

Dr hab. inż. Zbigniew PAŁACHA

Mgr inż. Katarzyna MEUS

Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, SGGW w Warszawie

## WPŁYW TEMPERATURY NA WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE NASION I MAKI AMARANTHUSA®

*W artykule omówiono zagadnienie wyznaczania izoterm adsorpcji wody dla amaranthusa w trzech postaciach: nasion, mąki i nasion ekspandowanych (poppingu), w trzech różnych wartościach temperatury 5,25 i 40°C, w zakresie aktywności wody od 0,034 do 0,910. Stwierdzono, że izoterm dla badanych produktów miały przebieg sigmoidalny i należały do II typu izoterm zgodnie z klasyfikacją Brunauera i współpracowników. Modele GAB, Lewickiego i Oswina najlepiej opisywały otrzymane izoterm. Najwyższe wartości czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody stwierdzono dla mąki w zakresie równowagowej zawartości wody od 2,5 do 10 g wody/100 g s.s.b.*

### WSTĘP

Amaranthus (szarłat spożywczy) jest starożytnym pseudo-zbożem uprawianym w Ameryce od ponad 7000 lat. Obok kukurydzy, ziemniaków i fasoli był on podstawową rośliną uprawną Inków, Majów i Azteków. Obecnie amaranthus uprawia się na nasiona i jako warzywo w wielu krajach obu Ameryk, południowo-wschodniej Azji oraz Afryki. Interesują się nim również kraje Europy: Niemcy, Austria, Słowacja, Czechy, Hiszpania, Ukraina jak również Polska [32].

Amaranthus znalazł szerokie zastosowanie z racji niezwykłych właściwości odżywczych: białka o wysokiej zawartości lizyny i właściwej proporcji w nim pomiędzy niezbędnymi aminokwasami, dużej zawartości witamin A, B i C oraz wapnia, fosforu, magnezu i żelaza w porównaniu z innymi zbożami. Oprócz tego, nie zawiera glutenu i może być spożywany przez chorych na celiakię [24]. Ważnym składnikiem amaranthusa jest skwalen, zawarty w ilości 8% we frakcji zmydlającej [27].

Możliwości wykorzystania amaranthusa w technologii żywności są szerokie. Liście i nasiona amaranthusa mogą być wykorzystane w różnoraki sposób: do sałatek, potraw przygotowywanych w sposób podobny do szpinaku, jako nasiona prażone i dmuchane, płatki, kaszki, musli, mąka, pieczywo chlebowe i cukiernicze, makarony, jak również nisko- lub bezglutenowe odżywki dla niemowląt [9]. Mąka amaranthusowa, z powodu wysokich walorów odżywczych, może być użyta jako zamiennik mąki kukurydzianej lub mąki pszennej (do 20%) w tortillach i produktach ekstrudowanych [3]. Nasiona amaranthusa wykazują zdolność ekspandowania w procesie prażenia i podobnie jak popcorn mogą być poddawane obróbce, w wyniku której, otrzymuje się produkt o cennych walorach sensorycznych, który może być spożywany samodzielnie lub jako komponent różnych wyrobów cukierniczych i przekąsek [36].

Znajomość danych sorpcyjnych żywności znalazła szerokie zastosowanie w wielu obszarach technologii żywności. Wyznaczenie izoterm sorpcji wody, jest najlepszym narzędziem do poznania właściwości sorpcyjnych żywności [25]. Dysponując izotermami sorpcji wyznaczonymi w kilku wartościach temperatury można określić izosteryczne ciepło sorpcji materiału, dostarczające informacji o przemianach energetycznych

zachodzących w nim podczas procesu sorpcji i pośrednio informujące o stanie związania wody w materiale [28]. Ponadto znajomość ciepła sorpcji pozwala również prawidłowo zaprojektować urządzenia wykorzystane w procesach odwadniania żywności [11]. Dzięki wyznaczonym izotermom sorpcji można określić wrażliwość produktu na wilgoć oraz stopień chłonięcia przez niego wody, a także przewidzieć zmiany jakie mogą zajść w materiale w trakcie jego przechowywania [37]. W praktyce izoterm sorpcji znalazły zastosowanie dla zapewnienia optymalnych warunków przechowywania i pakowania żywności o małej zawartości wody [5, 37].

**Celem pracy zaprezentowanej w artykule było wyznaczenie izoterm adsorpcji wody dla nasion, mąki i nasion ekspandowanych amaranthusa w trzech różnych wartościach temperatury. Zakres pracy obejmował określenie wpływu rodzaju materiału i temperatury na przebieg izoterm adsorpcji wody oraz próbę ich matematycznego opisu. Wyznaczone zostały również wartości czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody badanych materiałów.**

### METODYKA BADAŃ

#### 1. Materiał badawczy

Do badań użyto Amaranthusa z gatunku *Amaranthus cruentus* dostępnego na rynku (firma Szarłat) w trzech postaciach: nasiona, mąka i nasiona ekspandowane, w dalszej części pracy określane jako popping.

#### 2. Metody analityczne

##### 2.1. Oznaczenie zawartości wody

Zawartość wody w badanych materiałach oznaczono metodą suszenia pod obniżonym ciśnieniem w suszarce Horyzont Spt-200. Próbkę materiału suszono w temperaturze 70 ±1°C, pod ciśnieniem 0,098 MPa, przez 24 godziny [1].

##### 2.2. Oznaczenie zawartości tłuszczu

Zawartość tłuszczu w badanych materiałach oznaczono metodą Soxhleta [35].

##### 2.3. Wyznaczenie izoterm adsorpcji wody

Izoterm adsorpcji wody wyznaczono metodą statyczną [34], stosując roztwory kwasu siarkowego [31] i nasycone roztwory soli jako czynniki higrostatyczne – LiCl, CH<sub>3</sub>COOK, MgCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaNO<sub>2</sub>, NaCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

i  $\text{BaCl}_2$  [8, 14 30]. Badania wykonano w zakresie aktywności wody 0,034 – 0,910 w temperaturze  $5,25$  i  $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$  w 3 powtórzeniach. Czas przetrzymywania próbek w tych warunkach wyniósł 3 miesiące.

### 3. Metody obliczeniowe

Obliczenia wykonano, korzystając z programów komputerowych Excel 2003 (Microsoft) i Table Curie 2D v.3 (Jandel Scientific), a graficzną ich interpretację przedstawiono przy użyciu programu Sigma Plot v.5.0 (Jandel Scientific).

#### 3.1. Obliczenie równowagowej zawartości wody

Równowagową zawartość wody w gramach przypadających na 100 g suchej substancji beztłuszczowej obliczono ze wzoru:

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

gdzie:

- u – równowagowa zawartość wody, g wody, 100 g s.s.b.,
- a – początkowa masa próbki z ekssykatora z  $\text{CaCl}_2$ , g,
- b – końcowa masa próbki, po trzymiesięcznym przetrzymywaniu, z ekssykatora z  $\text{CaCl}_2$  po suszeniu w temperaturze  $70^\circ\text{C}$ , pod zredukowanym ciśnieniem, przez 24 h, g,
- c – początkowa masa próbki z ekssykatora z określonym roztworem, g,
- d – końcowa masa próbki, po trzymiesięcznym przetrzymywaniu, z ekssykatora z określonym roztworem, g,
- t – zawartość tłuszczu w próbce, g.

#### 3.2. Dopasowanie modeli sorpcji do danych adsorpcji wody

Do opisu izoterm adsorpcji wody badanych materiałów zastosowano następujące modele: GAB [2], Lewickiego [15], Pelega [26], Halseya [10] oraz Oswina [23]. Przydatność modeli do opisu uzyskanych izoterm została oceniona na podstawie średniego błędu kwadratowego (RMS) wyrażonego w% [15].

#### 3.3. Wyznaczenie czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody

Do wyznaczenia czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody wykorzystano różniczkową postać równania Clausiusa-Clapeyrona [22, 29]:

$$\left( \frac{\partial \ln a_w}{\partial T} \right)_u = \frac{q_{st,n}}{RT^2} \quad (2)$$

Całkując równanie (2) oraz zakładając, że czyste izosteryczne ciepło adsorpcji jest niezależne od temperatury, otrzymano równanie:

$$\ln a_w = -\frac{q_{st,n}}{R} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (3)$$

gdzie:

- $a_w$  – aktywność wody,
- $q_{st,n}$  – czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody, kJ/mol,
- R – stała gazowa;  $R=8,3144 \cdot 10^{-3}$  kJ/(mol·K),
- T – temperatura bezwzględna, K.

Dysponując izotermami adsorpcji wody wyznaczonymi w trzech wartościach temperatury, sporządzono wykres w układzie współrzędnych  $\ln a_w$  w funkcji odwrotności temperatury bezwzględnej  $1/T$  dla ustalonych równowagowych zawartości wody. Wykreślone w takim układzie współrzędnych izostery są liniami prostymi, a wyznaczona z równania regresji wartość współczynnika kierunkowego pozwala obliczyć czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody.

Do opisu zmian czystego izosterycznego ciepła adsorpcji w funkcji zawartości wody zastosowano dwuparametrowy empiryczny model wykładniczy zaproponowany przez Tsami i innych [39]:

$$q_{st,n} = q_o \exp(-u/u_o) \quad (4)$$

oraz trójparametrowy (5) i czteroparametrowy (6) modele empiryczne zaproponowane przez Pałachę [25]:

$$q_{st,n} = A' + B' \exp(-u/C') \quad (5)$$

$$q_{st,n} = A'' + \frac{B''}{\left[ 1 + \left( \frac{u}{C''} \right)^{D''} \right]} \quad (6)$$

gdzie:

$q_o$  – stała, określająca czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody przy  $u = 0$ ,  $q_o = q_{st,n}$ ,

$u_o$  – stała, określająca charakterystyczną zawartość wody ( $u_o = u$ ), przy której czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody ( $q_{st,n}$ ) jest obniżone o 63%,

$A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ,  $A''$ ,  $B''$ ,  $C''$  i  $D''$  – stałe.

## OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

### 1. Charakterystyka badanych materiałów

W tabeli 1 przedstawiono zawartość wody i tłuszczu w badanych produktach z amaranthusa. Najwyższą zawartość wody, wynoszącą 11,1%, posiadała mąka, nieco niższą nasiona (9,73%), a najniższą zawartością wody charakteryzował się popping (4,07%). Mąka otrzymana z rozdrobnienia nasion posiadała najbardziej rozwiniętą powierzchnię wpływającą na jej dużą higroskopijność. Z kolei popping, otrzymany na drodze ekspansowania nasion, tracił część wody podczas obróbki termicznej w wysokiej temperaturze w procesie technologicznym. Najwyższą zawartość tłuszczu w suchej substancji stwierdzono dla poppingu (9,15%), następnie dla mąki (7,65%), a najniższą zawartość tłuszczu posiadały nasiona (6,93%).

**Tabela 1.** Zawartość wody i tłuszczu w badanych produktach z amaranthusa

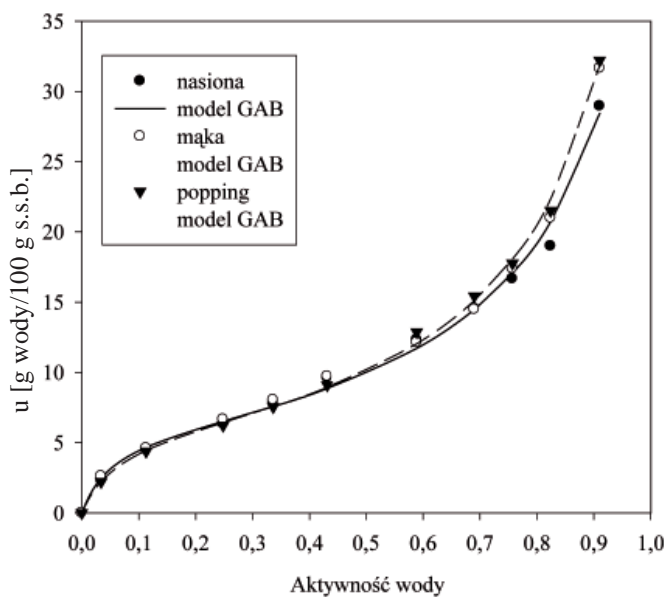
Produkt	Zawartość wody [%]	Zawartość tłuszczu [w% suchej substancji]
Nasiona	9,73	6,93
Mąka	11,10	7,65
Popping	4,07	9,15

**2. Izotermy adsorpcji wody**

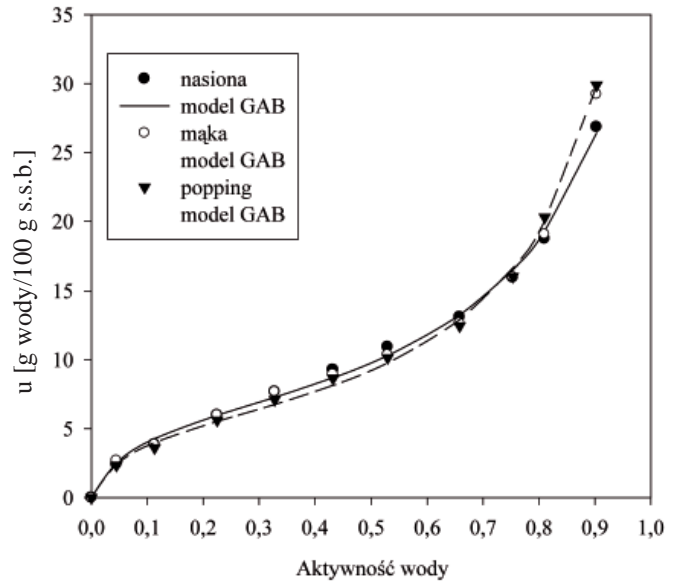
Na podstawie obliczonej równowagowej zawartości wody (g wody/100 g s.s.b.) dla nasion, mąki i poppingu amaranthusa przy różnym poziomie aktywności wody i temperatury wykreślono izotermy adsorpcji wody (rys. 1-6). Wszystkie izotermy adsorpcji wody badanych produktów posiadały sigmoidalny kształt, typowy dla izoterm adsorpcji wielu produktów spożywczych [12, 19, 20, 21] i zgodnie z klasyfikacją Brunauera i współpracowników [4] odpowiadały II typowi izoterm.

**2.1. Wpływ rodzaju materiału na przebieg izoterm adsorpcji wody**

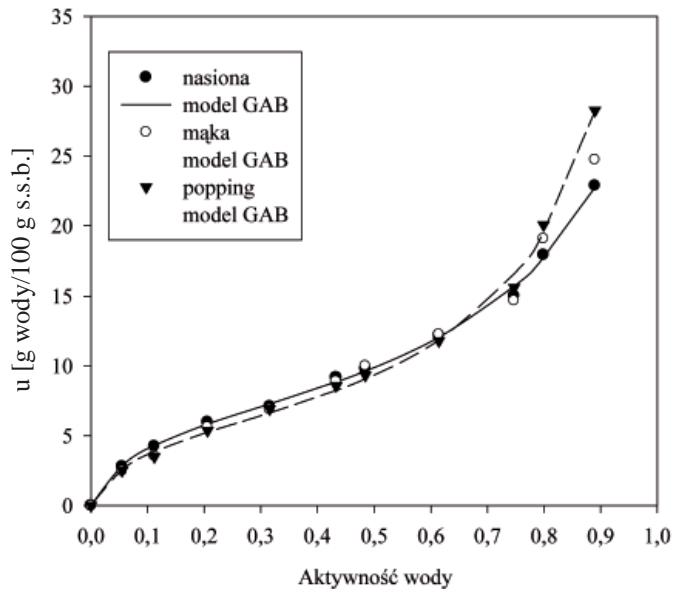
Na rysunkach 1-3 przedstawiono wpływ rodzaju materiału na przebieg izoterm adsorpcji wody. Zaobserwowano różnice pomiędzy równowagowymi zawartościami wody, w zależności od rodzaju produktu, w badanym zakresie aktywności wody. Najwyższą różnicę pomiędzy równowagowymi zawartościami wody stwierdzono przy wyższym poziomie aktywności wody. Przykładowo, w temperaturze 5°C (rys. 1) nie zaobserwowano znaczącego wpływu rodzaju materiału na przebieg izoterm adsorpcji wody w zakresie  $a_w$  0,034-0,589. Natomiast powyżej aktywności wody 0,6, stwierdzono istotne różnice pomiędzy równowagowymi zawartościami wody dla danego materiału. Przy aktywności wody 0,757 najwyższą zawartość wody stwierdzono dla poppingu (17,754 g wody/100 g s.s.b.), nieco niższą dla mąki (17,391 g wody/100 g s.s.b.), a najniższą dla nasion (16,665 g wody/100 g s.s.b.). W przypadku danych eksperymentalnych uzyskanych w temperaturze 25°C w zakresie  $a_w$  0,045-0,650 (rys. 2), stwierdzono wyższą równowagową zawartość wody dla nasion i mąki. Natomiast po przekroczeniu  $a_w$  0,7 izoterma dla poppingu odchyłała się ku górze i wykazała najwyższą równowagową zawartość wody. W temperaturze 40°C (rys. 3) przy niższych wartościach aktywności wody nasiona wykazały wyższą zawartość wody niż mąka i popping. Przy aktywności wody powyżej 0,7, zarówno w temperaturze 25 i 40°C, izotermy przecinały się i higroskopijność nasion była znacznie niższa od mąki i poppingu.



**Rys. 1.** Wpływ rodzaju materiału z amaranthusa na przebieg izoterm adsorpcji wody w temperaturze 5°C.



**Rys. 2.** Wpływ rodzaju materiału z amaranthusa na przebieg izoterm adsorpcji wody w temperaturze 25°C.



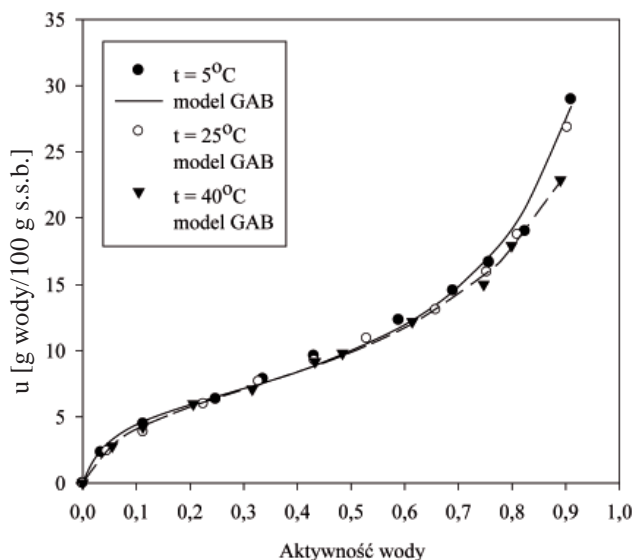
**Rys. 3.** Wpływ rodzaju materiału z amaranthusa na przebieg izoterm adsorpcji wody w temperaturze 40°C.

Obróbka technologiczna amaranthusa miała wpływ na przebieg izoterm adsorpcji wody, szczególnie zauważalny przy aktywności wody powyżej 0,6. Wzrost higroskopijności dla mąki i poppingu, przy wyższej aktywności wody, był prawdopodobnie związany ze zmianą ich struktury. Nasiona Amaranthusa są bogate w skrobię i białka. Składniki te wpływają na właściwości sorpcyjne materiału. Białka i skrobia jako makrocząsteczki zawierają grupy polarne, które zachowują się jak aktywne centra sorpcyjne przyciągające cząsteczki wody. Dlatego zwiększona zdolność chłonięcia wody jest powiązana ze zwiększoną ilością grup aktywnych, które mają powinowactwo do wody. Czynnikiem wpływającym na proces adsorpcji są więc: rodzaj białek, stopień ich denaturacji, zawartość błonnika oraz stopień rozerwania ziaren skrobi, czyli zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego amylazy i amylopektyny w badanym materiale. Rozerwanie ziaren skrobi zwiększa się w miarę wzrostu stopnia naruszenia struktury w trakcie

rozdrabniania (mąka) lub rozrywania (popping). Ponadto, zastosowanie wysokiej temperatury (180-350°C) w procesie produkcji poppingu metodą ekspandowania nasion, spowodowało wystąpienie procesu denaturacji białek i kleikowania skrobi, a tym samym przyczyniło się do powstania dodatkowych centrów aktywnych do adsorpcji wody [6, 17, 42].

## 2.2. Wpływ temperatury na przebieg izoterm adsorpcji wody

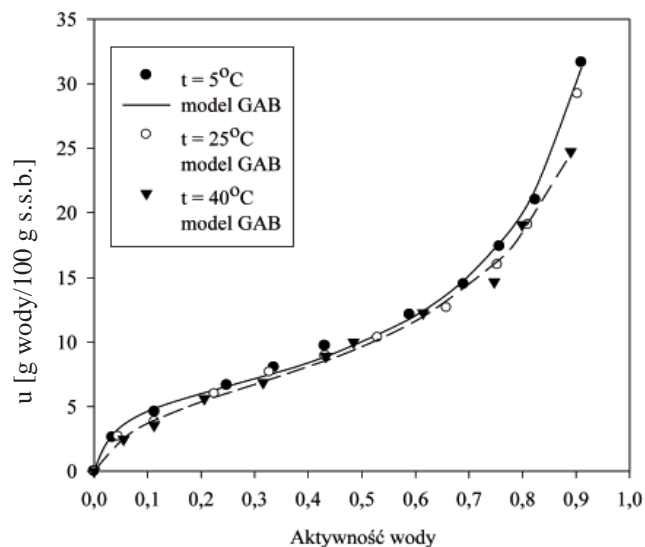
Wpływ temperatury na przebieg izoterm adsorpcji wody nasion, mąki i poppingu amaranthusa przedstawiono na rysunkach 4-6. Temperatura procesu adsorpcji wpływała na higroskopijność amaranthusa. Ilość zaadsorbowanej wody przez nasiona amaranthusa w temperaturze 5°C była generalnie większa niż w temperaturze 25 i 40°C (rys. 4). Przykładowo, nasiona adsorbowały ok. 14% więcej wody w temperaturze 5°C niż w temperaturze 25°C przy  $a_w = 0,113$ . Przy wyższej  $a_w = 0,75$  równowagowa zawartość wody w temperaturze 5°C była wyższa o ok. 4% niż w temperaturze 25°C, natomiast w temperaturze 25°C równowagowa zawartość wody była wyższa o ok. 6% niż w temperaturze 40°C dla tej samej aktywności wody.



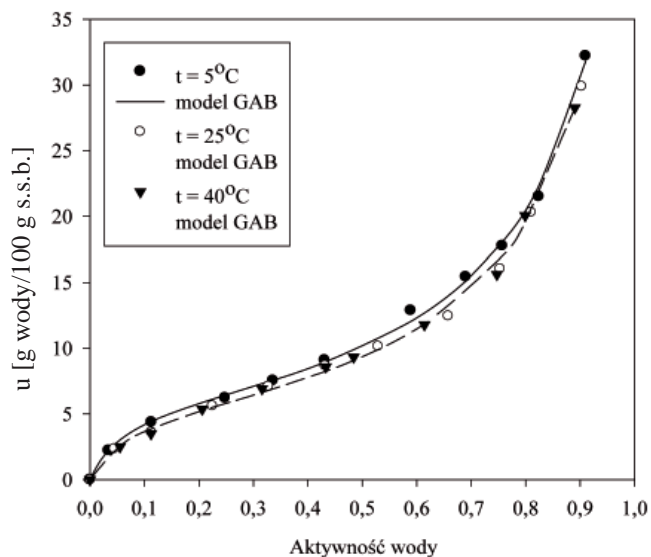
Rys. 4. Wpływ temperatury na przebieg izoterm adsorpcji wody nasion amaranthusa.

W przypadku mąki i poppingu (rys. 5 i 6) higroskopijność była również wyższa w temperaturze 5°C. Natomiast w temperaturze 25 i 40°C różnice były mniejsze, przy czym wyższe wartości równowagowej zawartości wody stwierdzono w temperaturze 25°C. I tak, w przypadku mąki równowagowa zawartość wody w temperaturze 5°C przy  $a_w = 0,43$  była wyższa o ok. 8% niż w 25°C, natomiast w temperaturze 25°C równowagowa zawartość wody była wyższa tylko o ok. 1% od wartości w 40°C. Podobne relacje stwierdzono dla poppingu.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że równowagowa zawartość wody wzrastała przy tej samej aktywności wody, kiedy malała temperatura, bądź przy tej samej równowagowej zawartości wody, wzrastała aktywność wody ze wzrostem temperatury. Podobne tendencje dla wielu nasion: zbóż, roślin oleistych, strączkowych i innych produktów żywnościowych zostały potwierdzone w literaturze [6, 7, 13, 18, 19, 20, 21, 38, 41].



Rys. 5. Wpływ temperatury na przebieg izoterm adsorpcji wody mąki z amaranthusa.



Rys. 6. Wpływ temperatury na przebieg izoterm adsorpcji wody poppingu z amaranthusa.

## 2.3. Dopasowanie modeli sorpcji do danych eksperymentalnych

Do opisu izoterm adsorpcji wody badanych materiałów wykorzystano pięć modeli: dwa modele dwuparametrowe (Halseya i Oswina), dwa modele trójparametrowe (GAB i Lewickiego) oraz model czteroparametrowy (Pelega). W tabeli 2 zestawiono obliczone parametry w zastosowanych modelach sorpcji dla badanych materiałów oraz pokazano zgodność dopasowania tych modeli, wyrażoną przez współczynnik determinacji ( $r^2$ ) oraz średni błąd kwadratowy (RMS).

Analiza danych wskazała, że współczynnik determinacji nie był wystarczającą miarą dla zgodności dopasowania modeli sorpcji, a znacznie lepszym kryterium zgodności dopasowania był średni błąd kwadratowy.



Tabela 2. Obliczone parametry modeli izoterm adsorpcji wody nasion, mąki i poppingu amarantusa

Model (parametry)	Nasiona			Mąka			Popping		
	5°C	25°C	40°C	5°C	25°C	40°C	5°C	25°C	40°C
GAB									
$u_m$	5,937	6,028	6,398	5,725	5,391	6,120	5,977	5,380	5,523
C	22,246	16,586	15,710	28,465	23,777	13,175	17,931	17,369	14,948
k	0,872	0,859	0,815	0,899	0,902	0,850	0,895	0,910	0,907
$r^2$	0,9940	0,9963	0,9978	0,9969	0,9960	0,9930	0,9967	0,9977	0,9970
RMS,%	4,84	4,99	2,43	4,69	6,35	5,42	3,36	4,97	4,63
Lewicki									
F	14,067	14,392	15,634	12,927	11,858	14,229	13,544	11,459	11,509
G	0,386	0,368	0,311	0,447	0,463	0,367	0,439	0,488	0,493
H	0,464	0,532	0,557	0,387	0,395	0,570	0,495	0,446	0,462
$r^2$	0,9964	0,9985	0,9982	0,9984	0,9975	0,9945	0,9981	0,9977	0,9969
RMS,%	4,87	3,49	2,37	4,83	5,59	4,47	3,45	4,59	4,48
Peleg									
A	34,808	27,618	18,942	15,602	14,772	15,837	17,004	14,197	14,274
B	10,843	8,308	6,000	0,574	0,593	0,677	0,681	0,614	0,625
D	17,425	16,024	14,405	36,121	35,770	26,021	34,683	35,082	34,237
E	0,677	0,647	0,569	8,139	8,336	8,063	8,140	7,323	7,037
$r^2$	0,9970	0,9996	0,9982	0,9988	0,9995	0,9956	0,9962	0,9992	0,9982
RMS,%	8,88	3,51	2,52	5,16	7,16	4,17	9,22	3,32	2,88
Halsey									
g	2,086	2,057	2,056	2,098	2,021	2,019	2,095	1,997	1,996
n	-0,546	-0,551	-0,519	-0,578	-0,595	-0,565	-0,591	-0,621	-0,634
$r^2$	0,9884	0,9867	0,9809	0,9951	0,9947	0,9842	0,9910	0,9941	0,9934
RMS,%	25,26	25,82	21,08	17,54	15,92	20,04	25,44	16,89	14,54
Oswin									
h	10,317	10,066	9,977	10,508	9,827	9,800	10,508	9,588	9,670
z	0,436	0,435	0,402	0,466	0,477	0,442	0,479	0,505	0,508
$r^2$	0,9960	0,9984	0,9976	0,9960	0,9950	0,9943	0,9978	0,9963	0,9958
RMS,%	3,58	4,42	4,93	7,25	7,00	5,81	4,26	6,01	5,13

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że wszystkie modele z wyjątkiem modelu Halseya dobrze opisywały izotermę adsorpcji wody nasion, mąki i poppingu amarantusa w całym badanym zakresie aktywności wody i spełniały warunki określone przez Lewickiego [16] dopuszczające dany model do opisu danych eksperymentalnych przy RMS < 10%. Ogólnie, modele GAB, Lewickiego i Oswina dały najlepsze dopasowanie zarówno dla nasion, mąki i poppingu (RMS w pobliżu 5% i poniżej). Biorąc pod uwagę znaczenie fizyczne stałych modeli oraz porównywalne wartości średniego błędu kwadratowego, w dalszych rozważaniach oparto się na modelu GAB. Graficzne dopasowanie danych uzyskanych z modelu GAB do izoterm adsorpcji wody badanych materiałów przedstawiono na rysunkach 1-6.

Wartości stałych (tab. 2) uzyskane z modelu GAB dla badanych materiałów, tj. zawartość wody w monowarstwie ( $u_m$ ) oraz C i k związane z energią oddziaływań między pierwszą a dalszymi adsorbowanymi cząsteczkami wody, poprawnie opisywały sigmoidalny kształt izoterm.

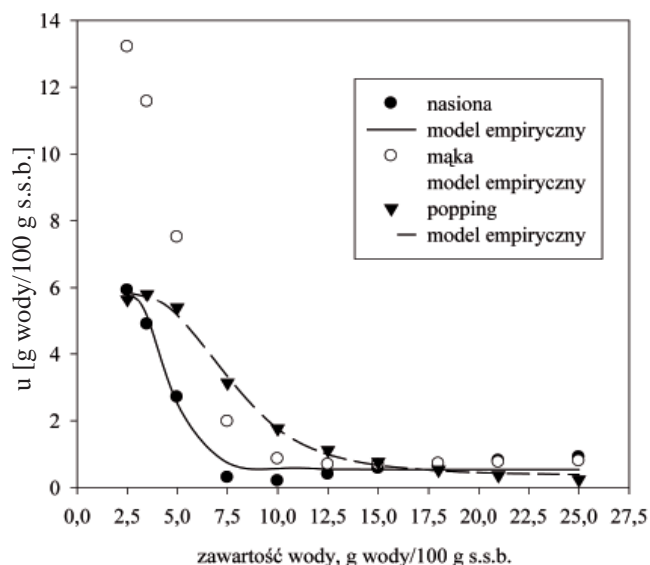
Wpływ temperatury na wartości stałych wyznaczonych z modelu GAB dla badanych materiałów nie był jednoznaczny (tab. 2). Zawartość wody w monowarstwie dla nasion amarantusa rosła ze wzrostem temperatury, a dla mąki i poppingu nie wykazała jednoznacznej tendencji rosnącej lub malejącej związanej ze wzrostem temperatury. Wartości stałej k dla nasion zmniejszały się ze wzrostem temperatury, a dla mąki i pop-

pingu wykazały zachowanie podobne do zachowania stałej  $u_m$ . Natomiast wraz ze wzrostem temperatury, dla wszystkich badanych materiałów, stwierdzono zmniejszanie się wartości stałej C. Podobne zachowanie stałej C wykazał Weisser [40] dla kawy mielonej oraz Sanchez i wsp. [33] dla suszu ziemniaczanego.

### 3. Czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody

Opierając się na opisie izoterm adsorpcji wody modelem GAB i wykorzystując równanie Clausiusa-Clapeyrona, obliczono czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody dla badanych materiałów. Na rysunku 7 przedstawiono wartości czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody jako funkcję zawartości wody dla badanych materiałów. Ogólnie, czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody dla wszystkich materiałów obniżało się wraz ze wzrostem równowagowej zawartości wody. Tym niemniej w przebiegu zmian czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody w funkcji równowagowej zawartości wody można wyodrębnić dwa charakterystyczne regiony różne dla badanych materiałów; region I – wyraźnego spadku  $q_{st,n}$ , oraz region II – bardzo nieznacznego zmniejszania się wartości  $q_{st,n}$  wraz ze wzrostem zawartości wody. Największy spadek czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody zaobserwowano w zakresie równowagowej zawartości wody od 2,5 do 10,0 g wody/100 g s.s.b. i w tym zakresie wystąpiły największe różnice pomiędzy  $q_{st,n}$  dla różnych produktów z amarantusa.

sa. Najwyższe wartości  $q_{st,n}$  w tym zakresie stwierdzono dla mąki, a najmniejsze dla nasion. Przy równowagowej zawartości wody 3,5 g wody/100 g s.s.b.  $q_{st,n}$  dla mąki było 2,4 razy większe od  $q_{st,n}$  dla nasion i ok. 2 razy większe od  $q_{st,n}$  dla poppingu (rys. 7). W miarę zwiększania się ilości zaadsorbowanej wody od 10 do 25 g wody/100 g s.s.b. w materiale,  $q_{st,n}$  zarówno mąki, nasion i poppingu ulegało nieznacznym zmianom i zbliżało się do utajonego ciepła parowania czystej wody. Różnice między wartościami  $q_{st,n}$  dla badanych materiałów, szczególnie wyraźne przy małej zawartości wody, wynikały przede wszystkim z wpływu obróbki technologicznej (rozdrabnianie, obróbka termiczna) zmieniającej strukturę molekularną badanych materiałów.



Rys. 7. Czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody dla nasion, mąki i poppingu amaranthususa.

Tabela 3. Obliczone parametry modeli opisujących zmiany czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody w funkcji zawartości wody

Model (parametry)	Rodzaj produktu		
	Nasiona	Mąka	Popping
Tsami i in.			
$q_0$	13,495	26,038	8,757
$u_0$	3,107	3,760	7,152
$r^2$	0,9130	0,9690	0,9586
RMS,%	> 25	> 25	24,04
Empiryczny trójparametrowy			
$A'$	0,490	0,353	0,348
$B'$	17,300	30,267	9,251
$C'$	2,293	3,175	7,651
$r^2$	0,9492	0,9748	0,9633
RMS,%	> 25	> 25	> 25
Empiryczny czteroparametrowy			
$A''$	0,537	0,671	0,354
$B''$	5,310	12,635	5,530
$C''$	4,627	5,118	7,777
$D''$	6,656	5,484	4,309
$r^2$	0,9815	0,9991	0,9960
RMS,%	> 25	8,68	21,40

Podjęto próbę wykorzystania modeli empirycznych, dwuparametrowego [39] oraz trój- i czteroparametrowego opracowanego przez Pałachę [25] do opisu zmian czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody w funkcji zawartości wody. W tabeli 3 zestawiono obliczone parametry modeli oraz pokazano zgodność dopasowania modeli do danych doświadczalnych. Okazało się, że jedynie model czteroparametrowy był w miarę użyteczny do opisu zmian  $q_{st,n}$  w funkcji zawartości wody dla mąki i poppingu (tab. 3, rys. 7).

## WNIOSKI

1. Izotermy adsorpcji wody nasion, mąki i poppingu amaranthususa należą do II typu izoterm według klasyfikacji Brunauera i współpracowników, charakterystycznego m.in. dla produktów zbożowych i oleistych.

2. Rodzaj produktu otrzymanego z amaranthususa miał wpływ na przebieg izoterm adsorpcji wody. Największe różnice pomiędzy równowagowymi zawartościami wody badanych materiałów stwierdzono przy wyższych wartościach aktywności wody, powyżej 0,7, przy czym najwyżej przebiegały izotermy adsorpcji wody dla poppingu, a najniżej dla nasion amaranthususa.

3. Temperatura procesu adsorpcji wody wpływała istotnie na higroskopijność nasion, mąki i poppingu amaranthususa. Ogólnie stwierdzono, że równowagowa zawartość wody, bez względu na rodzaj produktu, wzrastała ze spadkiem temperatury przy tej samej aktywności wody, bądź przy tej samej równowagowej zawartości wody, wzrastała aktywność wody ze wzrostem temperatury.

4. Najlepszymi modelami do opisu izoterm adsorpcji wody dla nasion, mąki i poppingu były modele GAB, Lewickiego i Oswina. Model Halseya okazał się nieprzydatny, ponieważ opisywał izotermy adsorpcji wody z błędem większym niż 15%.

5. Rodzaj produktu miał wpływ na czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody. Największy spadek czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody stwierdzono w zakresie równowagowej zawartości wody od 2,5 g do 10,0 g/100 g s.s.b. i w tym zakresie wystąpiły największe różnice pomiędzy czystym izosterycznym ciepłem adsorpcji dla różnych produktów otrzymanych z amaranthususa. Najwyższe wartości czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody w tym zakresie miała mąka, a najniższe nasiona.

6. Uzyskane w pracy wyniki przyczynią się do właściwego projektowania produktów otrzymanych z amaranthususa, a także pozwolą prawidłowo dobrać warunki ich przechowywania.

## LITERATURA

- [1] AOAC: Official methods of analysis, Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, 1996.
- [2] Bizot H.: Using the „G.A.B.” model to construct sorption isotherms, In: Physical Properties of Foods (eds. R. Jowitt, F. Escher, B. Hällström, H.F.T. Meffert, W.E.L. Spiess, G. Vos), Applied Science Publishers, New York, 1983, 43-54.
- [3] Breene W.M.: Food uses of grain amaranth, Cereal Foods World, 1991, 36, 426-430.
- [4] Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E.: On a theory of the van der Waals adsorption of gases, Journal of the American Chemical Society, 1940, 62, 1723-1732.
- [5] Cardoso G., Labuza T.P.: Prediction of moisture gain and loss for packaged pasta subjected to a sine wave temperature/humidity environment, Journal of Food Technology, 1983, 18 (5), 587-606.
- [6] Erbaş M., Ertugay M.F., Certel M.: Moisture adsorption behaviour of semolina and farina, Journal of Food Engineering, 2005, 69, 191-198.
- [7] Giner SA, Gely M.C.: Sorptional parameters of sunflower seeds of use in drying and storage stability studies, Biosystems Engineering, 2005, 92 (2), 217-227.
- [8] Greenspan L.: Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry, 1977, 81A, 89-96.
- [9] Haber T.: Wykorzystanie w technologii żywności, W: Nowe rośliny uprawne, Amaranthus (red. J. Kiryżow), Warszawa, Wyd. SGGW, 1995, 61-74.
- [10] Halsey G.: Physical adsorption on non-uniform surfaces, Journal of Chemical Physics, 1948, 16 (10), 931-937.
- [11] Heldman D.R., Hall C.W., Hedrick T.I.: Vapour equilibrium relationships of dry milk, Journal of Dairy Science, 1965, 48, 845-848.
- [12] Iglesias H.A., Chirife J.: Handbook of Food Isotherms, Academic Press, New York, 1982.
- [13] Kaymak-Ertekin F., Sultanoğlu M.: Moisture sorption isotherm characteristics of peppers, Journal of Food Engineering, 2001, 47 (3), 225-231.
- [14] Labuza T.P., Kaanane A., Chen J.Y.: Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods, Journal of Food Science, 1985, 50 (2), 385-391.
- [15] Lewicki P.P.: A three parameter equation for food moisture sorption isotherms, Journal of Food Process Engineering, 1998, 21 (2), 127-144.
- [16] Lewicki P.P.: The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms, International Journal of Food Science and Technology, 1997, 32 (6), 553-557.
- [17] Mariotti M., Alamprese C., Pagani M.A., Lucisano M.: Effect of puffing on ultrastructure and physical characteristics of cereal grains and flours, Journal of Cereal Science, 2006, 43, 47-56.
- [18] Mc Laughlin C.P., Magee T.R.A.: The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes, Journal of Food Engineering, 1998, 35 (3), 267-280.
- [19] Menkov N.D.: Moisture sorption isotherms of chickpea seeds at several temperatures, Journal of Food Engineering, 2000a, 45, 189-194.
- [20] Menkov N.D.: Moisture sorption isotherms of lentil seeds at several temperatures, Journal of Food Engineering, 2000b, 45, 205-211.
- [21] Menkov N.D.: Moisture sorption isotherms of vetch seeds at four temperatures, Journal of Agricultural Engineering Research, 2000c, 76, 373-380.
- [22] Mulet A., Garcia-Reverter J., Sanjuán R., Bon J.: Sorption isosteric heat determination by thermal analysis and sorption isotherms, Journal of Food Science, 1999, 64 (1), 64-68.
- [23] Oswin C.R.: The kinetics of package life. III. The isotherm, Journal of Chemical Industry (London), 1946, 65, 419-423.
- [24] Pagano A.M., Mascheroni R.H.: Sorption isotherms for amaranth grains, Journal of Food Engineering, 2005, 67, 441-450.
- [25] Pałacha Z.: Badanie stanu wody w matrycy modelowej I uzyskanej z jablek z wykorzystaniem metody opartej na izotermach sorpcji oraz kalorymetrycznej, Warszawa, Wyd. SGGW, 2007, 1-84.
- [26] Peleg M.: Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms, Journal of Food Process Engineering, 1993, 16 (1), 21-37.
- [27] Prokopowicz D.: Właściwości zdrowotne szarlatu (*Amaranthus cruentus*), Medycyna Weterynaryjna, 2001, 57 (8), 559-561.
- [28] Rizvi S.S.H.: Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: Engineering Properties of Foods (eds. M.A. Rao, S.S.H. Rizvi), Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong, 1995, 223-309.
- [29] Rizvi S.S.H., Benado A.L.: Thermodynamic properties of dehydrated foods, Food Technology, 1984, 38 (3), 83-92.
- [30] Rockland L.B.: Saturated salt solution for static control of relative humidity between 5 and 40°C, Analytical Chemistry, 1960, 32, 1375-1376.
- [31] Ruegg M.: Calculation of the activity of water in sulfuric acid solutions at various temperatures, Lebensmittel – Wissenschaft und –Technologie, 1980, 13 (1), 22-24.
- [32] Rutkowska J.: Amaranthus – roślina przyjazna człowiekowi, Przegląd Piekarski i Cukierniczy, 2006, 1, 6-10.
- [33] Sánchez E.S., San Juan N., Simal S., Rosselló C.: Calorimetric techniques applied to the determination of isosteric heat of desorption for potato, Journal of Food Science and Agriculture, 1997, 74 (1), 57-63.
- [34] Spiess W.E.L., Wolf W.R.: The results of the COST 90 project on water activity. In: Physical Properties of Foods (eds. R. Jowitt, F. Escher, B. Hällström, H.F.T. Meffert, W.E.L. Spiess, G. Vos), Elsevier Applied Science Publishers, London, 1983, 65-87.

- [35] Straszyńska Z.: Oznaczenie tłuszczu w mące metodą Soxhleta, W: Analiza zbóż i produktów zbożowych (red. T. Jakubczyk, T. Haber), Warszawa, Wyd. SGGW-AR, 1981, 149-150.
- [36] Świdorski F.: Możliwości wykorzystania amaranthusa w przemyśle spożywczym, W: Amaranthus perspektywy uprawy i wykorzystania (red. J. Kiryjow), Warszawa, Wyd. SGGW, 1994, 47-52.
- [37] Świtka J., Krasowski Z.: Zastosowanie izoterm sorpcji wody w technologii żywności, Przemysł Spożywczy, 1990, 44 (4-5), 105-107.
- [38] Toğrul H., Arslan N.: Moisture sorption behaviour and thermodynamic characteristics of rice stored in a chamber under controlled humidity, Biosystems Engineering, 2006, 95 (2), 181-195.
- [39] Tsami E., Maroulis Z.B., Marinou-Kouris D., Saravacos G.D.: Heat of sorption of water in dried fruits, International Journal of Food Science and Technology, 1990, 25 (3), 350-359.
- [40] Weisser H.: Influence of temperature on sorption isotherms, In: Food Engineering and Process Applications (eds. M. LeMaguer and P. Jelen), Elsevier Applied Science Publications, London, 1986, 186-200.
- [41] Yazdani M., Sazandehchi P., Azizi M., Ghobadi P.: Moisture sorption isotherms and isosteric heat for pistachio, European Food Research and Technology, 2006, 223, 661-679.
- [42] Zapatocny P., Markowski M., Majewska K., Ratajski A., Konopno H.: Effect of temperature on the physical, functional and mechanical characteristics of hot-air-puffed amaranth seeds, Journal of Food Engineering, 2006, 76, 469-476.

## EFFECT OF TEMPERATURE ON WATER SORPTION PROPERTIES OF AMARANTH GRAINS AND FLOUR

### SUMMARY

*In the paper water adsorption isotherms were determined for amaranth grains, flour and puffed grains using the static method at 5,25 and 40°C over a range of water activity from 0,034 to 0,910. The water adsorption isotherms had a compatible course with course of II type isotherms according to BET classification. The GAB, Lewicki and Oswin models gave the best fit to the experimental sorption data for all material tested. The highest values of net isosteric heat of water adsorption had the amaranth flour in the range of moisture content from 2,5 to 10,0 g water/100 g d.b. (fat-free).*