

MILLENA RUSZKOWSKA, ANETA OCIECZEK, PIOTR PALICH

WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE GRZANEK ZAWARTYCH W ZUPACH INSTANTYZOWANYCH

Streszczenie

W pracy przedstawiono charakterystykę właściwości sorpcyjnych grzanek zawartych w zupach instantyzowanych. Pomiaru zjawiska sorpcji dokonano metodą statyczną na podstawie analizy izoterm adsorpcji pary wodnej i metodą dynamiczną przez określenie kinetyki adsorpcji pary wodnej i szybkości procesu.

Początkową zawartość wody w materiale określono metodą suszenia w temp. 105°C. Izotermy adsorpcji wyznaczono w zakresie aktywności wody $a_w = 0,07 - 0,98$. Izotermy poddano przekształceniu BET w zakresie aktywności wody $a_w = 0,07 - 0,44$, obliczono pojemność warstwy monomolekularnej V_m i odpowiadającą jej aktywność wody oraz określono powierzchnię właściwą adsorpcji.

Izotermy adsorpcji pary wodnej badanych produktów odpowiadały typowi II w klasyfikacji Brunauera. Wyższą pojemnością monowarstwy i powierzchnią właściwą adsorpcji charakteryzowały się grzanki A, uzyskane wyniki wskazywać mogą na lepszą podatność tych produktów na proces rehydracji. Przebieg krzywych kinetyki adsorpcji pary wodnej uwarunkowany był aktywnością wody środowiska oraz początkową zawartością wody w badanych materiałach.

Szybkość procesu sorpcji w badanych produktach przyjmowała najwyższe wartości w czasie pierwszych 2 godz. trwania pomiaru (120 min). W środowisku o aktywności wody w zakresie $a_w = 0,55 - 0,98$, wraz ze wzrostem zawartości wody w badanych produktach, stwierdzono zmniejszenie szybkości procesu adsorpcji pary wodnej.

Słowa kluczowe: izotermy, kinetyka adsorpcji, powierzchnia właściwa, zupy instant, grzanki

Wstęp

Zawartość wody w produktach spożywczych stanowi czynnik determinujący wiele zmian chemicznych, fizycznych i mikrobiologicznych, a tym samym ma duży wpływ na stabilność przechowalniczą żywności suszonej.

Wrażliwość produktów spożywczych na wilgoć i ich zdolność chłonięcia wody może być określona na podstawie krzywej izoterm adsorpcji, przedstawiającej zależność pomiędzy aktywnością wody i równowagową zawartością wody w produkcie. Kształt izoterm sorpcji odzwierciedla mechanizm wiązania wody w

materiale. Izotermy adsorpcji większości produktów spożywczych charakteryzują się sigmoidalnym kształtem z nieznacznymi odchyleniami uwarunkowanymi przede wszystkim rodzajem produktu i zawartością wody [3]. Kształt ten związany jest z występowaniem adsorpcji monowarstwowej w środowisku o aktywności wody $a_w < 0,3$, adsorpcji wielowarstwowej w zakresie $0,3 < a_w < 0,65$ oraz kondensacji kapilarnej przy $a_w > 0,65$.

Zależność przyrostu zawartości wody w żywności suszonej od czasu procesu umożliwia interpretację zjawiska kinetyki adsorpcji. Kształt krzywej kinetyki adsorpcji zależy od składu chemicznego badanego produktu oraz parametrów pomiaru (temperatury i wilgotności względnej powietrza) [1].

W przypadku produktów charakteryzujących się złożonym składem, takich jak zupy instantyzowane z grzankami, wrażliwość na wilgoć jest wypadkową właściwości sorpcyjnych żywności w proszku oraz zastosowanych dodatków (np. grzanki). Biorąc pod uwagę niewielką ilość publikacji dotyczących właściwości sorpcyjnych grzanek celem pracy było określenie tych właściwości grzanek zawartych w zupach instantyzowanych. Zakres pracy obejmował wyznaczenie izoterm i kinetyki adsorpcji pary wodnej.

Materiał i metody badań

Materiał badawczy stanowiły grzanki zawarte w zupach instantyzowanych. Do badań użyto grzanek pochodzących z zup grochowych, wyprodukowanych przez dwóch wiodących producentów na rynku polskim, firmę Knorr (A) i Winiary (B).

Zawartość wody w badanych produktach określano metodą suszenia przy ciśnieniu atmosferycznym, w temp. 105°C [7].

Izotermy adsorpcji wyznaczano metodą statyczną. Próbkę przechowywano w higrostaty w temp. 20°C przez 30 dni. W celu zapewnienia stałej wilgotności środowiska zastosowano nasycone roztwory soli o aktywności wody od 0,07 do 0,98. Na podstawie początkowej masy produktu oraz jej zmian w czasie obliczano równowagowe zawartości wody i wyznaczano izotermy sorpcji. Pomiar masy próbek wykonywano za pomocą wagi analitycznej.

Izotermę adsorpcji przedstawiono w układzie współrzędnych $(p/p_0)/a(1-p/p_0)$ i p/p_0 . Na podstawie danych z zakresu $a_w = 0,07-0,44$, wyznaczano objętość warstwy monomolekularnej wraz z odpowiadającą jej aktywnością wody, stosując równanie BET o postaci [5, 6]:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{a \left(1 - \frac{p}{p_0} \right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

gdzie: a – adsorpcja, [kg/kg],

V_m – maksymalna wielkość adsorpcji odpowiadająca całkowitemu pokryciu powierzchni jednocząsteczkową warstwą adsorbentu, [kg/kg],

C – stała, związana w sposób wykładniczy z różnicą pomiędzy ciepłem adsorpcji na pierwszej i na następnych warstwach, przyjęta za niezmienną i równa ciepłu kondensacji,

p – prężność par adsorbowanej wody w fazie gazowej, [Pa],

p_0 – prężność par adsorbowanej wody, znajdującej się nad cieczą w stanie równowagi w temperaturze adsorpcji, [Pa].

Powierzchnię właściwą sorpcji wyznaczono jako pochodną warstwy monomolekularnej, posługując się równaniem [2]:

$$PS = \frac{V_m \cdot L \cdot N}{M} \quad (2)$$

gdzie: PS – powierzchnia właściwa sorpcji, [m²],

M – masa cząsteczkowa wody, [18g/mol],

N – liczba Avogadro, [6,023·10²³ cząsteczki/mol],

L – powierzchnia pokrywana przez cząsteczkę wody, [1,05·10⁻¹⁹ m²/cząsteczkę].

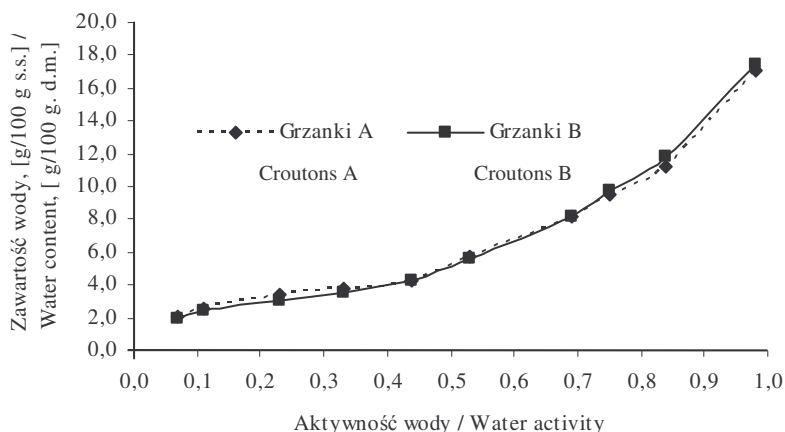
Kinetykę adsorpcji pary wodnej w badanych próbach oznaczano metodą dynamiczną, korzystając ze stanowiska zapewniającego ciągły pomiar i komputerowy zapis zmian masy próbek, w środowisku o określonej aktywności wody i temperaturze. Kinetykę adsorpcji pary wodnej wyznaczano przy aktywności wody 0,07, 0,55, 0,98, w temp. 20°C, w ciągu 120 godz. Zmiany masy rejestrowano przez 60 godz. co 30 min i przez kolejne 60 godz. co 60 min.

Interpretację kinetyki adsorpcji stanowiły krzywe kinetyczne oraz krzywe szybkości. Krzywe kinetyczne stanowiły graficzny zapis zmian ilości zaadsorbowanej wody (g H₂O/100 g s.s.) w czasie. Krzywe szybkości natomiast odzwierciedlały zmiany szybkości adsorpcji pary wodnej w czasie (g H₂O/100 g s.s.·min⁻¹) i były różniczką krzywych kinetycznych.

Wyniki badań i dyskusja

Wykazano, że większą zawartością wody charakteryzowały się grzanki A (3,6 g H₂O/100 g s.s.). Zawartość wody w grzankach B kształtowała się na poziomie 3,2 g H₂O/100 g s.s. (tab. 1).

Kształt izoterm adsorpcji pary wodnej badanych grzanek odpowiadał II typowi izoterm wg klasyfikacji Brunauera [6]. Przebieg izoterm adsorpcji odzwierciedlał wrażliwość badanych materiałów na oddziaływanie środowiska o różnym poziomie aktywności wody. W grzankach obu firm wykazano podobny sigmoidalny przebieg izoterm (rys. 1)



Rys. 1. Izotermy sorpcji grzanek A i B w temp. 20°C.

Fig. 1. Sorption isotherms of croutons A and B in a temperature of 20°C.

W kształcie uzyskanych izoterm można było wyróżnić typowe dla żywności obszary izotermy sorpcji. Obszar I - charakteryzujący monowarstwową sorpcję wody przez grupy polarne, obejmował obszar od $a_w = 0,07 - 0,44$. Warstwa wielocząsteczkowa tworzyła się w zakresie $a_w = 0,44 - 0,74$. Natomiast proces kondensacji kapilarnej w obu próbach stwierdzono w zakresie $a_w = 0,74 - 0,98$.

Równowagowa zawartość wody w badanych grzankach uzależniona była od aktywności wody środowiska oraz interakcji cząsteczek wody ze składnikami badanych grzanek [2, 4, 5].

Grzanki A w środowisku o a_w od 0,07 do 0,53, wykazywały nieco wyższą sorpcyjność w porównaniu z grzankami B. Po przekroczeniu aktywności wody środowiska 0,53 nastąpiło odwrócenie tendencji i grzanki B charakteryzowały się wyższą sorpcyjnością niż grzanki A. Jednakże wyniki testu zgodności Smirnowa-Kołmogorowa pozwalają stwierdzić, że przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$ rozkłady sorpcyjności w obu badanych rodzajach grzanek były identyczne.

Na podstawie przebiegu izoterm adsorpcji wyznaczono parametry równania BET, pojemność warstwy monomolekularnej V_m i odpowiadającą jej aktywność wody oraz powierzchnię właściwą sorpcji PS (tab. 1).

Większą pojemnością monowarstwy charakteryzowały się grzanki A i pojemności tej odpowiadała wyższa aktywność wody. W grzankach B wartość monowarstwy ukształtowała się na niższym poziomie, a pojemności tej odpowiadała niższa aktywność wody (tab. 1). Relacje te mogły być spowodowane różnicami w składzie chemicznym badanych grzanek lub też różnicami w stanie poszczególnych składników (np. zaawansowana retrogradacja skrobi powoduje zmniejszenie dostępności powierzchni skrobi dla cząsteczek wody) grzanek [8]. Można również przypuszczać, że grzanki A będą charakteryzować się niższą trwałością przechowalniczą ze względu na wyższą aktywność zawartej w nich wody [2, 4, 8].

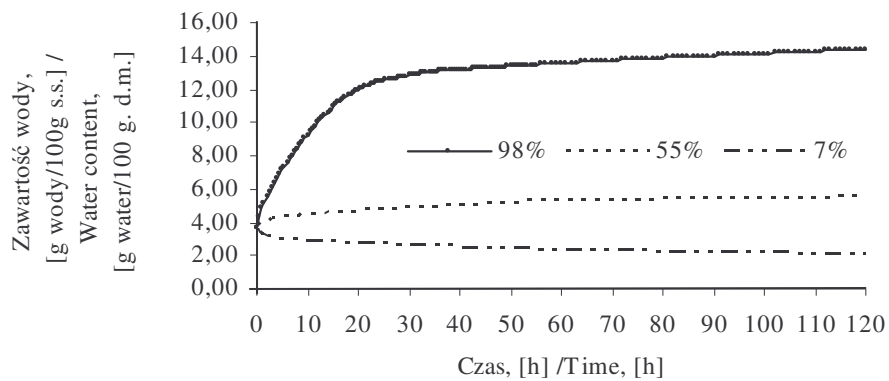
Tabela 1

Parametry równania BET.
The BET equation parameters.

Produkt Product	Średnia zawartość wody [%] Mean water content [%]	Pojemność warstwy monomolekularnej [g H ₂ O/100 g s.s.] Capacity of monolayer [g H ₂ O/100 g d. m.]	Aktywność wody Water activity	Powierzchnia właściwa sorpcji [m ² /g] Specific surface of sorption [m ² /g]
Grzanki A Croutons A Knorr	3,6	2,51	0,20	8,84E+03
Grzanki B Croutons B Winiary	3,2	2,45	0,18	8,61E+03

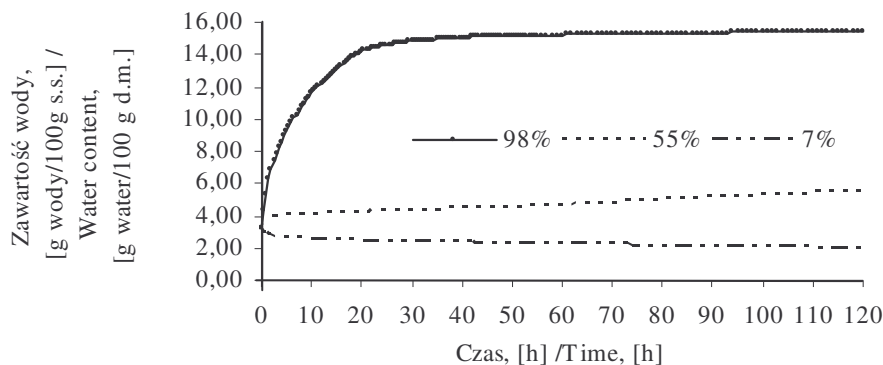
Powierzchnia właściwa sorpcji będąc pochodną pojemności warstwy monomolekularnej wykazywała wyższe wartości w grzankach firmy A.

Kinetykę adsorpcji pary wodnej grzank A i B przedstawiono na rys. 2 i 3.



Rys. 2. Kinetyka adsorpcji pary wodnej grzank A.

Fig. 2. Kinetics of water vapour adsorption of croutons A.



Rys. 3. Kinetyka adsorpcji pary wodnej grzanek B.

Fig. 3. Kinetics of water vapour adsorption of croutons B.

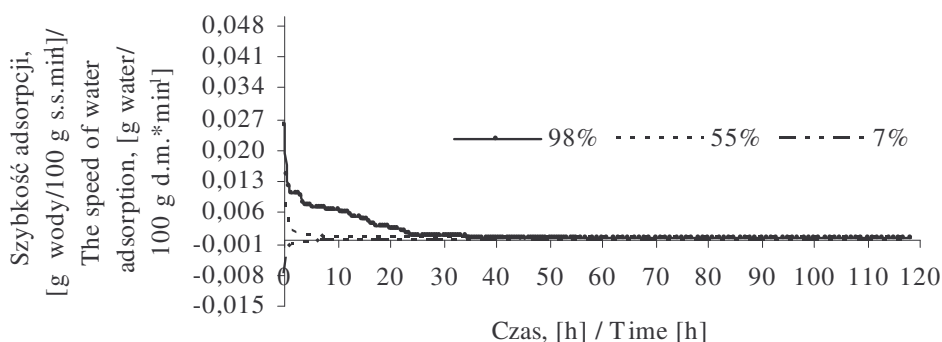
Przebieg krzywych kinetyki uwarunkowany był aktywnością wody środowiska oraz początkową zawartością wody w badanych materiałach, które wspólnie determinowały wielkość siły ssącej. Produkty umieszczone w środowisku o wyższej aktywności wody charakteryzowały się większą adsorpcją pary wodnej. Krzywe kinetyki adsorpcji pary wodnej badanych produktów przebiegały podobnie. Grzanki A w środowisku o aktywności wody $a_w = 0,98$ po pierwszej godzinie procesu zwiększyły zawartość wody, osiągając poziom 4,82 g H₂O/100 g s.s., a do końca pomiaru nastąpiło potrojenie tej wartości (14,41 g H₂O/100 g s.s.). Grzanki B w ciągu pierwszej godziny trwania pomiaru zaadsorbowały ok. 5,37 g H₂O/100 g s.s., osiągając w końcowej fazie badania wartość prawie trzykrotnie wyższą (15,48 g H₂O/100 g s.s.). Grzanki B charakteryzowały się, w początkowej fazie adsorpcji, nieznacznie większą kinetyką adsorpcji pary wodnej (różnica w kącie jaki tworzą styczne do krzywej z osią czasu) niż grzanki A, co wynikać mogło z różnic początkowej zawartości wody. Różnice wilgotności produktu i jego otoczenia, warunkują różnicę potencjału wilgotnościowego, stanowiąc tym samym siłę napędową procesu kinetyki adsorpcji pary wodnej.

W środowisku o $a_w = 0,55$ grzanki A po pierwszej godzinie osiągnęły około 3,96 g H₂O/100 g s.s. i do końca procesu zawartość wody wzrosła o ok. 39%, osiągając wartość 5,52 g H₂O/100 g s.s. W grzankach B po pierwszej godzinie pomiaru ($a_w = 0,55$) zawartość wody wyniosła 3,63 g H₂O/100 g s.s. i do końca procesu wartość ta wzrosła o ok. 53% i wynosiła 5,54 g H₂O/100 g s.s. (rys. 2 i 3)

W środowisku o $a_w = 0,07$, po pierwszej godzinie pomiaru zawartość wody w grzankach A zmniejszyła się do ok. 3,23 g H₂O/100 g s.s. i do końca procesu wielkość ta zmalała o ok. 36%, osiągając wartość 2,07 g H₂O/100 g s.s. Grzanki B po pierwszej godzinie w środowisku o najniższej aktywności wody osiągnęły zawartość wody na poziomie 2,88 g H₂O/100 g s.s., do końca pomiaru zawartość ta zmalała o 31%, przyjmując wartość ok. 2,00 g H₂O/100 g s.s. (rys. 2 i 3).

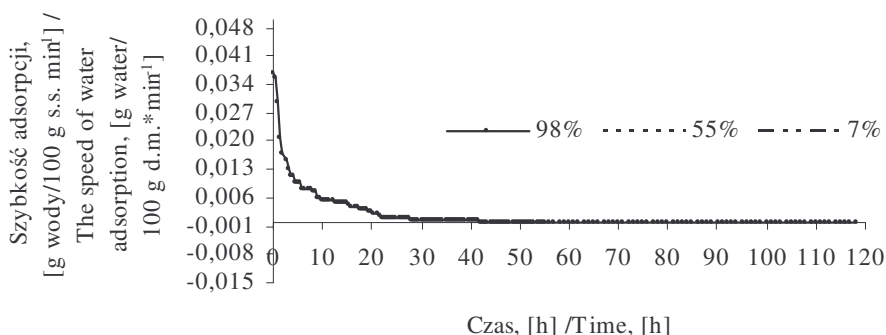
Szybkość adsorpcji pary wodnej w badanych wyrobach uwarunkowana była zawartością wody w produktach oraz wilgotnością otoczenia.

Na podstawie krzywych szybkości adsorpcji pary wodnej (rys. 4 i 5), stwierdzono, że szybkość procesu adsorpcji w badanych grzankach malała wraz ze wzrostem zawartości wody w produkcie. W środowisku o aktywności wody $a_w = 0,07$ szybkość adsorpcji wykazywała wartości ujemne.



Rys. 4. Szybkość adsorpcji pary wodnej grzanek A.

Fig. 4. The speed of water vapour adsorption of croutons A.



Rys. 5. Szybkość adsorpcji pary wodnej grzanek B.

Fig. 5. The speed of water vapour adsorption of croutons B.

Najszybciej proces adsorpcji przebiegał w czasie pierwszych dwóch godzin pomiaru, w środowisku o aktywności wody $a_w = 0,98$. W grzankach B na początku procesu szybkość adsorpcji wynosiła około $0,04 \text{ g H}_2\text{O}/(100 \text{ g s.s.}\cdot\text{min}^{-1})$, przy zawartości wody $5,37 \text{ g H}_2\text{O}/100 \text{ g s.s.}$, a przy zawartości wody $15,10 \text{ g H}_2\text{O}/100 \text{ g s.s.}$ szybkość wykazywała wartość bliską zero. Grzanki A w środowisku o aktywności wody $a_w = 0,98$ wykazywały początkową szybkość adsorpcji pary wodnej zbliżoną do szybkości grzanek B i wynosiła ona w grzankach A ok. $0,03 \text{ g H}_2\text{O}/(100 \text{ g s.s.}\cdot\text{min}^{-1})$. Grzanki A uzyskały szybkość adsorpcji bliską zero przy zawartości wody około $13,88 \text{ g H}_2\text{O}/100 \text{ g s.s.}$

W środowisku o $a_w = 0,55$, wyższą początkową szybkość adsorpcji stwierdzono w grzankach B, tj. $0,01 \text{ g H}_2\text{O}/(100 \text{ g s.s.} \cdot \text{min}^{-1})$, przy zawartości wody $3,49 \text{ g H}_2\text{O}/100 \text{ g s.s.}$ W grzankach A szybkość na początku procesu wynosiła ok. $0,009 \text{ g H}_2\text{O}/(100 \text{ g s.s.} \cdot \text{min}^{-1})$, przy zawartości wody ok. $3,86 \text{ g H}_2\text{O}/100 \text{ g s.s.}$

Badane produkty A i B w środowisku o $a_w = 0,07$ charakteryzowały się również ujemną szybkością adsorpcji, która przyjmowała największe wartości w czasie pierwszych 2 godz. pomiaru.

Wnioski

1. Izotermy adsorpcji pary wodnej badanych grzanek A i B miały przebieg zgodny z przebiegiem izoterm typu II według klasyfikacji Brunauera. Sigmoidalnym kształt izotermy związany był z występowaniem adsorpcji monowarstwowej w środowisku o aktywności wody $a_w < 0,44$, zakresu adsorpcji wielowarstwowej ($0,44 < a_w < 0,72$) i kondensacji kapilarnej ($a_w > 0,72$).
2. Grzanki A w zakresie aktywności wody $a_w = 0,42-0,98$, adsorbowały mniejsze ilości wody niż grzanki B. Produkty A charakteryzowały się większą pojemnością monowarstwy i powierzchnią właściwą sorpcji, co sugerować może ich wysoką podatność na proces rehydracji.
3. Krzywe kinetyki adsorpcji pary wodnej badanych produktów przebiegały podobnie. Produkty umieszczone w środowisku o wyższej aktywności wody, charakteryzowały się większą adsorpcją pary wodnej.
4. Szybkość procesu adsorpcji w badanych grzankach malała wraz ze wzrostem w nich zawartości wody. W środowisku o aktywności wody $a_w = 0,07$ szybkość adsorpcji wykazywała wartości ujemne, co wskazuje na zachodzenie procesu desorpcji.

Literatura

- [1] Domian E., Lenart A.: Adsorpcja pary wodnej przez żywność w proszku. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.*, 2000, **4** (25), 25-35.
- [2] Foster K.D., Bronlund J.E., Paterson A.H.J.: The prediction of moisture sorption isotherms for dairy powders. *Internat. Dairy J.*, 2005, **15**, 411-418.
- [3] Lenart A.: Charakterystyka właściwości sorpcyjnych odwodnionej żywności. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 1991, **2** (25), 1-4.
- [4] Mathlouthi M.: Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuffs. *Food Control*, 2001, **12**, 409-417.
- [5] Ociecek A.: Badania modeli oceny trwałości przechowalniczej produktów higroskopijnych na przykładzie makaronu. Praca doktorska. WSM, Gdynia 2001.
- [6] Ościk J.: Adsorpcja. PWN. Warszawa 1979.
- [7] PN-A-79011-3 Koncentraty spożywcze. Metody badań. Oznaczenie zawartości wody.
- [8] Rahman M.S.: State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability. *Food Sci. Technol.* dane bibliogr.

SORPTION PROPERTIES OF CROUTONS IN INSTANT SOUPS**S u m m a r y**

This study presents characteristics of sorption properties of croutons contained in instant soups. The sorption phenomenon was measured by means of static method analysing the water vapour adsorption isotherm and dynamic method by determining the water vapour adsorption kinetics and the process speed.

The initial water content in the material was determined by means of thermal drying in 105°C. The adsorption isotherms were determined within the water activity $a_w=0.07-0.98$. The isotherms were subjected to the BET transformation within $a_w=0.07-0.44$ water activity, the monomolecular layer capacity V_m was calculated and the respective water activity and also the adsorption surface proper was determined.

The water vapour adsorption isotherms in the products under study corresponded to Type II of the Brunauer classification. Croutons A had greater capacity of the monolayers and the adsorption surface proper; the obtained data may indicate those products' being prone to the rehydration process. The water vapour adsorption kinetics curves was up to the environment water activity and the initial water content in the material under study.

The sorption speed in the products under study was the greatest during the first 2 hours of the measurement taking (120 minutes). The water vapour adsorption speed dropped in the environment with water activity $a_w=0.55-0.98$, along with an increase in water content in the products under study.

Key words: isotherms, adsorption kinetics, proper surface, instant soups, croutons ☒