

MILLENA RUSZKOWSKA, ANETA OCIECZEK

SORPCYJNE WŁAŚCIWOŚCI ZUP W PROSZKU TYPU INSTANT

S t r e s z c z e n i e

Celem pracy było określenie właściwości sorpcyjnych koncentratów spożywczych na podstawie analizy izoterm sorpcji. Uzyskane wyniki przedyskutowano w aspekcie trwałości i zdolności do rehydracji badanych produktów.

W badaniach określono początkową zawartość wody w materiale metodą suszenia termicznego pod ciśnieniem atmosferycznym. Właściwości sorpcyjne obu rodzajów produktów badano metodą statyczną, wyznaczając izotermy sorpcji w zakresie 0,07–0,98 aktywności wody. Wyznaczone izotermy sorpcji poddano przekształceniu BET w zakresie 0,07–0,44, obliczono pojemność warstwy monomolekularnej V_m i odpowiadającą jej aktywność wody oraz określono powierzchnię właściwą sorpcji.

Wykazano, że początkowa zawartość wody w badanych koncentraty uzależniona była od składu chemicznego produktu i zastosowanej technologii. Izotermy sorpcji badanych produktów odpowiadały typowi III w klasyfikacji Brunauera. Pojemność warstwy monomolekularnej oraz powierzchnia właściwa sorpcji, będąca jej pochodną, były zależne od składu chemicznego produktu. Znaczne powinowactwo części badanych produktów do wody wskazywać może na ich zadowalającą podatność na rehydrację. Ponadto duża pojemność warstwy monomolekularnej może korzystnie wpływać na trwałość przechowalniczą produktu.

Słowa kluczowe: koncentraty spożywcze, izotermy sorpcji, monowarstwa, powierzchnia właściwa sorpcji

Wstęp

O jakości koncentratów spożywczych decyduje, oprócz składu surowcowego i technologii produkcji, w głównej mierze zawartość wody. Każdy produkt spożywczy charakteryzuje się tak zwaną krytyczną zawartością wody, po przekroczeniu której obserwuje się wiele niepożądanych zmian cech jakościowych. W przypadku zmniejszenia zawartości wody poniżej tej wartości następuje ubytek masy, stwardnienie produktu, a także podatność na utlenianie tłuszczu. Powyżej tej granicy mogą wystąpić niekorzystne zmiany o charakterze fizycznym, chemicznym oraz mikrobiologicznym, wpływające na jakość i nieodwracalne zmiany w żywności [3].

Optymalną zawartość wody w produktach spożywczych stanowi zawartość odpowiadająca pojemności monowarstwy, w której intensywność zachodzących reakcji jest mniejsza [9].

Proces pochłaniania lub oddawania przez produkt wody oraz zależność pomiędzy jej zawartością w produkcie a aktywnością opisują izotermy sorpcji. Kształt izoterm sorpcji odzwierciedla proces wiązania wody w materiale oraz umożliwia badanie struktury materiału, tym samym przyczyniając się do przewidywania optymalnych warunków przechowywania produktów w opakowaniach.

W badaniach żywności typowa izoterma sorpcji wody ma kształt sigmoidalny i składa się z 3 obszarów, charakteryzujących kolejne etapy procesu:

- obszar I – sorpcja wody na aktywnych grupach polarnych, punkt przegięcia odpowiada warstwie jednocząsteczkowej; woda w tym zakresie jest najsilniej związana z materiałem;
- obszar II – tworzy się warstwa wielocząsteczkowa wody;
- obszar III – następuje kondensacja kapilarna, woda słabo związana z materiałem ma takie same właściwości jak woda niezwiązana.

Jednym z modeli izoterm sorpcji jest izoterma BET, wyprowadzona przez Brunnauera, Emmetta i Tellera [1]. Model BET zakłada, że jeżeli pierwsza warstwa adsorpcyjna może być podłożem dalszej adsorpcji (np. fizycznej), wówczas można oczekiwać, że zamiast izotermi dążącej przy wyższych ciśnieniach asymptotycznie do pewnej wartości nasycenia, izoterma będzie rosła do nieskończoności. Izoterma BET umiarkowanie dobrze opisuje dane doświadczalne w ograniczonym zakresie ciśnień, zaniżając adsorpcję pod niskimi ciśnieniami i zawyżając ją pod ciśnieniami wyższymi.

Według Brunauera [6] wyróżnia się pięć zasadniczych typów izoterm sorpcji gazów i par:

- typ I odpowiada izotermie Langmuira i charakteryzuje się monotonicznym zbliżaniem się do adsorpcji granicznej, która prawdopodobnie odpowiada kompletnej warstwie monomolekularnej;
- typ II jest bardziej rozpowszechniony w przypadku adsorpcji fizycznej i wiąże się z powstaniem wielomolekularnej warstwy adsorpcyjnej;
- typ III jest stosunkowo rzadki (adsorpcja Br_2 na żelu krzemionkowym). W tym przypadku cechą charakterystyczną jest ciepło adsorpcji równe lub mniejsze, co do wartości bezwzględnej, ciepłu skraplania czystego adsorbentu;
- typ IV i V odpowiada krzywom typu II i III różniąc się od nich jedynie tym, że maksimum adsorpcji osiągnięte jest przy ciśnieniu mniejszym od ciśnienia pary nasyconej. Uważa się, że odzwierciedlają one zjawiska tzw. kondensacji kapilarnej.

Produkty białkowe charakteryzowane są najczęściej izotermą sorpcji typu II, w przypadku zaś produktów zawierających znaczne ilości substancji krystalicznych (np. glukozy, sacharozy, kwasu cytrynowego) zazwyczaj są to izotermy typu III.

Występowanie izoterm IV i V uwarunkowane jest wielkością kapilar materiału porowatego oraz stopniem jego rozdrobnienia.

Znajomość izoterm sorpcji odgrywa duże znaczenie w charakterystyce produktu. Na podstawie ich kształtu można określać wrażliwość produktów na wilgoć i ich zdolność do chłonięcia wody, a zatem oceniać wybrane właściwości użytkowe żywności. Zastosowanie izoterm sorpcji jako wskaźnika trwałości przechowalniczej produktu polega m.in. na obliczeniu na ich podstawie pojemności warstwy monomolekularnej odpowiadającej pojedynczej warstwie zaadsorbowanych cząsteczek pary wodnej. Według Salwina [cyt. za 4 i 9], określona teoretycznie wilgotność produktu odpowiadająca tej warstwie stanowi optymalną zawartość wody w produkcie.

Celem pracy było określenie właściwości sorpcyjnych koncentratów spożywczych na podstawie analizy izoterm sorpcji. Uzyskane wyniki przedyskutowano w aspekcie trwałości i zdolności do rehydracji badanych produktów, zakładając, że te wyróżniki jakości są pochodną właściwości sorpcyjnych.

Materiał i metody badań

Materiał do badań stanowiły zupy w proszku typu instan: barszcz czerwony (A) i grochowa (B), wyprodukowane przez firmę Knorr (I) i Winiary (II). Po procesie rehydracji koncentraty A tworzyły roztwór właściwy, a koncentraty B roztwór o charakterze koloidu. Skład surowcowy i chemiczny badanych produktów przedstawiono w tab. 1.

Zawartość wody w badanych próbkach została określona metodą termicznego suszenia przy ciśnieniu atmosferycznym [8].

W badaniach właściwości sorpcyjnych użyto koncentratów zup po oddzieleniu od nich dodatków (grzanek, przypraw). Właściwości sorpcyjne badano metodą statyczną, wyznaczając równowagę wilgotnościową pomiędzy badanymi próbkami a ich otoczeniem o określonej wilgotności względnej. Próbkę przechowywano w temp. 20°C, przez okres 3 miesięcy, w higrostatkach zawierających nasycone roztwory soli, których zakres aktywności wody wynosił od 0,07 do 0,98. Na podstawie początkowej masy produktu oraz zmian jej zawartości w czasie, obliczono równowagowe zawartości wody i wykreślono izotermy sorpcji. Każdy z punktów na izotermie sorpcji był średnią arytmetyczną z 3 równoległych powtórzeń. Na wykresie zaznaczono jednocześnie wartości odchylenia standardowego. Pomiary masy próbek wykonywano za pomocą wagi analitycznej.

Graficzną analizę wyników opracowano w programie komputerowym Statistica 6.0.

Izotermę adsorpcji przedstawiono w układzie współrzędnych $(p/p_0)/a(1-p/p_0)$ i p/p_0 . Parametry równania BET o postaci:

T a b e l a 1

Skład surowcowy i chemiczny badanych zup w proszku typu instant.

Raw materials content and chemical composition of powdered instant-type soups.

Produkt Product	Skład surowcowy Raw material	Parametr Parameter	Wartość Value
Barszcz czerwony Beetroot soup (borscht) IA	Koncentrat soku z buraków suszony (42%), skoncentrowany sok z buraków, maltodekstryna, cukier, sól, tłuszcz roślinny utwardzony, substancje wzmacniające smak i zapach: glutaminian sodu, ekstrakt drożdżowy suszony, regulatory kwasowości: kw.cytrynowy, dwuocian sodu i laktoza, aromat naturalny, substancja przeciwzbrylająca E551	Wartość kaloryczna Calorific value [kJ (kcal)]	98,8 (23,6)/100 ml
		Białko / Protein	0,4 g/100 ml
		Węglowodany	4,6 g/100 ml
		Tłuszcz / Fat	0,4 g/100 ml
Barszcz czerwony Beetroot soup (borscht) II A	cukier, koncentrat z buraków suszonych, grzanki, sól, naturalne aromaty, substancje wzmacniające smak i zapach (E621, E635), regulator kwasowości (E330), przyprawy, tłuszcz roślinny, identyczny z naturalnym aromatem	Wartość kaloryczna Calorific value [kJ (kcal)]	284 (68) w porcji
		Białko / Protein	0,9 g w porcji
		Węglowodany Carbohydrates	12,0 g w porcji
		Tłuszcz / Fat	1,8 g w porcji
Zupa grochowa Pea soup IB	Mąka grochowa (57%), grzanki pszenne 8%, skrobia ziemniaczana, sól, tłuszcze roślinne utwardzone, boczek wędzony prażony (4%), substancje wzmacniające smak i zapach: glutaminian sodu, inozynian sodu, guanylan sodu, przyprawy: czosnek, majeranek, pieprz i glukoza, ekstrakt drożdżowy suszony, aromat	Wartość kaloryczna Calorific value [kJ (kcal)]	168 (40)/100 ml
		Białko / Protein	1,9 g/100 ml
		Węglowodany Carbohydrates	5,4 g/100 ml
		Tłuszcz / Fat	1,2 g/100 ml
Zupa grochowa Pea soup IIB	Mąka grochowa parowana, grzanki, tłuszcz roślinny, sól, substancje wzmacniające smak i zapach (E621, E635), maltodekstryna, naturalne aromaty, ekstrakt drożdżowy, cebula suszona, substancje zagęszczające E412, przyprawy, barwniki (E150c, E101)	Wartość kaloryczna Calorific value [kJ (kcal)]	360 (86) w porcji
		Białko / Protein	3,1 g w porcji
		Węglowodany Carbohydrates	10,9 g w porcji
		Tłuszcz / Fat	3,3 g w porcji

Źródło: Zestawienie wykonane na podstawie danych z opakowań jednostkowych badanych produktów.
Source: This listing was made on the basis of data as appearing on labels on unit packages of products analysed.

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

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 następnych warstwach, przyjęta za niezmienną i równą ciepłu kondensacji,

p – prężność par adsorbowanego związku chemicznego w fazie gazowej, [Pa],

p_0 – prężność par adsorbowanego związku chemicznego, znajdujących się nad cieczą w stanie równowagi w temperaturze adsorpcji, [Pa];

wyznaczono na podstawie danych z zakresu $a_w = 0,07-0,44$, wychodząc z założenia, że izoterma BET umiarkowanie dobrze opisuje dane doświadczalne w ograniczonym zakresie ciśnień.

Przeprowadzone obliczenia analityczne umożliwiły określenie struktury badanych koncentratów poprzez wyznaczenie objętości warstwy monomolekularnej wraz z odpowiadającą jej aktywnością wody oraz powierzchni właściwej sorpcji.

Powierzchnię właściwą sorpcji wyznaczono na podstawie wilgotności monomolekularnej (określonej z równania BET), posługując się równaniem:

$$PS = \frac{V_m \cdot L \cdot N}{M}$$

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

V_m – pojemność monowarstwy, [g H₂O/100g s.s.],

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

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

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

Wyniki badań i dyskusja

Na podstawie wyników oceny zawartości wody w badanym materiale stwierdzono, że koncentraty zupy grochowej (IB i IIB) charakteryzowały się większą zawartością wody w porównaniu z koncentratami barszczu czerwonego (IA i IIA). Wilgotność koncentratów zupy grochowej wynosiła od 5,23 do 6,63%. Zawartość wody w koncentraty barszczu czerwonego zawierała się w przedziale od 1,70 do 2,16% (tab. 2).

Tabela 2

Charakterystyki równania BET badanych koncentratów zup typu instant w zakresie $a_w = 0,07-0,98$.
The BET equation parameters of powdered instant-type soup concentrates within the water activity range from 0,07 to 0,98.

Produkt Product	Średnia zawartość wody [%] Mean water content [%]	Równanie $y=a+bx$ Equation $y=a+bx$		Miary dopasowania Measures of fit			
		a	b	$R^2(yx)$	$R(yx)$	$Se(y)$	$\phi^2(yx)$
IA	2,16	-11,8999	61,6343	0,8584	0,9824	8,3686	0,1416
IIA	1,70	-11,5528	58,5811	0,8561	0,9253	8,0276	0,1439
IB	6,63	-4,3108	38,8845	0,7919	0,8899	6,6643	0,2081
IIB	5,23	-7,9542	49,4740	0,7958	0,8921	8,3780	0,2042

Objaśnienia: / Explanatory notes:

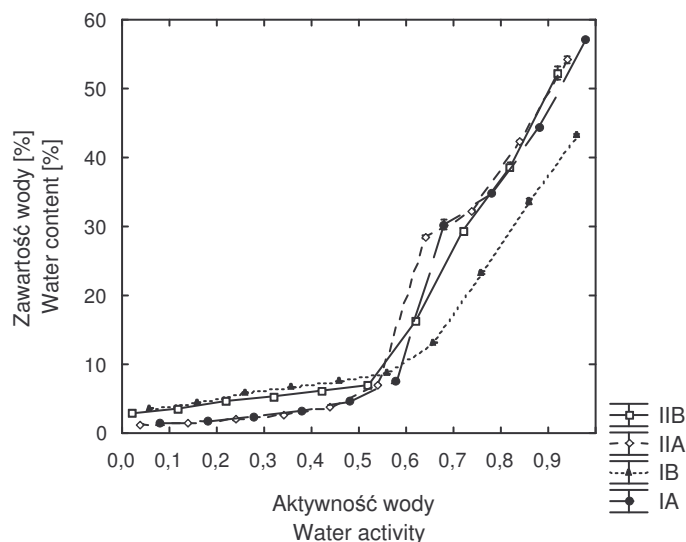
$R^2(yx)$ – współczynnik determinacji / coefficient of determination

$R(yx)$ – indeks korelacji / correlation index

$Se(y)$ – średni błąd szacunku / average error of estimation

$\phi^2(yx)$ – współczynnik zbieżności / coefficient of convergence

Kształt izoterm sorpcji badanych produktów odpowiadał III typowi izoterm w klasyfikacji Brunauera, który jest charakterystyczny dla produktów zawierających znaczne ilości substancji niskocząsteczkowych (rys. 1). Analizując różnice w kształcie izoterm badanych produktów przypuszczać można, że były one skutkiem zróżnicowania tych produktów pod względem składu surowcowego oraz ich struktury wewnętrznej. Przebieg izoterm sorpcji odzwierciedlał wrażliwość koncentratów zup na oddziaływanie środowiska o różnej aktywności wody. Wykazano podobny przebieg izoterm sorpcji we wszystkich badanych koncentratkach. W koncentratkach barszczu czerwonego (IA i IIA) stwierdzono intensywny wzrost zawartości wody przy aktywności równej 0,52, a w koncentratkach zupy grochowej (IB i IIB) przy aktywności wody 0,72. W kształcie badanych izoterm nie można było jednoznacznie określić charakterystycznych obszarów izoterm sorpcji wody typowej dla żywności. Zaobserwowano brak wyraźnie zarysowanego obszaru I charakteryzującego proces adsorpcji monowarstwowej. Fakt ten świadczyć może o wrażliwości produktu na wilgoć dopiero po przekroczeniu określonego progu granicznego oraz o braku zjawiska adsorpcji monowarstwowej.



Rys. 1. Izotermie sorpcji koncentratów zup IA, IIA, IB, IIB w temp. 20°C.

Fig. 1. Sorption isotherms of concentrated soups IA, IIA, IB, IIB in a temperature of 20°C.

Produkty IA i IIA (barszcz czerwony) w warunkach charakteryzujących się podwyższonym poziomem wilgotności adsorbowały większe ilości wody niż produkty IB i IIB (zupa grochowa). Przypuszczać zatem można, że trwałość przechowalnicza barszczu czerwonego w proszku typu instant w znacznej mierze uzależniona jest od szczelności opakowań jednostkowych. Po przekroczeniu 69% wilgotności w otoczeniu odpowiadającej 0,69 a_w następuje szybkie pochłanianie wody przez koncentrat barszczu czerwonego, któremu towarzyszy zjawisko rozpuszczania, będące konsekwencją niskocząsteczkowego charakteru składników tworzących koncentrat.

Przedstawiając izotermę adsorpcji w układzie współrzędnych $(p/p_0)/a(1-p/p_0)$ i p/p_0 , wyznaczono parametry równania BET na podstawie danych z zakresu $a_w = 0,07-0,44$, w postaci pojemności warstwy monomolekularnej V_m i odpowiadającej jej aktywności wody oraz powierzchni właściwej sorpcji PS (tab. 3).

Największą pojemnością monowarstwy charakteryzowały się koncentraty zupy grochowej (IB i IIB), przyjmując odpowiednio wartości 4,4050 g H₂O/100 g s.s. i 3,6164 g H₂O/100g s.s.. Wartościom tym odpowiadały następujące aktywności wody 0,2241 i 0,2339. Koncentraty barszczu czerwonego wykazywały niższe wartości pojemności monowarstwy 2,7238 g H₂O/100 g s.s. (IA) i 2,2724 g H₂O/100 g s.s. (IIA). Pojemnościom tym odpowiadały jednak nieznacznie wyższe wartości aktywności wody (0,2373 i 0,2360). Przypuszczać zatem można, że koncentraty zupy grochowej cechuje większe powinowactwo do wody, czego konsekwencją może być lepsza podatność na rehydrację. Z punktu widzenia konsumenta zup w proszku typu instant, właściwość ta w znaczący sposób determinuje jakość tych koncentratów. Konsument oczekuje bowiem, że ta właśnie grupa towarowa cechować się będzie dużą

podatnością na rehydrację, w wyniku której produkt uzyska pożądane właściwości (szybkie przygotowanie do spożycia). Prowadząc analizę uzyskanych wyników pod względem zróżnicowania badanych koncentratów na skutek zastosowanych technologii (producent I i II) stwierdzono, że w przypadku producenta I produkty cechowały się zawsze wyższymi wartościami warstwy monomolekularnej. Pozwala to przypuszczać, że trwałość koncentratów zup producenta I była większa w porównaniu z koncentratami producenta II. Jakość produktów sypkich obniża się po zaadsorbowaniu wody w ilości przekraczającej pojemność monowarstwy. Zatem znaczne rozwinięcie monowarstwy chroni produkt przed szybkim zepsuciem w wyniku pochłonięcia określonej ilości wody.

Tabela 3

Parametry równania BET badanych koncentratów zup typu instant.

The BET equation parameters of powdered, instant-type soup concentrates tested.

Produkt Product	Pojemność warstwy monomolekularnej [g H ₂ O/100 g s.s.] Capacity of a 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]
IA	2,7238	0,2373	9,597E+03
IIA	2,2724	0,2360	8,006E+03
IB	4,4050	0,2241	1,552E+04
IIB	3,6164	0,2339	1,274E+04

Na podstawie analizy matematycznej określono strukturę badanych zup w proszku typu instant poprzez obliczenie powierzchni właściwej sorpcji (tab. 2). Koncentraty zupy grochowej (IB i IIB), tworzące po procesie rehydracji roztwór koloidalny, charakteryzowały się większą powierzchnią sorpcji, rzędu 10⁴, natomiast koncentraty barszczu czerwonego (IA i IIA) odznaczały się wartościami zdecydowanie niższymi, rzędu 10³. Uzyskane wyniki dowodzą, że lepszą zdolnością do rehydracji, wynikającą z rozwinięcia powierzchni właściwej sorpcji, charakteryzować się będą produkty IB i IIB (zupa grochowa), tworzące po uwodnieniu roztwór koloidalny. Powstawanie roztworów o naturze koloidalnej uwarunkowane jest obecnością makrocząsteczek, takich jak białko czy polisacharydy typu skrobia. Biopolimery cechuje znaczne rozwinięcie powierzchni oraz znaczna ilość miejsc aktywnych zdolnych do przyłączenia cząsteczek wody. W związku z tym w naturalny sposób wielkość powierzchni sorpcji koncentratów zawierających biopolimery jest większa, a w związku z tym również ich podatność na rehydrację.

Wnioski

1. Koncentraty barszczu czerwonego w proszku typu instant, w zakresie aktywności wody $a_w = 0,52-0,98$, adsorbowały większe ilości wody niż tego samego typu koncentraty zupy grochowej.

2. Analiza kształtu izoterm wykazała brak wyraźnego obszaru charakteryzującego obszar adsorpcji monowarstwowej.
3. Koncentraty w proszku typu instant firmy Knorr – zarówno barszcz czerwony, jak i zupa grochowa – charakteryzowały się większą pojemnością monowarstwy niż analogiczne produkty firmy Winiary, co wskazywać może na wyższą trwałość koncentratów firmy Knorr.
4. Zupa grochowa w proszku typu instant (obu producentów) wykazała znaczne rozwinięcie powierzchni właściwej, co sugerować może jej znaczną podatność na rehydrację.

Literatura

- [1] Atkins P.W.: Chemia fizyczna. Wyd. Nauk. PWN. Warszawa 2001.
- [2] Domian E., Lenart A.: Adsorpcja pary wodnej przez żywność w proszku. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2000, **4** (25), 25-35.
- [3] Kim H.K., Song Y., Yam K.L.: Water sorption characteristics of dried red peppers. *Inter. J. Food Sci. Technol.*, 1991, **26**, 339.
- [4] Kowalska J., Lenart A.: Wpływ powlekania na kinetykę adsorpcji pary wodnej przez napój kakaowy w proszku. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1999, **2** (19), 50-64.
- [5] Ociecek A.: Badania modeli oceny trwałości przechowalniczej produktów higroskopijnych na przykładzie makaronu. Praca doktorska. WSM. Gdynia 2001.
- [6] Ościk J.: Adsorpcja. PWN. Warszawa 1993.
- [7] PN-86/A-94000. Koncentraty spożywcze. Nazwy i określenia.
- [8] PN-A-79011-3. Koncentraty spożywcze. Metody badań. Oznaczenie zawartości wody.
- [9] Salwin H.: Defining minimum moisture contents for stability in dehydrated food. *Food Technol.* 1959, **17**, 1114.
- [10] Świtka J.: Wpływ wybranych czynników na właściwości sorpcyjne suszonych produktów mleczarskich. Rozprawy naukowe. Gdynia 1992.

SORPTION PROPERTIES OF POWDERED, INSTANT TYPE SOUPS

S u m m a r y

The objective of this paper was to determine sorption qualities of food concentrates on the basis of an analysis of sorption isotherms. The analysis results obtained were discussed from the point of view of the durability and ability to rehydrate of the products analysed.

The study included the determination of initial water content in the material analysed USING a method of thermal drying under the atmospheric pressure. The sorption qualities of the two types of products were investigated with the use of a static method by selecting sorption isotherms within the water activity range from 0,07 to 0,98. The sorption isotherms selected underwent a BET transformation within the range of 0,07-0,44; the V_m capacity of monomolecular layer and its corresponding water activity were calculated; also, a specific surface of sorption was determined.

It was proved that the initial water content in the concentrates under analysis depended on both the chemical composition of product and the employed technology. The sorption isotherms of products investigated corresponded to type III according to the Brunauer's classification. The capacity of monomolecular layer and the specific surface of sorption, its derivative, depended on the chemical

composition of product. A significant affinity among some parts of products analysed and water might indicate their satisfactory rehydratability. Additionally, a high volume of the monomolecular layer may favourably impact the storing durability of products.

Key words: food concentrates, sorption isotherms, monolayer, specific surface of sorption ☒