

Millena RUSZKOWSKA

e-mail: millenar@wp.pl

Katedra Organizacji Usług Turystyczno-Hotelarskich, Wydział Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa, Akademia Morska, Gdynia

Modelowe porównanie właściwości sorpcyjnych kawy zbożowej i orkiszowej

Wprowadzenie

Materiał badawczy stanowiły dwa rodzaje kaw zbożowych. Tradycyjna, sypana kawa zbożowa *Kujawianka*, produkowana przez *Delectę* (I) oraz kawa zbożowa orkiszowa rozpuszczalna, produkowana przez firmę *Pro Natura* (II). Badane kawy cechowały się odmiennymi technologiami produkcji oraz sposobami przygotowania kaw do spożycia. Kawa I wymagała procesu gotowania, natomiast kawa II, to kawa rozpuszczalna, gotowa do spożycia po procesie rehydracji. Kawa I *Kujawianka* charakteryzowała się nieregularną strukturą cząstek, o ciemnej barwie. Kawa II – orkiszowa, otrzymana w wyniku suszenia rozpyłowego ekstraktu kawy orkiszowej miała drobne, regularne cząstki o jasnej barwie. Celem pracy było modelowe porównanie właściwości sorpcyjnych kawy zbożowej i orkiszowej.

Materiał badawczy

Materiał badawczy zakupiono w sklepach ze zdrową żywnością. Produkty przechowywane były w stanie zapakowanym zgodnie z zaleceniami producentów podanymi na opakowaniach w suchym i chłodnym miejscu.

Tab. 1. Skład surowcowy i chemiczny badanych kaw

Produkt	Skład surowcowy	Parametr	Wartość (100 g)
I	żyto, jęczmień, cykorcia, burak cukrowy	Wartość energetyczna, kcal	12
		Białko	0,2
		Węglowodany	2,80
		Tłuszcz	0,02
II	orkisz	Wartość energetyczna, kcal	336
		Białko	7,7
		Węglowodany	86
		Tłuszcz	–

Metody badań

Zakres pracy obejmował oznaczenie początkowej zawartości wody metodą suszenia [1] oraz aktywności wody w aparacie *AquaLab Seria 3 model TE*, w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Izotermie sorpcji wyznaczono metodą statyczną. Próbkę przechowywano w higrostaty w temp. $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, zawierających nasycone roztwory soli o aktywności wody od 0,07 do 0,93 [2, 3]. Czas ustalania równowagi układu badawczego wynosił 45 dni. Na podstawie początkowej masy produktu oraz zmian zawartości wody obliczono równowagową zawartości wody i wykreślono izotermie sorpcji pary wodnej [2].

Opracowanie wyników badań właściwości sorpcyjnych wykonano przy zastosowaniu programów komputerowych z pakietu *MS Excel 7.0*, *Jandel-Table Curve 2D v 5.01* [4, 5]. Do matematycznej interpretacji przebiegu izoterm sorpcji pary wodnej zastosowano równanie BET [6, 7] w zakresie aktywności wody $0,07 \leq a_w \leq 0,33$:

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

gdzie: a – adsorpcja, [g/g], v_m – zawartość wody w monowarstwie [g/g], c – stała energetyczna [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$], a_w – aktywność wody [–] oraz równanie GAB [6, 7] w zakresie $0,07 \leq a_w \leq 0,93$:

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

gdzie: a_w – aktywność wody, v – równowagowa zawartość wody [g/g], v_m – zawartość wody w monowarstwie [g/g], k – parametr, c_e – stała energetyczna [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$].

Równania scharakteryzowano na podstawie wartości współczynnika determinacji (r^2), dopasowania błędu standardowego (*FitStdErr*) oraz

wartości statystyki F , wyznaczonych także za pomocą *Jandel-Table Curve 2D v 5.01*.

Oceny właściwości sorpcyjnych badanych kaw I i II dokonano w oparciu o wyznaczenie kinetyki i szybkości procesu sorpcji pary wodnej. Kinetykę sorpcji pary wodnej w badanych próbkach oznaczano metodą dynamiczną, korzystając ze stanowiska pomiarowego umożliwiającego utrzymanie stałej temperatury pomiaru $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ oraz stałej aktywności wody w środowisku o aktywności wody: $a_w = 0,07; 0,55; 0,93$ [8]. Kinetykę sorpcji pary wodnej wyznaczano w czasie 24 h. Interpretację kinetyk sorpcji stanowiły krzywe kinetyczne oraz krzywe szybkości. Krzywe kinetyczne stanowiły graficzny zapis zmian ilości zaadsorbowanej wody [g/100 g s.s.] w czasie. Krzywe szybkości natomiast odzwierciedlały zmiany szybkości sorpcji pary wodnej w czasie [g/(100 g s.s.·min⁻¹)] i były różniczką krzywych kinetycznych.

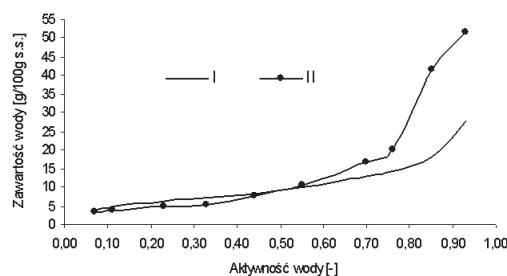
Omówienie wyników badań

Przeprowadzona ocena zawartości wody wykazała, że wyższą początkową zawartością i aktywnością wody charakteryzowała się kawa zbożowa I. Średnia zawartość wody w produkcie I wyniosła 8,27 g/100 g s.s. a aktywność wody ukształtowała się na poziomie $a_w = 0,501$. Kawa orkiszowa II cechowała się niższą początkową zawartością wody – 3,04 g/100g s.s. i aktywnością wody równą $a_w = 0,294$ (Tab. 2). Uzyskane poziomy aktywności wody obu badanych produktów zapewniały im stabilność mikrobiologiczną.

Tab. 2. Początkowa wilgotność i aktywność wody badanych kaw zbożowych I i II

Produkt	Średnia zawartość wody, g/100g s.s.	Aktywność wody, -
I	8,27	0,501
II	3,04	0,294

Właściwości sorpcyjne badanych kaw zbożowych I i II odzwierciedlały izotermie sorpcji opisujące mechanizm wiązania wody podczas jej pochłaniania. Wyznaczone izotermie (Rys. 1) odzwierciedlały proces sorpcji fizycznej zachodzący na ciałach porowatych. Sigmoidalne krzywe sorpcji pary wodnej wskazywały na zjawisko tworzenia się wielocząsteczkowych warstw wody na powierzchni cząstek badanych produktów.



Rys. 1. Izoterma sorpcji pary wodnej badanych produktów I i II

Wstępną ocenę właściwości sorpcyjnych wykonano poprzez porównanie wzajemnego położenia izoterm. W obszarze aktywności wody $a_w = 0,07 \div 0,44$ wyższą pojemnością sorpcyjną charakteryzował produkt I, po przekroczeniu aktywności wody 0,55, nastąpiło odwrócenie tendencji i wyższą pojemnością sorpcyjną wykazywał produkt II – kawa orkiszowa. W analizowanym przypadku zakładać można, że kształt i położenie badanych izoterm sorpcji pary wodnej były skutkiem różnic w składzie surowcowym badanych produktów oraz technologii produkcji zastosowanej przez producentów badanych kaw (prażenie i suszenie rozpyłowe).

Do opisu izoterm sorpcji badanych produktów zastosowano równanie BET (1) w zakresie aktywności wody $a_w = 0,0 \div 0,33$, oraz równanie

GAB (2). Z danych literaturowych wynika, że równanie GAB może być użyte do opisu doświadczenia tylko wówczas, gdy stałe k i c tego równania zawierają się w następujących przedziałach: $0,24 < k \leq 1$ i $5,67 < c \leq \infty$ [9]. Na podstawie uzyskanych wyników (Tab. 6), stwierdzono, że w przeprowadzonych badaniach warunek ten nie został spełniony.

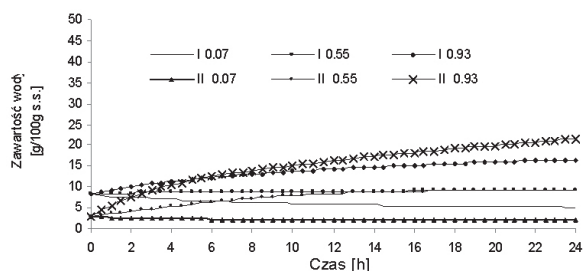
Na podstawie przebiegu izoterm sorpcji w zakresie $a_w = 0,07 \div 0,44$ wyznaczono równanie BET, określając stopień jego dopasowania (r^2 , $FitStdErr$, $Fstat$) do danych empirycznych oraz obliczono parametry (V_m , c) równania BET. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 3.

Tab. 3. Parametry równania BET

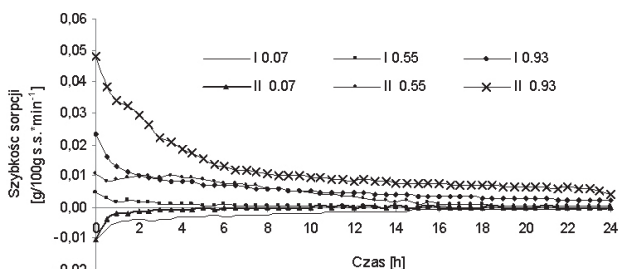
Produkt	Parametry równania BET				
	V_m	c	r^2	FitStdErr	Fstat
I	5,05	36,49	0,989	0,18	176
II	3,79	55,82	0,999	0,03	3135

Pojemność monowarstwy (V_m), wyznaczona z równania BET (1), określa pojemność sorpcyjną adsorbentów oraz dostępność miejsc polarnych dla pary wodnej. W przeprowadzonych badaniach wyższą pojemnością monowarstwy charakteryzowała się kawa zbożowa I, co świadczyć może o istnieniu większej ilości hydrofilowych grup funkcyjnych w tym produkcie zdolnych do oddziaływania z molekułami wody. Badania właściwości sorpcyjnych pozwoliły stwierdzić, że wartości stałej c są uzależnione od higroskopijności produktu. Niższą wartością stałej c cechował się produkt I, co świadczy o mniejszej ilości ciepła uwalnianego z produktu, w procesie sorpcji (Tab. 3).

Kinetykę i szybkość procesu sorpcji pary wodnej badanych kaw I i II wyznaczono w środowisku o aktywnościach wody: $a_w = 0,07$; $0,55$, $0,93$, i przedstawiono na rys 2 i 3.



Rys. 2. Kinetyka sorpcji pary wodnej badanych kaw I i II



Rys. 3. Szybkość procesu sorpcji pary wodnej badanych kaw I i II

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że krzywe kinetyki i szybkości sorpcji pary wodnej produktów I i II przebiegały podobnie (Rys. 2 i 3). Jednakże, kawa orkiszowa II każdorazowo charakteryzowała się nieznacznie większą kinetyką oraz szybkością procesu sorpcji pary wodnej, w porównaniu z kawą zbożową I.

Na podstawie przebiegu kinetyki i szybkości procesu sorpcji badanych produktów I i II można przypuszczać, że przebieg kinetyki i szybkości procesu sorpcji w badanych produktach uwarunkowany był początkową zawartością wody w materiałach. Różnice wilgotności produktu i jego otoczenia, warunkują różnicę potencjału wilgotnościowego i determinują siłę napędową badanych procesów [10, 11]. Na przebieg kinetyki i szybkości procesu sorpcji prawdopodobnie miał również wpływ stan termodynamiczny badanych układów uwarunkowany powinowactwem tych produktów do wody, a zróżnicowanie surowców zastosowanych w produkcji decydowało o intensywności przebiegu zjawiska sorpcji.

W pracy porównano również zawartość wody w badanych produktach I i II, wyznaczoną po upływie 24 h i na podstawie izoterm sorpcji

pary wodnej (Tab. 4). Zawartość wody obliczona na podstawie kinetyki sorpcji pary wodnej po 24 h procesu w środowisku o aktywności wody $a_w = 0,07$, dla produktu I była wyższa, a dla II niższa, niż równowagowa zawartość wody wyznaczona z izoterm sorpcji pary wodnej. Wyższe wartości wskazują jednoznacznie, że proces desorpcji nie został zakończony, a badane próby nie osiągnęły stanu równowagi termodynamicznej z otoczeniem. Podobnie w środowisku o aktywności wody $a_w = 0,55$ i $a_w = 0,93$, zawartość wody wyznaczona po upływie 24 h była niższa niż zawartość wody wyznaczona na podstawie izoterm sorpcji (Tab. 4). Otrzymane wyniki wskazują, że po 24 h badane produkty nie uzyskały stanu równowagi.

Tab. 4. Równowagowa zawartość wody po procesie kinetyki sorpcji i wyznaczona z izoterm sorpcji pary wodnej, badanych produktów I i II

a_w	I		II	
	0,501		0,294	
Aktywność wody po procesie sorpcji pary wodnej, -				
0,07	0,108	0,273		
0,55	0,539	0,577		
0,93	0,923	0,918		
Zawartość wody po 24 h procesu kinetyki sorpcji pary wodnej, g/100 g s.s.				
0,07	5,23	2,28		
0,55	9,09	9,30		
0,93	16,58	21,41		
Zawartość wody wyznaczona z izoterm sorpcji pary wodnej, g/100 g s.s.				
0,07	3,93	3,28		
0,55	10,02	10,45		
0,93	21,57	51,65		

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że różnice w właściwościach sorpcyjnych badanych kaw, określone na podstawie kształtu i położenia wyznaczonych izoterm, determinowane były różnorodnym składem surowcowym oraz zastosowaną technologią produkcji. Wyższą pojemnością monowarstwy wyznaczoną z modelu BET charakteryzował się produkt I (kawa zbożowa *Kujawianka*), co wskazywało na zawartość w produkcie grup funkcyjnych zdolnych do reakcji z molekułami wody. Dynamiczna metoda pomiaru zjawiska sorpcji, poprzez wyznaczenie kinetyki i szybkości procesu sorpcji wykazała, że kinetyka procesu sorpcji pary wodnej w badanych produktach uwarunkowana była różnicą wilgotności pomiędzy próbkami i ich otoczeniem oraz składem surowcowym badanych kaw decydującym o sile oddziaływania powierzchni badanych produktów z cząsteczkami wody. Szybkość procesu sorpcji w badanych kawach zbożowych I i II, malała w miarę wzrostu w nich zawartości wody.

Porównanie zawartości wody w badanych produktach po upływie 24 h procesu kinetyki sorpcji pary wodnej i wyznaczonej z izoterm sorpcji pary wodnej wykazało, że badane produkty po 24 h procesu nie uzyskały stanu równowagi. Dlatego w celu uzyskania stanu rzeczywistej równowagowej wilgotności względnej produktu konieczny jest dłuższy czas pomiaru procesu dynamicznego.

LITERATURA

- [1] M. Krelowska-Kulas: Badanie jakości produktów spożywczych. PWE, Warszawa 1993.
- [2] P. Palich, A. Ociecek, M. Ruszkowska: Zesz. Nauk. Akademii Morskiej w Gdyni, **52**, 2004.
- [3] S. Tyszkiewicz: Przemysł Spożywczy, nr 2, (1987).
- [4] S. Stasiewicz i inni: Statystyka. Elementy teorii i zadania. WAE, Wrocław 2001.
- [5] W. Makać, D. Urbanek-Krzysztofiak: Metody opisu statystycznego. Wyd. Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2000.
- [6] J. Ościk: Adsorpcja. PWN, Warszawa 1983.
- [7] M. Paderewski: Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa 1999.
- [8] M. Ruszkowska, P. Palich: Metody inżynierskie w zarządzaniu. WTN, Gdynia 2010.
- [9] P. P. Lewicki: Int. J. Food Sci. Technol. **32**, 1997.
- [10] M. Ruszkowska, A. Ociecek, P. Palich: Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, nr 2 (47), 2006.
- [11] A. Ociecek: Prace naukowe WSM. Gdynia 2001.