

Dr hab. inż. Zbigniew PAŁACHA, prof. SGGW
Mgr inż. Łukasz MIKOŁAJCZEWSKI
Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji
Instytut Nauk o Żywności, SGGW w Warszawie, Polska
Institute of Food Science, Warsaw University of Life Science (SGGW-WULS), Poland

WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE WYBRANYCH HERBAT®

Sorption properties of selected tea®

W pracy prezentowanej w artykule wyznaczono izotermy adsorpcji wody oraz badano kinetykę sorpcji wody dla wybranych herbat czarnych (granulowana, liściasta i sproszkowana) w temperaturze 25°C. Izotermy adsorpcji wody wyznaczono metodą statyczno-eksykatorową w zakresie aktywności wody od 0,113 do 0,932. Krzywe kinetyczne sorpcji wody wyznaczono w środowisku o zróżnicowanej wilgotności względnej powietrza (52,9, 75,3 i 100,0%). Stwierdzono, że izotermy adsorpcji wody badanych herbat miały kształt sigmoidalny i zgodnie z klasyfikacją Brunauera i współpracowników odpowiadały II typowi izoterm. Model Pelega najlepiej opisywał otrzymane izotermy adsorpcji wody (RMS < 7%). Model kinetyczny Ficka w miarę poprawnie opisywał dane sorpcyjne badanych herbat (RMS od 5,45 do 25,83%). Najmniejszą zdolnością chłonięcia pary wodnej w środowisku o wilgotności względnej 52,9 i 100,0% charakteryzowała się herbata granulowana, a największą herbata sproszkowana.

Słowa kluczowe: herbaty czarne, izotermy adsorpcji wody, kinetyka sorpcji, modele GAB, Pelega i Ficka.

In the paper water adsorption isotherms and water sorption kinetics for selected black teas (granulated, leaf and powdered) at 25°C were determined. The water adsorption isotherms were determined by the static gravimetric method in the water activity range from 0,113 to 0,932. The kinetics curves of water vapor sorption in the environment of different relative humidity of the air (52,9, 75,3 and 100,0%) were investigated. The water adsorption isotherms of the tested teas had a compatible course with second type of isotherms according to the Brunauer's classification. The Peleg model best fit to the experimental sorption data (RMS < 7%). The Fick's kinetic model accurately described the sorption data of the teas tested (RMS from 5,45 to 25,83%). Granulated tea characterized by the lowest ability to adsorb water vapor in the environment with relative humidity of 52,9 and 100%, while the highest was powdered tea.

Key words: black teas, water adsorption isotherms, sorption kinetics, GAB, Peleg and Fick models.

WSTĘP

Herbata jest jedną z najbardziej popularnych używek na całym świecie, spożywaną w postaci napoju. Światowa produkcja herbaty kształtuje się na poziomie około 3,7 mln ton rocznie. Największe spożycie herbaty – ok. 3 kg/osobę rocznie ma miejsce w Irlandii, natomiast w Polsce ilość suchej herbaty przypadająca na jedną osobę jest znacznie mniejsza i wynosi ok. 0,9 kg rocznie. Statystyczny Polak miesięcznie, w przeliczeniu na gotowe napary wypija około 40 szklanek herbaty [20, 21].

Obecnie spotyka się wiele systemów klasyfikowania i oznaczania herbaty. Najbardziej znane systemy klasyfikacji herbaty odnoszą się do kraju pochodzenia i rejonu uprawy oraz formy surowca końcowego. I tak, wyróżniamy m. in. herbaty indyjskie, chińskie, cejlońskie, brazylijskie, gruzińskie (Assam, Darjeeling, Cejlon, Madras) oraz liściaste, łamane (broken), bardzo drobne (fannings) i pył herbaciany (dust). Ponadto wyróżnia się herbaty czarne, zielone, czerwone i żółte. Herbata czarna jest liderem w obrocie handlowym na rynkach całego świata [21].

Herbata jest źródłem wielu substancji o działaniu przeciwutleniającym, a szczególnie związków polifenolowych [10].

Odpowiednia podaż tych substancji w diecie ma korzystny wpływ na gospodarkę lipidową organizmu, obniżenie podwyższonego ciśnienia krwi, co ma duże znaczenie w prewencji chorób serca i czynników ich ryzyka, a także chorób nowotworowych. Ponadto napar herbaciany pomaga w leczeniu wielu dolegliwości takich jak: cukrzyca, infekcje i stany zapalne, problemy trawienne, bezsenność, osłabienie układu kostnego [11, 12].

Ważnym kryterium dla producentów jak i konsumentów herbaty jest uzyskanie wysokiej jakości produktu o dużej stabilności w czasie transportu i przechowywania. W tym celu niezwykle ważne jest poznanie właściwości sorpcyjnych suchej herbaty. Wyznaczone izotermy sorpcji wody jak i krzywe kinetyczne procesu sorpcji stanowią cenny materiał na podstawie którego można określić optymalną i krytyczną wilgotność produktu oraz ustalić optymalne warunki przechowywania i opakowania suchej herbaty [13, 14]. W dostępnej polskiej literaturze, niewiele jest informacji na temat izoterm adsorpcji i przebiegu krzywych kinetycznych procesu sorpcji wody dla suchej herbaty. Poniższe rozważania będą stanowiły uzupełnienie wiedzy na ten temat.

Celem artykułu jest przedstawienie wyników badań dotyczących określenia właściwości sorpcyjnych wybranych herbat czarnych na podstawie wyznaczonych izoterm i przebiegu krzywych kinetycznych procesu adsorpcji wody w temperaturze 25°C oraz ich analizy.

METODYKA BADAŃ

1. Materiał badawczy

Do badań użyto 3 rodzaje herbaty czarnej: granulowaną „Irving” (Amber Spark S.A.), liściastą „Irving” (Amber Spark S.A.) i sproszkowaną „Saga” (Unilever Polska Sp. z o.o.).

2. Metody analityczne

2.1. Oznaczenie początkowej zawartości wody

Początkową zawartość wody w herbatach oznaczano metodą suszenia pod obniżonym ciśnieniem w suszarce próżniowej Horyzont Spt-2000. Próbkę materiału suszono w temperaturze 70 ± 1°C, pod ciśnieniem 0,266 kPa, przez 24 godziny [1]. Oznaczenie wykonano w 3 równoległych powtórzeniach.

2.2. Oznaczenie początkowej aktywności wody

Początkową aktywność wody w herbatach zmierzono przy użyciu aparatu Rotronic Hygroskop DT w temperaturze 25,0 ± 0,5°C. Pomiar przeprowadzono w 3 równoległych powtórzeniach.

2.3. Wyznaczenie izoterm adsorpcji wody

Izotermy adsorpcji wody wyznaczono metodą statycznie-eksykatorową [18], stosując nasycone roztwory soli jako czynniki higrostatyczne (LiCl, CH₃COOK, MgCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, NaNO₂, NaCl, (NH₄)₂SO₄ i (NH₄)₂HPO₄) [6, 7, 16]. W ekscytorach z roztworami o większej aktywności wody (NaCl, (NH₄)₂SO₄ i (NH₄)₂HPO₄ umieszczono naczynka z tymolem, w celu ochrony przed rozwojem mikroflory w materiale. Przed procesem adsorpcji próbki herbat o masie ok. 1 g suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C, przy ciśnieniu 0,266 kPa, w czasie 24 godzin. Tak przygotowane próbki materiału przeniesiono do ekscytorów z roztworami soli o a_w od 0,113 do 0,932. Czas przetrzymywania próbek wyniósł 3 miesiące. Badania wykonano w temperaturze 25 ± 0,5°C w 3 powtórzeniach.

2.4. Wyznaczenie kinetyki procesu adsorpcji wody

Do wyznaczenia kinetyki procesu adsorpcji wody w herbatach w warunkach nieustalonych wykorzystano układ pomiarowy, którego zasadniczym elementem była waga analityczna RADWAG WAS 220/C/2 znajdująca się w pomieszczeniu o stałej temperaturze 25°C, podłączona do komputera z oprogramowaniem Pomiar-Win v.3.0.24 (Radwag) [19]. Jako czynniki higrostatyczne zastosowano dwa nasycone wodne roztwory soli (Mg(NO₃)₂ i NaCl) oraz wodę destylowaną, które gwarantowały w otoczeniu badanej próbki stałą wilgotność względną powietrza na poziomie 52,9, 75,3 i 100,0% [6]. Materiał, po otworzeniu opakowania, poddano suszeniu pod obniżonym ciśnieniem zgodnie z metodyką podaną w p. 2.3. Suchy materiał umieszczono w naczynku pomiarowym wykonanym z folii aluminiowej (masa próbki ok. 1 g). Z kolei, naczynko z próbką wstawiono na szalkę wagi, montowano

pojemnik z czynnikiem higrostatycznym i natychmiast zapisywano początkową masę próbki oraz uruchamiano program komputerowy. Program komputerowy rejestrował przyrost masy próbki z dokładnością ± 0,0001 g co 5 minut i gromadził dane przez 48 h. W celu sprawdzenia reprezentatywności pomiaru, wykonano go w dwóch powtórzeniach dla każdej wilgotności względnej środowiska.

3. Metody obliczeniowe

3.1. Obliczenie równowagowej zawartości wody

Równowagową zawartość wody w herbacie po procesie adsorpcji obliczono ze wzoru [8]:

$$u = \left[\frac{d}{\frac{b}{c - a}} - 1 \right] \cdot 100 \quad (1)$$

gdzie: u – równowagowa zawartość wody, g wody/100 g s.s.,

a – początkowa masa próbki z ekscytoratora z CaCl₂, g,

b – końcowa masa próbki, po trzymiesięcznym przetrzymywaniu w ekscytoratorze z CaCl₂ (po suszeniu w temperaturze 70°C, pod obniżonym ciśnieniem, przez 24 h), g,

c – początkowa masa próbki z ekscytoratora z określonym roztworem, g,

d – końcowa masa próbki, po trzymiesięcznym przetrzymywaniu, z ekscytoratora z określonym roztworem, g.

3.2. Obliczenie zawartości wody w materiale po czasie τ

Zawartość wody w herbacie, przeliczona na 100 g suchej substancji, obliczono ze wzoru [19]:

$$u_\tau = \frac{m_\tau - m_o}{m_o} \cdot 100 \quad (2)$$

gdzie: u_τ – zawartość wody po czasie τ , g wody/100 g s.s.,

m_o – pierwotna masa próbki suchej, g,

u_τ – masa próbki po czasie τ , g.

3.3. Opis izoterm adsorpcji wody herbat

Do opisu izoterm adsorpcji wody herbat zastosowano dwa modele:

- model GAB [3]

$$u = \frac{u_m C k a_w}{(1 - k a_w) [1 + (C - 1) k a_w]} \quad (3)$$

- model Pelega [15]

$$u = A a_w^B + D a_w^E \quad (4)$$

gdzie: a_w – aktywność wody,

u – równowagowa zawartość wody, g wody/100 g s.s.,

u_m – zawartość wody w monowarstwie, g wody/100 g s.s.,

A, B, C, D, E i k – stałe.

Aproksymację izoterm przeprowadzono na bazie wszystkich punktów pomiarowych (3 powtórzenia). Programu Table Curie 2D (Jandel Scientific) użyto do dopasowania testowanego modelu do danych doświadczalnych.

3.4. Wyznaczenie parametrów modelu kinetycznego

Parametry kinetyczne procesu adsorpcji wody wyznaczone z modelu Ficka [5] wykorzystując program komputerowy TableCurve™ 2D v.5.01.01:

$$\frac{u_r - u_\tau}{u_r - u_o} = F \cdot \exp(-K \cdot \tau) \quad (5)$$

gdzie: u_o – początkowa zawartość wody, g wody/100 g s.s.,
 u_r – równowagowa zawartość wody, g wody 100 g s.s.,
 F – współczynnik kształtu (stała),
 K – stała powiązana ze współczynnikiem dyfuzji,
 τ – czas, min.

3.5. Obliczenie średniego błędu kwadratowego (RMS)

Przydatność modeli GAB, Pelega i Ficka do opisu danych doświadczalnych adsorpcji wody oceniono na podstawie średniego błędu kwadratowego (RMS) wyrażonego w % [9]:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{u_e - u_p}{u_e} \right)^2}{N}} \cdot 100 \quad (6)$$

gdzie: u_e – doświadczalna równowagowa zawartość wody, g wody/100 g s.s.,
 u_p – prognozowana równowagowa zawartość wody, g wody/100 g s.s.,
 N – liczba danych.

OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

1. Charakterystyka badanych herbat

W tabeli 1 przedstawiono średnią początkową zawartość i aktywność wody w badanych herbatkach.

Tabela 1. Początkowa zawartość wody i aktywność wody w badanych herbatkach

Table 1. Initial water content and water activity in studied teas

Rodzaj herbaty	Zawartość wody [%]	Aktywność wody [-]
Granulowana	4,64 ± 0,07	0,361 ± 0,003
Liściasta	8,30 ± 0,03	0,593 ± 0,014
Sproszkowana	5,71 ± 0,02	0,410 ± 0,004

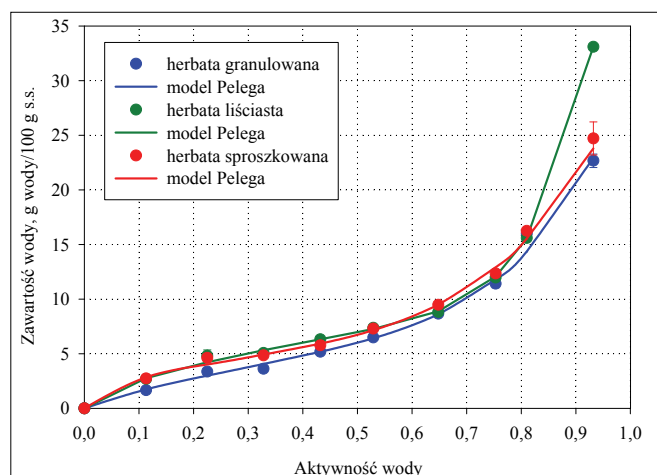
Źródło: Badania własne

Source: The own study

Stwierdzono, że największą początkową zawartość i aktywność wody posiadała herbata liściasta (8,30%, 0,593), natomiast, najmniejszą miała herbata granulowana (4,64%, 0,361). Herbaty granulowana i sproszkowana, ze względu na poziom aktywności wody, zalicza się do żywności o niskiej zawartości wody, ponieważ mieszczą się w przedziale a_w od

0 do 0,55 [13]. Tym niemniej, wartości aktywności wody wszystkich badanych herbat poniżej 0,6 świadczą o pełnej ich stabilności mikrobiologicznej [14].

2. Izotermy adsorpcji wody



Rys. 1. Izotermy adsorpcji wody herbaty granulowanej, liściastej i sproszkowanej.

Fig. 1. Water adsorption isotherms of granulated, leaf and powdered tea.

Źródło: Badania własne

Source: The own study

Na rysunku 1 przedstawiono przebieg i kształt izoterm adsorpcji wody badanych herbat. Uzyskane izotermy adsorpcji wody, bez względu na rodzaj herbaty, posiadały typowy kształt sigmoidalny, charakterystyczny dla izoterm typu II, zgodnie z klasyfikacją Brunauera i wsp. [4]. Stwierdzono, że najniższą przebiegała izoterma adsorpcji wody herbaty granulowanej w całym badanym zakresie aktywności wody. Oznacza to, że herbata granulowana była najmniej higroskopijna i adsorbowała najmniejszą ilość wody. Przebieg izoterm adsorpcji wody herbat liściastej i sproszkowanej w przedziale aktywności wody 0,00 – 0,75 (na poziomie mono- i wielowarstwy) był bardzo podobny, świadcząc o zbliżonej higroskopijności obu herbat. Po przekroczeniu aktywności wody 0,75 izoterma adsorpcji wody herbaty liściastej zdecydowanie odbiegała ku górze. Prawdopodobnie świadczy to o bardziej intensywnym procesie pęcznienia zachodzącym w tym materiale. Rozwinięcie struktury wewnętrznej, uaktywnienie się nowych miejsc adsorpcji wody spowodowało większy przyrost adsorpcji wody w porównaniu z innymi herbatami.

Podobny przebieg i kształt izoterm adsorpcji wody dla herbat granulowanej i sproszkowanej stwierdzili Sinija i Mishra [17], a dla herbaty liściastej Arslan i Toğrul [2].

3. Dopasowanie modeli GAB i Pelega do danych adsorpcji wody

Do opisu izoterm adsorpcji wody badanych herbat wykorzystano modele GAB i Pelega. W tabeli 2 zestawiono obliczone parametry odnoszące się do 3 rodzajów herbat w zastosowanych modelach izoterm adsorpcji oraz pokazano zgodność dopasowania tych modeli, wyrażoną przez współczynnik determinacji (R^2) i średni błąd kwadratowy (RMS).

Tabela 2. Obliczone parametry modeli GAB i Pelega izoterm adsorpcji wody badanych herbat

Table 2. Calculated parameters of GAB and Peleg models of water adsorption isotherms of studied teas

Model/ parametry	Herbaty		
	Granu- lowana	Liściasta	Sprosz- kowana
GAB			
u_m , g wody/100 g s.s.	4,280	3,467	4,287
k	0,881	0,960	0,883
C	4,885	57,190	11,908
R ²	0,988	0,997	0,989
RMS, %	7,22	10,39	6,36
Peleg			
A	9,747	10,555	22,010
B	0,794	0,616	4,819
D	20,516	44,123	8,398
E	5,756	9,255	0,498
R ²	0,992	0,999	0,993
RMS. %	6,80	4,89	5,59

Źródło: Badania własne

Source: The own study

Przeprowadzona analiza danych wskazuje, że znacznie lepszym kryterium zgodności dopasowania jest średni błąd kwadratowy. Stwierdzono, że model Pelega najlepiej opisywał dane sorpcyjne badanych herbat. Wartości RMS kształtowały się na poziomie od 4,85% (herbata liściasta) do 6,80% (herbata granulowana). Nieco wyższe wartości RMS stwierdzono dla modelu GAB, które kształtowały się na poziomie od 6,36% (herbata sproszkowana) do 10,39% (herbata liściasta). Graficzne dopasowanie danych uzyskanych z modelu Pelega do izoterm adsorpcji wody badanych herbat przedstawiono na rysunku 1. Najlepsze dopasowanie modelu Pelega do danych sorpcyjnych herbat granulowanej, liściastej i sproszkowanej potwierdziły badania Sinija i Mishry [17] oraz Arslana i Toğrula [2].

Wartości stałych (tab. 2), uzyskane z modelu GAB dla badanych herbat, tj. zawartość wody w monowarstwie (u_m) oraz C i k związane z energią oddziaływań między pierwszą a dalszymi adsorbowanymi cząsteczkami wody przez indywidualne centra adsorpcji matrycy, poprawnie opisują sigmoidalny kształt izotermy [9].

Największą zawartość wody w monowarstwie w procesie adsorpcji wody stwierdzono dla herbat sproszkowanej (4,287 g wody/ 100 g s.s.) i granulowanej (4,280 g wody/ 100 g s.s.). Natomiast herbata liściasta posiadała zawartość wody na poziomie monowarstwy mniejszą o ok. 19% od u_m tych herbat.

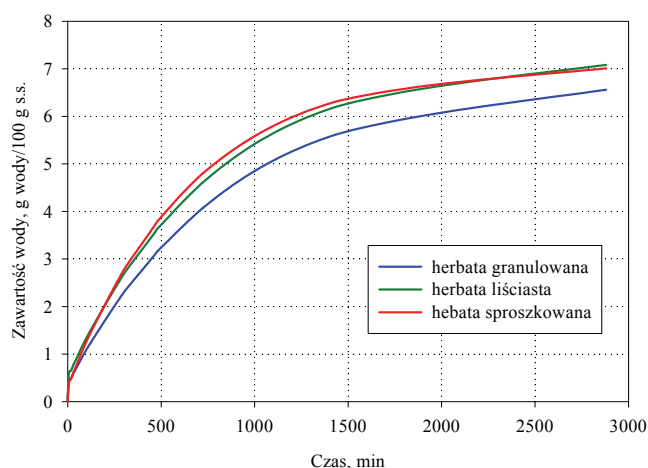
Stała C odzwierciedla wartość czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody na poziomie monowarstwy [13]. Określa ona dodatkowy nakład energii (oprócz ciepła parowania) jaki musi być dostarczony do materiału, aby usunąć z niego wodę. Pośrednio, określa więc siłę wiązania wody przez matrycę materiału na poziomie monowarstwy. Z przytoczonych danych wynika (tab. 2), że najmocniej woda była związana z suchą matrycą w herbacie liściastej ($C = 57,190$), znacznie

slabiej w herbacie sproszkowanej ($C = 11,908$), a najslabiej w herbacie granulowanej ($C = 4,885$).

Wartości stałej k herbat granulowanej i sproszkowanej były prawie identyczne i wyniosły odpowiednio 0,881 i 0,883, a dla herbaty liściastej wartość stałej k była o ok. 9% wyższa.

4. Przebieg krzywych kinetycznych adsorpcji wody

Na rysunkach 2-4 przedstawiono przebieg krzywych kinetycznych adsorpcji wody dla herbat granulowanej, liściastej i sproszkowanej w środowisku o różnej wilgotności względnej.

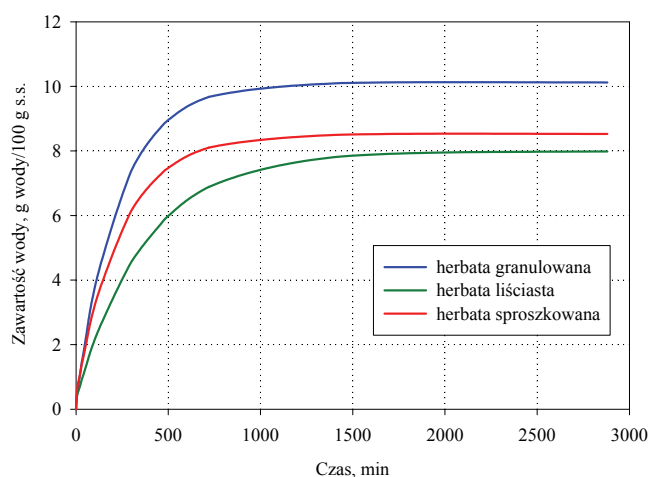


Rys. 2. Krzywe kinetyczne adsorpcji wody w herbatach w środowisku o wilgotności względnej 52,9% ($a_w = 0,529$).

Fig. 2. Kinetic curves of water adsorption in teas in an environment with a relative humidity of 52,9% ($a_w = 0,529$).

Źródło: Badania własne

Source: The own study

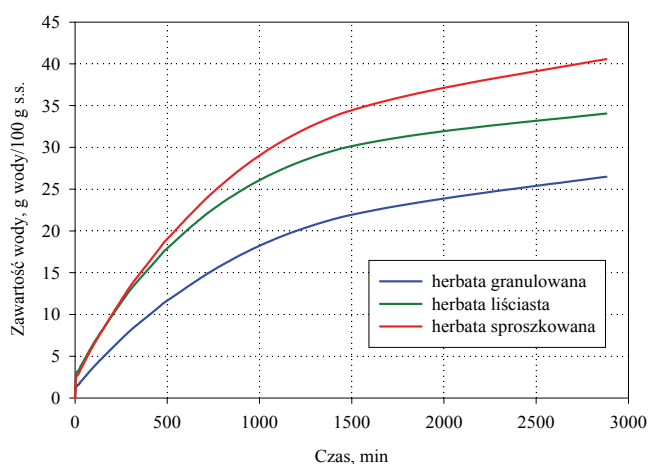


Rys. 3. Krzywe kinetyczne adsorpcji wody w herbatach w środowisku o wilgotności względnej 75,3% ($a_w = 0,753$).

Fig. 3. Kinetic curves of water adsorption in teas in an environment with a relative humidity of 75,3% ($a_w = 0,753$).

Źródło: Badania własne

Source: The own study



Rys. 4. Krzywe kinetyczne adsorpcji wody w herbatach w środowisku o wilgotności względnej 100,0% ($a_w = 1,000$).

Fig. 4. Kinetic curves of water adsorption in teas in an environment with a relative humidity of 100,0% ($a_w = 1,000$).

Źródło: Badania własne

Source: The own study

W środowisku o najniższej wilgotności względnej 52,9% (rys. 2) największą zdolnością adsorpcji wody, a tym samym największą higroskopijnością, wykazały się herbaty sproszkowana i liściasta, których krzywe kinetyczne przebiegały najwyżej i były bardzo zbliżone do siebie. Natomiast, znacznie słabiej chłonięła wodę herbata granulowana i była najmniej higroskopijna. W środowisku o wilgotności względnej 75,3% stwierdzono zależność odwrotną (rys. 3). Zdecydowanie największą higroskopijność wykazała herbata granulowana, znacznie mniejszą higroskopijnością cechowała się herbata sproszkowana, a najmniejszą higroskopijność posiadała herbata liściasta.

W środowisku o największej wilgotności względnej 100% (rys. 4) ponownie zauważono tendencję jak na rysunku 2, przy czym różnice w przebiegu krzywych kinetycznych były bardziej wyraźne. Najmniejszą ilość wody chłonięła herbata granulowana, znacznie większą herbata liściasta, a największą herbata sproszkowana.

Ogólnie, bez względu na wilgotność względną środowiska, największą zdolność adsorpcji wody przez herbaty stwierdzono w czasie do 1000 minut procesu sorpcji. Po tym czasie, krzywe kinetyczne zbliżały się do stanu równowagi wilgotnościowej.

5. Dopasowanie modelu Ficka do danych sorpcyjnych

W tabeli 3 zestawiono obliczone parametry kinetyczne modelu Ficka oraz pokazano zgodność dopasowania modelu, wyrażoną przez współczynnik determinacji (R^2) i średni błąd kwadratowy (RMS).

Ponownie przeprowadzona analiza danych wskazuje, że znacznie lepszym kryterium dopasowania jest średni błąd kwadratowy. Najmniejsze wartości RMS dla wszystkich badanych herbat stwierdzono w środowisku o wilgotności względnej 75,3% (wartości RMS < 8%), natomiast w środowisku o wilgotności względnej 52,9 i 100,0% wartości RMS

były znacznie większe i mieściły się w przedziale od 12,70 do 25,83%.

Tabela 3. Parametry modelu Ficka dopasowanego do danych sorpcyjnych badanych herbat

Table 3. Parameters of the Fick's model fitted to the sorption data of studied teas

Rodzaj herbaty	Parametry modelu Ficka	Wilgotność względna środowiska, ϕ [%]		
		52,9	75,3	100,0
Granulowana	u_r	6,760	10,121	28,000
	F	0,946	0,979	0,960
	K	0,0012	0,0043	0,0010
	R2	0,992	0,979	0,994
	RMS, %	12,70	6,84	25,83
Liściasta	u_r	7,241	7,988	34,815
	F	0,929	0,963	0,927
	K	0,0013	0,0027	0,0013
	R2	0,988	0,990	0,985
	RMS, %	28,53	7,93	15,91
Sproszkowana	u_r	7,099	8,526	42,261
	F	0,956	0,951	0,950
	K	0,0015	0,0041	0,0011
	R2	0,983	0,990	0,986
	RMS, %	21,44	5,45	18,04

Źródło: Badania własne

Source: The own study

Ogólnie, najniższe wartości równowagowej zawartości wody (u_r), bez względu na rodzaj herbaty, zanotowano w środowisku o wilgotności względnej 52,9%, a najwyższe w środowisku o $\phi = 100\%$. W środowisku o $\phi = 52,9\%$ najwyższą wartość u_r posiadała herbata liściasta 7,241 g wody/100 g s.s.. Wartości u_r dla herbaty sproszkowanej były o 2%, a dla herbaty granulowanej o 6,6% niższe od wartości u_r dla herbaty liściastej.

W środowisku o $\phi = 75,3\%$ największą wartość u_r stwierdzono w herbacie granulowanej 10,121 g wody/100 g s.s., mniejszą o 15,8% w herbacie sproszkowanej, a najmniejszą w herbacie liściastej (o 21,1%).

W środowisku o $\phi = 100\%$ największą wartość u_r stwierdzono w herbacie sproszkowanej 42,261 g wody/100 g s.s., znacznie mniejszą w herbacie liściastej i granulowanej, odpowiednio o 17,6 i 33,7%.

Stała F (współczynnik kształtu) posiadała zbliżone wartości na poziomie 0,95 dla herbaty sproszkowanej, bez względu na wilgotność względną środowiska (tab. 3). Wartości stałej F dla herbat granulowanej i liściastej były bardziej zróżnicowane, przy czym wilgotność względna środowiska nie miała jednoznacznego wpływu na jej wartości. Z kolei, na wartość parametru K, powiązanego ze współczynnikiem dyfuzji, bez względu na rodzaj herbaty, wilgotność względna środowiska ponownie nie wykazała jednoznacznego wpływu.

W tabeli 4 dokonano porównania wartości równowagowej zawartości wody (u_r) uzyskanych w metodzie statyczno-eksykatorowej z prognozowanymi wartościami u_r wyznaczonymi z modelu Ficka. Stwierdzono, że w środowisku o wilgotności względnej 52,9% wartości u_r były bardzo zbliżone do wartości u_r dla wszystkich badanych herbat.

Tabela 4. Wartości równowagowej zawartości wody wyznaczone metodą statyczno-eksykatorową (u_e) oraz obliczone z modelu Ficka (u_r) przy aktywności wody 0,529; 0,753 i 1,000

Table 4. The equilibrium water content values determined by the static gravimetric method (u_e) and calculated from the Fick model (u_r) at 0,529, 0,753 and 1,000 water activity

Rodzaj herbaty	$a_w = 0,529$		$a_w = 0,753$		$a_w = 1,000$	
	u_e	u_r	u_e	u_r	u_e	u_r
Granulowana	6,482	6,760	11,407	10,121	-	28,000
Liściasta	7,370	7,241	11,965	7,988	-	34,815
Sproszkowana	7,292	7,099	12,344	8,526	-	42,261

Źródło: Badania własne

Source: The own study

Świadczy to o tym, że po 48 godzinach procesu adsorpcji wody materiał praktycznie osiągnął stan równowagi wilgotnościowej, natomiast, w środowisku o wilgotności względnej 75,3% wartości u_r były znacznie mniejsze od wartości u_e dla wszystkich badanych herbat. Wynika z tego, że czas 48 godzin był za krótki, aby materiał zbliżył się do stanu równowagi wilgotnościowej z otaczającym go środowiskiem. Wydłużenie czasu w metodzie dynamicznej, prawdopodobnie doprowadziłoby do zbliżenia wartości u_r do u_e .

WNIOSKI

1. Izotermy adsorpcji wody wszystkich badanych herbat czarnych należały do II typu izoterm, zgodnie z klasyfikacją Brunauera i współpracowników.
2. Na podstawie przebiegu izoterm adsorpcji wody za najbardziej higroskopijną uznano herbatę liściastą, a za najmniej higroskopijną herbatę granulowaną w całym badanym zakresie aktywności wody.
3. Model Pelega najlepiej opisywał dane sorpcyjne badanych herbat. Obliczony średni błąd kwadratowy nie przekroczył wartości 7%.

4. Największą zawartość wody na poziomie monowarstwy wyznaczoną z modelu GAB posiadały herbaty sproszkowana i granulowana, a najmniejszą herbata liściasta.
5. W środowisku o wilgotności względnej 52,9 i 100,0% najmniejszą zdolnością chłonięcia pary wodnej charakteryzowała się herbata granulowana, a największą herbata sproszkowana.
6. Model kinetyczny Ficka w miarę poprawnie opisywał dane sorpcyjne badanych herbat. Obliczony średni błąd kwadratowy mieścił się w przedziale od 5,45 do 25,83%.
7. Badane herbaty po 48 godzinach procesu sorpcji wody w środowisku o wilgotności względnej 75,3% nie osiągnęły stanu równowagowej wilgotnościowej.

CONCLUSIONS

1. The water adsorption isotherms of the tested black teas belonged to second type of isotherms according to the Brunauer's classification.
2. On the basis of the course of the water adsorption isotherms, leaf tea was considered the most hygroscopic, and granulated tea the least hygroscopic in the all tested range of water activity.
3. The Peleg model best described the sorption data of the tested teas. The calculated root mean square error did not exceed 7%.
4. Powdered and granulated teas had the highest water content at the monolayer level determined from the GAB model, and leaf tea the lowest.
5. In the environment with 52,9 and 100,0% relative humidity, granulated tea was characterized by the lowest capacity to adsorb water vapor, and powdered the highest.
6. The Fick's kinetic model described the sorption data of the teas tested relatively correctly. The calculated root mean square error ranged from 5,45 to 25,83%.
7. The tested teas after 48 hours of the water sorption process in an environment with a relative humidity of 75,3% did not achieved the equilibrium moisture state.

LITERATURA

- [1] AOAC. 1996. „Official Methods of Analysis”. Association of Official Analytical Chemists. Arlington. VA.
- [2] ARSLAN N., H. TOĞRUL. 2006. „The fitting of various models to water sorption isotherms of tea stored in a chamber under controlled temperature and humidity”. Journal of Stored Products Research, Turkey 42(2): 112–135.
- [3] BOQUET R., J. CHIRIFE, H.A. IGLESIAS. 1979. „Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part III. Evaluation of various three-parameter model”. Journal of Food Technology 14(5): 527–534.
- [4] BRUNAUER S., L.S. DEMING, W.E. DEMING, E. TELLER. 1940. „On the theory of the van der Waals adsorption of gases”. Journal of the American Chemical Society 62: 1723–1732.

LITERATURA

- [1] AOAC. 1996. „Official Methods of Analysis”. Association of Official Analytical Chemists. Arlington. VA.
- [2] ARSLAN N., H. TOGRUL. 2006. „The fitting of various models to water sorption isotherms of tea stored in a chamber under controlled temperature and humidity”. Journal of Stored Products Research, Turkey 42(2): 112–135.
- [3] BOQUET R., J. CHIRIFE, H.A. IGLESIAS. 1979. „Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part III. Evaluation of various three-parameter model”. Journal of Food Technology 14(5): 527–534.
- [4] BRUNAUER S., L.S. DEMING, W.E. DEMING, E. TELLER. 1940. „On the theory of the van der Waals adsorption of gases”. Journal of the American Chemical Society 62: 1723–1732.

- [5] **GONDEK E., P.P. LEWICKI. 2007.** „Izotermy sorpcji pary wodnej suszonych i kandyzowanych owoców”. *Acta Scientiarum Polonarium. Technologia Alimentaria* 4(1): 63–71.
- [6] **GREENSPAN L. 1977.** „Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions”. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry* 81A: 89–96.
- [7] **LABUZA T.P., A. KAAANANE, J.Y. CHEN. 1985.** „Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods”. *Journal of Food Science* 50(2): 385–391.
- [8] **LEWICKI P.P. 1997a.** „Water sorption isotherms and their estimation in food model mechanical mixtures”. *Journal of Food Engineering* 32(1): 47–68.
- [9] **LEWICKI P.P. 1997b.** „The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms”. *International Journal of Food Science and Technology* 32(6): 553–557.
- [10] **MAJCHRZAK D., I. ELMADFA, S. MISTER. 2004.** „The effect of ascorbic acid on total antioxidant activity of black and green teas”. *Food Chemistry* 88(3): 447–451.
- [11] **MATLAWSKA J. 2005.** „Herbaty, herbatki, ziółka”. *Leki ziołowe PANACEA* 4(13): 20–23.
- [12] **OSTROWSKA J. 2008.** „Herbaty – naturalne źródło antyoksydantów”. *Gazeta Farmaceutyczna* 1: 46–50.
- [13] **PAŁACHA Z. 2010.** Właściwości sorpcyjne. W: *Właściwości fizyczne żywności* (red. Z. Pałacha, I. Sitkiewicz), Warszawa: WNT: 143–169.
- [14] **PAŁACHA Z. 2008.** „Aktywność wody ważny parametr trwałości żywności”. *Przemysł Spożywczy* 4: 22–26.
- [15] **PELEG M. 1993.** „Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms”. *Journal of Food Process Engineering* 16(1): 21–37.
- [16] **ROCKLAND L.B. 1960.** „Saturated salt solution for static control of relative humidity between 5 and 40°C”. *Analytical Chemistry* 32: 1375–1376.
- [17] **SINIJA V.R., H.N. MISHRA. 2008.** „Moisture sorption isotherms and hest of sorption of instant (soluble) green tea powder and green tea granules”. *Journal of Food Engineering* 86: 494–500.
- [18] **SPIESS W.E.L., W.R. WOLF. 1983.** „The results of the COST 90 project on water activity”. In: *Physical Properties of Foods* (eds. R. Jowitt, F. Escher, B. Hallstrom, H.F.T. Meffert, W.E.L. Spiess, G. Vos), Elsevier Applied Science Publishers, London: 65–87.
- [19] **SZAJNAT, Z. PAŁACHA. 2018.** „Badanie kinetyki sorpcji pary wodnej chipsów ziemniaczanych”. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego* 28/52(1): 19–24.
- [5] **GONDEK E., P.P. LEWICKI. 2007.** „Izotermy sorpcji pary wodnej suszonych i kandyzowanych owoców”. *Acta Scientiarum Polonarium. Technologia Alimentaria* 4(1): 63–71.
- [6] **GREENSPAN L. 1977.** „Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions”. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry* 81A: 89–96.
- [7] **LABUZA T.P., A. KAAANANE, J.Y. CHEN. 1985.** „Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods”. *Journal of Food Science* 50(2): 385–391.
- [8] **LEWICKI P.P. 1997a.** „Water sorption isotherms and their estimation in food model mechanical mixtures”. *Journal of Food Engineering* 32(1): 47–68.
- [9] **LEWICKI P.P. 1997b.** „The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms”. *International Journal of Food Science and Technology* 32(6): 553–557.
- [10] **MAJCHRZAK D., I. ELMADFA, S. MISTER. 2004.** „The effect of ascorbic acid on total antioxidant activity of black and green teas”. *Food Chemistry* 88(3): 447–451.
- [11] **MATLAWSKA J. 2005.** „Herbaty, herbatki, ziolka”. *Leki ziolowe PANACEA* 4(13): 20–23.
- [12] **OSTROWSKA J. 2008.** „Herbaty – naturalne zrodlo antyoksydantow”. *Gazeta Farmaceutyczna* 1: 46–50.
- [13] **PAŁACHA Z. 2010.** Wlasciwosci sorpcyjne. W: *Wlasciwosci fizyczne zywnosci* (red. Z. Pałacha, I. Sitkiewicz), Warszawa: WNT: 143–169.
- [14] **PAŁACHA Z. 2008.** „Aktywnosc wody wazny parametr trwalosci zywnosci”. *Przemysl Spozywczy* 4: 22–26.
- [15] **PELEG M. 1993.** „Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms”. *Journal of Food Process Engineering* 16(1): 21–37.
- [16] **ROCKLAND L.B. 1960.** „Saturated salt solution for static control of relative humidity between 5 and 40oC”. *Analytical Chemistry* 32: 1375–1376.
- [17] **SINIJA V.R., H.N. MISHRA. 2008.** „Moisture sorption isotherms and hest of sorption of instant (soluble) green tea powder and green tea granules”. *Journal of Food Engineering* 86: 494–500.
- [18] **SPIESS W.E.L., W.R. WOLF. 1983.** „The results of the COST 90 project on water activity”. In: *Physical Properties of Foods* (eds. R. Jowitt, F. Escher, B. Hallstrom, H.F.T. Meffert, W.E.L. Spiess, G. Vos), Elsevier Applied Science Publishers, London: 65–87.
- [19] **SZAJNAT, Z. PAŁACHA. 2018.** „Badanie kinetyki sorpcji pary wodnej chipsow ziemniaczanych”. *Postepy Techniki Przetworstwa Spozywczego* 28/52(1): 19–24.

- [20] **ŚMIECHOWSKA M., P. DMOWSKI. 2006.** „Behavior of Polish consumer on the coffee and tea market”. Proceedings of the 15th IGWT Symposium „Global Safety of Commodity and Environment Quality of Life”, vol. II, Kijów, Ukraina, 12–17.09.2006: 1371–1375.
- [21] **ŚWIDERSKI F., B. WASZKIEWICZ-ROBAK. 2010.** Towaroznawstwo żywności przetworzonej z elementami technologii. Warszawa: Wyd. SGGW: 524–535.

- [20] **SMIECHOWSKA M., P. DMOWSKI. 2006.** „Behavior of Polish consumer on the coffee and tea market”. Proceedings of the 15th IGWT Symposium „Global Safety of Commodity and Environment Quality of Life”, vol. II, Kijow, Ukraina, 12–17.09.2006: 1371–1375.
- [21] **SWIDERSKI F., B. WASZKIEWICZ-ROBAK. 2010.** Towaroznawstwo żywności przetworzonej z elementami technologii. Warszawa: Wyd. SGGW: 524–535.