



# Sorpcja wody przez produkty żywnościowe (cz. I)

Sylwester Furmaniak\*

## Wprowadzenie

Woda jest jednym z głównych składników występujących zarówno w surowcach spożywczych, jak i gotowych produktach żywnościowych. Zawartość wody jest jednym z głównych czynników wpływających na trwałość żywności. Wpływa ona na intensywność procesów biochemicznych, chemicznych oraz fizycznych czy też na tempo rozwoju mikroorganizmów. W zależności od rodzaju produktu właściwa zawartość wody decyduje o jego istotnych właściwościach, jak konsystencja, wygląd i smak oraz podatność na zepsucie. Wiele spośród stosowanych sposobów konserwacji żywności bazuje na zmniejszeniu zawartości wody lub zmianie jej właściwości [1].

Białka i węglowodany, dwa spośród głównych składników produktów żywnościowych, dzięki obecności licznych grup polarnych wykazują właściwości hydrofilowe. W związku z tym, również większość produktów żywnościowych wykazuje duże powinowactwo do cząsteczek H<sub>2</sub>O, mających charakter dipolowy. Woda w żywności jest utrzymywana przez różne mechanizmy zarówno fizyczne, jak i chemiczne [1]. Kluczowa jest tu zdolność cząsteczek

H<sub>2</sub>O do wytwarzania wiązań wodorowych. Za sprawą tego typu wiązań cząsteczki oddziałują nie tylko z różnymi ugrupowaniami atomów biomolekuł (głównie zawierającymi atomy tlenu lub azotu), ale również między sobą [2]. Oddziaływania ze składnikami żywności (w zależności od ich siły) mogą dość istotnie wpływać na właściwości sorbowanej wody w porównaniu z właściwościami wody objętościowej. Różnice tych właściwości pozwalają dokonać uproszczonego podziału wody zawartej w żywności na wolną oraz związaną. Woda wolna wykazuje właściwości zbliżone do fazy objętościowej, podczas gdy woda związana może być zdefiniowana jako ta, która znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie substancji rozpuszczonych lub zawieszonych, ma zmniejszoną aktywność, odmienne właściwości od pozostałej masy wody zawartej w danym materiale i nie zamarza do temperatury -40 °C [1].

## Aktywność wody

Zawartość wody w żywności może ulegać zmianom dzięki jej wymianie z otaczającą atmosferą. W zależności od jej wilgotności woda może przemieścić do produktu (adsorpcja) lub być z niego uwalniania

(desorpcja). Również w przypadku mieszaniny składników o różnej zawartości wody może dochodzić do wymiany wilgoci między nimi (bezpośrednio lub za pośrednictwem atmosfery). Siłą sprawczą wymiany masy między produktem i atmosferą lub między produktami są różnice w potencjale chemicznym wody. Ukierunkowany transport wody zachodzi aż do zrównania się jej potencjału we wszystkich częściach układu. Potencjał chemiczny wody (m) może być wyrażony za pomocą równania [3]:

$$\mu = \mu^0 + R \cdot T \cdot \ln a_w \quad (1)$$

gdzie  $\mu^0$  oznacza wartość potencjału chemicznego w warunkach standardowych,  $R$  to uniwersalna stała gazowa,  $T$  to temperatura bezwzględna, zaś  $a_w$  oznacza aktywność wody. Dla pary wodnej (o prężności  $p$ ) zawartej w atmosferze aktywność może być obliczona następująco:

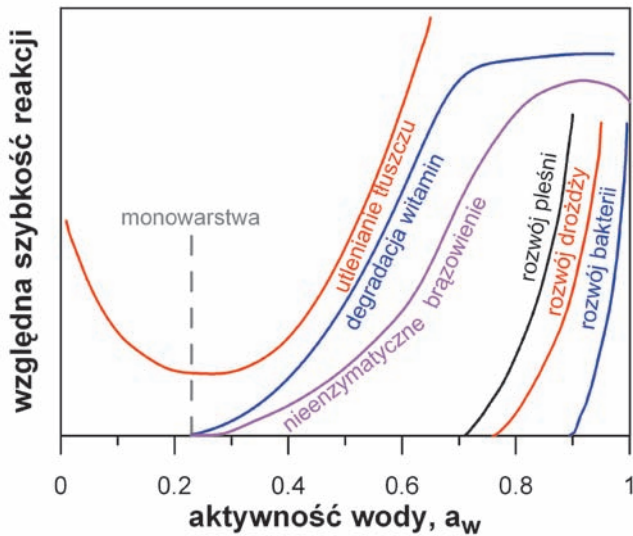
$$a_w = \frac{p}{p_s} \quad (2)$$

gdzie  $p_s$  oznacza prężność nasyconej pary wodnej w danej temperaturze.

O ile potencjał chemiczny wody zawartej w żywności jest wielkością trudną do wyznaczenia, to aktywność

wody może być zmierzona w prosty sposób. Pomiar tego typu sprowadzają się do wyznaczenia prężności pary wodnej w atmosferze w stanie równowagi z badaną próbką. Przyjmuje się, że ustalenie się stanu równowagi pomiędzy produktem i atmosferą czy też między składnikami produktu wiąże się ze zrównaniem aktywności wody między nimi [3].

Woda jest niezbędna dla normalnego funkcjonowania mikroorganizmów, a także bierze udział w wielu reakcjach chemicznych. Okazuje się jednak, że to nie całkowita zawartość wilgoci w produkcie a aktywność wody lepiej koreluje z parametrami decydującymi o jakości i trwałości żywności [1]. Rys. 1 obrazuje wpływ aktywności wody w żywności na szybkość wybranych reakcji chemicznych oraz rozwój drobnoustrojów. Można zauważyć, że utrzymanie odpowiednio niskiej aktywności pozwala na zatrzymanie lub zminimalizowanie tempa tych procesów. Optymalna aktywność wody czy związana z nią zawartość wilgoci zbliżona jest do stanu, w którym sorbowane cząsteczki tworzą na powierzchni produktu warstwę o grubości jednej molekuly, czyli tzw. monowarstwę.



Rys. 1. Wpływ aktywności wody na względną szybkość reakcji chemicznych i rozwój mikroorganizmów (na podstawie [2])

**Izotermy sorpcji**

Na stan równowagi pomiędzy wilgocią atmosferyczną a wodą w żywności znaczny wpływ ma również temperatura, aczkolwiek badania związane z sorpcją wody przez produkty żywnościowe na ogół są prowadzone w warunkach izotermicznych ( $T = \text{const.}$ ). Zależność równowagowej zawartości wody w danym produkcie ( $M_e$ , zwykle wyrażanej jako % jego suchej masy) w funkcji aktywności wody przy stałej temperaturze, czyli:

$$M_e = f(a_w)_{T=\text{const.}} \quad (3)$$

określa się mianem izotermy sorpcji. Izoterma sorpcji może być wyznaczona na dwa sposoby. Pierwszy z nich wiąże się z procesem dehydratacji próbki i sprowadza się do określenia ubytku masy wody w niej zawartej przy zmniejszającej się aktywności wody. Tak uzyskana krzywa nazywana jest izotermą desorpcji.

Drugi typ krzywych to izotermy adsorpcji związane z procesem ponownej hydratacji próbki (pomiar przeprowadza się startując od materiału wysuszonego stopniowo zwiększając aktywność wody). W przypadku wielu produktów żywnościowych izotermy adsorpcji i desorpcji różnią się przebiegiem w zakresie średnich i wysokich wartości aktywności [1-3]. Zjawisko to nosi nazwę histerezy, a jego przyczyny nie są do końca wyjaśnione [2].

Rys. 2 przedstawia typowy kształt izotermy sorpcji wody dla produktów żywnościowych. Przebieg krzywej odzwierciedla kolejne etapy procesu sorpcji. Dla niskich aktywności wody (zakres A) sorbowane cząsteczki oddziałują bezpośrednio z powierzchnią żywności, finalnie tworząc monowarstwę. Wraz z dalszym wzrostem  $a_w$  wcześniej zaadsorbowane cząsteczki umożliwiają za sprawą wiązania wodorowych przyłączenie ko-

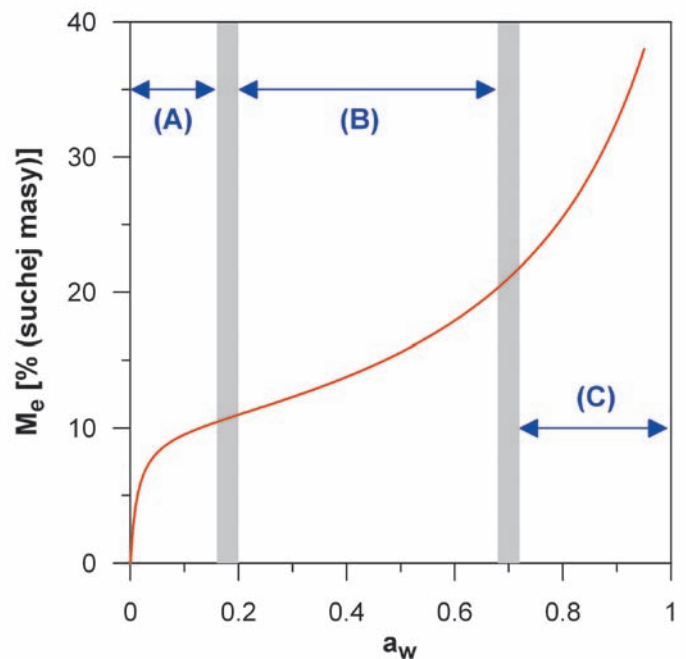
lejnych cząsteczek  $H_2O$ , tworzących wielowarstwę. Finalnie dla aktywności wody bliskiej jedności może nastąpić kondensacja kapilarna, tj. objętościowe wypełnianie wolnych przestrzeni (porów) obecnych w produkcie. Granice między poszczególnymi etapami nie są ostre, a kształt izotermy i proporcje cząsteczek wiązanych w poszczególnych etapach zależą od właściwości badanego produktu.

Izotermy sorpcji wody i ich analiza mają istotne znaczenie praktyczne. Znajomość zależności zawartości wody od jej aktywności jest ważna w procesach przetwórstwa, przechowywania i transportu żywności. Analiza izoterm umożliwia wyznaczenie optymalnej wilgotności ze względu na trwałość produktu (pojemności wcześniej wspomnianej monowarstwy – patrz niżej). Izotermy sorpcji

pozwalają również na dobranie warunków oraz parametrów końcowych procesów suszenia czy zagęszczania. Znajomość izoterm dla poszczególnych składników jest przydatna przy mieszaniu suchych produktów (produkcja koncentratów, dań w proszku, mieszanek przypraw itp.), umożliwiając przewidzenie końcowego stanu równowagi [1].

**Modele teoretyczne izoterm sorpcji**

Zaproponowano wiele równań empirycznych oraz modeli teoretycznych służących do opisu sorpcji wody przez produkty żywnościowe. [4,5]. Znajdują one szerokie zastosowanie na polu inżynierii żywności. Umożliwiają one prostą interpolację danych doświadczalnych – przewidywanie zawartości wody dla określonej jej aktywności lub



Rys. 2. Typowy kształt izotermy sorpcji wody przez produkty żywnościowe. Dodatkowo zaznaczono przedziały, w których sorpcja ma głównie charakter: monowarstwowo (A), wielowarstwowo (B) oraz kondensacji kapilarnej (C)



odwrotnie. Ponadto stosowanie modeli teoretycznych do opisu danych doświadczalnych może przynieść również dodatkowe korzyści. Uzyskane parametry modeli mogą posłużyć do obliczenia wybranych wielkości charakteryzujących próbkę (np. pojemności monowarstwy). Dobrze zdefiniowany model teoretyczny pozwala również na wniknięcie w mechanizm procesu. Z drugiej strony skuteczność opisu danych doświadczalnych przez model jest jednym z głównych wyznaczników pozwalających na sprawdzenie jego założeń. W tabeli 1 zastawiono wybrane modele teoretyczne znajdujące zastosowanie do opisu sorpcji wody przez produkty żywnościowe.

Jednym z najprostszych modeli, a jednocześnie często stosowanym, jest równanie BET. Umożliwia ono opis izoterm tylko w ograniczonym zakresie (na ogół dla aktywności wody nieprzekraczającej 0,5). Jednakże jest ono traktowane jako standard podczas wyznaczania wcześniej wspomnianej pojemności monowarstwy, którą można traktować jako optymalną zawartość wilgoci ze względu na trwałość produktu. Pojemność monowarstwy ( $m$ ) jest jednym z dwóch parametrów najlepszego dopasowania tego równania (drugi to stała  $C$ ). Równanie BET jest często stosowane w postaci liniowej [2]:

$$\frac{a_w}{(1-a_w) \cdot M_e} = \frac{1}{m \cdot C} + \frac{C-1}{m \cdot C} \cdot a_w \quad (4)$$

W takim ujęciu w celu wyznaczenia pojemności monowar-

stwy przekształca się izotermę do postaci  $\{a_w/[(1-a_w) \cdot M_e]\} = f(a_w)$  i wyznacza równanie prostej opisującej liniowy fragment tej zależności. Stałe równania tej prostej są następnie przeliczane na wartości parametrów modelu BET. Innym modelem powszechnie stosowanym na polu inżynierii żywności jest równanie GAB. Można je traktować jako rozszerzenie modelu BET. W porównaniu z tym ostatnim, w modelu GAB występuje dodatkowa stała  $K$  związana z oddziaływaniami cząsteczek w wielowarstwie. Równanie GAB jest często traktowane jako pewien standard podczas opisu izoterm sorpcji wody

przez produkty żywnościowe, z którym porównywane są inne modele. Opisu danych doświadczalnych za pomocą równania GAB można dokonać z wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów (podobnie jak w przypadku modelu BET). W tym celu równanie izoterm GAB (tab. 1) przekształca się do postaci kwadratowej:

$$\frac{a_w}{M_e} = A_0 + A_1 \cdot a_w + A_2 \cdot a_w^2 \quad (5)$$

gdzie:  $A_0 = \frac{1}{m \cdot C \cdot K} \quad (6)$

$$A_1 = \frac{C-2}{m \cdot C} \quad (7)$$

$$A_2 = \frac{K \cdot (C-1)}{m \cdot C} \quad (8)$$

Wyznaczenie parametrów paraboli opisującej zależność  $a_w/M_e = f(a_w)$  umożliwia obliczenie parametrów modelu GAB (szczegółowy opis formalizmu matematycznego można znaleźć np. w pracy [7]). Porównania modeli zestawionych w tabeli 1 pod kątem ich przydatności do opisu doświadczalnych izoterm sorpcji wody przez produkty żywnościowe dokonano w pracy [4]. Choć poszczególne równania w zadawalający sposób opisywały niektóre spośród sześciu rozważanych izoterm doświadczalnych, to tylko niektóre z nich pozwalały na dobre odzwierciedlenie wszystkich izoterm o różnym kształcie.

*Tabela 1. Wybrane modele teoretyczne izoterm sorpcji wody przez produkty żywnościowe [4,6]*

Model	Równanie matematyczne
Brunauera-Emmetta-Tellera (BET)	$M_e = \frac{m \cdot C \cdot a_w}{(1-a_w)(1+(C-1)a_w)}$
Lewickiego (równanie Oswina)	$M_e = A_1 \left( \frac{a_w}{1-a_w} \right)^{A_2}$
Halsey'a	$M_e = A_1 (-\ln a_w)^{A_2}$
Hendersona	$M_e = A_1 (-\ln(1-a_w))^{A_2}$
Ferro Fontana i wsp.	$M_e = A_1 \left( -\ln \frac{a_w}{\gamma} \right)^{A_2}$
Guggenheima-Andersona-de Boera (GAB)	$M_e = \frac{m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1-a_w)(1+(C-1) \cdot K \cdot a_w)}$
GDW	$M_e = \frac{m \cdot K \cdot a_w}{1+K \cdot a_w} \times \frac{1-k \cdot (1-w) \cdot a_w}{1-k \cdot a_w}$
CMMS	$M_e = \frac{m \cdot K_0 \cdot a_w}{(1-K_{as} \cdot a_w)(K_0 \cdot a_w + \omega^2 \cdot (1-K_{as} \cdot a_w))}$ $\omega = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{K_1 \cdot a_w}{1-K_{as} \cdot a_w} + \sqrt{\left( 1 - \frac{K_1 \cdot a_w}{1-K_{as} \cdot a_w} \right)^2 + \frac{4 \cdot K_0 \cdot a_w}{1-K_{as} \cdot a_w}} \right)$
Blahovca i Yanniotisa (BY)	$M_e = \frac{a_w}{A_1 + B_1 a_w} + \frac{a_w}{A_2 - B_2 a_w}$



W świetle przeprowadzonego porównania, najbardziej uniwersalnym równaniem w satysfakcjonujący sposób opisującym różne typy izoterm jest uogólniony model D'Arcy'ego i Watta (ang. generalized D'Arcy and Watt model, GDW). Może być to związane z tym, iż założony w modelu mechanizm procesu dobrze odzwierciedla rzeczywisty proces. Dodatkową jego zaletą jest elastyczność w ustalaniu ilości wody związanej podczas wcześniej omówionych etapów sorpcji. Model GDW zakłada istnienie na powierzchni żywności pierwotnych centrów sorpcyjnych, z których każde może przyłączyć jedną cząsteczkę  $H_2O$ . Cząsteczki związane z centrami pierwotnymi stają się centrami wtórnymi, na których sorbo-

wane są kolejne cząsteczki. Analogiczny mechanizm leży u podstaw modeli BET oraz GAB, jednak przewaga modelu GDW polega na tym, że dopuszcza on sytuację, w której nie wszystkie cząsteczki związane z centrami pierwotnymi stają się centrami wtórnymi. Możliwa jest również sytuacja odwrotna, kiedy to jedna cząsteczka przyłączona do centrum pierwotnego kreuje więcej niż jedno centrum wtórne. Z tą właściwością modelu związany jest parametr  $w$ , który określa jaka część cząsteczek  $H_2O$  sorbowanych na centrach pierwotnych przekształca się w centra wtórne. Pozostałe parametry modelu to stężenie centrów pierwotnych (pojemność monowarstwy) –  $m$ , oraz stała związana z sorpcją na centrach

pierwotnych i wtórnych –  $K$  oraz  $k$ . Inną ważną cechą modelu GDW jest fakt, iż dla  $w = 1$  upraszcza się on do modelu GAB [8,9]. Zatem może być traktowany jako rozszerzenie tego standardowego na polu inżynierii żywności modelu. Dokładnie taką samą jakość opisu izoterm sorpcji jak w przypadku modelu GDW można uzyskać stosując model zaproponowany przez Blahovca i Yanniotisa (BY) [6]. Jest to spowodowane faktem, iż oba modele mają równoważną postać matematyczną (oba można przestawić jako funkcję wymierną, w której liczniku i mianowniku występują wyrażenia kwadratowe, przy czym to w liczniku ma zerowy człon wolny) [10]. W związku z tym, wartości

parametrów jednego modelu mogą zostać obliczone w oparciu o wartości parametrów drugiego. Oba modele zakładają podobny mechanizm procesu, na który składają się sorpcja na centrach pierwotnych oraz wtórnych. Jednakże w modelu BY oba przyczynki są traktowane niezależnie. Może to nie w pełni odzwierciedlać mechanizm rzeczywistego procesu sorpcji, w którym kolejne etapy są wzajemnie powiązane. Ponadto model GDW wydaje się być nieco bardziej ogólny, gdyż pewnym zestawom jego parametrów mających sens fizyczny odpowiadają niefizyczne wartości parametrów modelu BY [10].

*Dokończenie na str. 69.*

## Spółdzielnia Mechaników SMS

### Laboratoryjne sterylizatory parowe serii ASL 60-80-100

[www.sms.com.pl](http://www.sms.com.pl)

e-mail: [market@sms.com.pl](mailto:market@sms.com.pl)



**6 wersji wykonania dla Twoich potrzeb**



barwnikowych ogniów słonecznych (dr hab. Agata Zdyb, PL), właściwościami sorpcyjnymi anionitów mocno zasadowych w stosunku do barwnika C.I. Direct Blue 71M (dr Monika Wawrzekiewicz, UMCS), spektrofotometryczną analizą kinetyki adsorpcji mieszaniny pestycydu i organicznej substancji towarzyszącej na węglu aktywnym (dr hab. Wojciech Marczewski, UMCS), wykorzystaniem technik spektroskopowych do charakterystyki hydroksyapatytu (dr Ewa Skwarek, UMCS), adsorpcją La(III), Eu(III) i Lu(III) na bentonicie (dr Agnieszka Gładysz-Płaska, UMCS), właściwościami usieciowanych kopolimerów zawierających w swojej strukturze ugrupowania sulfidowe, sulfinyłowe i sulfonowe (dr Beata Podkościelna, UMCS), badaniami procesu redukcji jonów chromu(VI) na wybranych jonitach i sorbentach (dr Grzegorz Wójcik, UMCS), analizą spektroskopową chitozanu jako podstawą do modyfikacji popiołów lotnych (mgr Agnieszka Adamczuk, UMCS). Obrady sekcji zamknęły wystąpienia pracowników Laboratorium Analitycznego WCh UMCS: mgr Weroniki Sofińskiej-Chmiel (Zastosowanie jonitów bispikolinowych w procesie usuwania jonów Cu(II)) i mgr Michała Rawskiego (Badanie zawęglania katalizatora KCo/CeO<sub>2</sub> stosowanego w konwersji etanolu z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej (TEM/STEM) i spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (XEDS)). Wzorem lat ubiegłych Sympozjum towarzyszyła sesja posterowa. Komitet Organizacyjny



Zwiedzanie Lublina (fot. Emil Zięba)

Sympozjum przyznał nagrody i wyróżnienia za najlepsze prace plakatowe. Trzy pierwsze nagrody otrzymali pracownicy UAM: dr Grażyna Bartkowiak, mgr Weronika Kozanecka i prof. Robert Pietrzak. Przyznano także wyróżnienia (mgr inż. Jolanta Pulit, PK; dr Elżbieta Grzęda, UMCS oraz mgr Michał Rawski, UMCS i mgr Rafał Gałązka, IUNG Puławy). Fundatorami nagród zarówno dla wyróżnionych jak i wszystkich prelegentów Sympozjum były firmy Candela, INS, Avantor Performance Materials, PWN, Vetagro, JarMag, Lanxess, Dow, Standard. Warto nadmienić, że trakcie trwania sesji posterowej uczestnicy Sympozjum mogli zwiedzić Laboratorium Analityczne Wydziału Chemii UMCS oraz stoiska wystawowe. Mimo niesprzyjającej pogody i ulew-

nego deszczu nie zabrakło również chętnych do wspólnego zwiedzania Lublina.

Na zakończenie obrad prof. Zbigniew Hubicki podziękował przewodniczącym poszczególnych sekcji oraz wszystkim prelegentom za ich trud i zaangażowanie w przygotowanie wystąpień. Wyraził również nadzieję na kolejne spotkanie w czerwcu 2014 roku i zaprosił wszystkich tym bardziej gorąco, że konferencja ta wpisze się w obchody jubileuszu 70-lecia istnienia UMCS w Lublinie, a ponadto towarzyszyć jej będzie równoległa konferencja studencka „Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie” (informacje dostępne na stronie <http://www.npms.umcs.lublin.pl>).

Dorota Kołodyńska  
(Komitet Organizacyjny)

Dokończenie ze str. 53.

Omawiając modele teoretyczne izoterm sorpcji warto również wspomnieć o pewnej właściwości, którą powinno wykazywać w pełni poprawne termodynamiczne równanie izotermy – w zakresie niskich wartości aktywności wody izoterma powinna się upraszczać do liniowego równania typu Henry'ego [11]. Matematycznie można to zweryfikować obliczając pochodną równowagowej zawartości wilgoci względem aktywności wody. W przypadku izotermy posiadającej liniowy początek można oczekiwać stałej, niezerowej wartości tej pochodnej przy  $a_w \rightarrow 0$  [4]:

$$\lim_{a_w \rightarrow 0} \frac{dM_e}{da_w} = \text{const.} \neq 0 \quad (9)$$

Spśród modeli zestawionych w tabeli 1 jedynie modele BET, GAB, GDW, CMMS oraz BY spełniają równanie (9). Może to tłumaczyć problemy pozostałych modeli z zadawalającym opisem obszaru izoterm odpowiadającego niskiej wartości aktywności wody [4].

Część II zamieścimy w nr. 5/2013 LAB.

\* dr Sylwester Furmaniak –  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii,  
Zespół Naukowy Fizykochemii  
Materiałów Węglowych;  
e-mail: [sf@chem.umk.pl](mailto:sf@chem.umk.pl),  
[www.chem.umk.pl/~aterzyk](http://www.chem.umk.pl/~aterzyk)