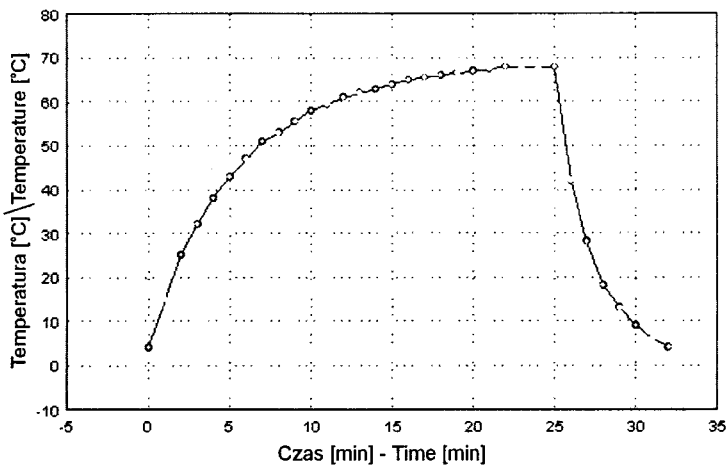
trów pasteryzacji. Wszystkie elementy, za wyjątkiem zestawu komputerowego, umocowane były na ramie wykonanej w kształcie prostopadłościanu o przybliżonych wymiarach 2,1 x 1,2 x 2,0 m. Powierzchnie stykające się z produktem spożywczym, wykonane były ze stali kwasoodpornej gatunku 1H18N9T.



1. Masa jajowa na wejściu, 2. Masa jajowa na wyjściu, 3. Czynnik grzewczy (wejście), 4. Czynnik grzewczy (wyjście)
 1. Liquid whole egg – way in, 2. Liquid whole egg – way out, 3. Heating medium – way in, 4. Heating medium – way out

Rys. 2. Schemat segmentu pasteryzatora rurowego [3].

Fig. 2. Scheme of tubular pasteurizator segment [3].



Rys. 3. Charakter krzywej ogrzewania masy jajowej w pasteryzatorze.

Fig. 3. Characteristics of liquid whole egg heating curve for pasteurizator.

Masa jajowa była wstępnie podgrzewana do 66°C i następnie kierowana do sekcji pasteryzatora, gdzie uzyskano założoną temperaturę obróbki termicznej, czyli 68°C. W sekcji przetrzymywania masa jajowa przebywała przez 180 sekund, po czym była oziębianą w III sekcji pasteryzatora i kierowana do trzeciego zbiornika, gdzie osiągała temperaturę 4°C. Czas pełnego cyklu obróbki termicznej masy jajowej (rys. 3) w ilości około 10 litrów (od temperatury 4°C w pierwszym zbiorniku, poprzez pasteryzację w 68°C, do osiągnięcia temperatury 4°C w trzecim zbiorniku) wynosił około 32 minuty (w tym: ok. 22 minuty – ogrzewanie, 3 min. – przetrzymywanie w 68°C, ok. 7 minut – chłodzenie).

Tabela 1

Zestawienie rodzajów prób poddanych badaniom z uwzględnieniem wieku jaj oraz proporcji żółtka do białka.

Experimental treatments depending on egg age and yolk-albumen ratio.

Udział procentowy żółtka i białka Yolk-albumen ratio	I seria pH białka ok. 8,5 I series pH of albumen ~ 8.5	II seria pH białka ok. 9,0 II series pH of albumen ~ 9.0	III seria pH białka ok. 9,5 III series pH of albumen ~ 9.5
	Przed obróbką cieplną / Before thermal treatment		
30 : 70	1	4	7
40 : 60	2	5	8
50 : 50	3	6	9
	Po obróbce cieplnej / After thermal treatment		
30 : 70	10	13	16
40 : 60	11	14	17
50 : 50	12	15	18

gdzie numery od 1 do 18 oznaczają określony wariant badawczy / numbers 1–18 – different variants of experiment.

Właściwości reologiczne, termiczne i funkcjonalne były określane zarówno na niepasteryzowanej masie jajowej (warianty 1–9) jak i pasteryzowanej (warianty 10–18) – tab. 1. Właściwości termiczne masy jajowej oznaczano przy wykorzystaniu różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC [2, 6, 14]. Z właściwości funkcjonalnych wybrano do analiz pienistość (przyrost objętości piany ΔV_p , trwałość piany T_p , indeks piany I_p) [20] oraz barwę mierzoną w skali $L^*a^*b^*$ (gdzie L^* oznacza jasność, zaś a^* i b^* odpowiednio – intensywność barwy czerwonej oraz żółtej). Właściwości reologiczne określano przy wykorzystaniu analizatora termomechanicznego TMA [13], jak również reometru rotacyjnego RS 100 firmy Haake, składającego się z 6 elementów: przyrządu pomiarowego, urządzenia sterującego RheoStress RS 50, sterownika temperatury Temp Control TC 500, termostatu cieczowego K15 z programatorem temperatury DC1, modułu komputerowego oraz przystawek pomiarowych. Analiza masy jajowej przy wykorzystaniu reometru RS 100 przeprowadzona została w jednym z trzech

podstawowych trybów pracy, a mianowicie w trybie CR. W trybie tym określa się prędkość kątową wirującego sensora i mierzy się naprężenie ścinające, wynikające z lepkości badanej substancji.

Podczas badań masy jajowej wykorzystywano przystawkę pomiarową Z38 (pełny cylinder z kubkiem pomiarowym). Pomiary przeprowadzane były w temperaturze 20°C, a wyznaczone parametry reologiczne odpowiadały przedziałowi naprężenia ścinającego τ od 0 do 5,0 [Pa]. Obliczenia statystyczne przeprowadzono z wykorzystaniem programów komputerowych Statistica 5.0 oraz WinStat 3.1.1.

Wyniki i dyskusja

Pienistość

Wyniki dotyczące pienistości przedstawiono w tab. 2. Przyrost objętości piany ΔV_p surowca pasteryzowanego mieścił się w przedziale 334–452%, zaś w przypadku masy niepasteryzowanej przedział ten wynosił 378–531%, co wskazuje na lepsze właściwości pianotwórcze surowca niepasteryzowanego. Największe zmniejszenie wartości parametru ΔV_p po pasteryzacji wystąpiło w przypadku, gdzie udział procentowy

Tabela 2

Parametry pienistości masy jajowej (n = 5).

Foamability parameters of liquid whole egg (n = 5).

Udział procentowy żółtka i białka Yolk-albumen ratio	I seria pH części białkowej ok.8,5 I series pH of albumen ~ 8.5			II seria pH części białkowej ok.9,0 II series pH of albumen ~ 9.0			III seria pH części białkowej ok.9,5 III series pH of albumen ~ 9.5		
	Przed obróbką cieplną / Before thermal treatment								
	ΔV_p [%]	T_p [%]	I_p	ΔV_p [%]	T_p [%]	I_p	ΔV_p [%]	T_p [%]	I_p
30 : 70	468 ^c	98,2 ^g	4,60 ^e	505 ^d	95,8 ^{ef}	4,84 ^e	466 ^c	96,0 ^f	4,46 ^{de}
40 : 60	451 ^{bc}	91,6 ^d	4,14 ^d	460 ^c	89,8 ^d	4,14 ^d	531 ^d	96,3 ^f	5,12 ^f
50 : 50	378 ^b	94,8 ^e	3,56 ^c	518 ^d	86,2 ^c	4,44 ^{de}	407 ^b	96,3 ^f	3,92 ^d
Po obróbce cieplnej / After thermal treatment									
30 : 70	354 ^a	44,0 ^a	1,54 ^a	343 ^a	47,6 ^a	1,66 ^a	334 ^a	51,4 ^a	1,72 ^a
40 : 60	380 ^b	80,2 ^c	3,04 ^b	365 ^a	65,0 ^b	2,37 ^b	423 ^b	62,6 ^b	2,66 ^b
50 : 50	344 ^a	86,8 ^c	2,98 ^b	452 ^{bc}	82,1 ^c	3,71 ^c	359 ^a	90,6 ^d	3,24 ^{bc}

Objaśnienia: ΔV_p – przyrost objętości piany / increase in foam volume, T_p – trwałość piany / foam stability, I_p – indeks piany / foam index.

Jednakowe litery oznaczają grupy jednorodnie przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$ (w ramach poszczególnych parametrów).

The same letters mean homogeneous groups at significant level $\alpha = 0.05$ (at the range of particular parameters).

żółtko-białko wynosił 30:70, co wytłumaczyć można większą podatnością części białkowej na obróbkę termiczną. Najmniejsze różnice w odniesieniu do ΔV_p pomiędzy masą pasteryzowaną a niepasteryzowaną miały miejsce w próbach gdzie ilość żółtka kształtowała się na poziomie 50%.

Trwałość piany była na ustabilizowanym poziomie (86,2–98,2%), w odniesieniu do masy jajowej nie poddanej obróbce cieplnej. Duże zróżnicowanie parametru T_p miało miejsce w masie jajowej po pasteryzacji (44,0–90,6%), z wyraźnie najniższymi wartościami w przypadkach, gdzie było procentowo najwięcej białka (44,0–51,4%). Najmniej obniżyły się wartości T_p (tak jak było to w przypadku V_p) w próbach o największej ilości żółtka.

Indeks piany, będący bezwymiarowym parametrem, przedstawia w postaci jednej liczby jakość piany uzależnionej od dwóch poprzednio opisanych parametrów – V_p i T_p . Obrazuje on niejako wypadkową obu cech - przyrostu objętości piany i jej trwałości. Piana z masy jajowej niepasteryzowanej wraz ze wzrostem ilości żółtka posiadała coraz słabsze cechy funkcjonalne, co zobrazowane jest niższymi wartościami indeksu piany (od 4,60 do 3,56). Odwrotną zależność zaobserwowano w przypadku wszystkich trzech serii masy jajowej pasteryzowanej. W serii pierwszej wzrost I_p wraz ze wzrostem udziału żółtka wynosił od 1,54 do 3,04, w serii drugiej od 1,66 do 3,71, a w serii trzeciej od 1,72 do 3,24. W serii 2. i 3., w odniesieniu do masy jajowej niepasteryzowanej, tendencje te nie były jednoznaczne, zaś wartości mieściły się w przedziałach 4,14–4,84 (seria 2) oraz 3,92–5,12 (seria 3).

Wartości przyrostu objętości piany masy jajowej niepasteryzowanej były generalnie wyższe w porównaniu z masą jajową pasteryzowaną. Również pozostałe wyróżniki opisujące pienistość, a więc trwałość piany (T_p) oraz indeks piany (I_p), wskazywały również na lepsze właściwości pian uzyskanych z masy jajowej niepasteryzowanej.

Barwa

Wyniki dotyczące barwy (skala $L^*a^*b^*$) przedstawiono w tab. 3. Największe różnice (rzędu dwóch, trzech jednostek) w odniesieniu do L^* wystąpiły w seriach I i II (o pH części białkowej 8,5 i 9,0). Wartości parametru a^* były na zbliżonym poziomie w ramach poszczególnych serii (masy jajowej po pasteryzacji) i wynosiły: ok. 5,0 (30% udział żółtka), ok. 6,0 (40% udział żółtka) oraz ok. 8,0 (50% udział żółtka). Podobną zależność zaobserwowano w przypadku prób, których nie obrabiano cieplnie, ale występujące tam różnice pomiędzy masą jajową o tych samych proporcjach żółtko-białko (a różniących się stopniem świeżości) były większe. Nie można również stwierdzić, że pasteryzacja masy jajowej miała jednoznaczny wpływ na parametr a^* barwy (w zależności od wariantu był on wyższy lub niższy).

Tabela 3

Parametry barwy masy jajowej (n = 7).

Colour parameters of liquid whole egg (n = 7).

Udział procentowy żółtka i białka Yolk-albumen ratio	I seria pH części białkowej ok.8,5 I series pH of albumen ~ 8.5			II seria pH części białkowej ok.9,0 II series pH of albumen ~ 9.0			III seria pH części białkowej ok.9,5 III series pH of albumen ~ 9.5		
	Przed obróbce cieplnej / Before thermal treatment								
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
30 : 70	66,6 ^f	2,4 ^a	48,6 ^c	65,0 ^{de}	5,7 ^{bc}	48,7 ^c	61,7 ^a	6,1 ^c	51,3 ^d
40 : 60	66,1 ^f	5,5 ^{bc}	52,5 ^d	64,2 ^d	6,6 ^c	50,2 ^c	62,7 ^b	7,4 ^d	51,6 ^d
50 : 50	64,7 ^d	8,5 ^c	60,1 ^b	65,2 ^{ef}	6,5 ^c	56,0 ^f	62,6 ^b	8,8 ^e	53,8 ^e
Po obróbce cieplnej / After thermal treatment									
30 : 70	63,1 ^c	4,3 ^b	41,1 ^a	62,9 ^{bc}	4,3 ^b	40,0 ^a	61,4 ^a	5,6 ^{bc}	41,1 ^a
40 : 60	63,2 ^c	7,0 ^d	47,5 ^c	63,7 ^c	6,2 ^c	43,0 ^b	63,5 ^c	5,6 ^{bc}	42,7 ^b
50 : 50	65,3 ^{ef}	7,7 ^d	53,9 ^c	62,3 ^b	8,5 ^e	52,1 ^d	61,1 ^a	8,2 ^{de}	48,1 ^c

Objaśnienia: L* – jasność / brightness, a* – intensywność barwy czerwonej / red colour intensity, b* – intensywność barwy żółtej / yellow colour intensity.

Jednakowe litery oznaczają grupy jednorodne (osobno dla każdego z parametrów L*, a* lub b*) przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

The same letters mean homogeneous groups at significant level $\alpha = 0.05$ (for each of L*, a* and b* parameters separately).

Bardziej jednoznaczny jest wpływ obróbki cieplnej na obniżenie wartości parametru b*, co zaobserwowano we wszystkich wariantach – w zakresie liczbowym pomiędzy 3,9 a 10,2. Najmniejsze różnice (dwie i pół jednostki) w ramach serii stwierdzono w odniesieniu do masy jajowej nie poddanej pasteryzacji i pH części białkowej wynoszącym ok. 9,5. We wszystkich przypadkach wartość parametru b* rosła wraz ze wzrostem udziału procentowego żółtka w masie jajowej. Tak więc największe i najbardziej regularne zmiany pod wpływem obróbki cieplnej zaobserwowano w przypadku parametru b* (intensywność barwy żółtej) i w nieco mniejszym stopniu w odniesieniu do jasności (L*). Niemniej jednak niższe wartości parametru L* w większości analizowanych przypadków odnosiły się również do prób po pasteryzacji.

Właściwości termiczne

Przy wykorzystaniu różnicowej kalorymetrii skaningowej – DSC [6] określono właściwości cieplne masy jajowej przed i po pasteryzacji w takim samym układzie (18 wariantów) jak przy określeniu właściwości funkcjonalnych i reologicznych. Wyznaczone parametry analizy DSC zamieszczono w tab. 4. Termogramy masy jajowej poddanej pasteryzacji charakteryzowały się dłuższą linią lewego ramienia termogramu w

porównaniu do krzywej sygnału DSC masy jajowej nie poddanej obróbce termicznej (rys. 4), co wynikało z denaturacji białek mniej odpornych na oddziaływanie ciepłe.

Tabela 4

Parametry analizy termicznej masy jajowej (n = 3).

Thermal parameters of liquid whole egg (n = 3).

Udział procentowy żółtka i białka Yolk-albumen ratio	I seria pH części białkowej ok.8,5 I series pH of albumen ~ 8.5			II seria pH części białkowej ok.9,0 II series pH of albumen ~ 9.0			III seria pH części białkowej ok.9,5 III series pH of albumen ~ 9.5		
	Przed obróbką cieplną / Before thermal treatment								
	T _P [°C]	T _{MAX} [°C]	ΔH [J/g]	T _P [°C]	T _{MAX} [°C]	ΔH [J/g]	T _P [°C]	T _{MAX} [°C]	ΔH [J/g]
30 : 70	65,84 ^a	79,50 ^a	1,4 ^b	66,90 ^a	79,27 ^a	1,3 ^b	68,02 ^b	79,84 ^a	1,5 ^c
40 : 60	65,26 ^a	79,83 ^a	1,6 ^c	67,09 ^{ab}	78,93 ^a	1,6 ^c	67,69 ^b	79,73 ^a	1,5 ^c
50 : 50	66,23 ^a	79,51 ^a	1,7 ^d	67,45 ^b	80,06 ^a	1,8 ^d	67,95 ^b	80,84 ^{ab}	1,6 ^{cd}
Po obróbce cieplnej / After thermal treatment									
30 : 70	69,99 ^c	79,72 ^a	1,0 ^a	71,08 ^{cd}	79,52 ^a	1,2 ^b	71,54 ^d	79,73 ^a	1,2 ^b
40 : 60	70,59 ^c	79,27 ^a	1,1 ^a	71,24 ^d	79,06 ^a	1,3 ^b	70,95 ^c	80,95 ^a	1,2 ^b
50 : 50	70,87 ^c	80,06 ^a	1,3 ^b	71,66 ^d	79,97 ^a	1,3 ^b	71,04 ^c	81,28 ^b	1,4 ^b

Objaśnienia: T_P – temperatura początkowa przemiany fazowej / initial temperature of transition, T_{MAX} – temperatura maksymalna przemiany fazowej / maximum temperature of transition, ΔH – entalpia przemiany / enthalpy of transition.

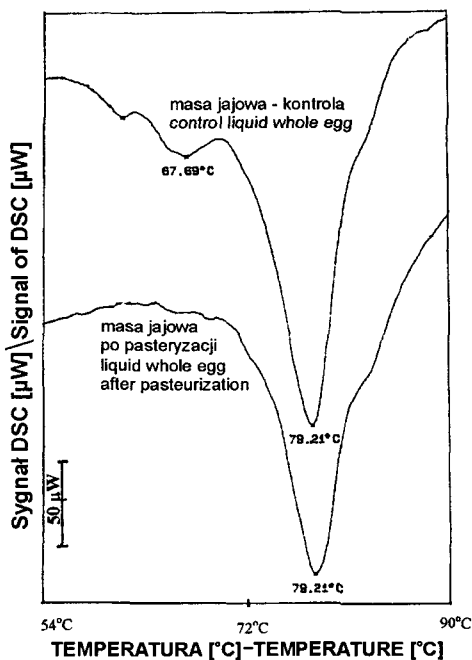
Jednakowe litery oznaczają grupy jednorodne przy poziomie istotności α = 0,05 (w ramach poszczególnych parametrów).

The same letters mean homogeneous groups at significant level α = 0.05 (at the range of particular parameters).

W przypadku masy jajowej pasteryzowanej, temperatura początkowa przemiany termicznej (T_P) była wyższa w odniesieniu do prób niepasteryzowanych i mieściła się w zakresie 69,99–71,66°C. Zakres występowania T_P prób niepoddanych obróbce cieplnej wynosił 65,26–68,02°C. Różnice wynikające z efektu obróbki cieplnej miały miejsce również w przypadku wielkości entalpii (ΔH). Wyższe wartości odnotowano w przypadku masy jajowej nie poddanej pasteryzacji (1,3–1,8 mJ/mg). W odniesieniu do prób masy jajowej po obróbce cieplnej wartości te mieściły się w przedziale 1,0–1,4 mJ/mg. Tak wyraźnego wpływu pasteryzacji nie stwierdzono w przypadku T_{MAX} głównego pików, gdzie wartości wszystkich 18 wariantów zawierały się w przedziale 78,93–81,28°C.

Po obróbce cieplnej w temperaturze 68°C zauważalne było zanikanie mniejszych pików na termogramie, z których jeden mógł odpowiadać konalbuminie [2]. Kształt największego pików widocznego na termogramie DSC masy jajowej przypisywany

owoalbuminie, w każdym z wariantów obróbki cieplnej i elektrycznej pozostawał zasadniczo bez zmian. Prawie na niezmienionym poziomie pozostawała wartość T_{MAX} , która wynosiła ok. $80^{\circ}C$. Szybkość ogrzewania przy wszystkich pomiarach była na stałym poziomie $3^{\circ}C/min$. Wartość entalpii ΔH , pokazującej ilość pochłoniętej energii (przez jednostkę masy) podczas przemiany fazowej, była niższa w przypadku prób poddanych uprzednio pasteryzacji, w porównaniu z próbami niepoddawany takim oddziaływaniom, o około $0,3-0,4$ mJ/mg.

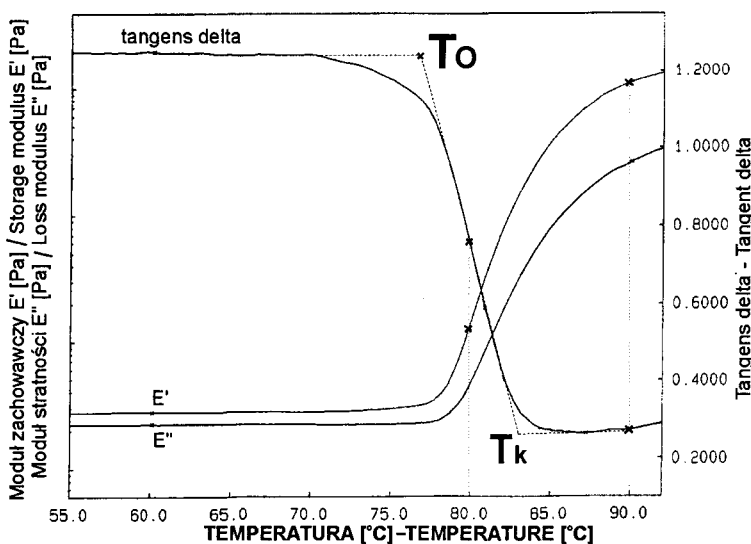


Rys. 4. Termogramy masy jajowej poddanej i niepoddanej pasteryzacji.

Fig. 4. Thermograms of liquid whole egg before (control) and after pasteurization.

Właściwości reologiczne (TMA i reometr Haake)

Wyniki analizy termomechanicznej TMA zostały przedstawione na wykresach (rys. 6, 7, 8, 9) wyznaczonych metodą "płaszczyzny odpowiedzi" RSM [1, 4]. Zmiennymi były: udział procentowy żółtka w masie jajowej (30, 40, 50% m/m) oraz stopień świeżości masy jajowej określony wartością pH białka. We wszystkich seriach pH białka mierzono przed pobraniem surowca do analiz. Temperatura początkowa T_0 oraz końcowa T_k przemiany fazowej w ujęciu termomechanicznym wyznaczana była na podstawie reotermogramu tangens delta w sposób pokazany na rys. 5. Na podstawie uzyskanych wartości T_0 oraz T_k (we wszystkich wariantach eksperymentu) wykreślano "płaszczyznę odpowiedzi" (RSM).

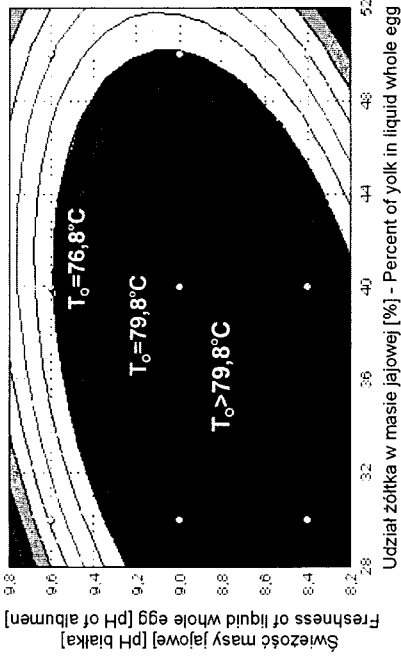


Rys. 5. Estymacja temperatury początkowej T_o i końcowej T_k przemiany fazowej na podstawie reoterogramu tangens delta.

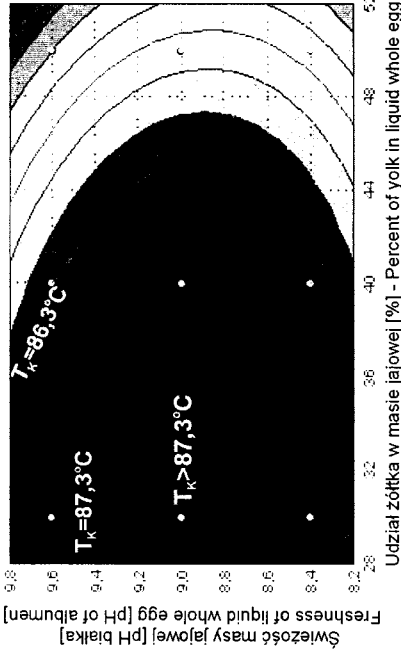
Fig. 5. Estimation of initial (T_o) and final (T_k) temperature of transition on rheothermograms of tangent delta.

Masa jajowa niepoddana pasteryzacji była charakteryzowana wykresem funkcji RSM o bardzo wyraźnie zaznaczonym maksimum (rys. 6), zaś po pasteryzacji występowało "rozbicie" jednego głównego ekstremum na dwa lokalne (rys. 7). Na wykresach TMA masy jajowej, zarówno tej przed jak i po pasteryzacji, zauważono większy wpływ czynnika „świeżość” (aniżeli czynnika udział żółtka w masie jajowej) na analizowany parametr reologiczny tangens delta. Podobny w charakterze przebieg miały wykresy odnoszące się do końca przemiany fazowej (rys. 8, 9). Powiązane ze sobą wykresy na rys. 6 (początek przemiany fazowej) i rys. 8 (koniec przemiany) odnoszące się do niepasteryzowanej masy jajowej różniły się między sobą przesuniętym maksimum, zaś para wykresów na rys. 7. i rys. 9. (masa jajowa po pasteryzacji) podobna do siebie w przebiegu funkcji różniła się większym wpływem świeżości surowca na końcową temperaturę przejścia fazowego (rys. 9) aniżeli na początkową (rys. 7).

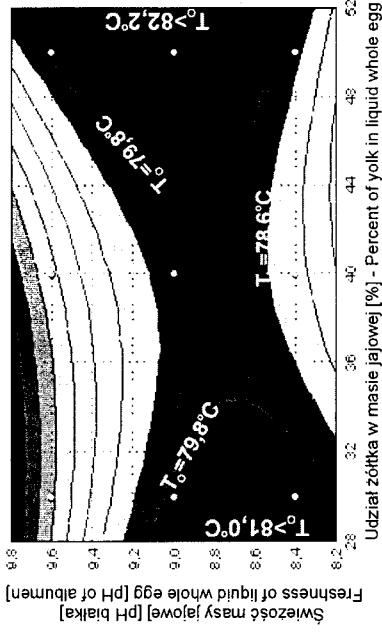
W zależności od wariantu, temperatura początku przejścia fazowego wynosiła od 69,7 do 82,6°C (różnica 12,9°C). Przyczyną takiego stanu rzeczy mógł być przede wszystkim zmienny udział procentowy żółtka w masie jajowej [10, 12]. Biorąc pod uwagę średnie wartości początku i końca przemiany fazowej masy jajowej o naturalnych proporcjach żółtka i białka (30:70) należy stwierdzić, że w obu przypadkach wartości te były niższe aniżeli w odniesieniu do masy jajowej po oddziaływaniach impulsami silnego pola elektrycznego [14]. Zakres przejścia fazowego (od T_p =



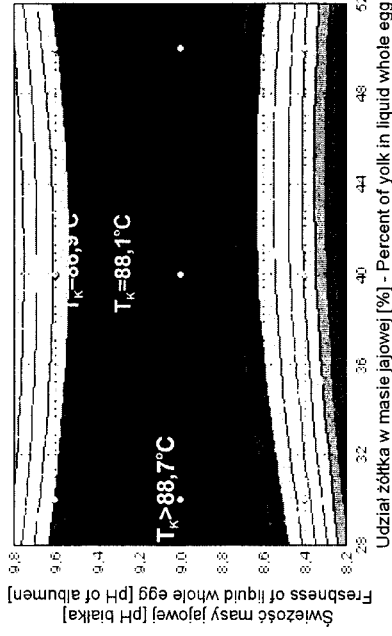
Rys. 6. Temperatura początku przemiany fazowej T_o [°C] masy jajowej nie poddanej pasteryzacji.
 Fig. 6. Initial temperature of sol-gel transition T_o [°C] of control liquid whole egg.



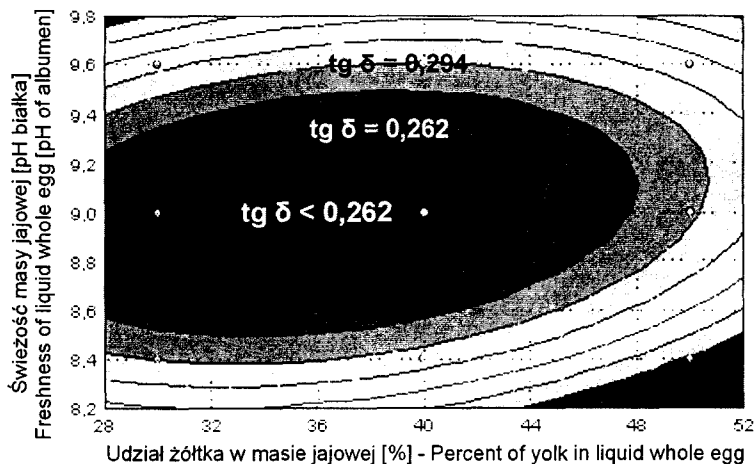
Rys. 8. Temperatura końca przemiany fazowej T_k [°C] masy jajowej nie poddanej pasteryzacji.
 Fig. 8. Final temperature of sol-gel transition T_k [°C] of control liquid whole egg.



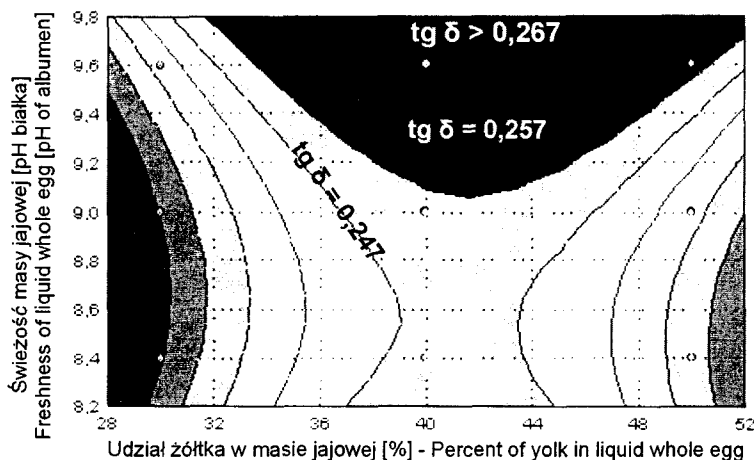
Rys. 7. Temperatura początku przemiany fazowej T_o [°C] masy jajowej poddanej pasteryzacji.
 Fig. 7. Initial temperature of sol-gel transition T_o [°C] of liquid whole egg after pasteurization.



Rys. 9. Temperatura końca przemiany fazowej T_k [°C] masy jajowej poddanej pasteryzacji.
 Fig. 9. Final temperature of sol-gel transition T_k [°C] of liquid whole egg after pasteurization.



Rys. 10. Wartości tangensa delta ($\text{tg } \delta$) przy temperaturze 90°C (masa jajowa nie poddana pasteryzacji).
 Fig. 10. Values of tangent delta ($\text{tg } \delta$) at temperature 90°C for control liquid whole egg.

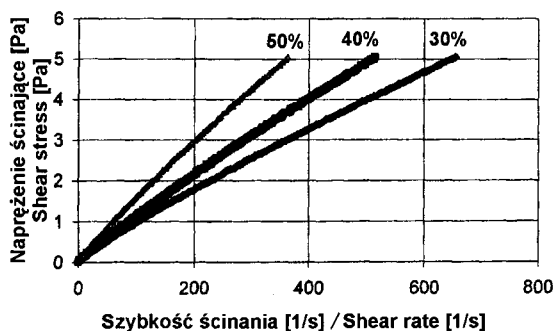


Rys. 11. Wartości tangensa delta ($\text{tg } \delta$) przy temperaturze 90°C (masa jajowa poddana pasteryzacji).
 Fig. 11. Values of tangent delta ($\text{tg } \delta$) at temperature 90°C for liquid whole egg after pasteurization.

$78,6^{\circ}\text{C}$ do $T_K = 84,9^{\circ}\text{C}$) świeżej masy jajowej (30:70) po pasteryzacji był nieco szerszy w przypadku masy po oddziaływaniach elektrycznych [14]. Przyczyną tego stanu rzeczy może być lepsze powinowactwo białek do szybszego tworzenia wiązań sieciujących, co może wiązać się z mniej destrukcyjnym wpływem oddziaływań elektrycznych na białka w porównaniu z pasteryzacją przeprowadzoną w 68°C .

Masa jajowa, otrzymana przy stałych warunkach obróbki cieplnej w pasteryzatorze rurowym (68°C / 180 s przy szybkości ogrzewania ok. 3°C/min), była scharakteryzowana również pod względem cech termomechanicznych (rys. 10, 11), w tym sprężystości przy temperaturze 90°C (na podstawie parametru tangens delta odczytanego z reotermogramu w T=90°C i wyznaczeniu wykresów RSM). Uzyskane wyniki wykazały, że większa sprężystość występowała w żelach otrzymanych ze świeższego surowca, co można wytłumaczyć większym udziałem bardziej termoopornej S-owoalbuminy w starszym materiale [18]. Stopień świeżości surowca odgrywał ważniejszą rolę w przypadku masy jajowej nie poddawanej pasteryzacji, gdzie maksymalna sprężystość występowała przy $\text{tg } \delta \approx 0,2600$ (rys. 10). Wpływ obydwu parametrów – świeżości surowca oraz stosunku żółtka : białko był równie ważny w masie jajowej pasteryzowanej, zaś maksimum cech sprężystych występowało przy $\text{tg } \delta \approx 0,2300$ (rys. 11).

Na podstawie wyników uzyskanych przy wykorzystaniu reometru rotacyjnego Haake sporządzono wykresy ukazujące zależność naprężenia ścinającego τ [Pa] od szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ [1/s] czyli tzw. krzywe płynięcia [17] w temperaturze 20°C (rys. 12).



Rys. 12. Przykład krzywych lepkości masy jajowej.

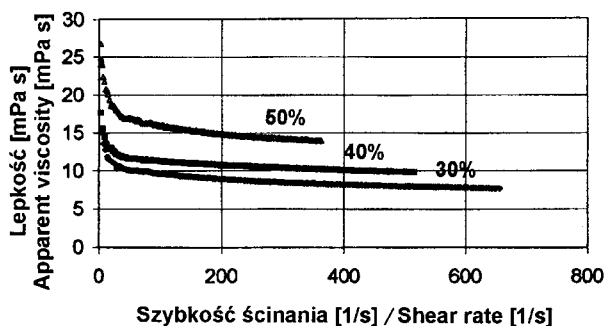
Fig. 12. Example of rheogram (apparent viscosity vs. shear rate) of liquid whole egg.

Zależności te w odniesieniu do masy jajowej niepoddawanej pasteryzacji (warianty 1-9) są charakterystyczne w odniesieniu do płynów newtonowskich. Niemniej jednak nie są to proste, które można opisać równaniem liniowym typu $y = ax + b$. Jeżeli przyjmiemy, że naprężenie ścinające zależy od szybkości ścinania, czyli $\tau = f(\dot{\gamma})$, to funkcję tego typu (we wszystkich 9 wariantach dotyczących masy jajowej niepasteryzowanej) słuszniej byłoby zaliczyć jako krzywą płynięcia charakterystyczną dla cieczy pseudoplastycznych.

W odniesieniu do masy jajowej poddanej uprzednio obróbce cieplnej w pasteryzatorze rurowym zaobserwować można skokowe wahania wartości naprężenia ścinającego wraz ze wzrostem szybkości ścinania. W największym stopniu dotyczyło to prze-

biegu krzywej masy jajowej o proporcjach żółtka-białko zbliżonych do naturalnych (czyli warianty 10, 13 i 16). Im masa jajowa w tych wariantach była starsza tym zakłócenia w regularności krzywych płynięcia były mniejsze, co w tym przypadku świadczyło o mniej gwałtownych zmianach naprężenia ścinającego wraz ze wzrostem szybkości ścinania (w odniesieniu do starszego surowca o naturalnych proporcjach białko-żółtka). Pasteryzowana masa jajowa (warianty 10–18) w większości przypadków charakteryzowała się cechami płynu pseudoplastycznego.

Krzywe lepkości ukazujące zależność lepkości [mPa·s] od szybkości ścinania [1/s], wyznaczono w temperaturze 20°C (rys. 13). Podobnie jak to miało miejsce w przypadku krzywych płynięcia, zaobserwowano większą regularność krzywych w odniesieniu do masy jajowej niepoddanej pasteryzacji (z tych samych przyczyn, o których wspomniano przy omówieniu krzywych płynięcia).



Rys. 13. Przykład krzywych płynięcia masy jajowej.

Fig. 13. Example of rheogram (shear stress vs. shear rate) of liquid whole egg.

Charakter krzywych lepkości płynów newtonowskich powinien być jak najbardziej zbliżony do prostej o równaniu typu $y = a$, czyli prostej równoległej do osi OX. W cieczy pseudoplastycznej charakter krzywej opisuje równanie potęgowe typu $y = ax^b$ gdzie $a > 1$ zaś $b < 0$. W zdecydowanej większości wariantów, krzywe w swoim kształcie w zakresie szybkości ścinania większym niż 100 [1/s] zbliżają się do prostych typu $y = ax + b$ ($a < 0$), co świadczy o wolnym i (prawie) liniowym obniżaniu się wartości lepkości wraz ze wzrostem szybkości ścinania.

Bezwzględne wartości lepkości [mPa·s] masy jajowej niepoddanej obróbce cieplnej malały wraz ze spadkiem procentowej zawartości żółtka – od 12–15 mPa·s do 7–9 mPa·s przy szybkości ścinania większej od 200 1/s. Masa jajowa po procesie pasteryzacji charakteryzowała się wyższymi wartościami lepkości, które w przypadku np. masy o 50% udziale żółtka wynosiły 25–38 mPa·s. Na uwagę zasługuje zaobserwowa-

ny wzrost wartości lepkości w materiale o 50% udziale żółtka wraz z zaawansowaniem procesu starzenia się jaj.

Właściwości reologiczne masy jajowej określone na podstawie wyznaczonych krzywych płynięcia wskazują, że we wszystkich przypadkach były to ciecze pseudoplastyczne. W niektórych opracowaniach, w zależności od dodatków lub warunków obróbki termicznej czy przechowywania, którym poddawany był surowiec jajczarski, określono kilka innych modeli opisujących właściwości reologiczne płynnej masy jajowej [8]. W prezentowanej pracy masę jajową scharakteryzowano jako ciecz o właściwościach cieczy pseudoplastycznej, gdzie wartość współczynnika n w równaniu krzywych płynięcia jest bliska 1, co świadczy o pewnym podobieństwie do zachowań cieczy newtonowskiej [11, 17].

Stwierdzono również, że w we wszystkich wariantach pasteryzowanej masy jajowej zaobserwowano wzrost lepkości, co może być związane z zachodzącymi procesami agregacji. Jako ciekawe zjawisko można uznać zaobserwowane zróżnicowanie lepkości w pasteryzowanej masie po odejściu od proporcji naturalnych, tj. w przypadku 40 i 50% udziału żółtka. W materiale o 50% udziale żółtka lepkość wzrastała w przypadku starszego surowca, natomiast przy 40% udziale żółtka proces ten był niejednoznaczny. Przyczynę tego zjawiska trudno wyjaśnić.

Krzywe płynięcia oraz lepkości masy jajowej pozwoliły wysnuć wniosek o większym jej podobieństwie do płynów pseudoplastycznych aniżeli do newtonowskich. Przyczyną tego może być budowa molekularna naturalnych polimerów występujących w części białkowej i żółtkowej [9]. W pewnym uproszczeniu można przyjąć, że masa jajowa jest roztworem polimerów, gdzie niektóre z nich charakteryzują się długimi, poplątanymi łańcuchami molekularnymi. Podczas spoczynku ma miejsce nieregularne uporządkowanie wewnętrzne, które charakteryzuje się pewnym oporem wewnętrznym przeciwko oddziaływaniom zewnętrznym, w tym przeciw przepływowi, co często jest skorelowane z wyższą lepkością danego ośrodka [15, 16]. Podczas zwiększającej się szybkości ścinania, zawieszony w cieczy cząstki podłużne ustawiają się długą osią w kierunku przepływu. Biopolimery w masie jajowej mogą częściowo rozciągać się i rozplątywać, ustawiając się równolegle do działającej siły. Takie ustawienie części cząsteczek ułatwia im wzajemne przesuwanie się względem siebie, co podczas działania określonego naprężenia ścinającego skutkuje zwiększeniem prędkości przepływu oraz tzw. rozrzedzeniem cieczy [17]. Efekt chwilowego rozrzedzenia masy jajowej jest najczęściej zjawiskiem odwracalnym, aczkolwiek znane są w literaturze [7, 19] doniesienia o właściwościach masy jajowej, która w określonych warunkach zachowuje się jak nienewtonowska ciecz zależna od czynnika czasu – np. jak ciecz tiksotropowa. W większości jednak przypadków, cząsteczki zawarte w masie jajowej powracają do swojego naturalnego stanu po ustaniu działania siły zewnętrznej. Łańcuchowe cząstki

przechodzą z powrotem w stan większego nieuporządkowania, a agregaty odtwarzają się dzięki ruchom Browna.

Reasumując należy podkreślić, że przeprowadzone badania na drodze monitorowania procesu ultrapasteryzacji masy jajowej pozwoliły określić wpływ obróbki cieplnej na jej wybrane właściwości. Skoncentrowano się głównie na określeniu cech funkcjonalnych, termicznych i reologicznych. Uwzględniając fakt wysokiej wrażliwości termicznej struktur polipeptydowych treści jaja, główna uwaga skierowana była na poszukiwaniu obszarów oddziaływań energetycznych o minimalnej destrukcji struktur białkowych, pozwalając jednocześnie na zachowanie możliwie najlepszej jakości produktu finalnego.

Wnioski

1. Właściwości reologiczne i funkcjonalne masy jajowej poddanej ultrapasteryzacji wskazują na istotną rolę proporcji żółtka do białka w masie jajowej oraz wieku jaj, przy czym nie można jednoznacznie wskazać określonego wariantu, w którym wszystkie ww. czynniki osiągają najkorzystniejsze wartości.
2. Obróbka cieplna obniżyła zdolności pianotwórcze szczególnie w odniesieniu do prób o naturalnych proporcjach żółko-białko. Wyróżnik ΔV_p (przyrost objętości piany) w przypadku masy niepasteryzowanej osiągnął maksymalną wartość 531%, zaś w masie pasteryzowanej – 452%.
3. Pasteryzacja wpłynęła na zmniejszenie wartości parametru b^* wszystkich analizowanych prób średnio o około 5–10 jednostek. Pasteryzacja spowodowała również istotne zmniejszenie jasności barwy (L^*) pasteryzowanej masy jajowej.
4. Reologiczne badania termomechaniczne wykazały, że największy udział cech elastycznych ($\text{tg } \delta \approx 0,2300$) zaobserwowano w żelach otrzymanych z masy, gdzie pH białka $\approx 9,0$.
5. Początek przemiany fazowej zol-żel białek masy jajowej zarówno pasteryzowanej ($T_0 = 73,8 \div 82,0^\circ\text{C}$), jak i niepoddanej obróbce cieplnej ($T_0 = 69,7 \div 82,6^\circ\text{C}$) w większym stopniu był uzależniony od świeżości materiału aniżeli od jej składu. Po przemianie fazowej ważniejszym czynnikiem różnicującym sprężystość wyrażaną wartością tangensa delta w przypadku masy jajowej niepasteryzowanej była jej świeżość, zaś w masie jajowej po pasteryzacji zarówno skład masy jak i jej świeżość okazały się ważne w jednakowym stopniu.
6. Z charakterystyk reologicznych wynika, że masę jajową można traktować jako ciecz o właściwościach zbliżonych do cieczy pseudoplastycznych, na co wskazuje charakter i przebieg krzywych płynięcia i krzywych lepkości.

Fragment pracy doktorskiej, której promotorem był prof. dr hab. Tadeusz Trziszka z AR we Wrocławiu, a recenzentami prof. dr hab. Jacek Kijowski z AR w Poznaniu oraz prof. dr hab. Jerzy Borowski z UWM w Olsztynie.

Literatura

- [1] Arteaga G.E., Li-Chan E., Vazquez-Arteaga M.C., Nakai S.: Systematic experimental designs for product formula optimization, *Trends in Food Science & Technology*, **5**, 1994, 243-254.
- [2] Barbut S., Findlay C.J.: Thermal analysis of egg proteins. Thermal analysis of foods. V.R. Harwalkar and C.-Y. Ma ed., Elsevier Applied Science, 1990, s. 126-148.
- [3] Cunningham F.E.: Egg-product pasteurization. In: *Egg Science and Technology*, ed. Stadelman W.J. and Cotterill O.J., Food Products Press, New York, 1995, s. 289-321.
- [4] Dawson P.L., Martinez-Dawson R.: Using Response Surface Analysis to optimize the quality of ultrapasteurized liquid whole egg, *Poultry Science*, **77**, 1998, 468-474.
- [5] Giese J.: Ultrapasteurized liquid whole eggs earn 1994 IFT Food Technology Industrial Achievement Award, *Food Technology*, **48(9)**, 1994, 94-96.
- [6] Haines P.J., Reading M., Wilburn F.W.: Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 1: Principles and Practice. M.E. Brown, ed., Elsevier, 1998, s. 279-361.
- [7] Hamid-Samimi M., Swartzel K.R., Ball H.R. Jr.: Flow behavior of liquid whole egg during thermal treatments, *J. Food Sci.*, **49**, 1984, 132-136.
- [8] Herald T.J., Osorio F.A., Smith D.M.: Rheological properties of pasteurized liquid whole egg during frozen storage. *J. Food Sci.*, **54**, 1989, 35-38.
- [9] Hsieh Y.L., Regenstein J.M.: Modeling gelation of egg albumen and ovalbumin, *J. Food Sci.*, **57**, 1992, 856-861.
- [10] Kiosseoglou V.D., Sherman P.: Influence of egg yolk lipoproteins on the rheology and stability of o/w emulsions and mayonnaise. 1. Viscoelasticity of groundnut oil-in-water emulsions and mayonnaise, *J. Texture Stud.*, **14**, 1984, 397-417.
- [11] Lefebvre J.: Some examples of the application of rheological methods to the study of macromolecular systems, INRA – Laboratoire de Physico-Chimie des Macromolécules, Nantes 1996.
- [12] Lorient D.: Functional properties of egg constituents, *Proceed. of the 7th European Symposium on the Quality of Eggs and Egg Products*, Poznań, 1997, s. 218-223.
- [13] Oziembłowski M.: Parametry analizy termomechanicznej na przykładzie badań masy jajowej, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, **3(20) Supl.**, 1999, 151-159.
- [14] Oziembłowski M.: Wpływ impulsów silnego pola elektrycznego na właściwości reologiczne i termiczne oraz barwę masy jajowej, *Żywność. Nauka. Technol. Jakość*, **2(31)**, 2002, 65-78.
- [15] Raeker M.Ö., Johnson L.A.: Thermal and functional properties of bovine blood plasma and egg white proteins, *J. Food Sci.*, **60(4)**, 1995, 685-690.
- [16] Rossi M., Pompei C., Casiraghi E.: The chemical, physical and functional properties of pasteurized and frozen egg products, *Proceed. of the 7th European Symposium on the Quality of Eggs and Egg Products*, Poznań, 1997, s. 299-306.
- [17] Schramm G.: *Reologia. Podstawy i zastosowania*, Ośrodek Wydawnictw Naukowych PAN, Poznań 1998.
- [18] Smith M.B., Nguyen L.: Studies on ovalbumin: II, The formation and proteines S-ovalbumin a more stable from albumin, *Austr. J. Biol. Sci.*, **18**, 1984, 365-377.
- [19] Trziszka T., Smolińska T., Kopeć W.: Qualification of egg white foams in relation to foaming method and pasteurization, *Arch. Geflügelk.*, **53(4)**, 1989, 137-143.

- [20] Trziszka T.: Fyzykochemiczna i technologiczna charakterystyka pian z białka jaja, Rozprawa habilitacyjna, Katedra Technologii Surowców Zwierzęcych, Wydawnictwo Akademii Rolniczej, 1988, Wrocław.

RHEOLOGICAL, THERMAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF LIQUID WHOLE EGG AFTER ULTRAPASTEURISATION

S u m m a r y

Effect of pasteurisation on rheological, thermal and functional properties of liquid whole egg (LWE) was studied. Process of ultrapasteurisation was carried out in constructed tubular pasteurisator in following conditions: temperature 68°C, time of thermal treatment 180 s, heating rate 3°C/min. Pasteurised LWE was compared with control LWE to investigate effect of ultrapasteurisation. It was concluded that the most important factors were yolk-albumen ratio and age of eggs. It is not possible to indicate only one variant where all investigated parameters are characterized with the best values. Rheological studies showed that LWE could be treated as shear-thinning fluid. ☒