

IZOTERMY SORPCJI PARY WODNEJ SUSZONYCH I KANDYZOWANYCH OWOCÓW

Ewa Gondek, Piotr P. Lewicki

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Streszczenie. Wyznaczono izotermy sorpcji pary wodnej dostępnych na rynku suszonych i kandyzowanych owoców (rodzynki, mango ananas, papaja, morela). Uzyskane izotermy reprezentują III typ izoterm według klasyfikacji Brunauera i in. [1940]. Do ich opisu zaproponowano równanie opracowane przez Pelega [1993]. Uzyskane izotermy w większości przypadków charakteryzowały się występowaniem nieciągłości w przedziale aktywności wody 0,4-0,6, co przypisano przemianom fazowym cukrów. Wykazano, że uwzględnienie przzerwania izotermy w obliczeniach pozwala na lepsze dopasowanie analizowanego równania do uzyskanych wyników.

Słowa kluczowe: izotermy sorpcji, suszone i kandyzowane owoce, równanie Pelega, krystalizacja cukrów

WSTĘP

Procesy fizyczne, chemiczne, biochemiczne i mikrobiologiczne determinujące trwałość żywności są ściśle związane z obecnością i stanem wody w produktach spożywczych. Wielu cennych informacji na ten temat dostarcza izoterma sorpcji, czyli zależność między aktywnością wody a zawartością wody w produkcie. Znajomość przebiegu izoterm adsorpcji pary wodnej produktu pozwala między innymi na: przewidywanie kinetyki i projektowanie procesu suszenia, przewidywanie charakteru zepsucia produktu, przewidywanie okresu trwałości żywności, określenie optymalnej zawartości wody i aktywności wody produktu. Izotermy adsorpcji pary wodnej umożliwiają również charakterystykę mikrostruktury oraz teoretyczną interpretację zjawisk fizycznych zachodzących na powierzchni kontaktu żywność-substancja lotna [Świtka i Krasowski 1990, Lenart 1991]. Większość produktów spożywczych to substancje o złożonym składzie chemicznym i niejednorodnej strukturze, a więc eksperymentalne wyznaczenie izoterm sorpcji jest konieczne, gdyż teoretyczne przewidywanie ich przebiegu byłoby niemożliwe.

Adres do korespondencji – Corresponding author: dr inż. Ewa Gondek, Wydział Technologii Żywności Szkoły Główny Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159c, 02-765 Warszawa, e-mail: gondek@alpha.sggw.waw.pl

Tradycyjnie suszone i kandyzowane owoce są stosowane jako urozmaicenie produktów piekarskich i ciastkarskich, mogą być również spożywane oddzielnie, jako przekąski. W ostatnich latach zyskały również dużą popularność jako dodatki do preparowanych produktów zbożowych (płatków, preparowanych ziaren zbóż). Stosunkowo niewielu badaczy analizowało właściwości sorpcyjne suszonych owoców. Bolin [1980] badał sorpcję i desorpcję wody przez rodzynki sułtańskie w 25°C, a Vagenas i in. [1986] w 30°C. Saravacos i in. [1986] analizowali izotermy adsorpcji rodzynek w zakresie temperatur 20-35°C. Abdelhag i Labuza [1987] prezentowali izotermy brzoskwiń, Maroulis i in. [1988] – rodzynek, fig, śliwek i brzoskwiń, Tsami i in. [1990] – rodzynek, porzeczek, fig, śliwek i brzoskwiń, a Palou i in. [1995] – osmotycznie odwadnianej papai.

Do opisu izoterm sorpcji owoców publikowanych w literaturze najczęściej stosowano równanie GAB. Wykazano jednak, że równanie to może być użyte do opisu eksperymentu tylko wówczas, gdy stałe k i c tego równania zawierają się w następujących przedziałach: $0,24 < k \leq 1$ i $5,67 < c \leq \infty$ [Lewicki 1997]. W większości z przytoczonych opracowań warunek ten nie jest spełniony. Należy więc poszukiwać innych modeli matematycznych, które lepiej opisywałyby sorpcję pary wodnej przez tego typu produkty.

MATERIAŁY I METODY

Materiał badawczy stanowiły suszone i kandyzowane owoce dostępne na rynku [firmy Bakaliowa Kraina].

W surowcu oznaczono zawartość wody metodą suszenia pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 70°C, przez 24 godziny [Lewicki i Wolf 1995] oraz aktywność wody w aparacie Aqua Lab model CX-2 firmy Decagon Devices Inc., o dokładności $\pm 0,003$ w temperaturze $25 \pm 1,5^\circ\text{C}$.

Metoda statyczno-eksykatorowa

Badane produkty (rodzynki, mango ananas, papaja, morela), pobrane bezpośrednio z opakowania, umieszczono w ekzykatorach. Jako czynniki higrostatyczne zastosowano nasycone roztwory soli i roztwory kwasu siarkowego o określonej gęstości (tab. 1). Produkty przechowywano w warunkach stałej wilgotności względnej dla $0 \leq a_w \leq 0,903$, przez 3 miesiące. Następnie próbki ważono i mierzono aktywność wody. W higrostatkach o aktywnościach wody powyżej 0,7 umieszczano tymol, w celu ochrony przed rozwojem mikroflory i ważono w odstępach kilkudniowych, aż do wystąpienia pierwszych objawów zepsucia. Na podstawie zmiany masy określono zawartość wody w owocach po przechowywaniu.

Metody matematyczne

Izotermy adsorpcji pary wodnej opisano empirycznym równaniem Pelega [1993] korzystając z programu Table Curve 2D v3 [Jandel Scientific].

Tabela 1. Aktywność wody roztworów kwasu siarkowego i nasyconych roztworów soli w temperaturze 25°C [Ruegg 1980]

Table 1. Water activity of sulphuric acid and saturated salts solutions at 25°C [Ruegg 1980]

Rodzaj substancji Chemical substance	Gęstość lub stężenie roztworu Density or concentration of solution kg·m ⁻³	Aktywność wody Water activity
CaCl ₂	suchy bezwodny – dry	0
H ₂ SO ₄	1635	0,031
LiCl	roztwór nasycony – saturated solution	0,113
H ₂ SO ₄	1495	0,157
CH ₃ COOK	roztwór nasycony – saturated solution	0,225
MgCl ₂	roztwór nasycony – saturated solution	0,329
K ₂ CO ₃	roztwór nasycony – saturated solution	0,438
Mg[NO ₃] ₂	roztwór nasycony – saturated solution	0,529
NaNO ₂	roztwór nasycony – saturated solution	0,648
NaCl	roztwór nasycony – saturated solution	0,753
[NH ₄] ₂ SO ₄	roztwór nasycony – saturated solution	0,810
BaCl ₂	roztwór nasycony – saturated solution	0.903

$$u = A \cdot a_w^B + C \cdot a_w^D \quad (1)$$

gdzie: A, B, C, D – stałe,

a_w – aktywność wody,

u – zawartość wody, g wody × g s.s.⁻¹.

Ocenę przydatności równania do opisu uzyskanych izoterm przeprowadzono analizując wartość średniego odchylenia kwadratowego RMS.

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

gdzie: N – liczba danych,

e – eksperymentalny,

o – obliczony.

OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

Spośród badanych owoców pobranych bezpośrednio z opakowania najwyższą aktywnością wody cechowały się morele, których $a_w = 0,749$. Oznacza to, że produkt wymagał zabezpieczenia przed rozwojem pleśni. Zwykle oferowane do sprzedaży mo-

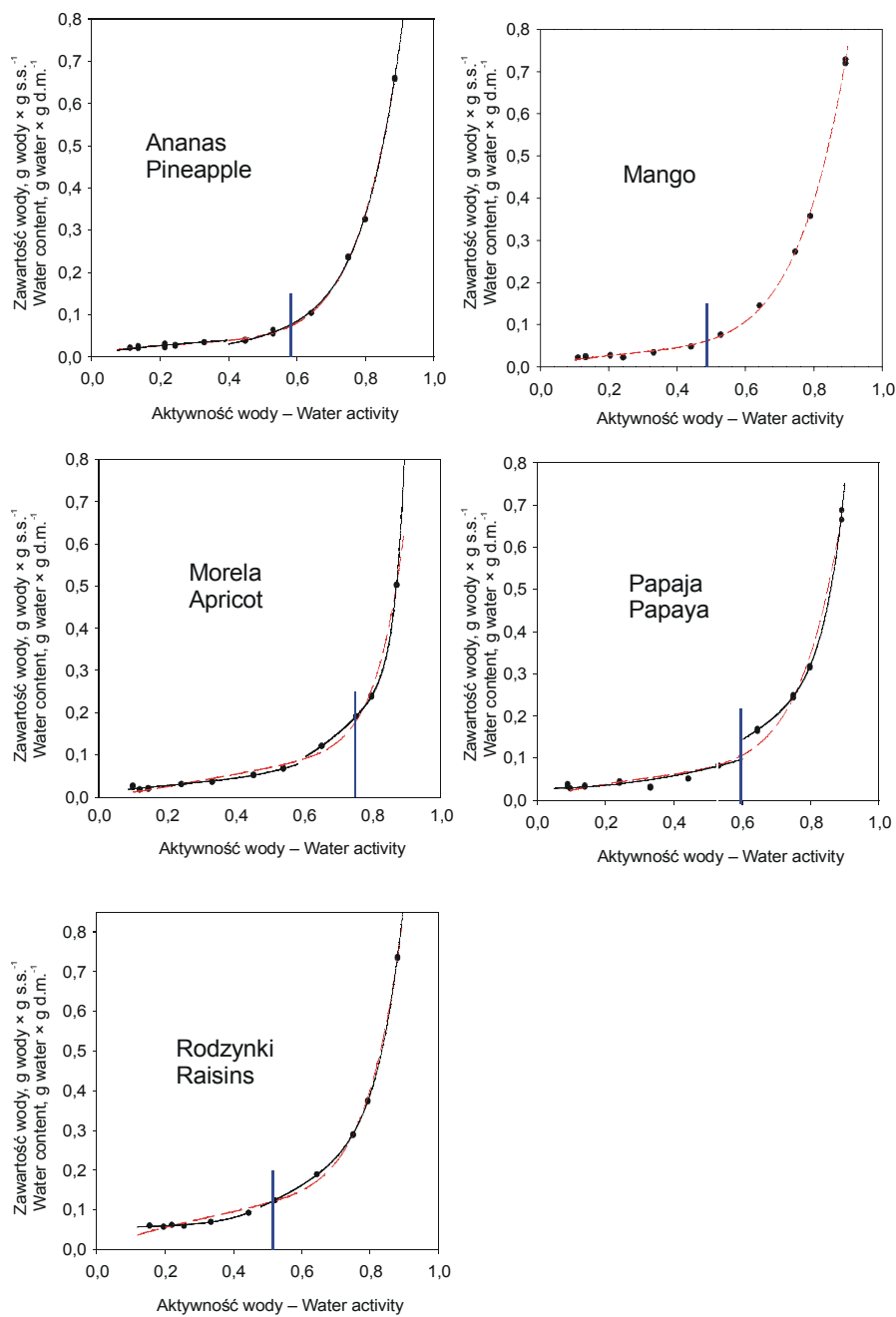
rele zawierają około 20-32% wody, co odpowiada aktywności wody 0,73-0,81 i zabezpieczane są dwutlenkiem siarki w celu zapewnienia stabilności mikrobiologicznej. Najniższą aktywność wody miały owoce mango ($a_w = 0,488$), co odpowiadało zawartości wody 6,72%. Produkt ten, podobnie jak pozostałe, nie wymagał więc dodatkowego zabezpieczenia przed rozwojem mikroorganizmów (tab. 2).

Tabela 2. Wilgotność i aktywność wody owoców pobranych bezpośrednio z opakowań
Table 2. Moisture content and water activity of fruits taken directly from packages

Produkt Product	Wilgotność Moisture content %	Aktywność wody Water activity
Ananas – Pineapple	10,25	0,582
Mango – Mango	6,72	0,488
Morele – Apricot	20,46	0,749
Papaja – Papaya	10,03	0,596
Rodzynki – Raisins	12,93	0,515

Wszystkie uzyskane izotermie cechują się tym samym kształtem, charakterystycznym dla produktów bogatych w cukry proste. Nie obserwuje się przegięcia izotermi w zakresie niskich aktywności wody. Izotermie tego rodzaju należą do izoterm III typu według klasyfikacji Brunauera i in. [1940]. Ten sam typ izoterm suszonych owoców jest opisany w literaturze [Abdelhag i Labuza 1987, Bolin 1980, Maroulis i in. 1988, Palou i in. 1995]. Największą zawartość wody miały rodzynki, np. w środowisku o aktywności wody 0,328 rodzynki zawierały 0,070 g wody \times g s.s.⁻¹, w środowisku o $a_w = 0,755 - 0,30$ g wody \times g s.s.⁻¹. Podobne wyniki uzyskali Maroulis i in. [1988] i Tsami i in. [1990]. Najniżej położone były izotermie ananasa, przy $a_w = 0,328$ zawierał on 0,035 g wody \times g s.s.⁻¹ i moreli, przy $a_w = 0,755$ zawierała 0,191 g wody \times g s.s.⁻¹. Istnieją więc dość duże różnice w zawartości wody w poszczególnych owocach podczas gdy aktywność wody jest taka sama. Przy aktywności wody mieszczącej się w zakresie 0,5-0,7 występuje przegięcie i wraz z aktywnością wody znacznie wzrasta zawartość wody w owocach.

Wszystkie badane produkty umieszczono w higrostatkach, pobierając je bezpośrednio z opakowania, a aktywność wody odpowiadającą produktowi zaznaczono na rysunkach pionową linią (rys. 1). Oznacza to, że część izotermi biegnąca od tej linii w stronę niskich aktywności wody określa proces desorpcji pary wodnej, a druga jej część – proces adsorpcji. Nie zaobserwowano nieciągłości izotermi w rejonie wyjściowej wartości aktywności wody dla ananasa, rodzynek, moreli i mango, co może świadczyć o braku histerezy w tym obszarze aktywności wody. Brak histerezy może mieć związek z rozpuszczaniem i krystalizacją cukrów [Roman i in. 1982]. Jej brak w temperaturach 45 i 60°C stwierdzili Tsami i in. [1990], badając izotermie suszonych rodzynek, porzeczek, fig, śliwek i moreli. W niższych temperaturach histereza pojawiała się, a wartość aktywności wody, dla której obserwowano histerezę, była odwrotnie proporcjonalna do zawartości cukrów. Bolin [1980], badając rodzynki o wysokiej zawartości cukrów, odnotował występowanie histerezy gdy aktywność wody była niższa niż 0,3. Izoterma papai, w odróżnieniu od pozostałych owoców, wykazuje nieciągłość w obszarze aktywności wody



Rys. 1. Izotermie sorpcji suchonych i kandyzowanych owoców
 Fig. 1. Moisture sorption isotherms of dried and candied fruits

zbliżonej do aktywności wody produktu wyjściowego, jednak jej część przedstawiająca proces adsorpcji jest położona wyżej niż część przedstawiająca desorpcję. Opisana sytuacja nie wynika również z występowania histerezy w tym obszarze aktywności wody, lecz raczej z przemian węglowodanów zawartych w produkcie. W miarę wzrostu zawartości wody w produkcie zawierającym cukry krystaliczne dochodzi do rozpuszczania cukrów, co może prowadzić do utworzenia roztworu o stężeniu bliskim nasycenia. Ilość zaadsorbowanej wody znacznie wówczas wzrasta, co wynika z dążności układu do osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej z otoczeniem. Przy adsorpcji wody jest możliwy również odwrotny proces, tzn. przejście cukrów ze stanu amorficznego w krystaliczny. W tym wypadku adsorpcja wody prowadzi do zwiększenia ruchliwości cząsteczek cukru, co umożliwia przejście cukru z metastabilnego stanu bezpostaciowego w stan krystaliczny [Lewicki 1999, Iglesias i in. 2000]. Obecność stanu amorficznego cukrów jest prawdopodobna w tych wypadkach, w których usuwanie wody jest szybkie i wzrost lepkości uniemożliwia krystalizację. W cukrze pudrze, który jest stosowany w postaci powłok na produktach kandyzowanych dominuje stan amorficzny.

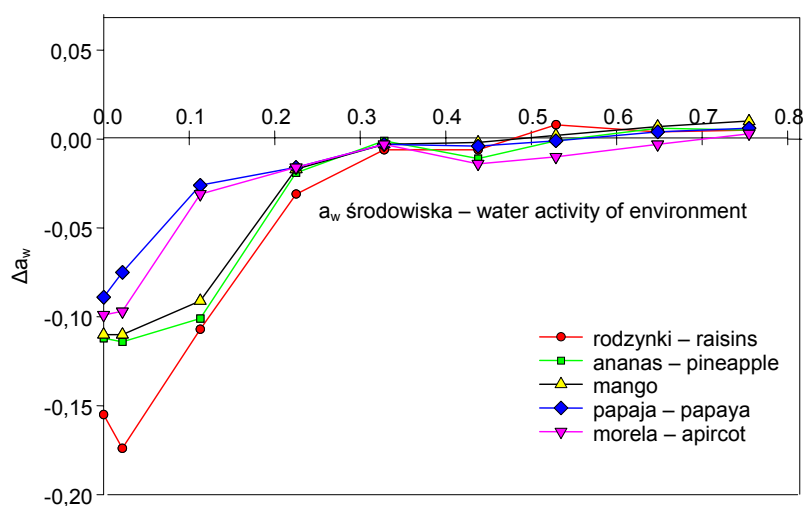
Uzyskane dane eksperymentalne opisano czteroparametrowym równaniem zaproponowanym przez Pelega [1993]. Równanie to nadaje się zarówno do opisu izoterm II, jak i III typu. Podjęto również próbę zastosowania do opisu eksperymentu równania GAB [Bizot 1983], jednak nie uzyskano zadowalających efektów. Parametry tego równania nie spełniały warunków określonych przez Lewickiego [1997], dopuszczających równanie GAB do opisu danych eksperymentalnych.

Opisując izotermie sorpcji równaniem Pelega uzyskano wartości RMS od 10,35% dla ananasa do 27,58% dla papai. Obliczenia te przeprowadzono uwzględniając wszystkie otrzymane wyniki. Zadowalający efekt uzyskano dla ananasa, mango i rodzynek (tab. 3). Wysokie wartości średniego błędu kwadratowego w wypadku dwu kolejnych produktów skłoniły do dalszych poszukiwań metody opisu eksperymentu. W kolejnych obliczeniach uwzględniono występowanie nieciągłości (przerwania) izoterm w zakresie aktywności wody 0,3-0,4. Jest to przedział aktywności wody, w którym mogą zachodzić przemiany fazowe cukrów. Biorąc pod uwagę, że cukier krystaliczny jest z punktu widzenia właściwości sorpcyjnych zupełnie innym materiałem niż cukier w stanie amorficznym, zaproponowano potraktowanie izotermie sorpcji jako procesu dwuetapowego. Opisano izotermie równaniem Pelega [1993] traktując krzywą jako obraz zachowania się materiału, który w trakcie eksperymentu zmienia swoje cechy. Oddzielnie opisano pierwszy i drugi etap izotermie i obliczono sumaryczny średni błąd kwadratowy. Takie założenie spowodowało, że wartość RMS zmalała dla moreli 2,2 raza, dla papai 2,6 raza, a dla rodzynek aż 7,5 raza (tab. 3).

Tabela 3. Wartości średniego błędu kwadratowego (RMS) uzyskane dla równania Pelega [1993]
Table 3. Root Mean Square obtained for Peleg's equation [1993]

RMS, %	Produkt Product				
	ananas pineapple	mango mango	morela apricot	papaja papaya	rodzynki raisins
Izoterma jednoetapowa One-step isotherm	10,35	11,94	20,00	27,58	10,85
Izoterma dwuetapowa Two-steps isotherm	9,63	–	9,02	10,78	1,45

Pomiary aktywności wody produktu po trzech miesiącach przechowywania wykazały, że nawet po tak długim czasie produkt umieszczony w higroście nie zawsze osiąga stan równowagi z otoczeniem. Szczególnie duże różnice między aktywnością wody środowiska a wartością aktywności wody zmierzoną w produkcie zaobserwowano w środowiskach o niskich aktywnościach wody. Materiał w tych warunkach podlegał desorpcji, a proces ten, jak wykazano, z reguły przebiega wolniej niż adsorpcja wody [Gondek 2003]. W obszarze średnich aktywności wody (0,438-0,755) badane produkty w większości wypadków osiągnęły stan równowagi. W środowiskach o aktywności wody 0,81 i 0,903 do stanu równowagi nie dochodzi ze względu na skrócony czas trwania eksperymentu (4-7 tygodni). Na rysunku 2 przedstawiono różnicę między aktywnością wody środowiska a aktywnością wody produktu po trzech miesiącach przechowywania w funkcji aktywności wody środowiska. Wynika z niego, że stosując do wyznaczania izoterm sorpcji wody metodę statyczno-eksykatorową należy mierzyć aktywność wody produktów po przechowywaniu. Nierespektowanie tego zalecenia powoduje, że wyniki są obciążone bardzo dużym błędem, co wykazali również Lewicki i Pomarańska-Łazuka [2003].



Rys. 2. Różnica między aktywnością wody produktu po przechowywaniu a aktywnością wody środowiska w funkcji aktywności wody środowiska po trzech miesiącach przechowywania

Fig. 2. The difference between water activity of product and water activity of environment as a function of water activity of environment after 3 months of storage

WNIOSKI

1. Izotermie adsorpcji pary wodnej przez suszone i kandyzowane owoce charakteryzują się przebiegiem zgodnym z drugim typem według klasyfikacji Brunauera i in. [1940], charakterystycznym dla produktów bogatych w cukry proste.

2. Czteroparametrowe równanie zaproponowane przez Pelega dobrze opisuje izotermę adsorpcji pary wodnej przez suszone i kandyzowane owoce.

3. Izotermy, na których obserwuje się przerwania związane z rozpuszczaniem i przemianami fazowymi cukrów powinny być analizowane w dwóch częściach. Pierwsza część dotyczy produktu w którym nie wystąpiła przemiana fazowa, zwykle w niskiej aktywności wody, a druga produktu po przemianie fazowej.

PIŚMIENNICTWO

- Abdelhag E.H., Labuza T.P., 1987. Air drying characteristics of apricots. *J. Food Sci.* 52, 432-447.
- Bizot H., 1983. Using the GAB model to construct sorption isotherms. W: *Physical Properties of Food*. Red. R. Jowitt, F. Escher, B. Hällström, H.F.T. Meffert, W.E.L. Spiess, G. Vos. *App. Sci. Pub. London*, 43-54.
- Bolin H.R., 1980. Relation of moisture to water activity in prunes and raisins. *J. Food Sci.* 45, 1190-1192.
- Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E., 1940. On the theory of van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723-1732.
- Gondek E., 2003. Wymiana masy w produktach typu muesli i jej wpływ na właściwości mechaniczne i akustyczne płatków zbożowych. *Maszyn. Pr. Dokt. SGGW, Warszawa*.
- Iglesias H.A., Schebor C., Buera M.P., Chirife J., 2000. Sorption isotherm and calorimetric behavior of amorphous/crystalline raffinose-water systems. *J. Food Sci.* 65, 646-650.
- Lenart A., 1991. Charakterystyka właściwości sorpcyjnych odwadnianej żywności. *Przem. Ferment. Owoc. Warz.* 35, 1-4.
- Lewicki P.P., 1997. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *Int. J. Food Sci. Technol.* 32, 553-557.
- Lewicki P.P., 1999. Właściwości wody w produktach spożywczych. *Zesz. Nauk. P. Łódz. Inż. Chem. Proces.* 24, 29-46.
- Lewicki P.P., Pomarańska-Lazuka W., 2003. Errors in static desiccation method of water sorption isotherms estimation. *Int. J. Food Prop.* 6 (3), 557-563.
- Lewicki P.P., Wolf W., 1995. Rheological properties of raisins. Part II. Effect of water activity. *J. Food Eng.* 26, 29-43.
- Maroulis Z.B., Tsami D., Marinos-Kouris D., 1988. Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. *J. Food Eng.* 7, 63-78.
- Palou E., Lopez-Malo A., Corte P., Welti J., Argai A., 1995. Moisture sorption characteristics of blanched and osmotically treated papaya. *IFT Annual Meeting. FSTA, abstract*.
- Peleg M., 1993. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *J. Food Proc. Eng.* 16, 21-37.
- Roman G.N., Urbicain M.J., Rotstein E., 1982. Moisture equilibrium in apples at several temperatures. Experimental data and theoretical considerations. *J. Food Sci.* 47, 1484-1492.
- Ruegg M., 1980. Calculation of the activity of water in sulfuric acid solutions at various temperatures. *Lebensm. Wiss. Technol.* 13, 22-24.
- Saravacos G.D., Tsiourvas D.A., Tsami E., 1986. Effect of temperature on water adsorption isotherms of sultana raisins. *J. Food Sci.* 52, 381-383.
- Świtka J., Krasowski Z., 1990. Zastosowanie izoterm sorpcji wody w technologii żywności. *Przem. Spoż.* 44, 105-107.
- Tsami E., Marinos-Kouris D., Maroulis Z.B., 1990. Water sorption isotherms of raisins currants, figs, prunes and apricots. *J. Food Sci.* 55, 1594-1597.
- Vagenas G.D., Tsami E., Saravacos G.D., 1986. Moisture sorption isotherms of sultana raisins. *Chim. Chronika, New Ser.* 15, 77-81.

MOISTURE SORPTION ISOTHERMS OF DRIED AND CANDIED FRUITS

Abstract. Moisture sorption isotherms of dried and candied fruits (raisins, mango, apricot, pineapple, papaya) were investigated in this work. The experimental data fitted well with Peleg's equation. The obtained curves represented III rd type of Brunauer et al. [1940] isotherms classification. Most of them were discontinuous in the water activity range of 0.4-0.6 which could be due to phase transition of sugars. It was shown that discontinuity should be taken into account for better fitting to the investigated equation.

Key words: water sorption isotherms, dried fruits, Peleg's equation, sugars phase transition

Zaakceptowano do druku – Accepted for print: 14.03.2005 r.

Do cytowania - For citation: *Gondek E., Lewicki P. P., 2005. Izotermy sorpcji pary wodnej suszonych i kandyzowanych owoców. Acta Sci. Pol., Technol. Aliment. 4(1), 63-71.*