

Dr hab. inż. Zbigniew PAŁACHA, prof. SGGW
 Mgr inż. Paweł RASIŃSKI
 Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji
 Wydział Technologii Żywności, SGGW w Warszawie
 Institute of Food Science

Faculty of Food Technology, Warsaw University of Life Science – SGGW, Poland

WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE WYBRANYCH MĄK NIECHLEBOWYCH®

Sorption properties of selected non-bread flours®

W pracy prezentowanej w artykule wyznaczono izotermy adsorpcji wody oraz badano kinetykę sorpcji wody dla wybranych mąk niechlebowych (kukurydziana jagłana, owsiana i ryżowa) 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 (32,8, 52,9, 75,3 i 100,0%).

Stwierdzono, że izotermy adsorpcji wody badanych mąk miały kształt sigmoidalny i zgodnie z klasyfikacją Brunauera i współpracowników odpowiadały II typowi izoterm. Model GAB dobrze opisywał otrzymane izotermy adsorpcji wody (RMS < 8%). Model kinetyczny Ficka poprawnie opisywał dane sorpcyjne badanych mąk (R² > 0,99). Najmniejszą zdolnością chłonięcia pary wodnej charakteryzowała się mąka owsiana, a największą mąki jagłana i kukurydziana.

Słowa kluczowe: mąki niechlebowe, izotermy adsorpcji wody, kinetyka sorpcji, modele GAB i Ficka.

In the paper water adsorption isotherms and water sorption kinetics for selected non-bread flour (corn, millet, oat and rice) 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 (32,8, 52,9, 75,3 and 100,0%) were investigated. The water adsorption isotherms of the tested flours had a compatible course with second type of isotherms according to the Brunauer's classification. The GAB model gave good fit to the experimental sorption data (RMS < 8%). The Fick's kinetic model correctly described the sorption data of the flours tested (R² > 0,99). Oat flour characterized by the lowest ability to adsorb water vapor, while the highest was millet and corn flour.

Key words: non-bread flours, water adsorption isotherms, sorption kinetics, GAB and Fick's model.

WSTĘP

Mąka jest sypkim surowcem uzyskanym wskutek prze-miału ziarna różnych rodzajów zbóż. W głównej mierze jest wykorzystywana do produkcji pieczywa, chociaż jej zastosowanie ciągle się poszerza. W zależności od jej wykorzystania można ją podzielić na mąkę chlebową i niechlebową. Mąka chlebowa produkowana jest głównie z pszenicy i żyta, natomiast mąka niechlebowa z kukurydzy, gryki, owsa, prosa, ryżu lub innych roślin alternatywnych uprawianych w określonych obszarach klimatycznych.

Początkowo zastosowanie mąk niechlebowych było niewielkie i stanowiło niekiedy dodatek kilkuprocentowy w odniesieniu do mąki pszennej lub żytniej ze względów oszczędnościowych. W obecnej chwili ich popularność i zastosowanie znacznie wzrasta. Jest to związane ze zmieniającymi się preferencjami konsumentów, które są kształtowane przez modę żywieniową [5].

Mąki niechlebowe posiadają wysoką wartość odżywczą. Oprócz węglowodanów są cennym źródłem błonnika, białka, witamin i składników mineralnych. Istotną zaletą mąk

niechlebowych jest fakt, iż nie zawierają glutenu, dzięki czemu mają zastosowanie w produkcji żywności dla osób chorych na celiakię [5, 6, 21].

Podczas przechowywania mąki może dochodzić do pochłaniania przez nią wody z otoczenia. Zjawisko to określane jest jako sorpcja pary wodnej. Jej przebieg obrazują izotermy sorpcji będące graficznym przedstawieniem zależności równowagowej zawartości wody od aktywności wody, jak również krzywe kinetyczne procesu sorpcji, będące graficzną interpretacją zmian zawartości wody w materiale w czasie, a tym samym informują o zdolności chłonięcia wody przez materiał i wyrażają również jego higroskopijność [17].

Zarówno wyznaczenie izoterm adsorpcji i desorpcji wody jak i krzywych kinetycznych tych procesów stanowi cenny materiał na podstawie którego można projektować m. in. procesy technologiczne związane z usuwaniem wody z materiałów spożywczych, warunki ich transportu i przechowywania oraz przewidywać zmiany w żywności, które mogą pogarszać jej jakość i bezpieczeństwo zdrowotne [17, 18]. W dostępnej literaturze, praktycznie brak jest informacji na temat izoterm

adsorpcji i przebiegu krzywych kinetycznych procesu sorpcji wody dla mąk niechlebnych. Poniższe rozważania będą stanowiły uzupełnienie wiedzy na ten temat.

Celem artykułu jest przedstawienie wyników badań dotyczących określenia właściwości sorpcyjnych wybranych mąk niechlebnych 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 4 rodzaje mąk niechlebnych: kukurydzianą, jaglaną, owsianą i ryżową. Materiał zakupiono w dużej sieci supermarketów w Warszawie.

2. Metody analityczne

2.1. Oznaczenie początkowej zawartości wody

Początkową zawartość wody w mąkach oznaczano metodą suszenia pod obniżonym ciśnieniem w suszarce próżniowej Memmert VO500. Próbkę materiału suszono w temperaturze $70 \pm 1^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem 1 kPa, przez 24 godziny [1]. Oznaczenie wykonano w 3 równoległych powtórzeniach.

2.2. Oznaczenie początkowej aktywności wody

Początkową aktywność wody w mąkach zmierzono przy użyciu aparatu Rotronic w temperaturze $21,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Pomiar przeprowadzono w 3 równoległych powtórzeniach.

2.3. Wyznaczenie izoterm adsorpcji wody

Izotermi adsorpcji wody wyznaczono metodą statycznie-eksykatorową [22], stosując nasycone roztwory soli jako czynniki higrostatyczne (LiCl , CH_3COOK , MgCl_2 , K_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_2 , NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$) [8, 10, 20]. W ekscyktorach z roztworami o większej aktywności wody (NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ umieszczono naczynka z tymolem, w celu ochrony przed rozwojem mikroflory w materiale. Przed procesem adsorpcji próbki mąk suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C , przy ciśnieniu 1 kPa, w czasie 24 godzin. Tak przygotowane próbki materiału przeniesiono do ekscyktorów z roztworami soli o a_w od 0,113 do 0,932. Czas przetrzymywania próbek wyniósł 3 miesiące. Badania wykonano w temperaturze $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ w 3 powtórzeniach.

2.4. Wyznaczenie kinetyki procesu adsorpcji wody

Do wyznaczenia kinetyki procesu adsorpcji wody w mąkach 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) [23]. Jako czynniki higrostatyczne zastosowano trzy nasycone wodne roztwory soli (MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaCl) oraz wodę destylowaną, które gwarantowały w otoczeniu badanej próbki stałą wilgotność względną powietrza na poziomie 32,8, 52,9, 75,3 i 100,0% [8]. Materiał, po otwarciu 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, zamontowano pojemnik z czynnikiem higrostatycznym i natychmiast zapisywano początkową masę próbki oraz uruchamiano program komputerowy. Program komputerowy rejestrował przyrost masy próbki z dokładnością $\pm 0,0001$ g co 5 minut i gromadził dane przez 24 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 mąkach po procesie adsorpcji obliczono ze wzoru [11]:

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

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

a – początkowa masa próbki z ekscyktora z CaCl_2 , g,

b – końcowa masa próbki, po trzymiesięcznym przetrzymywaniu w ekscyktorze z CaCl_2 (po suszeniu w temperaturze 70°C , pod obniżonym ciśnieniem, przez 24 h), g,

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

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

3.2. Obliczenie zawartości wody w materiale po czasie τ

Zawartość wody w mąkach, przeliczona na 100 g suchej substancji, obliczono ze wzoru [23]:

$$u_\tau = \frac{m_\tau - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (2)$$

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

m_0 – pierwotna masa próbki suchej, g,

m_τ – masa próbki po czasie τ , g.

3.3. Opis izoterm adsorpcji wody mąk

Do opisu izoterm adsorpcji wody mąk zastosowano model GAB [2]:

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

gdzie: a_w – aktywność wody,

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

C 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 [7] wykorzystując program komputerowy TableCurve™ 2D v.5.01.01:

$$\frac{u_r - u_\tau}{u_r - u_o} = A \cdot \exp(-K \cdot \tau) \quad (4)$$

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

Jakość dopasowania modelu do danych sorpcyjnych określono na podstawie wartości współczynnika determinacji (R^2) obliczonego w programie TableCurve™ 2D v.5.01.01.

3.5. Obliczenie średniego błędu kwadratowego (RMS)

Przydatność modelu GAB do opisu danych doświadczalnych adsorpcji wody oceniono na podstawie średniego błędu kwadratowego (RMS) wyrażonego w % [12]:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{u_e - u_p}{u_e} \right)^2}{N}} \cdot 100 \quad (5)$$

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 DISKUSJA WYNIKÓW

1. Charakterystyka badanych mąk

Tabela 1. Początkowa zawartość wody i aktywność wody w badanych mąkach niechlebowych

Table 1. Initial water content and water activity in studied non-bread flours

Rodzaj mąki niechlebowej	Zawartość wody [%]	Aktywność wody [-]
Mąka kukurydziana	8,33 ± 0,09	0,348 ± 0,008
Mąka jaglana	7,60 ± 0,04	0,291 ± 0,003
Mąka owsiana	6,76 ± 0,03	0,314 ± 0,005
Mąka ryżowa	7,61 ± 0,06	0,284 ± 0,002

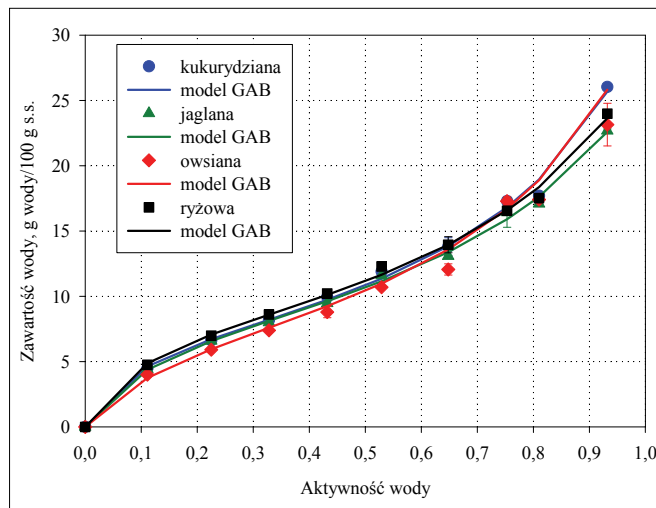
Źródło: Badania własne

Source: The own study

W tabeli 1 przedstawiono średnią początkową zawartość i aktywność wody w badanych mąkach niechlebowych. Stwierdzono, że największą początkową zawartość i aktywność wody posiadała mąka kukurydziana (8,33%, 0,348). Mąki jaglana i ryżowa posiadały zbliżoną początkową zawartość i aktywność wody, wynoszącą odpowiednio 7,60 i 7,61% oraz 0,291 i 0,284. Natomiast, najmniejszą początkową

zawartość miała mąka owsiana (6,76%), a jej początkowa aktywność wody wyniosła 0,314. Wszystkie badane mąki, 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 [17].

2. Izotermy adsorpcji wody



Rys. 1. Izotermy adsorpcji wody mąki kukurydzianej, jaglanej, owsianej i ryżowej.

Fig. 1. Water adsorption isotherms for corn, millet, oat and rice flour.

Źródło: Badania własne

Source: The own study

Na rysunku 1 przedstawiono przebieg izoterm adsorpcji wody badanych mąk. Uzyskane izotermy adsorpcji wody, bez względu na rodzaj mąki, posiadały typowy kształt sigmoidalny, charakterystyczny dla izoterm typu II, zgodnie z klasyfikacją Brunauera i wsp. [3]. Izotermy typu II są charakterystyczne dla produktów skrobiowych i białkowych [17]. Generalnie, izotermy wszystkich czterech rodzajów mąk miały zbliżony przebieg, a linie izoterm przebiegały blisko siebie. Tym niemniej należy stwierdzić, że w początkowym przedziale aktywności wody od 0,0 do 0,6 najwyżej przebiegała izoterma dla mąki ryżowej, a najniżej dla mąki owsianej. Powyżej a_w 0,6 najwyżej przebiegała natomiast izoterma dla mąki kukurydzianej, a najniżej dla mąki jaglanej. Na taki przebieg izoterm adsorpcji wody największy wpływ miał ich skład chemiczny. Otóż, mąka ryżowa posiadała najwyższą zawartość węglowodanów (79,2%) i najniższą zawartość tłuszczu (0,7%) [9]. Z kolei, mąka owsiana posiadała najniższą zawartość węglowodanów (66,0%) i najwyższą zawartość tłuszczu (8,0%) [9]. Tym samym, liczba hydrofilowych centrów aktywnych, szczególnie przy niskim poziomie aktywności wody, decydowała głównie o większej adsorpcji wody przez mąkę ryżową, i znacznie mniejszej adsorpcji wody przez mąkę owsianą. Powyżej aktywności wody 0,6, struktura wewnętrzna materiału miała większy wpływ na przebieg izoterm adsorpcji wody. Rozmiar porów i ich kształt decydowały o przebiegu kondensacji kapilarnej i miały wpływ na bardziej zróżnicowany przebieg izoterm badanych mąk.

Podobny przebieg i kształt izoterm adsorpcji wody dla mąk chlebowych (pszenna, żytnia) stwierdzili Moreira i wsp. [14], Ociecek [15], Pałacha i Walczak [19], oraz dla mąk

niechlebowych (tapioka, pochrzyn, sezam) Chisté i wsp. [4], Menkow i Durakowa [13], Owo i wsp. [16].

3. Dopasowanie modelu GAB do danych adsorpcji wody

Do opisu izoterm adsorpcji wody badanych mąk wykorzystano model GAB. W tabeli 2 zestawiono obliczone parametry odnoszące się do 4 rodzajów mąk w zastosowanym modelu izoterm adsorpcji oraz pokazano zgodność dopasowania tego modelu, wyrażoną przez współczynnik determinacji (R^2) i średni błąd kwadratowy (RMS).

Tabela 2. Obliczone parametry modelu GAB izoterm adsorpcji wody badanych mąk niechlebowych

Table 2. Calculated parameters of GAB model of water adsorption isotherms of studied non-bread flours

Parametry modelu GAB	Mąki niechlebowe			
	kukurydziana	jaglana	owsiana	ryżowa
u_m	7,387	7,868	7,583	8,001
C	14,332	12,231	9,200	14,724
k	0,772	0,714	0,741	0,721
R^2	0,9939	0,9955	0,9880	0,9963
RMS, %	4,36	2,84	7,11	2,85

Źródło: Badania własne

Source: The own study

Analiza danych wskazuje, że współczynnik determinacji nie jest wystarczającą miarą dla zgodności dopasowania modelu sorpcji, a znacznie lepszym kryterium zgodności dopasowania jest średni błąd kwadratowy. Przyjmując wartość RMS na poziomie niższym od 10%, jako dobrą zgodność dopasowania modelu do danych sorpcyjnych, należy stwierdzić, że założenie to spełnił model GAB. Wartości liczbowe błędu RMS dla modelu GAB kształtowały się na poziomie od 2,84% dla mąki jaglanej do 7,11% dla mąki owsianej. Graficzne dopasowanie danych uzyskanych z modelu GAB do izoterm adsorpcji wody badanych mąk przedstawiono na rysunku 1.

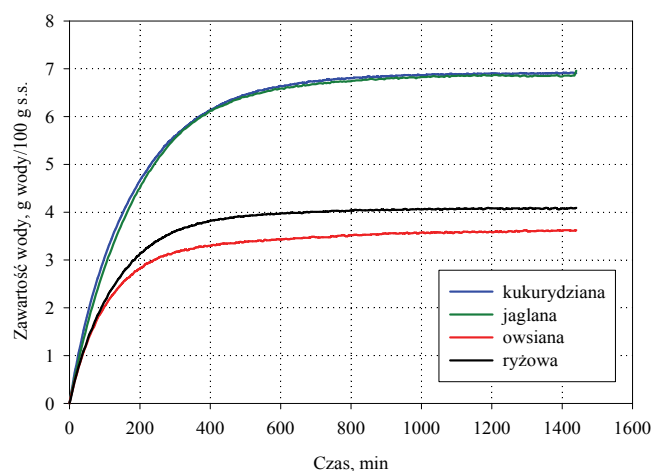
Wartości stałych (tab. 2), uzyskane z modelu GAB dla badanych mąk, tj. zawartość wody w monowarstwie (u_m) oraz C i k związane z energią oddziaływań między pierwszą a dalszymi adsorbowanymi cząsteczkami wody przez indywidualne centra adsorpcji matrycy, poprawnie opisują sigmoidalny kształt izotermy [12].

Największą zawartość wody w monowarstwie w procesie adsorpcji wody stwierdzono dla mąki ryżowej (8,001 g wody/100 g s.s.). Mąka jaglana posiadała zawartość wody na poziomie monowarstwy mniejszą o 1,66%, mąka owsiana o 5,22%, a mąka kukurydziana o 7,67% od u_m mąki ryżowej. Podobne wartości u_m stwierdzili Pałacha i Walczak [19] dla mąk pszennej i żytniej.

Stała C odzwierciedla wartość czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody na poziomie monowarstwy [17]. 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 mąkach ryżowej ($C = 14,724$) i kukurydzianej ($C = 14,332$), a najsłabiej w mące owsianej ($C = 9,200$).

4. Przebieg krzywych kinetycznych adsorpcji wody

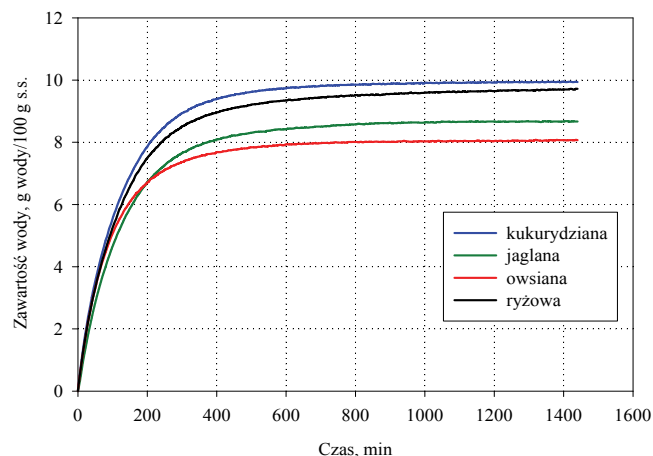


Rys. 2. Krzywe kinetyczne adsorpcji wody w mąkach w środowisku o wilgotności względnej 32,8% ($a_w = 0,328$).

Fig. 2. Kinetic curves of water adsorption in flours in an environment with a relative humidity of 32,8% ($a_w = 0,328$).

Źródło: Badania własne

Source: The own study



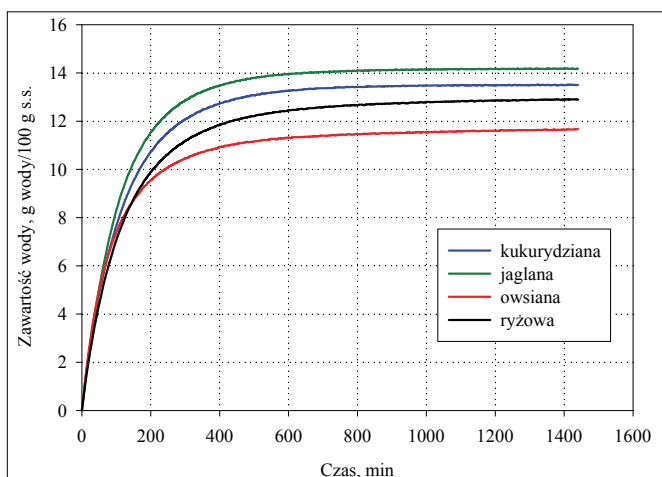
Rys. 3. Krzywe kinetyczne adsorpcji wody w mąkach w środowisku o wilgotności względnej 52,9% ($a_w = 0,529$).

Fig. 3. Kinetic curves of water adsorption in flours in an environment with a relative humidity of 52,9% ($a_w = 0,529$).

Źródło: Badania własne

Source: The own study

Na rysunkach 2-5 przedstawiono przebieg krzywych kinetycznych adsorpcji wody dla mąki kukurydzianej, jaglanej, owsianej i ryżowej w środowisku o różnej wilgotności względnej. W środowisku o najniższej wilgotności względnej 32,8% (rys. 2) największą zdolnością adsorpcji wody, a tym samym największą higroskopijnością, wykazały się mąki kukurydziana i jaglana, których krzywe kinetyczne były bardzo zbliżone

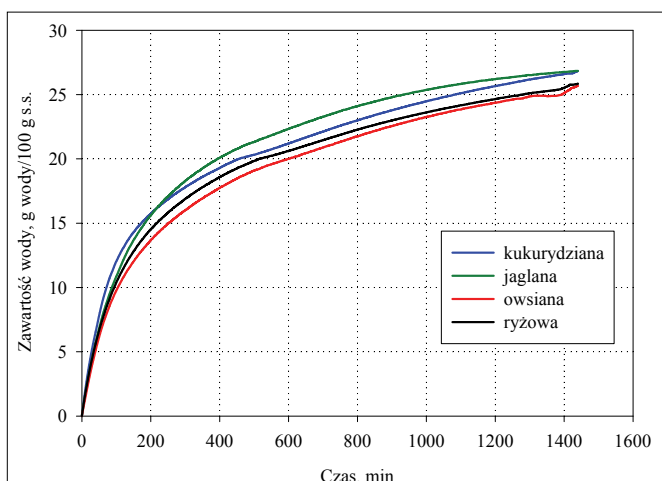


Rys. 4. Krzywe kinetyczne adsorpcji wody w mąkach w środowisku o wilgotności względnej 75,3% ($a_w = 0,753$).

Fig. 4. Kinetic curves of water adsorption in flours in an environment with a relative humidity of 75,3% ($a_w = 0,753$).

Źródło: Badania własne

Source: The own study



Rys. 5. Krzywe kinetyczne adsorpcji wody w mąkach w środowisku o wilgotności względnej 100,0% ($a_w = 1,000$).

Fig. 5. Kinetic curves of water adsorption in flours in an environment with a relative humidity of 100,0% ($a_w = 1,000$).

Źródło: Badania własne

Source: The own study

do siebie. Znacznie słabiej chłonęła wodę mąka ryżowa, a najmniej higroskopijną okazała się mąka owsiana. W środowisku o wilgotności względnej 52,9% (rys. 3), ponownie największą higroskopijność wykazała mąka kukurydziana, nieco mniejszą cechowała się mąka ryżowa. Z kolei mąka jaglana charakteryzowała się mniejszą higroskopijnością w odniesieniu do nich, a ponownie najmniejszą higroskopijność posiadała mąka owsiana. W środowisku o wilgotności względnej 75,3% (rys. 4) najbardziej chłonęła wodę mąka jaglana, nieco gorzej mąki kukurydziana i ryżowa, a ponownie naj słabiej mąka owsiana. W środowisku o największej wilgotności względnej

100% (rys. 5) krzywe kinetyczne wszystkich mąk posiadały najbardziej zbliżony do siebie przebieg, zachowując tę samą kolejność jak w środowisku o $\phi = 75,3\%$.

Ogólnie, bez względu na wilgotność względną środowiska, największą zdolność adsorpcji wody przez mąki stwierdzono w czasie do 500 minut procesu sorpcji. Po tym czasie, krzywe kinetyczne zbliżały się do stanu równowagi wilgotnościowej, przy czym przebieg krzywych kinetycznych w środowisku o $\phi = 100\%$, zdecydowanie odbiegał od pozostałych środowisk.

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). Wartości R^2 generalnie były wyższe od 0,99, co świadczy o bardzo dobrym dopasowaniu modelu do danych sorpcyjnych.

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

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

Rodzaj mąki	Parametry modelu Ficka	Wilgotność względna środowiska, ϕ [%]			
		32,8	52,9	75,3	100,0
Kukurydziana	u_r	6,896	9,885	13,437	25,931
	A	0,9731	0,9623	0,9618	0,7832
	K	0,0055	0,0077	0,0078	0,0028
	R^2	0,9998	0,9992	0,9988	0,9762
Jaglana	u_r	6,689	8,610	14,101	26,240
	A	0,9684	0,9790	0,9805	0,8630
	K	0,0049	0,0074	0,0084	0,0033
	R^2	0,9988	0,9987	0,9990	0,9848
Owsiana	u_r	3,540	7,994	11,471	24,875
	A	0,9473	0,9461	0,9188	0,8440
	K	0,0075	0,0090	0,0087	0,0027
	R^2	0,9929	0,9967	0,9920	0,9814
Ryżowa	u_r	4,055	9,570	12,741	25,499
	A	0,9799	0,9547	0,9493	0,8399
	K	0,0072	0,0073	0,0071	0,0031
	R^2	0,9993	0,9976	0,9967	0,9810

Źródło: Badania własne

Source: The own study

Ogólnie, najniższe wartości równowagowej zawartości wody (u_r), bez względu na rodzaj mąki, zanotowano w środowisku o wilgotności względnej 32,8%, a najwyższe w środowisku o $\phi = 100\%$. W środowisku o $\phi = 32,8\%$ najwyższą wartość posiadała mąka kukurydziana 6,896 g wody/100 g s.s., i nieco mniejszą mąka jaglana 6,689 g wody/100 g s.s.. Wartości u_r dla mąki ryżowej były o 41,2%, a dla mąki owsianej o 48,7% niższe od wartości u_r dla mąki kukurydzianej.

W środowisku o $\phi = 52,9\%$ ponownie najwyższą wartość u_r posiadała mąka kukurydziana 9,885 g wody/100 g s.s., i nieco mniejszą mąka ryżowa 9,570 g wody/100 g s.s. Z kolei wartości u_r dla mąki jaglanej były o 12,9%, a dla mąki owsianej o 19,1% niższe od wartości u_r dla mąki kukurydzianej.

W środowisku o $\varphi = 75,3\%$ największą wartość u_r stwierdzono w mące jaglanej 14,101 g wody/100 g s.s., mniejszą o 4,7% w mące kukurydzianej, mniejszą o 9,6% w mące ryżowej, a najmniejszą w mące owsianej (o 18,6%).

W środowisku o $\varphi = 100\%$ największą wartość u_r stwierdzono ponownie w mące jaglanej 26,240 g wody/100 g s.s., nieco mniejszą w mąkach kukurydzianej i ryżowej, odpowiednio o 1,2 i 2,8%. Najmniejszą wartość u_r posiadała mąka owsiana o 5,2% mniejszą od mąki jaglanej.

Stała A (współczynnik kształtu) praktycznie dla wszystkich rodzajów mąk (poza jaglaną) zmniejszała swoją wartość wraz ze wzrostem wilgotności względnej środowiska (tab. 3). Z kolei, na wartość parametru K, powiązanego ze współczynnikiem dyfuzji, wilgotność względna środowiska nie miała jednoznacznego wpływu.

Tabela 4. Wartości równowagowej zawartości wody wyznaczone metodą statyczno-eksykatorową (u_e) oraz obliczone z modelu Ficka (u_r) przy aktywności wody 0,328; 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 0,328, 0,529, 0,753 and 1,000 water activity

Rodzaj mąki	$a_w = 0,328$		$a_w = 0,529$		$a_w = 0,753$		$a_w = 1,000$	
	u_e	u_r	u_e	u_r	u_e	u_r	u_e	u_r
Kukurydziana	8,181	6,896	11,984	9,885	17,297	13,436	-	25,931
Jaglana	7,990	6,689	11,589	8,610	16,427	14,101	-	26,240
Owsiana	7,395	3,540	10,693	7,994	17,285	11,471	-	24,875
Ryżowa	8,611	4,055	12,286	9,571	16,555	12,741	-	25,499

Źródło: Badania własne

Source: The own study

Dokonano porównania wartości równowagowej zawartości wody (u_e) uzyskanych w metodzie statyczno-eksykatorowej z prognozowanymi wartościami u_r wyznaczonymi z modelu Ficka (tab. 4). Ogólnie, wartości u_e wyznaczone w metodzie statyczno-eksykatorowej były większe od wartości u_r otrzymanych z modelu Ficka dla wszystkich rodzajów mąk w środowisku o wilgotności względnej od 32,8 do 75,3%. Świadczy to o tym, że czas w metodzie dynamicznej wynoszący 24 godziny był za krótki, aby materiał zbliżył się do stanu równowagi wilgotnościowej z otaczającym go środowiskiem. Wydłużenie czasu w metodzie dynamicznej do 72 lub 96 godzin, prawdopodobnie bardziej zbliżyłoby wartości u_r do u_e .

WNIOSKI

1. Izotermy adsorpcji wody wszystkich badanych mąk niechlebowych należały do II typu izoterm, zgodnie z klasyfikacją Brunauera i współpracowników.
2. Model GAB dobrze opisywał dane sorpcyjne badanych mąk. Obliczony średni błąd kwadratowy nie przekroczył wartości 8%.
3. Największą zawartość wody na poziomie monowarstwy wyznaczoną z modelu GAB posiadała mąka ryżowa, a najmniejszą mąka kukurydziana.
4. Sorpcja wody oraz zawartość wody w badanych mąkach wzrastała wraz ze wzrostem wilgotności względnej środowiska i była uwarunkowana różnicą wilgotności między otoczeniem a materiałem.
5. Najmniejszą zdolnością chłonięcia pary wodnej charakteryzowała się mąka owsiana, a największą mąki jaglana i kukurydziana.
6. Model kinetyczny Ficka poprawnie opisywał dane sorpcyjne badanych mąk. Uzyskane wartości współczynnika determinacji ogólnie były większe od 0,99.
7. Badane mąki po 24 godzinach procesu sorpcji wody nie osiągnęły równowagowej zawartości wody w środowisku o zróżnicowanej wilgotności względnej.

CONCLUSIONS

1. The water adsorption isotherms of the tested non-bread flours belonged to second type of isotherms according to the Brunauer's classification.
2. The GAB model well described the sorption data of the tested flours. The calculated root mean square error did not exceed 8%.
3. Rice flour had the highest water content at the monolayer level determined from the GAB model, and corn flour the lowest.
4. Water sorption and water content in the tested flours increased with the increase of the relative humidity of the environment and was conditioned by the difference in humidity between the environment and the material.
5. The lowest ability to adsorb water vapor was found in oat flour, and the highest in millet and corn flour.
6. The Fick kinetic model correctly described the sorption data of the tested flours. The obtained coefficient of determination values were generally greater than 0,99.
7. Tested flours after 24 hours of water sorption did not achieved equilibrium water content in an environment with differential relative humidity.

LITERATURA / REFERENCES

- [1] AOAC. 1996. „Official Methods of Analysis”. Association of Official Analytical Chemists. Arlington, VA.
- [2] 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.

LITERATURA / REFERENCES

- [1] AOAC. 1996. „Official Methods of Analysis”. Association of Official Analytical Chemists. Arlington, VA.
- [2] 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.

- [3] 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.
- [4] CHISTÉ R.C., P.A. SILVA, A.S. LOPES, S.P. ROSINELSO. 2012. „Sorption isotherms of tapioca flour”. *International Journal of Food Science and Technology* 47(4): 970–874.
- [5] CZERWIŃSKA D. 2010. „Mąki niechlebowe i ich zastosowanie”. *Przegląd Zbożowo-Młynarski* 5: 4–5.
- [6] CZERWIŃSKA D. 2015. „Rodzaje i charakterystyka mąk wykorzystywanych do produkcji pieczywa bezglutenowego”. *Przegląd Zbożowo-Młynarski* 8: 22–23.
- [7] GONDEK E., P.P. LEWICKI. 2007. „Izotermie sorpcji pary wodnej suszonych i kandyzowanych owoców”. *Acta Scientiarum Polonarium. Technologia Alimentaria* 4(1): 63–71.
- [8] 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.
- [9] KUNACHOWICZ H., B. PRZYGODA, I. NADOLNA, K. IWANOW. 2017. „Tabele składu i wartości odżywczej żywności”. Warszawa: Wydawnictwo Lekarskie PZWL: 323–345.
- [10] 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.
- [11] LEWICKI P.P. 1997a. „Water sorption isotherms and their estimation in food model mechanical mixtures”. *Journal of Food Engineering* 32(1): 47–68.
- [12] 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.
- [13] MENKOV D.N., A.G. DURAKOVA. 2007. „Moisture sorption isotherms of sesame flour”. *Food Technology and Biotechnology* 45(1): 96–100.
- [14] MOREIRA R., F. CHENLO, M.D. TORRES, D.M. PRIETO. 2010. „Water adsorption and desorption isotherms of chestnut and wheat flours”. *Industrial Crops and Products* 32: 252–257.
- [15] OCIECZEK A. 2012. „Sorption properties of various types of commercial wheat flour”. *Acta Agrophysica* 14(2): 365–377.
- [16] OWO O.H., A.A. ADEBOWALE, P.P. SOBUKOLA, O.A. OBADINA, E.O. KAIJHAUSA, O.M. ADEGUNWA, O.L. SANNI, K. TOMLINS. 2016. „Adsorption isotherms and thermodynamics properties of water yam flour”. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods* 9(2): 221–227.
- [17] PAŁACHA Z. 2010. „Właściwości sorpcyjne”. W: *Właściwości fizyczne żywności* (red. Z. Pałacha, I. Sitkiewicz), Warszawa: WNT: 143–169.
- [3] 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.
- [4] CHISTE R.C., P.A. SILVA, A.S. LOPES, S.P. ROSINELSO. 2012. „Sorption isotherms of tapioca flour”. *International Journal of Food Science and Technology* 47(4): 970–874.
- [5] CZERWINSKA D. 2010. „Maki niechlebowe i ich zastosowanie”. *Przegląd Zbożowo-Młynarski* 5: 4–5.
- [6] CZERWINSKA D. 2015. „Rodzaje i charakterystyka mąk wykorzystywanych do produkcji pieczywa bezglutenowego”. *Przegląd Zbożowo-Młynarski* 8: 22–23.
- [7] GONDEK E., P.P. LEWICKI. 2007. „Izotermie sorpcji pary wodnej suszonych i kandyzowanych owoców”. *Acta Scientiarum Polonarium. Technologia Alimentaria* 4(1): 63–71.
- [8] 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.
- [9] KUNACHOWICZ H., B. PRZYGODA, I. NADOLNA, K. IWANOW. 2017. „Tabele składu i wartości odżywczej żywności”. Warszawa: Wydawnictwo Lekarskie PZWL: 323–345.
- [10] 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.
- [11] LEWICKI P.P. 1997a. „Water sorption isotherms and their estimation in food model mechanical mixtures”. *Journal of Food Engineering* 32(1): 47–68.
- [12] 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.
- [13] MENKOV D.N., A.G. DURAKOVA. 2007. „Moisture sorption isotherms of sesame flour”. *Food Technology and Biotechnology* 45(1): 96–100.
- [14] MOREIRA R., F. CHENLO, M.D. TORRES, D.M. PRIETO. 2010. „Water adsorption and desorption isotherms of chestnut and wheat flours”. *Industrial Crops and Products* 32: 252–257.
- [15] OCIECZEK A. 2012. „Sorption properties of various types of commercial wheat flour”. *Acta Agrophysica* 14(2): 365–377.
- [16] OWO O.H., A.A. ADEBOWALE, P.P. SOBUKOLA, O.A. OBADINA, E.O. KAIJHAUSA, O.M. ADEGUNWA, O.L. SANNI, K. TOMLINS. 2016. „Adsorption isotherms and thermodynamics properties of water yam flour”. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods* 9(2): 221–227.
- [17] PAŁACHA Z. 2010. „Właściwości sorpcyjne”. W: *Właściwości fizyczne żywności* (red. Z. Pałacha, I. Sitkiewicz), Warszawa: WNT: 143–169.

- [18] **PALACHA Z. 2008.** „Aktywność wody ważny parametr trwałości żywności”. *Przemysł Spożywczy* 4: 22–26.
- [19] **PALACHA Z., E. WALCZAK. 2014.** „Badanie stanu wody w wybranych mąkach z wykorzystaniem metody opartej na izotermach sorpcji”. *Acta Agrophysica* 21(4): 469–481.
- [20] **ROCKLAND L.B. 1960.** „Saturated salt solution for static control of relative humidity between 5 and 40°C”. *Analytical Chemistry* 32: 1375–1376.
- [21] **SŁOWIK E. 2017.** „Charakterystyka technologiczna surowców bezglutenowych”. *Przegląd Zbożowo-Młynarski* 4: 25–29.
- [22] **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.
- [23] **SZAJNA T., Z. PALACHA. 2018.** „Badanie kinetyki sorpcji pary wodnej chipsów ziemniaczanych”. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego* 28/52(1): 19–24.

- [18] **PALACHA Z. 2008.** „Aktywność wody ważny parametr trwałości żywności”. *Przemysł Spożywczy* 4: 22–26.
- [19] **PALACHA Z., E. WALCZAK. 2014.** „Badanie stanu wody w wybranych mąkach z wykorzystaniem metody opartej na izotermach sorpcji”. *Acta Agrophysica* 21(4): 469–481.
- [20] **ROCKLAND L.B. 1960.** „Saturated salt solution for static control of relative humidity between 5 and 40°C”. *Analytical Chemistry* 32: 1375–1376.
- [21] **SŁOWIK E. 2017.** „Charakterystyka technologiczna surowców bezglutenowych”. *Przegląd Zbożowo-Młynarski* 4: 25–29.
- [22] **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.
- [23] **SZAJNA T., Z. PALACHA. 2018.** „Badanie kinetyki sorpcji pary wodnej chipsów ziemniaczanych”. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego* 28/52(1): 19–24.