

WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE WYBRANYCH ODŻYWEK MLEKOZASTĘPCZYCH DLA NIEMOWLĄT

Millena Ruszkowska, Piotr Palich

Katedra Organizacji Usług Turystyczno-Hotelarskich, Akademia Morska
ul. Morska 83, 81-225 Gdynia
e-mail: millenar@wp.pl

Streszczenie: Celem pracy było zbadanie właściwości sorpcyjnych odżywek mlekozastępczych dla niemowląt. Zakres pracy obejmował ocenę zawartości i aktywność wody, rozpuszczalności oraz zawartości HMF „ogólnego”. Izotermy sorpcji wyznaczono w zakresie aktywności wody $a_w = 0,07-0,98$. Izotermy poddano przekształceniu BET w zakresie aktywności wody $a_w = 0,07-0,44$, obliczono pojemność warstwy monomolekularnej V_m i odpowiadającą jej aktywność wody oraz określono powierzchnię właściwą adsorpcji. Izotermy sorpcji pary wodnej badanych odżywek dla niemowląt miały przebieg zgodny z przebiegiem izoterm typu II, według klasyfikacji Brunauera. W zakresie aktywności wody środowiska $a_w = 0,33-0,44$, charakteryzowały się przerwaniem ciągłości krzywej, wyrażającym się obniżeniem poziomu wilgotności równowagowych, badanych produktów. Występujące różnice w wielkości warstwy monomolekularnej prawdopodobnie determinowane były zawartością składników hydrofilowych w badanych produktach. Na podstawie uzyskanej wartości stałej energetycznej C stwierdzono, że parametry równania BET, obarczone są dużym błędem.

Słowo kluczowe: mleko modyfikowane, rozpuszczalność, HMF, izoterma sorpcji

WSTĘP

Mleko matki jest najlepszym i najbardziej wartościowym pokarmem dla dziecka, zawiera wszystkie niezbędne składniki odżywcze i naturalnie wzmacnia odporność dziecka, chroniąc je przed infekcjami i alergią. Coraz częściej jednak karmienie naturalne z różnych przyczyn jest zastępowane karmieniem preparatami odżywczymi w proszku, specjalnego przeznaczenia żywieniowego. Produkty dla niemowląt powinny być bezpieczne pod względem zdrowotnym i charakteryzować się wysoką jakością. O cechach jakościowych i trwałości przechowalniczej decydują zmiany fizykochemiczne determinowane ak-

tywnością wody i poziomem wilgotności produktu. Stąd celem podjętych badań było określenie właściwości sorpcyjnych oraz ocena rozpuszczalności i zawartości HMF „ogólnego” w odżywkach mlekozastępczych dla niemowląt. Charakterystyka właściwości sorpcyjnych oparta była na ocenie położenia izoterm adsorpcji pary wodnej, wyznaczonych w temp. $30\pm 1^\circ\text{C}$ oraz parametrów izoterm sorpcji na podstawie modelu BET.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiły dwa rodzaje odżywek mlekozastępczych przeznaczonych do początkowego żywienia niemowląt, bebiko 1 (I) i bebilon 1 (II), produkowane przez firmę Nutricia. Wybór materiału badawczego uwarunkowany był popularnością produktów, przystępną ceną i dostępnością tych odżywek w handlu.

W badanych produktach oznaczono: zawartość wody metodą suszenia w temperaturze 105°C przez 4 godziny oraz aktywność wody w aparacie AquaLab Seria 3 model TE, w temperaturze $30\pm 1^\circ\text{C}$.

W celu scharakteryzowania materiału badawczego wykonano oznaczenie rozpuszczalności oraz zawartości HMF „ogólnego”, w materiale bezpośrednio pobranym z opakowania i po upływie 3 tygodni przechowania odżywek bez opakowania, w środowisku o $a_w = 0,98$ (Świtka 1992.).

Zakładając, że podstawą charakterystyki proszków higroskopijnych jest izoterma adsorpcji pary wodnej, wyznaczono przebieg izoterm dla badanych mlek modyfikowanych I i II, metodą statycznie – ekwytorową, stosując nasycone roztwory soli (Świtka 1992, Tyszkiewicz 1987, Peng i in. 2007). Próbkę przechowywano w temperaturze $30\pm 1^\circ\text{C}$, przez okres 21 dni, w higrostatkach o aktywności wody od 0,07 do 0,98. Czas wyznaczania izotermi determinowany był okresem przydatności produktu do spożycia, po otwarciu opakowania. Na podstawie początkowej masy produktu oraz zmian jej zawartości w czasie, obliczono równowagowe zawartości wody i wykreślono izotermę sorpcji. Graficzną analizę wyników dokonano w arkuszu kalkulacyjnym pakietu Microsoft Office 2007.

W celu określenia wielkości powierzchni właściwej adsorbentu zastosowano równanie BET (Mościk 1979, Paderewski 1999,) postaci:

$$a = \frac{V_m \cdot c \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left[1 + (c-1) \frac{P}{P_s}\right]} \quad (1)$$

gdzie: a – adsorpcja, ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$), V_m – maksymalna wielkość adsorpcji odpowiadająca całkowitemu pokryciu powierzchni jednocząsteczkową warstwą adsorbentu, ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$), c – stała, związana w sposób wykładniczy z różnicą pomiędzy ciepłem adsorpcji na pierwszej i na następnych warstwach, przyjęta za niezmienną i równa ciepłu kondensacji, p – prężność par adsorbowanego związku chemicznego w fazie gazowej, (Pa), p_s – prężność par adsorbowanego związku chemicznego, znajdujących się nad cieczą w stanie równowagi w temperaturze adsorpcji, (Pa).

Znając objętość pary zaadsorbowanej w temperaturze niższej od temperatury wrzenia tzw. powierzchnię siadania, czyli powierzchnię zajmowaną przez jedną cząsteczkę pary, przy założeniu, że ma ona kształt kulisty (Paderewski 1999), obliczono powierzchnię właściwą adsorbentu w oparciu o równanie:

$$a_{sp} = \omega \frac{V_m}{M} N \quad (2)$$

gdzie: a_{sp} – powierzchnia właściwa sorpcji ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), N – liczba Avogadra ($6,023\cdot 10^{23}$ cząsteczek mol^{-1}), ω – powierzchnia siadania wody ($1,05\cdot 10^{-19}$ m^2 cząsteczek $^{-1}$), M – masa cząsteczkowa wody (18 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Rozpuszczalność badanego materiału wyznaczano metodą ADMI według PN-81/P-86024. Podstawą metody był pomiar objętości przemytego wodą nierozpuszczonego osadu, otrzymanego w kalibrowanej probówce stożkowej po odwirowaniu 50 cm^3 odżywki mlekozastępczej dla niemowląt, otrzymanej z $13,0$ g proszku. Wynik wyrażono w cm^3 nierozpuszczonego osadu.

Zawartości HMF „ogólnego” oznaczono metodą Keeney, Bassette’a w modyfikacji Pijanowskiego i in.

WYNIKI

Skład chemiczny, deklarowany przez producenta na opakowaniu odżywek dla niemowląt, wskazywał, że produkt II charakteryzował się nieznacznie wyższą wartością energetyczną, oraz nieznacznie większą zawartością laktozy. Zawartość pozostałych składników chemicznych w badanych produktach była zbliżona. Producent badanych odżywek, jedynie na opakowaniu produktu II, umieścił informację dotyczącą stosunku zawartości kazeiny do białek serwatkowych (tab. 1).

Na podstawie przeprowadzonej oceny produktu pobranego bezpośrednio z opakowania stwierdzono, że wyższą początkową wilgotnością i aktywnością wody charakteryzował się produkt I (tab. 2).

Zmiany wilgotności i aktywności wody w badanych odżywkach modyfikowanych I i II, w czasie przechowywania przedstawiono w tabeli 3.

Na podstawie pomiaru aktywności wody po 21 dniach przechowywania badanych mlek modyfikowanych stwierdzono, że produkty I i II nie osiągnęły stanu równowagi wilgotnościowej z otaczającą atmosferą (tab. 3).

W środowisku o $a_w = 0,33-0,44$, otrzymane wartości zawartości i aktywności wody, wskazywały na zachodzący, w badanych produktach I i II, proces krystalizacji laktozy (rys.1). Uwolniona w wyniku tego procesu woda mogła zakłócić osiągnięcie stanu równowagi wilgotnościowej między wilgotnością badanych produktów, a aktywnością otaczającej atmosfery (tab. 3). Z przeprowadzonych badań wynika, iż obniżenie wilgotności równowagowej w badanych produktach, towarzyszące procesowi krystalizacji laktozy jest procesem stopniowym i następuje przy równoczesnym podwyższeniu aktywności wody w badanych produktach (tab. 3).

Tabela 1. Skład chemiczny badanych produktów I i II, deklarowany przez producenta na opakowaniu
Table 1. Chemical composition of investigated products I and II, as declared by the producer on the label

Informacja żywieniowa Nutritional information	Produkt I	Produkt II
	Wartość odżywcza w 100 g proszku Nutritive value per 100 g of powder	Wartość odżywcza w 100 g proszku Nutritive value per 100 g of powder
Wartość energetyczna kJ/kcal Energy value kJ/kcal	2005 / 480	2010 / 481
Białko (g) Protein (g)	9,6	9,6
Kazeina / Białko serwatkowe Casein / Whey protein	–	40/60
Węglowodany (g) Carbohydrates (g)	53,2	53,3
Laktoza – Lactose (g)	50,7	50,9
Glukoza – Glucose (g)	1,7	1,7
Tłuszcz (g) Fat (g)	25,4	25,5
Błonnik pokarmowy (g) Dietary fibre (g) (IMMUNNOFORTIS)	5,8	5,8

Źródło: Zestawienie własne – Source: Own compilation.

Tabela 2. Wilgotność i aktywność wody badanych proszków I i II, pobranych bezpośrednio z opakowania

Table 2. Water content and water activity of investigated food powders I and II taken directly out of their packages

Produkt – Product	Wilgotność (g·(100 g s.s.) ⁻¹) Moisture content (g (100 g d.m.) ⁻¹)	Aktywność wody Water activity(-)
I	2,50	0,170
II	2,10	0,141

Źródło: Zestawienie własne – Source: Own compilation.

Tabela 3. Wilgotność i aktywność wody produktów I i II, po upływie 21 dni przechowywania

Table 3. Water content and water activity of investigated food powders after 21 days of storage

a _w	Produkt I		Produkt II	
	Wilgotność (g (100·g s.s.) ⁻¹) Moisture content (g (100 g d.m.) ⁻¹)	Aktywność wody Water activity (-)	Wilgotność (g·(100 g s.s.) ⁻¹) Moisture content (g (100 g d.m.) ⁻¹)	Aktywność wody Water activity (-)
0,07	2,17	0,113	1,73	0,115
0,11	2,40	0,174	2,15	0,175
0,23	3,02	0,237	2,86	0,241
0,33	4,07	0,324	4,13	0,326
0,44	3,03	0,424	2,99	0,421
0,53	3,47	0,517	3,54	0,519
0,69	5,56	0,663	5,55	0,673
0,75	7,44	0,722	7,61	0,725
0,84	10,88	0,828	10,59	0,817
0,98	14,93	0,902	14,60	0,895

Źródło: Zestawienie własne – Source: Own compilation.

Parametrem określającym stopień rozpuszczalności proszku mlecznego w wodzie podczas procesu regeneracji jest wskaźnik rozpuszczalności. Wartość wskaźnika uzależniona jest od stopnia denaturacji białek, obecności wolnego tłuszczu, poziomu produktów reakcji Maillarda, stopnia skryzalizowania laktozy i zawartości wody w badanych produktach.

Polska Norma PN-81/P-86024, dla pełnego mleka w proszku dla niemowląt przewiduje, że wartość wskaźnika rozpuszczalności nie powinna przekra-

czać $0,5 \text{ cm}^3$ osadu, dla mleka uzyskanego z 13,0 g pełnego mleka w proszku odważonego z dokładnością do 0,01 g. Z danych zawartych w tabeli 4 wynika, że w produktach I i II wartość wskaźnika rozpuszczalności w materiale pobranym bezpośrednio z opakowania, kształtowała się na tym samym poziomie, tj. na poziomie ok. $0,16 \text{ cm}^3$ osadu. Otrzymane wartości wskaźnika rozpuszczalności, świadczyć mogą o poprawności procesu technologicznego zastosowanego przez producenta mleka modyfikowanego.

Znaczny wzrost, w stosunku do wartości początkowej, wskaźnika rozpuszczalności, w środowisku o $a_w = 0,98$ nastąpił zarówno w produkcji I i II. Większe obniżenie rozpuszczalności proszku, stwierdzono w produkcji I, charakteryzującym się większą zawartością wody, w porównaniu z produktem II (tab. 3, 4). Po 3 tygodniach przechowywania w środowisku o $a_w = 0,98$, zawartość wody w produkcie I, wyniosła $14,93 \text{ g} \cdot (100 \text{ g s.s.})^{-1}$ ($a_w = 0,902$), co odpowiadało wskaźnikowi rozpuszczalności $0,63 \text{ cm}^3$ osadu. Przypuszczać, zatem można, że obniżenie rozpuszczalności badanych produktów, przejawiające się wzrostem wartości wskaźnika rozpuszczalności (cm^3 osadu), determinowane było zawartością wody w badanych produktach oraz procesem krystalizacji laktozy. Proces krystalizacji laktozy prowadzić może do destabilizacji cząstek białka, w rezultacie białka stają się nierozpuszczalne i podczas regeneracji proszku ulegają wytrąceniu (Świtka 1992).

Istotnym czynnikiem obniżającym jakość sproszkowanych produktów mleczarskich podczas przechowywania jest proces nieenzymatycznego brązowienia. Na podstawie otrzymanych wyników zawartości HMF „ogólnego”, w badanych produktach I i II (tab. 4), stwierdzono, że badane produkty różniły się początkowym poziomem HMF „ogólnego”. Dla mleka modyfikowanego I, zawartość HMF wynosiła $32,52 \mu\text{M} \cdot (100 \text{ g s.s.})^{-1}$, a dla produktu II, $29,3 \mu\text{M} \cdot (100 \text{ g s.s.})^{-1}$. Nieznaczne różnice pomiędzy otrzymanymi wartościami HMF, były najprawdopodobniej wynikiem różnego czasu oddziaływania wysokiej temperatury, na badane produkty podczas procesu technologicznego (suszenia).

Po upływie 3 tygodni przechowywania, w środowisku o $a_w = 0,98$ stwierdzono wzrost zawartości HMF „ogólnego” w badanych produktach I i II, (tab. 4). Czynnikiem determinującym zwiększenie zawartości HMF „ogólnego” w badanych produktach, była prawdopodobnie wzrost wilgotności produktu i proces krystalizacji laktozy. Uwalniana w trakcie krystalizacji woda prawdopodobnie wpłynęła na przyspieszenie procesu nieenzymatycznego brązowienia.

Izotermy adsorpcji wody badanych mlek modyfikowanych I i II przedstawione na rysunku 1, wykazywały przebieg zgodny z izotermą typu II, w klasyfikacji Brunauera, charakterystyczną dla produktów białkowych (Sikorski 1994). W badanych odżywkach dla niemowląt I i II stwierdzono zbliżony sigmoidalny przebieg izoterm (rys. 1).

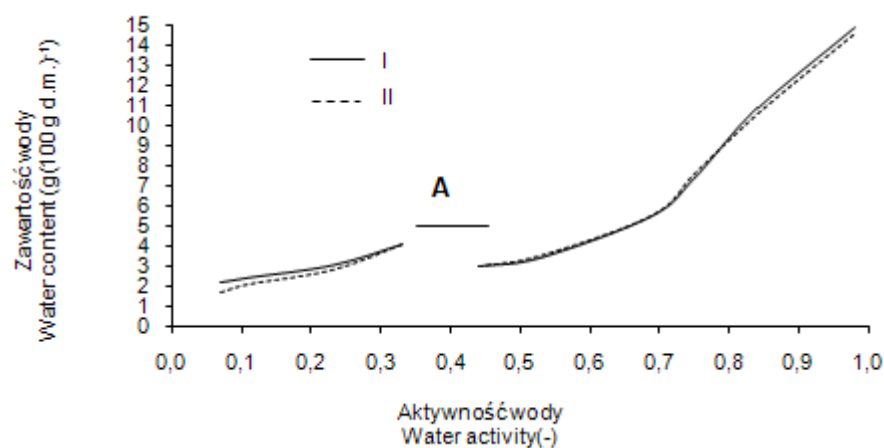
Tabela 4. Parametry charakteryzujące właściwości fizykochemiczne produktu I i II, w środowisku o $a_w = 0,98$, w temp. $30 \pm 1^\circ\text{C}$

Table 4. Parameters characterising physicochemical properties of product I and II, in medium with $a_w = 0.98$, at a temp. of $30 \pm 1^\circ\text{C}$

Oznaczenie – Parameter	Produkt I – Product I		Produkt II – Product II	
	0 dni/days	21dni/days	0 dni/days	21 dni/days
Rozpuszczalność Solubility (cm^3)	0,16	0,63	0,16	0,55
Zawartość hydroksymetylofurfuralu „ogólnego” $\mu\text{M}(100 \text{ g s.s.})^{-1}$ proszku Content of “total” hydroksymetylo- furfural $\mu\text{M}(100 \text{ g d.m.})^{-1}$ powder	32,5	104,7	29,3	103,8

Źródło: Zestawienie własne – Source: Own compilation.

Kształt uzyskanych izoterm charakteryzował się przerwaniem ciągłości krzywej (odcinek A, na rys. 1), wyrażający się obniżeniem poziomu wilgotności równowagowych, badanych produktów I i II, w zakresie aktywności wody 0,33-0,44 (rys. 1).



Rys. 1. Izoterm adsorpcji wody produktu I i II, w temp. 30°C
Fig. 1. Adsorption isotherms of products I and II at temp. of 30°C

Przerwanie ciągłości krzywej, wynikało z zachodzących przemian fazowych laktozy, jej przejścia ze stanu amorficznego w krystaliczny.

W badanych produktach I i II maksymalna wilgotność równowagowa, w której nastąpiło przerwanie krzywej, jak i minimalna jej zawartość po procesie krystalizacji laktozy były zbliżone do siebie. Jednak produkt II charakteryzował się nieznacznie wyższą równowagową zawartością wody i niższą aktywnością wody, w momencie przerywania krzywej izotermy adsorpcji pary wodnej, w porównaniu z produktem I. Występujące różnice nie były statystycznie istotne.

Na podstawie przebiegu izoterm adsorpcji wyznaczono parametry równania BET, określając stopień dopasowania (R^2 , R , Se , φ^2) do danych empirycznych, oraz wyznaczono pojemność warstwy monomolekularnej V_m i odpowiadającą jej aktywność wody a_w i powierzchnię właściwą sorpcji a_{sp} (tab. 5).

Tabela 5. Parametry równania BET

Table 5. BET equation parameters

Produkt Product	R^2	R	Se	φ^2	V_m	c	a_w	a_{sp}
I	0,8864	0,9415	0,0076	0,1136	6,92	5,84	0,60	243,85
II	0,8089	0,8994	0,0087	0,1911	7,50	4,12	0,66	264,22

Źródło: Zestawienie własne – Source: Own compilation.

Objaśnienia – Explanatory notes:

R^2 – współczynnik determinacji – coefficient of determination,

R – indeks korelacji – correlation index,

Se – średni błąd szacunku – average error of estimation,

φ^2 – współczynnik zbieżności – coefficient of convergence.

Na podstawie wartości stałej c stwierdzono, że pojemność warstwy monomolekularnej V_m jak również aktywność wody a_w oraz wyznaczona powierzchnia właściwa sorpcji a_{sp} były obarczone dużym błędem, (tab. 5).

Występujące różnice pomiędzy badanymi produktami w wielkości warstwy monomolekularnej V_m mogły wynikać z minimalnej różnicy w składzie chemicznym badanych produktów. Ze względu na większą zawartość składników hydrofilowych (białka, laktoza) (tab. 1) produkt II, cechował się wyższym poziomem warstwy monomolekularnej. Aktywność wody w procesie adsorpcji pary wodnej odpowiadająca monowarstwie przyjmowała wyższą wartość w mleku modyfikowanym II, w związku z tym można przypuszczać, że mleko modyfikowane dla niemowląt II, będzie charakteryzować się niższą trwałością przechowalniczą.

Badania właściwości sorpcyjnych odżywek dla dzieci pozwoliły stwierdzić, że wartości stałej c , charakteryzowały się określonym charakterem zmian uzależnionym od higroskopijności produktu. Niższą wartością stałej c cechował się produkt II, co świadczy o mniejszej ilości ciepła uwalnianego z produktu, w procesie adsorpcji odniesionego do zawartości wody warstwy monomolekularnej (tab. 5).

Powierzchnia właściwa sorpcji będąc pochodną pojemności warstwy monomolekularnej wykazywała wyższe wartości w mleku modyfikowanym II.

WNIOSKI

1. W zakresie aktywności wody środowiska $a_w = 0,33-0,44$ izotermy adsorpcji pary wodnej charakteryzowały się przerwaniem ciągłości krzywej, wyrażającym się obniżeniem poziomu wilgotności równowagowych, badanych produktów.

2. Proces krystalizacji laktozy w badanych produktach przyczyniał się do obniżenia wilgotności równowagowej przy równoczesnym podwyższeniu aktywności wody w badanych produktach.

3. Izotermy adsorpcji pary wodnej badanych odżywek dla niemowląt miały przebieg zgodny z przebiegiem izoterm typu II, według klasyfikacji Brunauera.

PIŚMIENNICTWO

- Ościak J., 1993. Adsorpcja, PWN, Warszawa.
- Paderewski M., 1999. Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej, WNT, Warszawa.
- Peng G., Chen X., Wu W., 2007. Modeling of water sorption isotherm for corn starch. *J. Food Engin.*, 80, 562-567.
- Pijanowski E., Konalecka H., Molska I., 1970. Porównawcza wartość wskaźnika hydroksymetylofurfuralowego w proszku mlecznym. *Roczn. Techn. Chem. Żywn.*, XIX, 19.
- Polska Norma PN-81/P-86024. Mleko i produkty mleczarskie. Metody badań.
- Sikorski Z. E., 1994. Chemia żywności. WNT, Warszawa.
- Szulc K., Lenart A., 2007. Wpływ aglomeracji na właściwości użytkowe sproszkowanych modelowych odżywek dla dzieci. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 5(54), 310-318.
- Szulc K., Lenart A., 2007. Aglomeracja sproszkowanych odżywek dla dzieci. Monografia: Właściwości Geometryczne, Mechaniczne i Strukturalne Surowców i Produktów Spożywczych. Komitet Agrofizyki PAN, Wyd. Naukowe FRNA, 109-128.
- Szulc K., Lenart A., 2008. Sorpcja pary wodnej przez mieszaniny proszków spożywczych i ich aglomeratów. *Acta Agrophysica*, 12(2), 535-542.
- Świtka J., 1992. Wpływ wybranych czynników technologicznych na właściwości sorpcyjne suszonych produktów mleczarskich, *Prace Naukowe WSM w Gdyni*, Gdynia.
- Tyszkiewicz S., 1987. Aktywność wody produktów spożywczych. Definicja. Metody bezwzględnego pomiaru. *Wzorce, Przemysł Spożywczy*.

SORPTION PROPERTIES OF SELECTED MILK-REPLACING FORMULAS FOR INFANTS

Millena Ruszkowska, Piotr Palich

Department of Organization of Tourist and Hotel Services, Maritime Academy

ul. Morska 83, 81-225 Gdynia

e-mail: millenar@wp.pl

Abstract. The study presented in the paper was aimed at investigating sorption properties of milk-replacing formulas for infants. The scope of the study covered the evaluation of water content and activity, solubility and content of “total” HMF. Sorption isotherms were plotted over water activity range of $a_w = 0.07-0.98$, then they were subjected to BET transformation over water activity range of $a_w = 0.07-0.44$. Further determinations were conducted for the volume of the monomolecular layer V_m and water activity corresponding to it, as well as for the specific surface of adsorption. The course of sorption isotherms plotted for water vapour of the infant formulas examined was consistent with that of type II isotherms acc. to Brunauer’s classification. Over the water activity of the medium $a_w = 0.33-0.44$, they were characterised by an interruption of curve continuity, expressed by a diminished level of equilibrium humidity of the products analysed. The differences observed in the size of the monomolecular layer were likely to be determined by the content of hydrophilic constituents in the formulas. Based on the determined value of the energy constant C , parameters of the BET equation were found to be burdened with a gross error.

Key words: modified milk, solubility, HMF, sorption isotherm