

BADANIE STANU WODY W WYBRANYCH MĄKACH  
Z WYKORZYSTANIEM METODY OPARTEJ NA IZOTERMACH SORPCJI

*Zbigniew Pałacha, Ewelina Walczak*

Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydział Nauk o Żywności, SGGW  
ul. Nowoursynowska 159c, 02-776 Warszawa  
email: zbigniew\_palacha@sggw.pl

**Streszczenie.** W pracy wyznaczono izotermy adsorpcji wody dla mąki pszennej, żytniej i gryczanej metodą statyczno-eksykatorową w trzech różnych wartościach temperatury 5, 25 i 40°C, w zakresie aktywności wody 0,112-0,945. Stwierdzono, że izotermy adsorpcji wody badanych mąk miały kształt sigmoidalny i zgodnie z klasyfikacją Brunauera i in. odpowiadały II typowi izoterm. Do opisu izoterm adsorpcji wody zastosowano model GAB, który dobrze opisywał otrzymane izotermy. Obliczony średni błąd kwadratowy (*RMS*) nie przekroczył 6%, a współczynnik zmienności resztowej ( $V_e$ ) był mniejszy od 12%. Temperatura procesu adsorpcji wpływała na przebieg izoterm adsorpcji. Higroskopijność mąk wzrastała wraz z obniżeniem się temperatury. Największy spadek czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody ( $q_{st,n}$ ) w mąkach wystąpił w zakresie równowagowej zawartości wody od 4 do 15 g wody (100 g s.s.)<sup>-1</sup>. W miarę zwiększania się ilości zaadsorbowanej wody powyżej 15 g wody (100 g s.s.)<sup>-1</sup>, czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody ulegało nieznacz-nemu zmniejszeniu i zbliżało się do utajonego ciepła parowania czystej wody. Najwyższą wartość czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody na poziomie monowarstwy miała mąka gryczana (34,7 kJ·mol<sup>-1</sup>), nieco niższą mąka pszena (32,1 kJ·mol<sup>-1</sup>), a najniższą mąka żytnia (25,1 kJ·mol<sup>-1</sup>). Model empiryczny czteroparametrowy w miarę poprawnie opisywał zmiany  $q_{st,n}$  w funkcji zawartości wody w badanych mąkach. Obliczony *RMS* nie przekroczył wartości 34%, a  $V_e$  był mniejszy od 9%.

**Słowa kluczowe:** mąka pszena, żytnia i gryczana, izotermy adsorpcji, czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody

WSTĘP

Mąka jest materiałem sypkim, drobnoziarnistym, powstałym ze zmielonego ziarna zbóż. W zależności od przeznaczenia mąkę klasyfikuje się na chlebową (pszenica, żyto) oraz niechlebową (gryka, jęczmień, owies, kukurydza, nasiona strączkowe – fasola, groch). Szeroki zakres zastosowania w przemyśle spożywczym czyni ją bardzo popularnym surowcem do produkcji różnego rodzaju pie-

czywa, makaronów czy wyrobów cukierniczych. Mąka posiada wysokie walory odżywcze, jest bogatym źródłem białka, witamin i soli mineralnych. Cechuje ją wysoka zawartość węglowodanów, głównie skrobi, a także błonnika pokarmowego (szczególnie mąki razowe żytnia i gryczana) (Czerwińska 2010, 2011, Jurga 2010, Kunachowicz i in. 2005).

Mąki są przetworami mniej trwałymi niż ziarna zbóż, ponieważ podczas ich produkcji zostaje uszkodzona okrywa nasienna, ziarna zostają rozdrobnione na drobne cząstki, co prowadzi do łatwiejszego chłonięcia wody i obcych zapachów z otoczenia. Woda zaadsorbowana przez produkt przyczynia się do przyspieszenia przemian fizycznych, chemicznych i biologicznych, co w konsekwencji ma wpływ na jego jakość oraz na długość okresu przydatności do spożycia. A zatem, aby określić optymalne warunki przechowywania produktu, niezbędne jest wyznaczenie izoterm sorpcji wody, które są graficznym przedstawieniem mechanizmu wiązania wody przez materiał biologiczny (Pałacha 2010). Izotermy sorpcji wody pozwalają ustalić optymalną zawartość wody w produkcie, a więc na takim poziomie, przy którym szybkość przebiegu reakcji zachodzących w materiale będzie najmniejsza. Poznanie tych parametrów pomaga w przedłużeniu okresu trwałości żywności, a także pozwala odpowiednio zaprojektować procesy suszenia, mieszania składników, magazynowania czy doboru opakowania (Pałacha 2007, 2010).

Wyznaczenie izoterm sorpcji wody danego materiału w różnej temperaturze pozwala określić funkcje termodynamiczne: różniczkową i całkową entalpię i entropię sorpcji. Powszechnie wyznaczaną funkcją termodynamiczną jest różniczkowa entalpia sorpcji, która jest traktowana jako wskaźnik stanu wody adsorbowanej przez matrycę ciała stałego (Rizvi 1995). Do obliczeń tej funkcji najczęściej wykorzystuje się równanie Clausiusa-Clapeyrona w postaci różniczkowej, przy czym wymagana jest znajomość izoterm sorpcji, w co najmniej trzech wartościach temperatury. Określenie wartości czystego izosterycznego ciepła sorpcji pozwala zoptymalizować warunki prowadzenia procesów technologicznych, w szczególności suszenia i mieszania materiałów, a także przyczynia się do zaoszczędzenia energii, zapobiegania stratom produktów podczas ich przechowywania, a tym samym zminimalizowania kosztów produkcji.

Celem pracy było określenie wpływu temperatury na przebieg izoterm adsorpcji wody wybranych mąk oraz określenie stanu wody w badanych materiałach na podstawie wyznaczonego czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody.

#### MATERIAŁ I METODY

Do badań użyto trzy gatunki mąki: pszeną „luksusową” typ 550, żytnią razową typ 2000 i gryczaną pełnoziarnistą BIO. Mąki, po wyjęciu z opakowania, zostały wysuszone w suszarce próżniowej SPT-200 w temperaturze 70°C, przy

ciśnieniu 0,266 kPa, w czasie 24 godzin (AOAC 1996), a następnie przechowywano je w eksykatorze nad bezwodnym  $\text{CaCl}_2$ .

Izotermy adsorpcji wody wyznaczono metodą statyczno-eksykatorową (Spiess i Wolf 1983) stosując nasycone roztwory soli jako czynniki higrostatyczne:  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  i  $(\text{NH}_4)\text{K}_2\text{PO}_4$  (Greenspan 1977, Rockland 1960, Labuza i in. 1985). W eksykatorach z roztworami o wyższej aktywności wody ( $\text{NaCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  i  $(\text{NH}_4)\text{K}_2\text{PO}_4$ ) umieszczono naczynka z tymolem, w celu ochrony przed rozwojem mikroflory w materiale. Badania wykonano w zakresie aktywności wody od 0,112 do 0,945 w temperaturze 5, 25 i  $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$  w 3 powtórzeniach. Czas przetrzymywania próbek wyniósł 3 miesiące.

Równowagową zawartość wody w mąkach, niezbędną do wyznaczenia izoterm adsorpcji wody, obliczono ze wzoru (Lewicki 1997a):

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

gdzie:  $u$  – równowagowa zawartość wody, ( $\text{g wody} \cdot (100 \text{ g s.s.})^{-1}$ ),  $a$  – początkowa masa próbki z eksykatora z  $\text{CaCl}_2$ , ( $\text{g}$ ),  $b$  – końcowa masa próbki, po trzymiesięcznym przetrzymywaniu, w eksykatorze z  $\text{CaCl}_2$  (po suszeniu w temperaturze  $70^\circ\text{C}$ , pod zredukowanym ciśnieniem, przez 24 h), ( $\text{g}$ ),  $c$  – początkowa masa próbki z eksykatora z określonym roztworem, ( $\text{g}$ ),  $d$  – końcowa masa próbki, po trzymiesięcznym przechowywaniu, z eksykatora z określonym roztworem, ( $\text{g}$ ).

Do opisu izoterm adsorpcji wody w mąkach zastosowano model GAB (Boquet i in. 1979):

$$u = \frac{u_m C k a_w}{(1 - k a_w) [1 + (C - 1) k a_w]} \quad (2)$$

gdzie:

$a_w$  – aktywność wody,  $u$  – równowagowa zawartość wody, ( $\text{g wody} \cdot (100 \text{ g s.s.})^{-1}$ ),

$u_m$  – zawartość wody w monowarstwie, ( $\text{g wody} \cdot (100 \text{ g s.s.})^{-1}$ ),  $C$  i  $k$  – stałe.

Aproksymację izoterm przeprowadzono na bazie wszystkich punktów pomiarowych (3 powtórzenia).

Do wyznaczenia czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody wykorzystano różniczkową postać równania Clausiusa-Clapeyrona (Iglesias i Chirife 1976, Rizvi i Benado 1984):

$$\left( \frac{\partial \ln a_w}{\partial T} \right)_u = \frac{q_{st,n}}{RT^2} \quad (3)$$

Całkując równanie (3) oraz zakładając, że czyste izosteryczne ciepło adsorpcji jest niezależne od temperatury, otrzymano wyrażenie:

$$\ln a_w = -\frac{q_{st,n}}{R} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (4)$$

gdzie:  $q_{st,n}$  – czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody, ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $R$  – stała gazowa;  $R = 8,3144\cdot 10^{-3}$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  – temperatura bezwzględna, (K).

Dysponując izotermami adsorpcji wody wyznaczonymi w trzech wartościach temperatury, sporządzono wykres  $\ln a_w$  w funkcji odwrotności temperatury bezwzględnej  $1/T$ , dla ustalonych wartości równowagowych zawartości wody. Wyznaczone w taki sposób izostery są liniami prostymi, a wyznaczony z równania regresji współczynnik kierunkowy pozwala obliczyć czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody (Pałacha 2007).

Do opisu zmian czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody w funkcji zawartości wody zastosowano czteroparametrowy model empiryczny zaproponowany przez Pałachę (2007):

$$q_{st,n} = A + \frac{B}{\left[1 + \left(\frac{u}{D}\right)^E\right]} \quad (5)$$

gdzie:  $A$ ,  $B$ ,  $D$  i  $E$  – stałe.

Programu Table Curve 2D (Jandel Scientific) użyto do dopasowania testowanych modeli do danych doświadczalnych.

Przydatność modelu GAB i czteroparametrowego modelu empirycznego oceniono na podstawie średniego błędu kwadratowego ( $RMS$ ) (Lewicki 1998) i współczynnika zmienności resztowej  $V_e$  (Nowacka i in. 2012) wyrażonych w %:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{u_e - u_p}{u_e}\right)^2}{N}} \cdot 100 \quad (6)$$

$$V_e = \frac{\sqrt{\chi^2}}{\bar{u}} \cdot 100 \quad (7)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum (u_e - u_p)^2}{N - n} \quad (8)$$

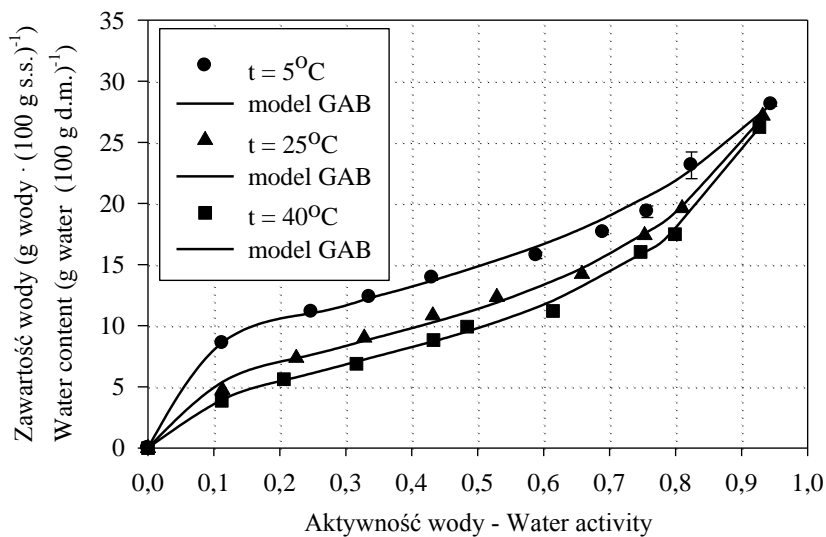
gdzie:  $u_e$  – doświadczalna równowagowa zawartość wody, (g wody·(100 g s.s.)<sup>-1</sup>),  
 $u_p$  – prognozowana równowagowa zawartość wody, (g wody·(100 g s.s.)<sup>-1</sup>),  
 $\bar{u}$  – średnia doświadczalna równowagowa zawartość wody, (g wody·(100 g s.s.)<sup>-1</sup>),  
 $N$  – liczba danych,  $n$  – liczba parametrów w modelu.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Na rysunkach 1-3 pokazano przebieg izoterm adsorpcji wody dla badanych mąk w temperaturze 5, 25 i 40°C. Punkty zaznaczone na izotermach są wartościami średnimi, a współczynniki zmienności mieściły się w zakresie od 0,1 do 4,7% dla mąki pszennej, od 0,1 do 3,4% dla mąki żytniej i od 0,2 do 3,5% dla mąki gryczanej. Uzyskane izotermy, bez względu na rodzaj badanej mąki, posiadały typowy kształt sigmoidalny, charakterystyczny dla izoterm typu II, zgodnie z klasyfikacją Brunauera i innych (1940). Ogólnie wzrost temperatury w badanym zakresie aktywności wody spowodował zmniejszenie równowagowej zawartości wody przy danej aktywności wody. Podobną tendencję przebiegu izoterm adsorpcji wody stwierdzono dla mąki pszennej (Ocieczek 2012), pszennej i kasztanowej (Moreira i in. 2010), kaszy gryczanej, jaglanej i jęczmiennej (Pałacha i Chojnowska 2011), nasion i mąki amaranthusa (Pałacha i Meus 2009), ryżu (Toğrul i Arslan 2006), nasion słonecznika (Giner i Gely 2005) oraz kukurydzy i sorgo (Sopade i Ajisegiri 1994). Taki przebieg procesu adsorpcji pary wodnej wynika z faktu, że oddziaływania międzycząsteczkowe są funkcją temperatury, a tym samym ilość pary wodnej zaadsorbowana przez materiał zależy od temperatury i jest tym większa, im temperatura jest niższa (McLaughlin i Magee 1998).

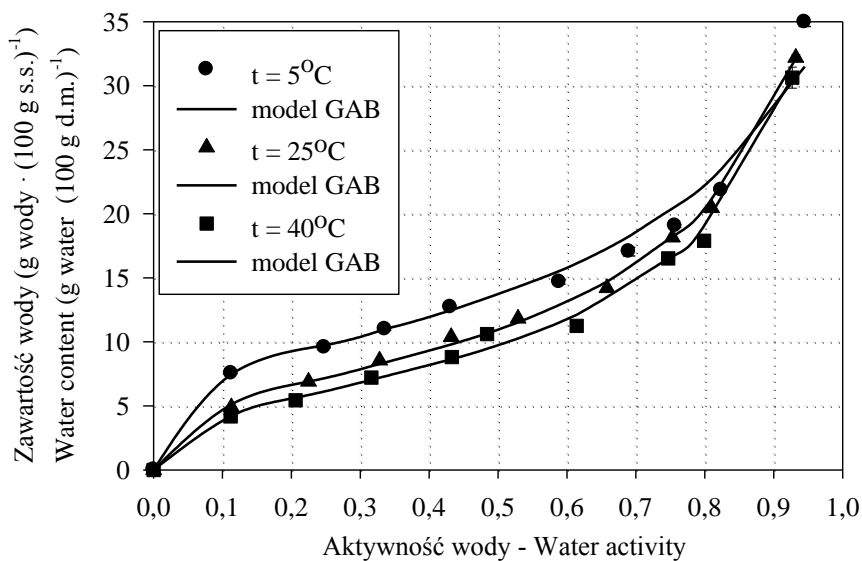
Do opisu izoterm adsorpcji wody badanych mąk wykorzystano model GAB. W tabeli 1 przedstawiono obliczone parametry odnoszące się do mąk, w zastosowanym modelu izoterm adsorpcji oraz pokazano zgodność dopasowania tego modelu, wyrażoną przez współczynnik determinacji ( $R^2$ ), średni błąd kwadratowy ( $RMS$ ) i współczynnik zmienności resztowej ( $V_e$ ).

Analiza danych wskazuje, że współczynnik determinacji nie jest wystarczającą miarą dla zgodności dopasowania modelu sorpcji, a znacznie lepszym kryterium zgodności dopasowania są średni błąd kwadratowy i współczynnik zmienności resztowej. Przyjmując wartość  $RMS$  i  $V_e$  na poziomie niższym od 10%, jako dobrą zgodność dopasowania modelu do danych sorpcyjnych, należy stwierdzić, że założenie to spełnił model GAB. Obliczony  $RMS$  kształtował się na poziomie od 3,05 do 4,97% dla mąki pszennej, od 3,04 do 5,56% dla mąki żytniej i od 1,98 do 5,43% dla mąki gryczanej. Podobnie kształtowała się wartość  $V_e$  dla badanych mąk. Graficzne dopasowanie danych uzyskanych z modelu GAB do izoterm adsorpcji wody badanych mąk w trzech wartościach temperatury przedstawiono na rysunkach 1-3.



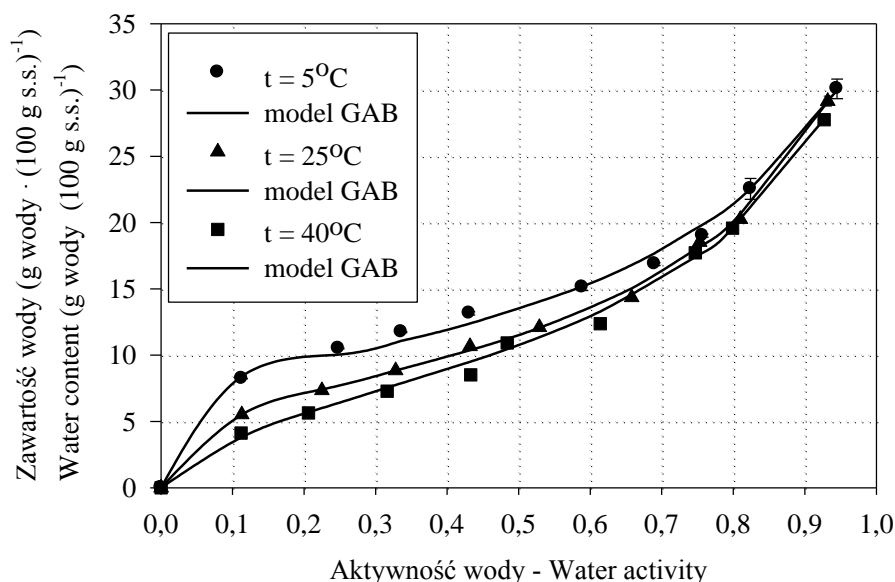
**Rys. 1.** Wpływ temperatury na przebieg izoterm adsorpcji wody mąki pszennej

**Fig. 1.** Effect of temperature on course of water adsorption isotherms of wheat flour



**Rys. 2.** Wpływ temperatury na przebieg izoterm adsorpcji wody mąki żytniej

**Fig. 2.** Effect of temperature on course of water adsorption isotherms of rye flour



**Rys. 3.** Wpływ temperatury na przebieg izoterm adsorpcji wody mąki gryczanej  
**Fig. 3.** Effect of temperature on course of water adsorption isotherms of buckwheat flour

**Tabela 1.** Obliczone parametry dla modelu GAB izoterm adsorpcji wody badanych mąk  
**Table 1.** Calculated parameters for the GAB model of water adsorption isotherms of tested flours

Mąka Flour	t (°C)	Model (parametry) – Model (parameters)					
		$u_m$	$C$	$k$	$R^2$	RMS (%)	$V_e$ (%)
Pszenna Wheat	5	10,240	42,61	0,678	0,994	3,28	4,69
	25	7,471	19,94	0,782	0,998	4,97	3,50
	40	6,471	12,17	0,819	0,998	3,05	3,84
Żytnia Rye	5	8,826	36,00	0,765	0,976	5,56	11,16
	25	5,921	20,92	0,852	0,998	3,04	3,40
	40	5,921	16,32	0,873	0,995	4,93	6,32
Gryczana Buckwheat	5	8,484	104,26	0,760	0,996	3,66	4,18
	25	7,350	21,48	0,806	0,999	1,98	2,77
	40	7,670	8,39	0,793	0,996	5,43	5,08

Wartości stałych (tab. 1), uzyskane w 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 indywidual-

alne centra adsorpcji matrycy, poprawnie opisują sigmoidalny kształt izotermy. Lewicki (1997b) wykazał, że kiedy wartość stałej  $k$  mieści się w zakresie  $0,24 < k \leq 1$ , to utrzymanie błędu obliczenia zawartości wody w monowarstwie na poziomie  $\pm 15,5\%$  wymaga wartości stałej  $C$  większej niż 5,5.

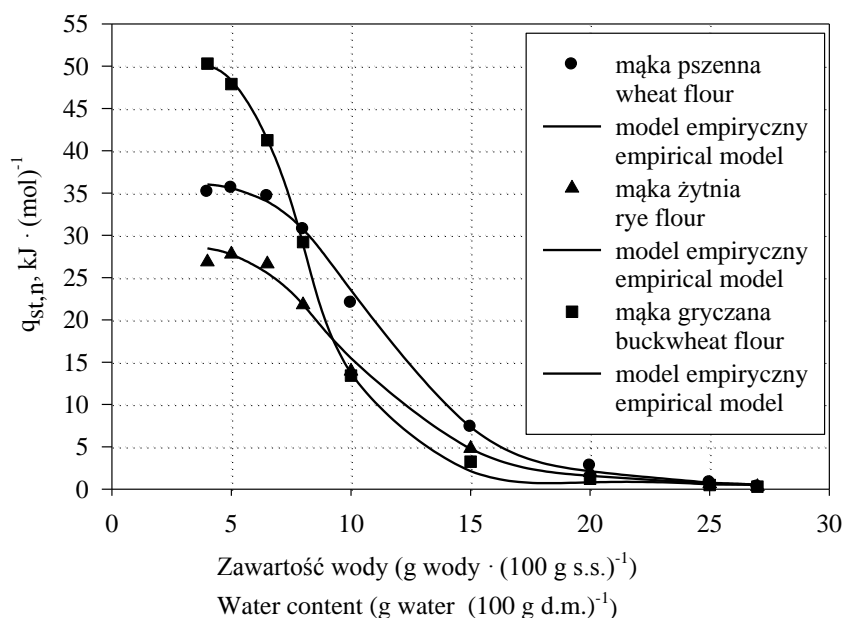
Wpływ temperatury na wartości stałych wyznaczonych z modelu GAB dla mąki pszennej i żytniej był jednoznaczny (tab. 1). Wraz ze wzrostem temperatury w zakresie od 5 do 40°C, wartości  $u_m$  i  $C$  malały, natomiast wartość  $k$  wzrastała. Natomiast w przypadku mąki gryczanej, jedynie w przypadku stałej  $C$  stwierdzono zależność podobną, jak dla mąki pszennej i żytniej. Podobną tendencję malejącą stałych  $u_m$  i  $C$  wraz ze wzrostem temperatury stwierdzili m.in. Moreira i in. (2010) dla mąki pszennej i kasztanowej w zakresie temperatury od 20 do 65°C, Kędzierska i Pałacha (2011) dla liofilizowanego suszu pieczarek w zakresie temperatury od 5 do 35°C, Sopade i Ajisegiri (1994) dla kukurydzy i sorgo w zakresie temperatury od 20 do 40°C oraz Wang i Brennam (1991) dla suszu ziemniaczanego w zakresie temperatury od 40 do 70°C. Korzystając z opisu izoterm adsorpcji wody przy użyciu modelu GAB oraz stosując równanie Clausiusa-Clapeyrona, obliczono czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody badanych mąk.

Na rysunku 4 przedstawiono wartości czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody ( $q_{st,n}$ ) jako funkcję zawartości wody dla badanych mąk. W przebiegu zmian czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody można wyodrębnić dwie charakterystyczne strefy dla badanych mąk: strefę I – wyraźnego spadku  $q_{st,n}$  w zakresie równowagowej zawartości wody od 4 do 15 g wody·(100 g s.s.)<sup>-1</sup> oraz strefę II – bardzo nieznacznego zmniejszania się wartości  $q_{st,n}$  po przekroczeniu 15 g wody·(100 g s.s.)<sup>-1</sup>. Przy równowagowej zawartości wody 4 g wody·(100 g s.s.)<sup>-1</sup>, najwyższą wartość  $q_{st,n}$  stwierdzono dla mąki gryczanej wynoszącą 50,3 kJ·mol<sup>-1</sup>, a najniższą dla mąki żytniej (prawie dwukrotnie mniejszą) wynoszącą 26,9 kJ·mol<sup>-1</sup>. Ponadto w przypadku mąki gryczanej w strefie I wystąpił najszybszy spadek czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody i po przekroczeniu zawartości wody około 9 g wody·(100 g s.s.)<sup>-1</sup> krzywa zmian  $q_{st,n}$  w funkcji zawartości wody przebiegała poniżej krzywych dla mąki pszennej i żytniej. Podobny kierunek zmian czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody w funkcji zawartości wody stwierdzono dla mąki pszennej i kasztanowej (Moreira i in.), nasion i mąki amaranthus (Pałacha i Meus 2009), kaszy gryczanej, jaglanej i jęczmiennej (Pałacha i Chojnowska 2011), liofilizowanych suszy jabłek (Kędzierska i Pałacha 2012) i pieczarek (Kędzierska i Pałacha 2011) oraz matrycy jabłka (Pałacha 2007).

Rozważając stan wody w badanych mąkach na podstawie zmieniającego się czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody, należy stwierdzić, że większe wartości  $q_{st,n}$  przy małych zawartościach wody (na poziomie tworzenia monowarstwy) świadczą o wysokim potencjale energetycznym centrów aktywnych matrycy badanych mąk, a tym samym wskazują na znaczne siły wzajemnego oddziały-



wania międzycząsteczkowego między matrycą i wodą. Z chwilą wypełnienia centrów aktywnych monowarstwy, adsorpcja pojawia się na mniej aktywnych centrach polarnych mających mniejszy potencjał energetyczny i tworzona jest następna warstwa cząsteczek wody na powierzchni matrycy (adsorpcja wielowarstwowa), a wartości  $q_{st,n}$  stopniowo maleją przy dużych zawartościach wody, do wartości utajonego ciepła parowania czystej wody (Iglesias i Chirife 1976, Wang i Brennan 1991). Różnice między czystym izosterycznym ciepłem adsorpcji wody badanych mąk, szczególnie wyraźne przy małej zawartości wody, mogą wynikać przede wszystkim ze składu chemicznego, natury składników oraz zmian struktury molekularnej badanych mąk podczas procesu adsorpcji.



**Rys. 4.** Czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody badanych mąk w funkcji zawartości wody  
**Fig. 4.** Net isosteric heat of water adsorption in the function of water content in tested flours

W tabeli 2 zestawiono obliczone parametry modelu empirycznego czteroparametrowego opisującego zmiany czystego izosterycznego ciepła adsorpcji w funkcji zawartości wody dla badanych mąk oraz pokazano zgodność dopasowania modelu do danych doświadczalnych na podstawie wartości współczynnika determinacji, średniego błędu kwadratowego oraz współczynnika zmienności resztowej. Należy stwierdzić, że model empiryczny czteroparametrowy w miarę poprawnie opisywał zmiany  $q_{st,n}$  w funkcji zawartości wody dla wszystkich badanych mąk ( $V_e$  od

2,98 do 8,12 %; *RMS* od 24,71 do 33,33 %). Podobnie, model empiryczny czteroparametrowy dobrze opisywał dane doświadczalne dla matrycy jabłka (Pałacha 2007), nasion i mąki amarantusa (Pałacha i Meus 2009), liofilizowanego suszu pieczarek (Kędzierska i Pałacha 2011) oraz kaszy gryczanej, jaglanej i jęczmiennej (Pałacha i Chojnowska 2011).

Korzystając z modelu empirycznego czteroparametrowego obliczono czyste izosteryczne ciepło adsorpcji wody przy zawartości wody odpowiadającej monowarstwie wyznaczonej z modelu GAB w temperaturze 25°C. Najwyższą wartość  $q_{st,n}$  na poziomie monowarstwy miała mąka gryczana (34,7 kJ·mol<sup>-1</sup>), nieco niższą wartość miała mąka pszenna (32,1 kJ·mol<sup>-1</sup>), a najniższą mąka żytnia (25,1 kJ·mol<sup>-1</sup>).

**Tabela 2.** Obliczone parametry modelu empirycznego opisującego zmiany czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody w funkcji zawartości wody

**Table 2.** Calculated parameters of the empirical model describing changes of the net isosteric heat of water adsorption in the function of water content

Model empiryczny (parametry) Empirical model (parameters)	Mąka – Flour		
	pszenna – wheat	żytnia – rye	gryczana – buckwheat
<i>A</i>	0,001	0,044	0,466
<i>B</i>	36,240	28,876	50,275
<i>D</i>	11,337	10,324	8,371
<i>E</i>	4,894	4,364	5,792
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,998	0,995	0,999
<i>RMS</i> , %	33,33	24,71	31,96
<i>V<sub>e</sub></i> , %	4,72	8,12	2,98

## WNIOSKI

1. Izotermy adsorpcji wody badanych mąk należały do II typu izoterm zgodnie z klasyfikacją Brunauera i innych.

2. Temperatura procesu adsorpcji wpłynęła na przebieg izoterm adsorpcji wody. Im temperatura była wyższa, tym dane izotermy, w całym badanym zakresie aktywności wody, przebiegały coraz niżej. Tym samym higroskopijność mąk malała ze wzrostem temperatury.

3. Model GAB dobrze opisywał dane sorpcyjne badanych mąk. Obliczony średni błąd kwadratowy nie przekroczył wartości 6%, a współczynnik zmienności resztowej był mniejszy od 12%.

4. Najwyższe wartości czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody przy małej zawartości wody (do poziomu monowarstwy) stwierdzono dla mąki gryczanej, niższe dla mąki pszennej, a najniższe dla mąki żytniej.

5. Model empiryczny czteroparametrowy poprawnie opisywał zmiany czystego izosterycznego ciepła adsorpcji wody w funkcji zawartości wody w badanych mąkach. Obliczony *RMS* nie przekroczył wartości 34%, a  $V_e$  był mniejszy od 9%.

#### PIŚMIENNICTWO

- AOAC, 1996. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA.
- Boquet R., Chirife J., Iglesias H.A., 1979. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part III. Evaluation of various three-parameter models. *Journal of Food Technology*, 14(5), 527-534.
- Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Tellur E., 1940. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723-1732.
- Czerwińska D., 2010. Mąki niechlebowe i ich zastosowanie. *Przegląd Zbożowo-Młynarski*, 5, 4-5.
- Czerwińska D., 2011. Wartość odżywcza i walory zdrowotne żyta, mąki żytniej i pieczywa żytniego. *Przegląd Zbożowo-Młynarski*, 6, 11-13.
- Giner S.A., Gely M.C., 2005. Sorptional parameters of sunflower seeds of use in drying and storage stability studies. *Biosystems Engineering*, 92(2), 217-227.
- Greenspan L., 1977. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, 81 A, 89-96.
- Iglesias H.A., Chirife J., 1976. Isosteric heats of water vapour sorption on dehydrated foods. Part I. Analysis of the differential heat curves. *Lebensmittel-Wissenschaft und –Technologie*, 9(2), 116-122.
- Jurga R., 2010. Prawie wszystko o ziarnie gryki i jej przetworach. *Przegląd Zbożowo-Młynarski*, 10, 6-10.
- Kędzierska K., Pałacha Z., 2011. Wpływ temperatury na właściwości sorpcyjne suszu pieczarek. *Acta Agrophysica*, 17(1), 77-88.
- Kędzierska K., Pałacha Z., 2012. Wpływ temperatury na właściwości sorpcyjne suszu jabłek. *Acta Agrophysica*, 19(3), 575-586.
- Kunachowicz H., Nadolna I., Przygoda B., Iwanow K., 2005. Tabele składu i wartości odżywczej żywności. PZWL, Warszawa, 186-187.
- Labuza T.P., Kaanane A., Chen J.Y., 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.
- Lewicki P.P., 1997a. Water sorption isotherms and their estimation in food model mechanical mixtures. *Journal of Food Engineering*, 32(1), 47-68.
- 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.
- Lewicki P.P., 1998. A three parameter equation for food moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering*, 21(2), 127-144.
- McLaughlin C.P., Magee T.R.A., 1998. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *Journal of Food Engineering*, 35(3), 267-280.
- Moreira R., Chenlo F., Torres M.D., Prieto D.M., 2010. Water adsorption and desorption isotherms of chestnut and wheat flours. *Industrial Crops and Products*, 32, 252-257.
- Nowacka M., Janiak G., Kidoń M., Czapski J., Witrowa-Rajchert D., 2012. Zastosowanie modeli matematycznych do opisu izoterm adsorpcji pary wodnej suszonej marchwi purpurowej i porażkowej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 5(84), 60-72.

- Ocieczek A., 2012. Sorption properties of various types of commercial wheat flour. *Acta Agrophysica*, 14(2), 365-377.
- Pałacha Z., 2007. Badanie stanu wody w matrycy modelowej i uzyskanej z jablek z wykorzystaniem metody opartej na izotermach sorpcji oraz kalorymetrycznej. Wyd. SGGW, Warszawa, 1-84.
- Pałacha Z., 2010. Właściwości sorpcyjne. W: Właściwości fizyczne żywności (red.) Z. Pałacha, I. Sitkiewicz. WNT, Warszawa, 143-169.
- Pałacha Z., Chojnowska M., 2011. Badanie stanu wody w wybranych kaszach z wykorzystaniem metody opartej na izotermach sorpcji. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 21/38(1), 28-34.
- Pałacha Z., Meus K., 2009. Wpływ temperatury na właściwości sorpcyjne nasion i mąki amarantusa. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 19/35(2), 41-48.
- Rizvi S.S.H., 1995. 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, 223-309.
- Rizvi S.S.H., Benado A.L., 1984. Thermodynamic properties of dehydrated foods. *Food Technology*, 38(3), 83-92.
- Rockland L.B., 1960. Saturated salt solution for static control of relative humidity between 5 and 40°C. *Analytical Chemistry*, 32, 1375-1376.
- Sopade P.A., Ajisegiri E.S., 1994. Moisture sorption study on Nigerian foods: maize and sorghum. *Journal of Food Process Engineering*, 17(1), 33-36.
- Spiess W.E.L., Wolf W.R., 1983. 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, 65-87.
- Toğrul H., Arslan N., 2006. Moisture sorption behaviour and thermodynamic characteristics of rice stored in a chamber under controlled humidity. *Biosystems Engineering*, 95(2), 181-195.
- Wang N., Brennam J.G., 1991. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. *Journal of Food Engineering*, 14(3), 269-287.

## A STUDY OF WATER STATE IN SELECTED FLOURS USING THE METHOD BASED ON SORPTION ISOTHERMS

*Zbigniew Pałacha, Ewelina Walczak*

Department of Food Engineering and Process Management, Faculty of Food Sciences  
Warsaw University of Life Sciences  
ul. Nowoursynowska 159c, 02-776 Warszawa  
email: zbigniew\_palacha@sggw.pl

**Abstract.** In the study presented in the paper water adsorption isotherms were determined for wheat, rye and buckwheat flours at 5, 25 and 40°C over a range of water activity from 0.112 to 0.945 by static gravimetric method. The water adsorption isotherms had a compatible course with type II isotherms according to the Brunauer classification. For the description the water adsorption isotherms the GAB model was used which gave good fit to the experimental sorption data. The calculated root mean square error (*RMS*) did not exceed 6% and residual coefficient of variation was less than 1%. The process temperature affected the course of adsorption isotherms. Hygroscopicity of the flours increased with lowering of the temperature. The biggest decline of net isosteric heat of water

adsorption ( $q_{st,n}$ ) in the flours was in the range of water content from 4 to 15 g water (100 g d.m.)<sup>-1</sup>. With increase in the amount of adsorbed water above 15 g of water (100 g d.m.)<sup>-1</sup>, the net isosteric heat of water adsorption decreased slightly and approached the latent heat of vaporisation for pure water. The highest value of the net isosteric heat of water adsorption at the level of the monolayer was recorded for buckwheat flour (34,7 kJ mol<sup>-1</sup>), slightly lower for wheat flour (32,1 kJ mol<sup>-1</sup>) and the lowest for rye flour (25,1 kJ mol<sup>-1</sup>). Four parameter empirical model correctly described  $q_{st,n}$  changes in the function of water content in tested flours. The calculated *RMS* value did not exceed 34% and  $V_e$  value was less than 9%.

**Keywords:** wheat, rye and buckwheat flours, adsorption isotherms, net isosteric heat of water adsorption