

ANETA OCIECZEK, MILLENA RUSZKOWSKA

**PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNYCH ZIARNA
WYBRANYCH ODMIAN KOMOSY RYŻOWEJ
(*CHENOPODIUM QUINOA* WILLD.)**

Streszczenie

Celem pracy była porównawcza ocena właściwości sorpcyjnych rozdrobnionego ziarna trzech odmian komosy ryżowej: czerwonej (I), białej (II) i czarnej (III). Badania obejmowały oznaczanie zawartości i aktywności wody w rozdrobnionym ziarnie oraz wyznaczenie izoterm sorpcji pary wodnej metodą statyczną w zakresie aktywności wody $a_w = 0,07 \div 0,98$ wraz z matematycznym opisem przebiegu izoterm z zastosowaniem modeli BET, GAB, Oswina i Pelega. Parametry obu modeli teoretycznych (BET i GAB) zostały użyte do oszacowania pojemności warstwy monomolekularnej i powierzchni właściwej sorpcji, natomiast model GAB zastosowano także do oszacowania ogólnej objętości kapilar oraz promienia kapilar ulegających wypełnieniu po zainicjowaniu zjawiska kondensacji kapilarnej. W celu oszacowania parametrów badanych modeli zastosowano metodę regresji nieliniowej oraz algorytm Monte Carlo. Funkcją celu była minimalizacja sumy kwadratów reszt. Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że ziarno badanych odmian komosy ryżowej różniło się początkową zawartością i aktywnością wody oraz właściwościami sorpcyjnymi. Porównanie właściwości sorpcyjnych umożliwiło wykazanie, że ziarno komosy czarnej (III) cechowało się wyższą jakością, wyrażoną poprzez stabilność przechowalniczą uwarunkowaną znacznym rozwinięciem warstwy monomolekularnej, która zabezpiecza produkt przed niekorzystnymi zmianami związanymi ze zwiększaniem zawartości wody wolnej podczas przechowywania produktu. Właściwości ziarna komosy ryżowej uwarunkowane jej odmianą powodują zróżnicowanie jej właściwości sorpcyjnych. Ponadto ustalono na podstawie wartości średniego błędów kwadratowego, który był niższy niż 10 %, że modelami najlepiej opisującymi właściwości sorpcyjne badanego ziarna były model GAB i Pelega.

Słowa kluczowe: komosa ryżowa (*Chenopodium quinoa* Willd.), BET, GAB, Oswin, Peleg, trwałość przechowalnicza

Wprowadzenie

Komosa ryżowa (*Chenopodium quinoa* Willd.) należy do najstarszych roślin uprawianych na świecie, zaliczana jest do grupy pseudozbóż, tj. zbiorczej grupy roślin

Dr hab. inż. A. Ociecek, prof. nadzw., dr inż. M. Ruszkowska, Katedra Towaroznawstwa i Zarządzania Jakością, Wydz. Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa, Uniwersytet Morski w Gdyni, ul. Morska 81-87, 81-225 Gdynia. Kontakt: a.ociecek@wpit.umg.edu.pl

niebędących zbożami, lecz przypominających je głównie ze względu na skład chemiczny. Nasiona komosy ryżowej stanowią dobre źródło białka. Według Dębskiego i Gralaka [10] zawartość białka w nasionach komosy ryżowej wynosi $12,1 \div 15,4$ % i zależy od cech odmianowych, warunków klimatyczno-glebowych i stosowanego w uprawie nawożenia mineralnego [7]. W Polsce w sklepach z żywnością ekologiczną coraz częściej dostępne są nasiona komosy ryżowej i mąka oraz inne produkty zawierające w swoim składzie przetworzoną komosę. Ze względu na dużą zawartość białek o korzystnym składzie aminokwasowym oraz wysoką plenność komosa ryżowa może stać się surowcem do produkcji preparatów białkowych (koncentratów i izolatów) służących wzbogacaniu żywności oraz do produkcji żywności zalecanej w diecie bezglutenowej, a także jako uzupełnienie ubogich w aminokwasy diet wegańskiej i wegetariańskiej [7].

W związku z różnorodnością zastosowań komosy ryżowej oraz jej zmiennością odmianową istotne jest określenie jej stabilności przechowalniczej w zależności od zawartości i stanu wody. Wrażliwość produktów na wilgoć i ich zdolność pochłaniania lub oddawania wody może być określona na podstawie kształtu izotermy adsorpcji lub desorpcji, stanowiącej graficzną zależność pomiędzy aktywnością wody a jej równowagą zawartością w produkcie [12, 18].

Celem pracy było porównanie właściwości sorpcyjnych rozdrobnionego ziarna trzech odmian komosy ryżowej (*Chenopodium Quinna* Willd.): czerwonej (I), białej (II) i czarnej (III), służące identyfikacji różnic w zakresie oddziaływania z parą wodną wynikających z różnorodności mikrostruktury powierzchni ziarna. Zakres pracy obejmował analizę wpływu odmiany komosy ryżowej na przebieg izoterm sorpcji pary wodnej w zakresie aktywności wody $a_w = 0,07 \div 0,98$.

Materiał i metody badań

Ziarno trzech odmian komosy ryżowej (czerwonej (I), białej (II) i czarnej (III)), będące obiektem badań, pochodziło z upraw ekologicznych objętych certyfikatem kontroli. Przed wykonaniem oznaczeń badany materiał poddawano procesowi rozdrabniania w śrutowniku laboratoryjnym do granulacji $> 0,2$ mm.

W rozdrobnionym ziarnie oznaczano zawartość: białka – zgodnie z ICC Method No 105/1 [28] i tłuszczu – zgodnie z AOAC 945.38F [28], a zawartość węglowodanów wyznaczano z różnicy masy badanej próbki oraz oznaczonej zawartości wody, białka i tłuszczu. Początkową zawartość wody w rozdrobnionym ziarnie komosy ryżowej odmian I, II i III oznaczano metodą suszenia do stałej masy w temp. 105 °C, pod ciśnieniem normalnym.

W tab. 1. przedstawiono skład chemiczny badanych odmian komosy ryżowej. Istotność różnic pomiędzy średnimi zawartościami poszczególnych jej składników

(białka, tłuszczu, węglowodanów) określono na podstawie wyników jednoczynnikowej analizy statystycznej ANOVA i testu Tukeya ($p \leq 0,05$).

Tabela 1. Skład chemiczny ziarna komosy ryżowej I, II i III [g/100 g]
Table 1. Chemical composition of grains of quinoa I, II and III [g/100 g]

Parametr Parameter	Ziarno komosy czerwonej I Grain of red quinoa I	Ziarno komosy białej II Grain of white quinoa II	Ziarno komosy czarnej III Grain of black quinoa III
Zawartość tłuszczu Fat content	6,75 ^a ± 0,400	6,24 ^a ± 0,123	6,80 ^a ± 0,345
Zawartość węglowodanów Carbohydrates content	64,91 ^a ± 0,030	65,61 ^{ab} ± 0,480	66,30 ^b ± 0,410
Zawartość białka Protein content	15,45 ^a ± 0,015	13,89 ^b ± 0,131	13,40 ^c ± 0,050

Objaśnienia / Explanatory notes:

W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe / Table shows mean values ± standard deviation; a - c – wartości średnie w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie przy $p \leq 0,05$ / mean values in rows denoted by different letters differ statistically significantly $p \leq 0,05$.

Aktywność wody w rozdrobnionym ziarnie badanych odmian I, II i III mierzono za pomocą aparatu AquaLab Seria 3 model TE, o dokładności ± 0,003, w temp. 20 °C.

Izotermy sorpcji wyznaczano metodą statyczną na podstawie pomiaru równowagowej wilgotności pomiędzy badanymi próbkami a atmosferą o określonej wilgotności względnej, regulowanej za pomocą roztworów takich soli, jak: NaOH (0,0698), LiCl (0,1114), CH₃COOK (0,2310), MgCl₂ (0,3303), K₂CO₃ (0,4400), Na₂Cr₂O₇ (0,5480), KJ (0,6986), NaCl (0,7542), KCl (0,8513), KNO₃ (0,9320), K₂Cr₂O₇ (0,9793). Badany materiał, pobrany bezpośrednio z opakowania (bez wstępnego procesu dosuszania), poddawano procesowi rozdrabniania. Poszczególne próbki rozdrobnionego materiału przeznaczone do wyznaczenia izoterm sorpcji umieszczano w ilości ok. 2 g w naczynkach wagowych o średnicy ok. 35 mm, tak aby całkowicie i równomiernie pokryć powierzchnię naczynka. Badania obejmowały zakres aktywności wody 0,07 ÷ 0,98. W eksykatorach o aktywności wody powyżej 0,7 umieszczano tymol w celu ochrony próbek przed rozwojem mikroflory. Temperatura badania wynosiła 20 ± 1 °C. Czas ustalania równowagi układu wynosił 90 dni od umieszczenia prób w eksykatorach. Wszystkie oznaczenia przeprowadzono w trzech powtórzeniach.

Na podstawie początkowej masy produktu oraz zmian zawartości wody po upływie założonego w badaniach czasu przechowywania (90 dni) obliczano równowagową zawartość wody i wykreślano izotermy sorpcji. Ocena zróżnicowania przebiegu izoterm sorpcji w całym zakresie a_w analizowano statystycznie. Zastosowano analizę wa-

riancji Anova dla klasyfikacji pojedynczej z wykorzystaniem programu Statistica 6.0-StatSoft Polska 1997.

W celu określenia różnic w przebiegu zjawiska sorpcji dokonano identyfikacji parametrów wybranych modeli izoterm sorpcji. Dane empiryczne opisano wykorzystując równanie BET, równanie GAB, równanie Pelega i równanie Oswina:

– równanie BET o postaci [14]:

$$v = \frac{v_m C a_w}{(1 - a_w)[1 + (C - 1)a_w]} \quad (1)$$

gdzie:

a_w – aktywność wody [-],

v – równowagowa zawartość wody [g H₂O/100 g s.m.],

v_m – zawartość wody w monowarstwie [g H₂O/100 g s.m.],

C – stała energetyczna,

– równanie GAB o postaci [14]:

$$v = \frac{v_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (2)$$

gdzie:

a_w – aktywność wody [-],

v – równowagowa zawartość wody [g H₂O/100 g s.m.],

v_m – zawartość wody w monowarstwie [g H₂O/100 g s.m.],

C – stała energetyczna Guggenheima,

K – stała korygująca właściwości cząsteczek tworzących wielowarstwę w porównaniu do fazy ciekłej,

– równanie Pelega o postaci [14]:

$$v = A a_w^B + D a_w^E \quad (3)$$

gdzie:

A , B , D i E – stałe,

a_w – aktywność wody [-],

v – równowagowa zawartość wody [g H₂O/100 g s.m.],

– równanie Oswina o postaci [14]:

$$v = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B \quad (4)$$

gdzie:

A i B – stałe,

a_w – aktywność wody [-].

Parametry wybranych modeli wyznaczano na podstawie danych empirycznych. Zastosowano regresję nieliniową i algorytm Monte Carlo, dzięki czemu uniknięto zatrzymania procesu estymacji przez lokalne minimum. Jako funkcję celu przyjęto minimalizację sumy kwadratów reszt. Wartości błędów standardowych wyznaczonych parametrów równań szacowano przy wykorzystaniu makropolecenia SolverAid bazującego na macierzy Hessego. Przydatność modeli do opisu danych doświadczalnych oceniono na podstawie średniego błędu kwadratowego (RMS) wyrażonego w % [25].

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (\frac{v_e - v_o}{v_e})^2}{N}} \cdot 100\%, \quad (5)$$

gdzie:

N – liczba danych,

v_e – doświadczalna równowagowa zawartość wody [g H₂O/100 g s.m.],

v_o – prognozowana równowagowa zawartość wody [g H₂O/100 g s.m.].

Ponadto, znając objętość pary wodnej zaadsorbowanej w temperaturze niższej od temperatury wrzenia oraz tzw. powierzchnię siadania wody, obliczano powierzchnię właściwą adsorbentu z równania [23]:

$$a_{sp} = \omega \frac{v_m}{M} N, \quad (6)$$

gdzie:

a_{sp} – powierzchnia właściwa sorpcji [m²/g],

N – liczba Avogadra [6,023·10²³ cząsteczek/mol],

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

ω – powierzchnia siadania wody [1,05·10⁻¹⁹ m²/cząsteczkę].

Rozmiary i objętość kapilar badanego materiału wyznaczano dla obszaru kondensacji kapilarnej, stosując równanie Kelvina [14] i zakładając cylindryczny kształt kapilar:

$$\ln a_w = \frac{2\sigma V}{r_k RT} \quad (7)$$

gdzie:

σ – napięcie powierzchniowe cieczy w temperaturze T [N/m],

r_k – promień kapilary [nm],

R – uniwersalna stała gazowa [kJ/mol·K],

T – temperatura procesu [K],

V – objętość molowa adsorbentu [m³/mol].

Wyniki i dyskusja

Woda jest jednym z podstawowych składników żywności. Decyduje o wyglądzie oraz smaku produktów spożywczych, odgrywa główną rolę w kształtowaniu właściwości fizycznych, chemicznych oraz biochemicznych żywności. Wpływa także na stabilność mikrobiologiczną żywności oraz jej podatność na degradację uwarunkowaną czynnikami fizycznymi (np. dyfuzją), chemicznymi (np. hydrolizą) czy biochemicznymi (np. hydrolizą enzymatyczną) [24].

Początkowa zawartość i aktywność wody warunkuje zdolność do adsorpcji lub desorpcji wody z otoczenia w zależności od różnicy potencjałów tych parametrów charakteryzujących produkt i jego otoczenie. W tab. 2. zestawiono średnie zawartości i aktywności wody oznaczone w rozdrobnionym ziarnie badanych odmian komosy ryżowej. Największą zawartością wody charakteryzowało się ziarno komosy odmiany czarnej III, natomiast zawartości wody w odmianie komosy czerwonej (I) i białej (II) były na zbliżonym poziomie. Wykazano statystycznie istotną różnicę ($F_{obl.} = 16,656$; $F_{kryt.} = 5,143$) pod względem zawartości wody pomiędzy badanymi próbkami rozdrobnionego ziarna. Wyniki testu post hoc Tukeya pozwoliły stwierdzić, że rozdrobnione ziarno komosy czarnej III różniło się istotnie pod tym względem zarówno od ziarna komosy czerwonej I, jak i białej II. Najwyższą aktywnością wody cechowało się ziarno komosy odmiany czerwonej I, najniższą zaś – ziarno komosy odmiany czarnej III (tab. 2). Na podstawie analizy wariancji ($F_{obl.} = 870,1$; $F_{kryt.} = 5,143$), jak i testu post hoc Tukeya wykazano statystycznie istotne różnice w poziomie aktywności wody pomiędzy wszystkimi badanymi próbkami.

Tabela 2. Początkowa zawartość wody i aktywność wody w rozdrobnionym ziarnie trzech odmian komosy ryżowej (I, II i III)

Table 2. The initial water content and water activity of the grain refined three varieties of quinoa (I, II, and III)

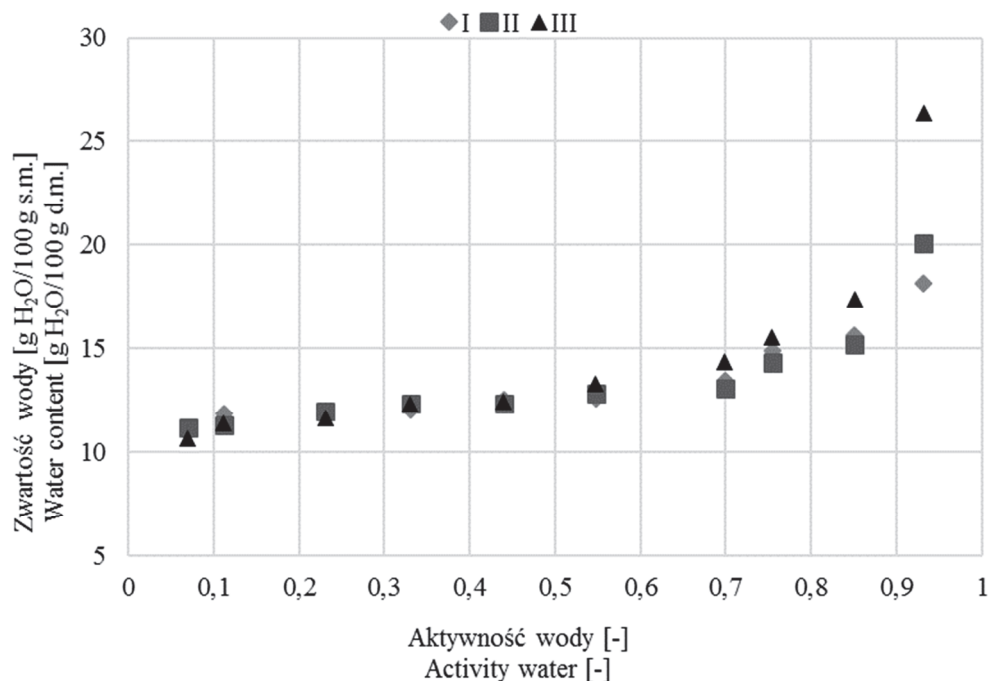
Ziarno komosy Quinoa grain	Zawartość wody [g/100 g s.m.] Water content [g/100 g d.m.]	SD	Aktywność wody Water activity [-]	SD
I	12,54 ^a	0,255	0,593 ^a	0,001
II	12,67 ^a	0,164	0,543 ^b	0,001
III	13,49 ^b	0,057	0,493 ^c	0,003

Pomimo stosunkowo małej zawartości wody ziarno komosy odmiany czerwonej I, jak również odmiany białej II, charakteryzowało się wysokim poziomem jej aktywności, co wskazywało na stosunkowo słaby stopień związania wody z suchą matrycą ziarna tych dwóch odmian. Można założyć, że relacja ta była uwarunkowana mniejszą liczbą grup hydrofilowych oraz ich niższym stopniem powinowactwa do wody lub też

występowaniem oddziaływań pomiędzy cząsteczkami wody w warstwie monomolekularnej, których obecność przyczynia się do wzrostu mobilności wody [21, 27].

Źródłem wielu cennych informacji dotyczących stanu wody w materiale są izoterm sorpcji. Ilustrują one zależność pomiędzy ilością wody zaadsorbowanej przez jednostkę masy produktu żywnościowego a aktywnością wody w stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu całkowitym. Ten charakterystyczny dla każdego produktu związek można przedstawić w postaci graficznej lub w postaci parametrów matematycznych modeli służących ich opisowi. Dzięki znajomości izoterm sorpcji wody można określić wrażliwość produktu na wilgoć, stopień chłonięcia przez niego wody, jak również przewidzieć zmiany, jakie mogą wystąpić w materiale podczas jego przechowywania. Znajomość kształtu izoterm sorpcji pozwala określać charakterystyczny mechanizm wiązania wody w badanym materiale [12, 18].

Większość produktów spożywczych zawierających związki wysokocząsteczkowe można opisać izotermą o kształcie sigmoidalnym, której przebieg zależy od składu chemicznego, temperatury oraz stanu fizycznego poszczególnych składników badanego materiału [20]. Przebieg izoterm sorpcji w przypadku ziarna badanych odmian komosy ryżowej przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Izoterm sorpcji rozdrobnionego ziarna komosy ryżowej I, II, III

Fig. 1. Sorption isotherms of comminuted grains of quinoa I, II and III

Wyznaczone empirycznie izotermy sorpcji przedstawiały proces oddziaływania powierzchniowego, a kształt krzywych był zbliżony do II typu izoterm w klasyfikacji Brunauera [5], charakterystycznych dla produktów zawierających znaczne ilości skrobi oraz białka [22, 18]. Po ocenie przebiegu wyznaczonych izoterm sorpcji stwierdzono, że w zakresie aktywności wody: $0,07 \div 0,60$ (I), $0,07 \div 0,55$ (II), $0,07 \div 0,50$ (III) (rys. 2) zachodził proces desorpcji wody, a powyżej tych zakresów aktywności wody – proces adsorpcji uwarunkowany przede wszystkim zawartością wody w badanych produktach oraz jej stanem związanym ze specyficznym składem chemicznym produktów, tj. dużą zawartością węglowodanów i białka, a zatem makrocząsteczek bogatych w miejsca polarne [19, 20]. Analogiczną procedurę postępowania badawczego polegającą na wyznaczeniu izoterm sorpcji materiału, który nie został poddany wcześniej procesowi dosuszania, przyjęli Gondek i Lewicki [15]. Podobnie, jak w cytowanych badaniach, wyznaczone izotermy sorpcji wody opisujące wszystkie badane próbki komosy ryżowej charakteryzowały się ciągłością przebiegu w całym zakresie aktywności wody. Tym samym można założyć, że podczas procesu sorpcji wody nie zachodziły w badanych próbkach procesy zmiany struktury wynikające ze wzrostu uporządkowania poszczególnych składników [15, 19]. Jednocześnie, mając na uwadze wyniki badań Gondek i Lewickiego [15], założono, że zachowanie ciągłości izotermy wskazuje na brak histerezy, który ma związek z rozpuszczaniem i krystalizacją cukrów. Roman i wsp. [29] oraz Tsami i wsp. [32] twierdzą, że wartość aktywności wody, przy której obserwowana jest histereza, jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości cukrów. Również Bolin [4] w badaniach rodzynek o dużej zawartości cukrów odnotował występowanie histerezy, gdy aktywność wody była niższa niż 0,3. Na podstawie przytoczonych stwierdzeń założono, że rozdrobnione ziarno komosy, cechujące się obecnością przede wszystkim krystalicznej skrobi o nikomej ilości obszarów amorficznych, uwarunkowanej peryferyjnym uszkodzeniem granul skrobiowych w wyniku jej rozdrabniania, nie będzie wykazywało zjawiska histerezy lub będzie się ona lokowała w obszarze odpowiadającym wysokim wartościom aktywności wody.

Po przekroczeniu $a_w = 0,70$ w przypadku ziarna wszystkich odmian komosy ryżowej stwierdzono znaczną intensyfikację zjawiska adsorpcji objawiającą się wzrostem dynamiki procesu pochłaniania pary wodnej, która znalazła odzwierciedlenie w przegięciu krzywej sorpcji i prawdopodobnie wskazywała na zainicjowanie zjawiska kondensacji kapilarnej. Zjawisko to można utożsamiać z przekroczeniem poziomu wilgotności krytycznej, decydującej o utracie zdolności produktu do dalszego przechowywania.

Porównano przebieg krzywych sorpcji we wspólnym układzie odniesienia i stwierdzono, że wyraźnie wyższym położeniem, wskazującym na większą higroskopijność (począwszy od aktywności wody $a_w = 0,44$), charakteryzowała się izoterma komosy czarnej (III). Można założyć, że nietypowe położenie izotermy sorpcji

zdeteminowane było w głównej mierze stanem fizycznym składników o charakterze hydrofilowym (skrobi i białka). Od dawna wiadomo, że rozdrabnianie (podobnie jak inne procesy jednostkowe, np. suszenie konwekcyjne, suszenie rozpyłowe, liofilizacja, mieszanie) może powodować destrukcje w materiałach „krystalicznych”, do których zalicza się naturalne skrobie. Obecność destrukcji powstających w wyniku rozdrabniania, powodujących powstawanie amorficznych regionów w krystalicznych ciałach stałych, może powodować podwyższenie ich higroskopijności, a tym samym przyczyniać się do obniżenia stabilności fizykochemicznej, a w konsekwencji trwałości przechowalniczej [26].

Komosa czarna (III) cechowała się większą zawartością węglowodanów w porównaniu z ziarnem pozostałych odmian, jednak istotna różnica ($F_{obl.} = 10,933$; $F_{kryt.} = 5,143$) pod względem przeciętnej zawartości tego składnika dotyczyła ziarna komosy czerwonej I i czarnej III, na którą wskazuje wynik testu Tukeya. Ocena istotności różnic pomiędzy średnią zawartością tłuszczu (tab. 1) w badanych próbkach ziarna komosy ryżowej umożliwiła wykazanie, że różnice te nie są statystycznie istotne ($F_{obl.} = 2,9178$; $F_{kryt.} = 5,143$). Natomiast różnice pod względem zawartości białka (tab. 1) ($F_{obl.} = 520,519$; $F_{kryt.} = 5,143$) były statystycznie znaczące w każdym z porównywanych wariantów, co zostało potwierdzone wynikami testu Tukeya. Dlatego też zróżnicowanie chemiczne może być traktowane jako ważny czynnik zmienności, mający wpływ na właściwości sorpcyjne badanych próbek.

Ahleneck i Zografi [1] wykazali, że silnie odwodnione materiały, cechujące się obecnością przynajmniej częściowo amorficznej, a zatem zróżnicowanej fizycznie struktury matrycy, są skłonne do intensywnego pochłaniania wody szczególnie przez te właśnie obszary amorficzne. W takiej sytuacji nawet pozornie nieistotny wzrost zawartości wody w rzeczywistości będzie tworzył ważne dla stabilności produktu skupisko wody usytuowane w jednym małym obszarze próbki, co określane jest jako „amplifikacja” działania wody. Wówczas nawet nieznaczący statystycznie wzrost ilości wody może zmieniać mobilność cząsteczkową w tych nieuporządkowanych regionach i inicjować zmiany, które powodują niestabilności fizyczną i chemiczną [6], a w konsekwencji obniżają trwałość lub decydują o różnicowaniu cech technologicznych.

Rozkład wyników opisujących przebieg krzywych sorpcji poddano analizie wariancji (Anova). Zbadano wpływ jednego czynnika klasyfikującego podzielonego na wiele poziomów na wartość badanej cechy mierzalnej. Zmienną zależną była aktywność wody, zmienną grupującą – odmiana komosy. Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że odmiana komosy ryżowej była istotnym czynnikiem różnicującym przebieg izoterm sorpcji w zakresie $(0,07 \div 0,11)$ oddziaływań typu woda – matryca ($p = 0,000067 \div 0,0002$) decydujących o pojemności monowarstwy oraz przebiegu zjawiska kondensacji kapilarnej $(0,69 \div 0,85)$ ($p = 0,000067 \div 0,0117$). Wyniki te mogą

wskazywać na istotny wpływ różnic w składzie chemicznym oraz charakterystyce mikrostrukturalnej powierzchni ziarna badanych odmian komosy ryżowej na jej właściwości sorpcyjne.

Izotermy sorpcji pary wodnej opisujące żywność znajdują odzwierciedlenie w więcej niż jednym modelu sorpcji. Kryteriami stosowanymi do wyboru najbardziej odpowiedniego modelu sorpcji są stopień dopasowania do danych eksperymentalnych i prostota modelu. W dążeniu do matematycznego wyrażenia zależności między aktywnością wody w żywności a jej zawartością opracowano do tej pory ponad 200 modeli np. Langmuira, Brunauera (BET), Guggenheima (GAB), Oswina, Smitha, Halseya, Hendersona, Iglesiasa-Chirife'a, Pelega i wiele innych, których parametry zostały określone za pomocą dwóch, trzech, czterech lub sześciu współczynników regresji częściowej, wyjaśniających każdą z trzech stref specyficznych dla izotermy sorpcji [3]. W wielu przypadkach model, który dobrze opisuje zjawisko sorpcji przebiegające na powierzchni określonego produktu spożywczego może być nieskuteczny przy opisie tego zjawiska na powierzchni innego produktu [15]. Ponadto określony model może wykazywać odpowiednią zdolność przewidywania jedynie dla pewnych zakresów aktywności wody [3].

Równanie BET jest najczęściej stosowane do opisu właściwości sorpcyjnych żywności odwodnionej i stanowi podstawę w interpretacji zjawiska sorpcji wielowarstwowej, w szczególności znajdującego odzwierciedlenie w izotermach typu II i III. Jest również skuteczną metodą szacowania ilości wody związanej przez grupy polarne żywności odwodnionej [31]. Model BET opracowany przez Brunauera, Emmetta i Tellera zakłada, że sigmoidalny kształt izotermy jest wywołany adsorpcją wielowarstwową. W myśl tego założenia każda zaadsorbowana cząsteczka staje się centrum adsorpcyjnym dla następnej cząsteczki adsorbentu. Siły występujące przy tworzeniu kolejnych warstw są analogiczne do sił powodujących skraplanie pary do cieczy. Za pomocą tego modelu można obliczyć zawartość wody związanej w warstwie monomolekularnej przy założeniu jednorodności powierzchni adsorpcyjnej oraz braku oddziaływań między zaadsorbowanymi cząsteczkami wody. Model BET dobrze charakteryzuje niektóre typy izoterm w zakresie aktywności wody nawet do $a_w = 0,5$, choć w większości przedstawione w literaturze wyniki mieszczą się w zakresie do $a_w = 0,33$.

W celu oszacowania wybranych parametrów mikrostruktury powierzchni oraz przebiegu zjawiska sorpcji empirycznie wyznaczone izotermy sorpcji wody poddano transformacji zgodnie z modelem BET w zakresie $a_w = 0,07 \div 0,33$. Parametry równania BET: pojemność monowarstwy v_m i stałą energetyczną C oraz sumę kwadratów odchyłek wartości teoretycznych od wartości empirycznych (SKO) wraz wartościami błędów standardowych oraz wartości średniego błędu kwadratowego (RMS) przedstawiono w tab. 3.

Tabela 3. Parametry równania BET

Table 3. BET equation parameters

Parametr Parameter	Ziarno komosy I Grain of quinoa I		Ziarno komosy II Grain of quinoa II		Ziarno komosy III Grain of quinoa III	
	Wartość Value	Błąd Error	Wartość Value	Błąd Error	Wartość Value	Błąd Error
v_m	2,38	± 4,03	2,18	± 3,59	2,02	± 3,28
C	2,59	± 3,12	2,77	± 3,20	2,89	± 3,26
SKO	69,84	± 5,91	66,43	± 5,76	62,49	± 5,59
RMS	24,44		24,05		23,86	

Pojemność monowarstwy (v_m) służy określeniu pojemności sorpcyjnej adsorbentów i traktowana jest jako wskaźnik dostępności miejsc polarnych dla pary wodnej, niezależnie od tego, który ze składników jest źródłem grup hydrofilowych. O pojemności v_m decydują: liczba poszczególnych składników bogatych w miejsca polarne oraz ich stan fizyczny, determinując ilość wody, która jest silnie związana z matrycą żywności [20]. Wyznaczone wartości monowarstwy mieściły się w zakresie $2,02 \div 2,38$ g H₂O na 100 g s.m. produktu. Wyższe wartości v_m stwierdzono w przypadku ziarna komosy czerwonej I i białej II. Wyniki te wskazują na zróżnicowanie stanu suchej matrycy ziarna badanych odmian komosy uwarunkowanego odmianowo. Struktura granul skrobiowych jest różna w zależności od jej pochodzenia i może dodatkowo ulegać zmianom na skutek ich dezagregacji w czasie rozdrabniania lub interakcji pomiędzy granulami skrobi i innymi składnikami mieszaniny, co jest przedmiotem innych badań [13, 30]. Biorąc pod uwagę nietypowe położenie izotermy komosy czarnej (III) ($a_w > 0,44$) można założyć, że wraz ze wzrostem zawartości wody w otoczeniu, powodującej intensyfikację zjawiska pochłaniania powierzchniowego, dochodziło do zmian mikrostrukturalnych szczególnie obszarów amorficznych. To zaś mogło powodować odsłanianie kolejnych miejsc polarnych. Skuteczne otwieranie się mikrostruktury uzależnione jest od jej amorficzności sprzyjającej lokalnemu wzrostowi higroskopijności i „amplifikacji” działania wody. Zjawisko to syntetycznie opisał Buckton [6].

Stała energetyczna C odzwierciedla różnicę pomiędzy entalpią desorpcji monowarstwy i entalpią parowania ciekłego adsorbentu. Uzyskane wyniki stałej C ($C \geq 2$) potwierdzają sigmoidalny kształt krzywej adsorpcji i pozwalają przypuszczać, że w badanych produktach zachodził jedynie proces adsorpcji fizycznej.

Oszacowane wartości pojemności monowarstwy v_m stanowiły podstawę do obliczenia powierzchni właściwej sorpcji, która największą wartość przyjęła w przypadku komosy czerwonej I (83,7 m²/g), najmniejszą zaś w przypadku komosy czarnej III (71,1 m²/g).

Modelu BET nie zastosowano natomiast do obliczenia ogólnej objętości kapilar, ponieważ model ten wykazuje stałą tendencję do znacznego zawyżenia równowagowej zawartości wody po przekroczeniu punktu odpowiadającego początkowi zjawiska kondensacji kapilarnej, a obszar ten stanowi podstawę tego oszacowania.

Drugim teoretycznym modelem użytym do opisu właściwości sorpcyjnych ziarna komosy i scharakteryzowania wybranych parametrów mikrostruktury powierzchni był model GAB, który ma wiele zalet w porównaniu z innymi modelami. Jedną z najważniejszych właściwości modelu GAB jest to, że ma on realistyczne tło teoretyczne, ponieważ stanowi udoskonalenie teorii adsorpcji fizycznej Langmuira i BET. Model GAB wskazuje, że stan cząsteczek sorbatu w drugiej warstwie jest identyczny jak w warstwach wyższych, ale różni się od stanu ciekłego. Molekuły wody tworzące warstwę drugą i kolejne zwykle wypełniają małe naczynia włosowate i są słabiej związane z matrycą ciała stałego niż monomolekularna warstwa wody, przez co przyczyniają się do postępującego rozluźniania struktury i odsłaniania dodatkowych miejsc polarnych. Ta frakcja wody występującej w produktach żywnościowych jest postrzegana jako ciągłe przejście od wody związanej do wody wolnej. W celu zapewnienia bardziej precyzyjnego, w porównaniu z modelem BET, opisu zjawiska sorpcji na powierzchni ciała stałego, model GAB zawiera trzecią stałą (K), która określa różnicę potencjału chemicznego pomiędzy molekułami tworzącymi wielowarstwę (opisywaną jako II obszar izoterm sorpcji) i cząsteczkami czystej chemicznie wody.

Główną zaletą modelu GAB jest to, że jego parametry mają znaczenie fizyczne w interpretacji zjawiska sorpcji. Poza tym pozwala on na badanie wpływu temperatury na izotermę z zastosowaniem równań typu Arrheniusa [2]. Wadą modelu GAB jest zaniżanie prognozowanych równowagowych zawartości wody odpowiadających wysokim poziomom jej aktywności ($a_w > 0,93$). Ten typ modelu traci swą wysoką zdolność predykcyjną w zakresie bardzo dużej wilgotności. Tym samym należy podkreślić, że metoda wykorzystująca nasycone roztwory soli w wyznaczaniu izoterm sorpcji nie powinna być źródłem pełnego zakresu danych w przypadku ich zastosowania do matematycznego opisu krzywej sorpcji z użyciem modelu GAB. Parametry równania GAB zidentyfikowane z uwzględnieniem opisanych powyżej ograniczeń wraz z wartościami błędów przedstawiono w tab. 4.

Porównanie wartości SKO i RMS (tab. 3 i 4) pozwala stwierdzić, że model GAB lepiej i w szerszym zakresie a_w opisuje przebieg zjawiska sorpcji w badanych próbkach komosy ryżowej niż model BET. Przyjmuje się bowiem, że wielkość średniego błędu kwadratowego (RMS) na poziomie niższym niż 10 % wskazuje na dobrą zgodność dopasowania modelu do danych sorpcyjnych w całym badanym zakresie a_w [25]. Wyznaczone na podstawie modelu GAB wartości v_m były wyższe niż w przypadku modelu BET, jednocześnie mieściły się w zakresie $8,97 \div 10,45$ g H₂O na 100 g s.m. ziaren

komosy, co odpowiadało zakresowi podanemu przez Karela [15], jako typowemu dla produktów żywnościowych.

Tabela 4. Parametry równania GAB

Table 4. GAB equation parameters

Parametr Parameter	Ziarno komosy I Grain of quinoa I		Ziarno komosy II Grain of quinoa II		Ziarno komosy III Grain of quinoa III	
	Wartość Value	Błąd Error	Wartość Value	Błąd Error	Wartość Value	Błąd Error
v_m	10,44	$\pm 0,42$	10,15	$\pm 0,64$	8,97	$\pm 1,01$
C	$1,04E + 12$	$\pm 1,12E + 20$	$1,47E + 11$	$\pm 3,78E + 19$	$1,48E + 11$	$\pm 5,11E + 19$
K	0,41	$\pm 0,04$	0,45	$\pm 0,06$	0,65	$\pm 0,06$
SKO	5,01	$\pm 0,85$	14,17	$\pm 1,42$	36,07	$\pm 2,27$
RMS	5,03		7,67		11,60	

Wartość parametru C jest według Lewickiego [17] ważnym wyznacznikiem wskazującym na poprawność wyboru modelu GAB do opisu danych empirycznych. Parametr ten zawiera się w przedziale $5,67 \div \infty$, co wskazuje na właściwy wybór modelu. Warunek ten został spełniony we wszystkich wariantach eksperymentu. Z kolei według Diosady'ego i wsp. [11] silne oddziaływania adsorbent – adsorbat o charakterze egzotermicznym prowadzą do obniżenia temperatury procesu oraz zwiększenia wartości C . Na podstawie tych wskazań można stwierdzić, że proces powierzchniowego pochłaniania wody przez badane próbki komosy ryżowej miał charakter chemiczny.

Parametr K służy korygowaniu właściwości cząsteczek pary wodnej zlokalizowanych w wielowarstwie adsorpcyjnej w porównaniu z fazą ciekłą. Wartość parametru K wskazuje na zakres stosowania równania GAB. Lewicki [17] wykazał bowiem, że jednym z warunków prawidłowego zastosowania równania GAB do opisu eksperymentu jest wartość K mieszcząca się w zakresie $0,24 \div 1$, co zostało spełnione w badanym przypadku. Lewicki [17] stwierdził, że kiedy wartość liczbowa stałej K mieści się we wskazanym zakresie, to utrzymanie błędu obliczenia zawartości wody w monowarstwie na poziomie $\pm 15,5\%$ wymaga wartości liczbowej stałej C większej niż 5,5. Ponadto według Caurie [8] wartość K pozwala zróżnicować adsorpcję monomolekularną ($K \leq 0,5$) i wielowarstwową ($K > 0,5$). Z kolei Chirife i Iglesias [9] stwierdzili, że wartość K uzależniona jest od rodzaju opisywanego produktu. W przypadku kiedy pochłanianie zachodzi na powierzchni struktur białkowych, wartości parametru K mieszczą się w zakresie $0,82 \div 0,86$, w przypadku struktur skrobiowych – w zakresie $0,7 \div 0,77$. Biorąc pod uwagę specyfikę badanego materiału, uzyskane wartości K należy traktować raczej jako wynik interakcji zachodzących podczas pochłaniania molekuł wody

przez heterogenną strukturę rozdrobnionego ziarna komosy niż jako prostą wypadkową oddziaływania białka i skrobi.

Tabela 5. Charakterystyka strukturalna rozdrobnionego ziarna komosy ryżowej I, II, III

Table 5. Structural characteristics of comminuted grains of quinoa I, II and III

Ziarno komosy Grain of quinoa	Powierzchnia właściwa sorpcji a_{sp} [m ² /g s.m.] Specific surface area of sorption a_{sp} [m ² /g d.b.]	Ogólna objętość kapilar [nm ³ /100 g s.m.] General capacity of capillaries [nm ³ /100 g d.b.]	Promień kapilar przy $a_w = 0,70$ [nm] Capillary radius at $a_w = 0,70$ [nm]
I	367	62,46	2,53
II	357	64,00	2,57
III	315	76,78	2,85

Wartości monowarstwy v_m , wyznaczone z modelu GAB wykorzystano do obliczenia powierzchni właściwej sorpcji (tab. 5), która największą wartość przyjęła w przypadku komosy czerwonej I (367 m²/g), najmniejszą zaś – w przypadku komosy czarnej III (315 m²/g). Dane wygenerowane na podstawie modelu GAB zastosowano także do obliczenia ogólnej objętości kapilar badanego materiału jako sumy objętości wody zaadsorbowanej przez materiał w zakresie aktywności wody 0,70 ÷ 0,93 ze względu na przydatność tego modelu do opisywania krzywych sorpcji w szerokim zakresie [14, 20]. Wykazano, że komosa czarna III cechowała się najbardziej porowatą strukturą powierzchni, czego wyrazem była najwyższa wartość ogólnej objętości kapilar (76,78 nm³/100 g s.m.). Jednocześnie w warunkach zainicjowania kondensacji kapilarnej na powierzchni ziarna komosy czarnej III wypełnieniu ulegały kapilary o największym promieniu (2,85 nm). Ziarno pozostałych dwóch odmian charakteryzowało się zbliżonymi i mniejszymi wartościami ogólnej objętości kapilar w porównaniu z komosą czarną (tab. 5) oraz mniejszymi rozmiarami kapilar ulegających wypełnieniu w czasie wystąpienia kondensacji kapilarnej (tab. 5). Podsumowując, można przypuszczać, że pory o większym promieniu determinują większą objętość ogólną kapilar w produkcji. Z kolei produkty o strukturze mikrokapilarnej mogą cechować się bardziej rozwiniętą powierzchnią monomolekularną, co wynika najprawdopodobniej ze znacznego rozwinięcia powierzchni sorpcji przez powierzchnię małych kapilar.

Do opisu izoterm sorpcji rozdrobnionego ziarna komosy ryżowej I, II i III zastosowano również czteroparametrowy model Pelega oraz dwuparametrowy model Oswina. Zarówno model Oswina z 1946 roku, jak i model Pelega z 1993 roku opisywane są jako równania empiryczne pozbawione teoretycznego tła [3]. Wyniki licznych prac, jak również niniejszej pracy wskazują, że model Pelega przedstawia taką samą lub nawet większą przydatność do opisu sorpcji pary wodnej niż model GAB (tab. 6).

Tabela 6. Parametry równania Pelega

Table 6. Peleg equation parameters

Parametr Parameter	Ziarno komosy I Grain of quinoa I		Ziarno komosy II Grain of quinoa II		Ziarno komosy III Grain of quinoa III	
	Wartość Value	Błąd Error	Wartość Value	Błąd Error	Wartość Value	Błąd Error
<i>A</i>	12,77	± 0,39	13,40	± 0,27	29,53	± 3,63
<i>B</i>	0,05	± 0,02	0,07	± 0,01	12,68	± 1,75
<i>D</i>	7,77	± 0,66	15,41	± 1,96	14,32	± 0,44
<i>E</i>	5,34	± 0,95	11,87	± 1,79	0,12	± 0,02
SKO	0,66	± 0,33	0,68	± 0,34	1,79	± 0,55
RMS	1,88		1,88		3,04	

W modelu Pelega wartość RMS oszacowania krzywej sorpcji rozdrobnionego ziarna komosy czerwonej (I) oraz białej (II) wynosiła 1,88 %, a komosy czarnej (III) – 3,04 %, co wskazuje, że model ten bardzo dobrze opisuje dane eksperymentalne niezależnie od cech odmianowych. Model Oswina z kolei zdecydowanie najslabiej odwzorowuje dane eksperymentalne. Wartości RMS w przypadku modelu Oswina wynosiły od 37,25 do 40,81 % (tab. 7).

Tabela 7. Parametry równania Oswina

Table 7. Oswin equation parameters

Parametr Parameter	Ziarno komosy I Grain of quinoa I		Ziarno komosy II Grain of quinoa II		Ziarno komosy III Grain of quinoa III	
	Wartość Value	Błąd Error	Wartość Value	Błąd Error	Wartość Value	Błąd Error
<i>h</i>	36,7585	± 9,0338	34,4612	± 8,9917	28,3303	± 7,6019
<i>z</i>	-0,3432	± 0,1675	-0,2901	± 0,1717	-0,0800	± 0,1545
SKO	201,553	± 5,0194	222,1023	± 5,2690	246,7318	± 5,5535
RMS	37,25		38,70		40,81	

Porównanie statystyk służących ocenie zdolności predykcyjnej poszczególnych modeli umożliwiło jednoznaczne wykazanie, że kryterium dobrego dopasowania modelu do danych eksperymentalnych spełniały modele GAB i Pelega. Przy tym, uwzględniając teoretyczny charakter modelu GAB, można wskazać na jego wyższą przydatność w badaniach nad zjawiskami powierzchniowymi zachodzącymi w żywności odwodnionej, które decydują o jej stabilności przechowalniczej.

Wnioski

1. Izotermy sorpcji wody rozdrobnionego ziarna wszystkich badanych odmian komosy ryżowej cechowały się przebiegiem typowym dla izotermy typu II według klasyfikacji Brunauera.
2. Rozdrobnione ziarno poszczególnych odmian komosy różniło się między sobą właściwościami sorpcyjnymi. Odmiana komosy czarnej (III) charakteryzowała się najmniejszą pojemnością warstwy monomolekularnej, a w konsekwencji także powierzchnią właściwą sorpcji. Jednocześnie cechowała się odmienną od pozostałych dwóch odmian porowatością. Po zainicjowaniu zjawiska kondensacji kapilarnej na powierzchni cząstek rozdrobnionego ziarna komosy czarnej (III) wypełnianiu ulegały kapilary o większym promieniu w porównaniu z pozostałymi dwoma badanymi próbami. Jednocześnie rozdrobnione ziarno komosy czarnej cechowało się większą ogólną objętością kapilar niż ziano komosy czerwonej (I) i białej (II).
3. Modele GAB i Pelega dobrze opisywały dane sorpcyjne rozdrobnionego ziarna wszystkich badanych odmian komosy ryżowej w pełnym zakresie aktywności wody. Obliczony średni błąd kwadratowy (RMS) w przypadku tych modeli oscylował na poziomie niższym niż 10 %.

Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową 453/DS/2018

Literatura

- [1] Ahlneck C., Zografi G.: The molecular basis of moisture effects on the physical and chemical stability of drugs in the solid state. *Int. J. Pharm.*, 1990, 62, 87-95.
- [2] Al-Muhtaseb A.H., McMinn W.A.M., Magee T.R.A.: Moisture sorption isotherm characteristics of food products: A review. *Food Bioprod. Process.*, 2002, 80 (2), 118-128.
- [3] Andrade R.D., Lemus R.M., Pérez C.C.: Models of sorption isotherms for food: Uses and limitations. *Vitae, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica*, 2011, 18 (3), 325-334.
- [4] Bolin H.R.: Relation of moisture to water activity in prunes and raisins. *J. Food Sci.*, 1980, 45, 1190-1192.
- [5] Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E.: On the theory of van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1723-1732.
- [6] Buckton G.: Characterisation of small changes in the physical properties of powders of significance for dry powder inhaler formulations. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 1997, 26, 17-27.
- [7] Cacak-Pietrzak G., Szybilska A.: Skład chemiczny oraz walory żywieniowe komosy ryżowej. *Przegl. Zboż. Młyn.*, 2011, 3, 19-21.
- [8] Caurie M.: The derivation of the GAB adsorption equation from the BDDT adsorption theory. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2006, 41 (2), 173-179.
- [9] Chirife J., Iglesias H.A.: Estimation of precision of isosteric heat of sorption determined from the temperature dependence of food isotherms. *LWT*, 1992, 25 (1), 83-84.
- [10] Dębski B., Gralak M.A.: Komosa ryżowa – charakterystyka i wartość dietetyczna. *Żyw. Człow. Metab.*, 2001, 28, 360-369.
- [11] Diosady L.L., Rizvi S.S.H., Cai W., Jagdeo D.J.: Moisture sorption isotherms of canola meals, and applications to packing. *J. Food Sci.*, 1996, 61, 204-208.
- [12] Domian E., Lenart A.: Adsorpcja pary wodnej przez żywność w proszku. *Żywność. Nauka Technologia. Jakość*, 2000, 4 (25), 27-35.

- [13] Erbas M., Ertugay M.F., Certel M.: Moisture adsorption behavior of semolina and farina. *J. Food Eng.*, 2005, 69, 191-198.
- [14] Figura L.O., Teixeira A.A.: *Food physics. Physical properties – measurement and applications.* Springer – Verlag, Berlin 2007.
- [15] Gondek E., Lewicki P.P.: Izotermy sorpcji pary wodnej suszonych i kandyzowanych owoców. *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment.*, 2005, 4 (1), 63-71.
- [16] Karel M.: Water activity and food preservation. In: *Physical Principles of Food Preservation. Principles of Food Science. Part 2.* Ed. M. Karel, O.R. Fennema, D.B. Lund. Marcel Dekker, New York City 1975, pp. 237-263.
- [17] Lewicki P.P.: The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 1997, 32 (6), 553-557.
- [18] Mieszkowska A., Marzec A.: S Właściwości sorpcyjne ciastek kruchych z mąką z ciecierzycy. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 2015, 582, 35-42.
- [19] Ociecek A.: Comparison of sorption properties of semolina and farina. *Acta Agroph.*, 2007, 9 (1), 135-145.
- [20] Ociecek A.: Właściwości hydratacyjne jako wyróżnik jakości użytkowej mąk pszennych pasażowych. *Prace Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni*, Gdynia 2012.
- [21] Ociecek A., Ruskowska M., Palich P.: Porównanie właściwości sorpcyjnych wybranych rodzajów skrobi. *Brom. Chemia Toksykol.*, 2012, XLV (3), 1018-1023.
- [22] Ociecek A., Schur J.: Ocena wpływu wybranych dodatków na właściwości sorpcyjne miększu pieczywa pszennego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2015, 1 (98), 143-154.
- [23] Paderewski M.: *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej.* WNT, Warszawa 1999.
- [24] Pałacha Z.: Aktywność wody – ważny parametr żywności. *Przem. Spoż.*, 2008, 4, 22-26.
- [25] Pałacha Z., Sas A.: Właściwości sorpcyjne wybranych gatunków ryżu. *Acta Agroph.*, 2016, 23 (4), 681-694.
- [26] Pikal M.J., Lukes A.L., Lang J.E., Gaines K.: Quantitative crystallinity determinations for beta-lactam antibiotics by solution calorimetry: Correlations with stability. *J. Pharm. Sci.*, 1978, 67, 767-772.
- [27] Rahman M.S.: State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability. *Food Sci. Technol.*, 2006, 17, 129-141.
- [28] Recommended Methods of Analysis and Sampling CODEX STAN 234
- [29] Roman G.N., Urbicain M.J., Rotstein E.: Moisture equilibrium in apples at several temperatures. Experimental data and theoretical considerations. *J. Food Sci.*, 1982, 47, 1484-1492.
- [30] Saad Mohamad M., Gaiani C., Scher J., Cuq B., Ehrhardt J.J., Desobry S.: Impact of re-grinding on hydration properties and surface composition of wheat flour. *J. Cereal Sci.*, 2009, 49, 134-140.
- [31] Sahin S., Gülüm Sumnu S.: *Physical Properties of Foods.* Springer, New York City 2006, pp. 205-218.
- [32] Tsami E., Marinou-Kouris D., Maroulis Z.B.: Water sorption isotherms of raisins currants, figs, prunes and apricots. *J. Food Sci.*, 1990, 55, 1594-1597.

COMPARING SORPTION PROPERTIES OF GRAINS OF SELECTED QUINOA VARIETIES (*CHENOPODIUM QUINOA* WILLD.)

S u m m a r y

The objective of the research study was to comparatively assess the sorption properties of comminuted grains of three quinoa varieties: red (I), white (II), and black (III). Under the research study, the water content and water activity were determined in the comminuted grains and the vapour sorption isotherms were delineated with the use of a statistical method within the $a_w = 0.07 \div 0.93$ range of water activity. Also, the plotted isotherms were described mathematically using the BET, GAB, and Oswin and Peleg

models. The parameters of the two theoretical models (BET and GAB) were applied to estimate the monolayer capacity and specific surface area of sorption, while the GAB model was also applied to estimate the total capacity of capillaries and the radius of capillaries subject to filling upon initiation of the capillary condensation phenomenon. In order to estimate the parameters of the models tested, a non-linear regression method and a Monte Carlo algorithm were applied. The minimization of the sum of residual squares was the goal function. The results achieved led to the conclusion that the grains of the quinoa varieties studied differed in the initial water content and water activity as well as in the sorption properties. The comparison of the sorption properties made it possible to show that the grains of black quinoa (III) was characterized by a better quality expressed as storage stability contingent on a significant development of the monolayer that protects the product against unfavourable changes related to an increase in the amount of free water throughout the product storage life. The quinoa variety-dependent properties of its grains result in the differentiation of its sorption properties. In addition, the RMS value was lower than 10 %; thus, on this basis it was confirmed that the GAB and Peleg models were those to best describe the sorption properties of the grains studied.

Key words: quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.), BET, GAB, Oswin, Peleg, storage stability ☒

Numery ORCID IP:

Aneta Ocieczek 0000-0003-0173-4439; Millena Ruskowska 0000-0002-4488-1087