

ZBIGNIEW TAMBORSKI

WPLYW TEMPERATURY NA PRZEBIEG IZOTERM SORPCJI WODY PRZEZ CUKIER

Streszczenie

Izoterm sorpcji wody opisują równowagową zależność pomiędzy zawartością wody w produkcie a wilgotnością względną otaczającego powietrza. Przebieg izoterm sorpcji produktów, nawet tak pozornie prostych, jak cukier, zależy od wielu czynników. Czynniki te, determinując adsorpcję pary wodnej, wpływają na stabilność przechowalniczą produktów.

Celem pracy było określenie wpływu temperatury na przebieg izoterm sorpcji cukru. Materiał badawczy stanowiły próbki handlowego białego cukru buraczanego. Krzywe sorpcji wyznaczono w temperaturze 5, 10 i 25 °C przy użyciu metody opracowanej na podstawie danych literaturowych. Stwierdzono, że obniżenie temperatury przechowywania przy zachowaniu tych samych warunków wilgotności względnej powietrza spowodowało znaczny wzrost zawartości wody w badanych próbkach.

Słowa kluczowe: izoterm sorpcji, cukier biały, aktywność wody, zawartość wilgoci, temperatura przechowywania

Wprowadzenie

Zjawisko sorpcji związane jest z przechodzeniem jednego lub więcej składników z jednej fazy do drugiej. W technologii żywności często rozpatruje się to zjawisko w aspekcie pary wodnej, ponieważ woda ma wpływ na właściwości żywności, tym samym oddziałując na jej jakość. Produkty spożywcze mają zdolność oddawania wody w środowisku suchym lub jej zatrzymywania w środowisku wilgotnym. Zjawiska te nazywa się odpowiednio desorpcją lub adsorpcją. W celu zbadania tego procesu wyznacza się izoterm sorpcji wody.

Izotermą sorpcji wody nazywa się nieliniową, w większości sigmoidalną, zależność pomiędzy zawartością wody w żywności a aktywnością wody, w stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu. Przy umiarkowanym ciśnieniu aktywność wody jest tożsama z równowagową wilgotnością względną otaczającego powietrza [3, 12, 17].

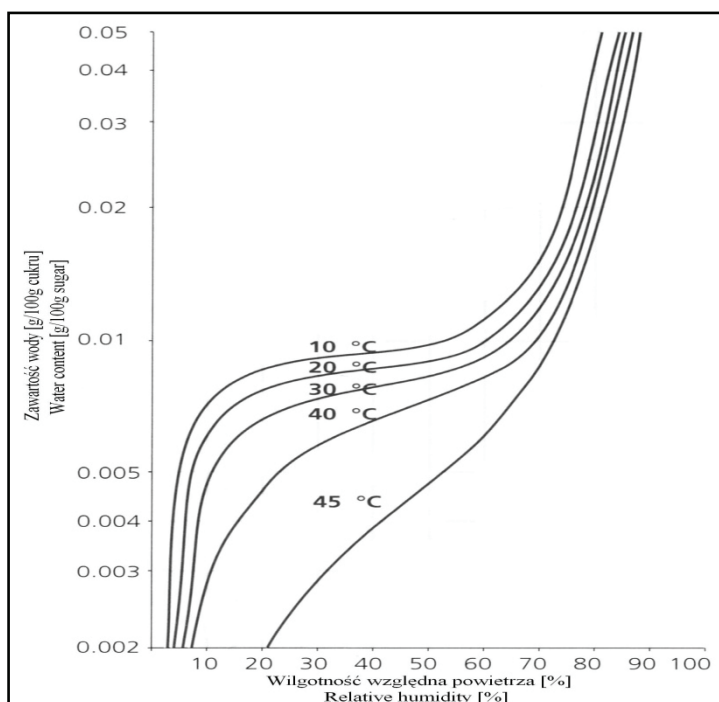
Aktywność wody produktu opisuje stan wody w nim zawartej i jest rozumiana jako stosunek prężności pary wodnej nad produktem p do prężności pary wodnej nad czystą wodą p_0 , w danej temperaturze i przy danym ciśnieniu [12, 17].

W stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu prężność pary wodnej może być wyrażona jako wilgotność względna powietrza φ .

$$a_w = \left[\frac{p}{p_0} \right]_{T,P} = \frac{\varphi}{100\%}$$

Znajomość izoterm sorpcji wody przez produkt spożywczy jest niezwykle pomocna podczas projektowania, modelowania i optymalizacji procesów: suszenia, chłodzenia, kondycjonowania, składowania. Jest również ważna do przewidywania stabilności i zmian jakości podczas pakowania i przechowywania suszonej żywności [4, 16].

Na kształt izoterm sorpcji cukru mają wpływ takie parametry, jak: temperatura, wilgotność względna powietrza, granulacja oraz zawartość w cukrze: związków redukujących, popiołu, związków aromatycznych, substancji barwnych [4, 16].



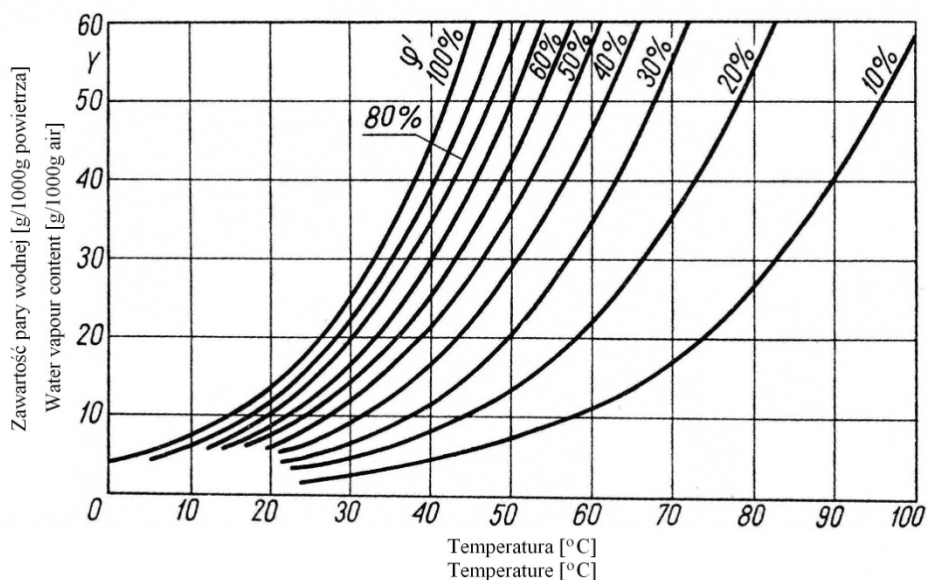
Rys. 1. Izotermi sorpcji cukru białego w różnych wartościach temperatury (przedruk za zgodą Verlag Dr Albert Bartens)

Fig. 1. Sorption isotherms of white sugar at different temperature values (reprint by the permission of 'Verlag Dr Albert Bartens')

Źródło: / Source: [5]

Na rys. 1. przedstawiono krzywe sorpcji wody przez cukier biały w różnych wartościach temperatury [14], z których wynika, że cukier przechowywany w wyższej temperaturze zawiera mniej wilgoci aniżeli cukier przechowywany w temperaturze niższej, przy zachowaniu tych samych warunków wilgotności względnej powietrza φ .

Na rys. 2. przedstawiono zależność zawartości pary wodnej w powietrzu od temperatury i wilgotności względnej powietrza [19]. Z zależności tej wynika, że wraz ze wzrostem temperatury, przy zachowaniu tej samej wilgotności względnej oraz ciśnienia, rośnie zawartość pary wodnej w otaczającej atmosferze. Wzrost temperatury przechowywania jest równoznaczny ze wzrostem prężności pary, co sprawia, że część wody zawartej na powierzchni materiału odparowuje aż do osiągnięcia równowagi pomiędzy prężnością pary nad materiałem, a prężnością pary w otaczającym powietrzu. W przypadku obniżenia temperatury część pary wodnej zawartej w powietrzu kondensuje na powierzchni żywności, zwiększając w ten sposób jej wilgotność.



Rys. 2. Zależność zawartości pary wodnej w powietrzu od temperatury i wilgotności względnej powietrza (przedruk za zgodą WNT) [16].

Fig. 2. Relation between content of water vapour in air and temperature & relative humidity of air (reprint by the permission of 'WNT') [16].

Problematyką izoterm sorpcji wody przez cukier, jak dotychczas zajmowało się niewielu naukowców. Na szczególną uwagę zasługują tu publikacje Mathlouthi i Roge [11, 15]. Badali oni mechanizm zbrylania się cukru oraz określali czynniki wpływające na ten proces. Naukowcy badali przede wszystkim wpływ granulacji na przebieg izoterm sorpcji, jak również zajmowali się zjawiskiem zlepiania się kryształów cukru.

Próbowali również określić czy dodatek kationów K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , i Mg^{+2} wpływa na higroskopijność. Mathlouthi i wsp. na drodze empirycznej potwierdzili, że istnieje wyraźna zależność między granulacją cukru a jego higroskopijnością. Dodatek ww. w ilości 1 % na masę syropu, z którego wykrystalizowano cukier, nie wpływa istotnie na przebieg krzywych [11]. Zagadnieniem zbrylania i przechowywania cukru zajmowali się również Rastikan i wsp., badając te zjawiska w skali laboratoryjnej na modelowym silosie. Naukowcy również wyznaczali izotermy sorpcji wilgoci przez cukier w temperaturze 22 i 35°C. Nie zaobserwowali oni znaczących różnic w przebiegu krzywych [13]. Z kolei Billings i Patterson [2] opracowali model matematyczny, dzięki któremu z powodzeniem można określić warunki w jakich przechowywany cukier zaczyna się zbrylać. Sorpcją wilgoci przez amorficzną sacharozę zajmowali się również Labuza i wsp., obserwując zmiany fizyczne podczas przechowywania waty cukrowej [9].

Wpływ temperatury na izotermy sorpcji wilgoci produktów żywnościowych jest od dawna obiektem badań naukowców. Niemniej jednak niewiele prac dotyczy wpływu temperatury na izotermy sorpcji krystalicznej sacharozy.

Dlatego też celem niniejszej pracy było określenie wpływu temperatury na przebieg izoterm sorpcji wody przez krystaliczny cukier.

Material i metody badań

Material badawczy stanowiły cztery próbki białego cukru buraczanego z kampanii cukrowniczej 2006/07, pochodzące z wybranych polskich cukrowni. W próbkach oznaczano: zabarwienie roztworu [5], zawartość związków mineralnych w postaci popiołu konduktometrycznego [6], granulację cukru [7], zawartość wody metodą suszarkową [20], wyznaczano także izotermy sorpcji wody przez badany cukier.

Zabarwienie roztworu

Cukier biały rozpuszczano w roztworze buforowym trietanolaminy (bufor TEA/HCl) pH = 7,0. W celu usunięcia zmętnienia roztwór sączono przez sączek membranowy o rozmiarze porów 0,45 μm . Absorbancję przesącza mierzono w świetle o długości fali 420 nm w kuwecie o dł. 5 cm. Zabarczenie obliczano z równania [5, 20]:

$$Zab. = \frac{10^8 \times A_s}{b \times X \times d} [IU]$$

gdzie:

A_s – absorbancja przesącza przy dł. fali 420 nm,

X – zawartość suchej substancji w przesączu wyrażona w Bx,

d – gęstość przesącza w funkcji Bx,

b – długość kuwety [cm].

Zawartość popiołu – metoda konduktometryczna

Popiół, rozumiany jest jako nieorganiczna pozostałość po całkowitym spaleniu substancji organicznych [19]. Popiołu konduktometrycznego nie można bezpośrednio porównywać z popiołem oznaczonym przez spopielenie i ważenie [6, 20]. Niemniej jednak zawartość popiołu konduktometrycznego jest stosowana jako kryterium procesu oczyszczania w cukrownictwie z uwagi na dobrą korelację z zawartością popiołu siarczynowego i przede wszystkim z uwagi na szybkość pomiaru [19].

Zasada oznaczenia polega na pomiarze konduktywności wodnego roztworu badanego cukru o stężeniu 28 Bx w odniesieniu do konduktywności wody, z której roztwór został wykonany.

Zawartość popiołu konduktometrycznego obliczono z równania [6, 20]:

$$P_p = C_{28} - 0,35 \times C_w \text{ [g/100 g s.m.]}$$

gdzie:

C_{28} – konduktywność roztworu cukru o stężeniu 28 Bx,

C_w – konduktywność wody.

Granulacja cukru

Oznaczenie rozkładu rozmiarów cząstek cukru wykonywano metodą analizy sitowej. Na wstępie analizy dobrano odpowiedni komplet sit. Następnie na najwyższym sicie umieszczano próbkę cukru. Segregacja próbki na różne frakcje przebiegała poprzez wytrząsanie zestawu. Po wytrząsaniu ważono kolejne frakcje odpowiadające poszczególnym wymiarom kryształów i wyrażano ich masy w procentach masy próbki.

Przy doborze sit kierowano się następującymi zasadami:

- na najwyższym sicie powinno pozostać od 10 do 20 % próbki;
- przez najniższe sito powinno przejść od 10 do 20 % próbki;
- na żadnym z pośrednich sit nie może być więcej niż 30 % próbki.

Na podstawie otrzymanych wyników metodą Powersa wyznaczano parametr MA i CV.

Parametr MA oznacza średni wymiar oczka i wskazuje wymiar oczek sita, które zatrzymałoby 50 % masy próbki, natomiast współczynnik zmienności CV jest to odchylenie standardowe rozkładu statystycznego wyrażone procentowo w stosunku do MA. Podczas obliczeń MA i CV metodą Powersa zakłada się, że rozkład statystyczny rozmiarów kryształów w próbce odpowiada krzywej Gaussa, czyli rozkładowi normalnemu. Na siatkę prawdopodobieństwa wg równania Gaussa nanosi się punkty odpowiadające na osi rzędnych sumom zbiorczym, a na osi odciętych odpowiadające rozmiarom oczek kolejnych sit. Naniesione punkty aproksymuje się do prostej, na której w miejscu przecięcia z rzędną 50 % leży punkt, którego odcięta d_{50} odpowiada wartości MA. W ten sam sposób odczytuje się wartość d_{16} i d_{84} .

Odczytane z wykresu dane służą do obliczenia współczynnika CV z równania [7, 20]:

$$CV = \frac{100 \times (d_{16} - d_{84})}{2 \times MA} [\%]$$

Izotermy sorpcji wody

Izotermy wyznaczano wg procedury opracowanej na podstawie danych literaturowych [1, 8, 18] w temp., tj: 5, 10 i 25 °C. Eksperyment wykonywano następująco: na dnie pojemnika z tworzywa sztucznego umieszczano nasycony roztwór soli o żądanej aktywności wody a_w . Nad roztworem umieszczano plastikową szalkę z próbką cukru, o znanej, wyjściowej zawartości wody. Przed umieszczeniem próbki dokładnie ważono zarówno szalkę, jak i badaną próbkę. Następnie pojemniki szczelnie zamykano i przetrzymywano w zadanej temperaturze przez 3 tygodnie. Po tym okresie ważono szalkę z cukrem i określano przyrost bądź ubytek masy, który jest równoznaczny ze zmianą zawartości wody w próbce.

Do sporządzenia nasyconych roztworów soli użyto związków chemicznych przedstawionych w tab. 1.

Tabela 1

Związki chemiczne oraz aktywność wody ich nasyconych roztworów w temp. 5, 10 i 25 °C.
Chemical compounds and water activity of their saturated solutions at 5, 10 and 25 °C.

Nazwa związku Name of the compound	Wzór chemiczny Chemical formula	Aktywność wody w temp. Water activity at a temperature of		
		5 °C	10 °C	25 °C
Octan potasu Potassium acetate	CH ₃ COOK	0,242	0,237	0,224
Chlorek magnezu Magnesium chloride	MgCl ₂	0,338	0,335	0,326
Węglan potasu Potassium carbonate	K ₂ CO ₃	0,431	0,431	0,432
Azotan(III) sodu Sodium nitrite	NaNO ₂	0,650	0,650	0,650
Chlorek sodu Sodium chloride	NaCl	0,758	0,757	0,753
Siarczan(VI) amonu Ammonium sulfate	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,825	0,821	0,810
Chlorek potasu Potassium chloride	KCl	0,877	0,868	0,844

Opracowanie własne na podstawie [3] / The author's own study based on [3]

Wyniki i ich omówienie

Badaniom poddano próbki cukru buraczanego o zróżnicowanej jakości, którą scharakteryzowano na podstawie zabarwienia roztworu, zawartości popiołu konduktometrycznego i granulacji (tab. 2).

Tabela 2

Zawartość popiołu konduktometrycznego, zabarwienie oraz granulacja badanych próbek cukru.
Content of conductometric ash, colour and particle size distribution of sugar samples studied.

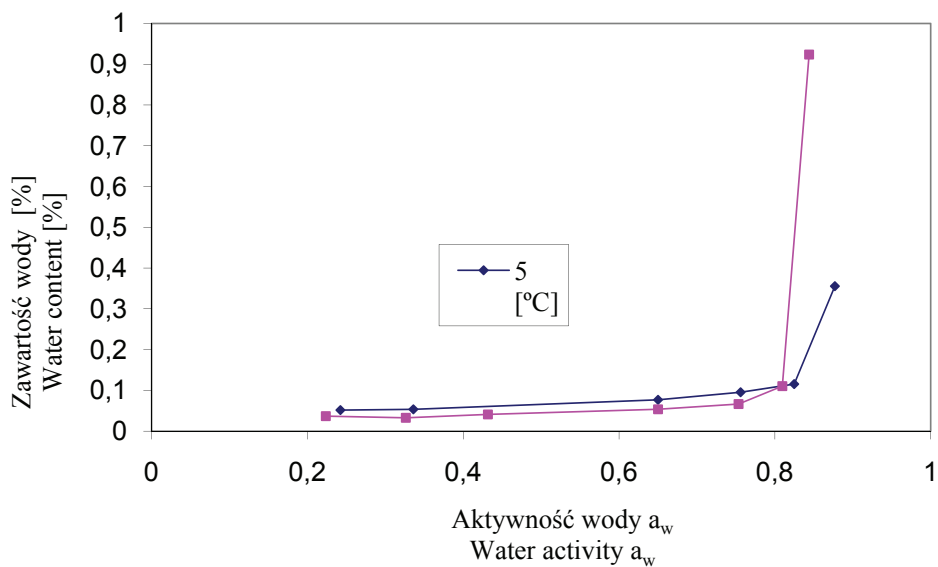
Próbki Samples	Popiół konduktometryczny [%] Conductometric ash [%]	Zabarwienie Colour of solution [IU ₄₂₀]	Granulacja Particle Size Distribution	
			MA [mm]	CV [%]
C1	0,022	29,6	0,85	46
C2	0,013	15,0	0,64	36
C3	0,007	11,5	0,87	31
C4	0,012	29,5	0,68	46
Wartość średnia Mean value	0,014	21,4	0,76	40
SD	0,006	9,52	0,12	8

Wśród badanych cukrów próbki C1 i C3 charakteryzowały się podobną średnią wielkością kryształów (MA) odpowiednio 0,85 mm i 0,87 mm, przy jednocześnie znacząco różnym zabarwieniu roztworu i zawartości popiołu. Pozostałe próbki C2 i C4 charakteryzowały się mniejszą średnią wielkością kryształu odpowiednio 0,64 mm i 0,68 mm.

Głównym założeniem badań było określenie wpływu temperatury cukru na przebieg krzywych sorpcji wody (rys. 4 - 7).

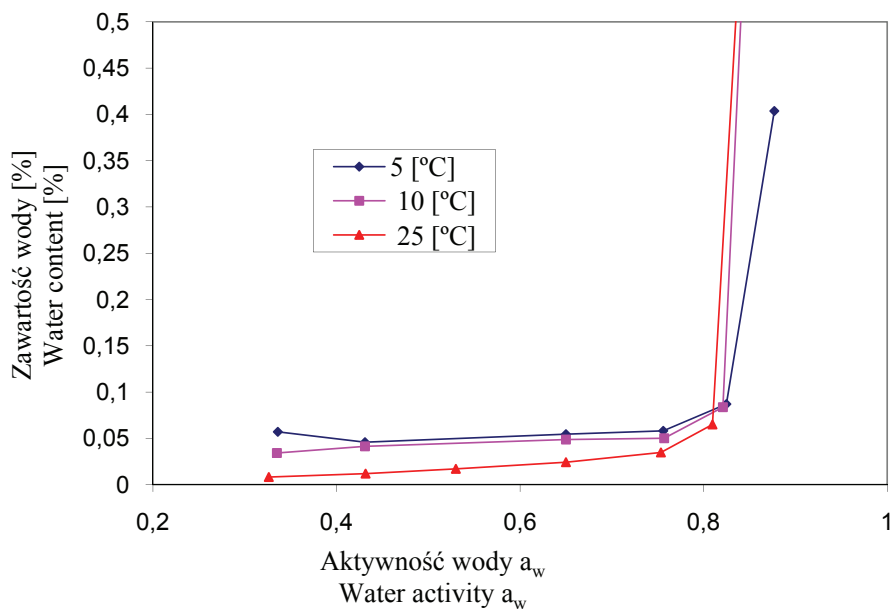
Do aktywności wody ok. 0,8 krystaliczny cukier sorbował niewielką ilość wody. Wyniki te są zbieżne z rezultatami prac jakie otrzymali Mathlouthi i Roge [10, 11], Rastikan i Capart [13] Bakhit i Schmidt [1] oraz Roge i Mathlouthi [15].

Temperatura jest jednym z głównych czynników determinujących trwałość przechowywanej żywności. Z reguły żywność przechowywana jest w niskiej temperaturze w celu spowolnienia zmian związanych z aktywnością drobnoustrojów czy też przemian enzymatycznych. W przypadku cukru białego, przechowywanie w niskiej temperaturze może spowodować niepożądane efekty. Obniżenie temperatury przechowywania powoduje obniżenie prężności pary wodnej, co w rezultacie przyczynia się do kondensacji wody na powierzchni produktu. Ma to szczególne znaczenie w przypadku produktów wysuszonych o bardzo niskiej zawartości wody, takich jak cukier biały, którego wilgotność waha się w granicach 0,05 % (m/m).



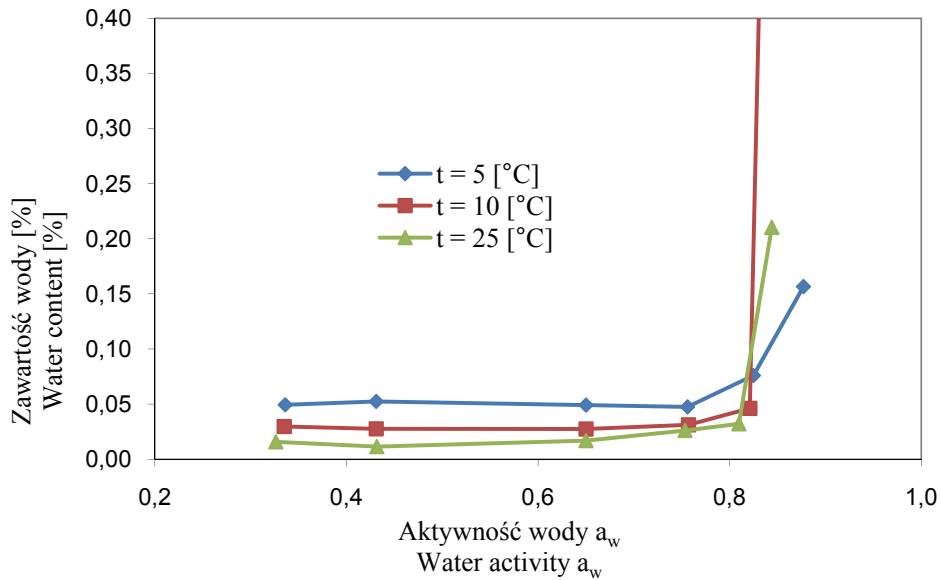
Rys. 4. Izotermy sorpcji wody przez próbkę C1 w temp. 5 i 25 °C.

Fig. 4. Water sorption isotherms of C1 sample at 5 and 25 °C.

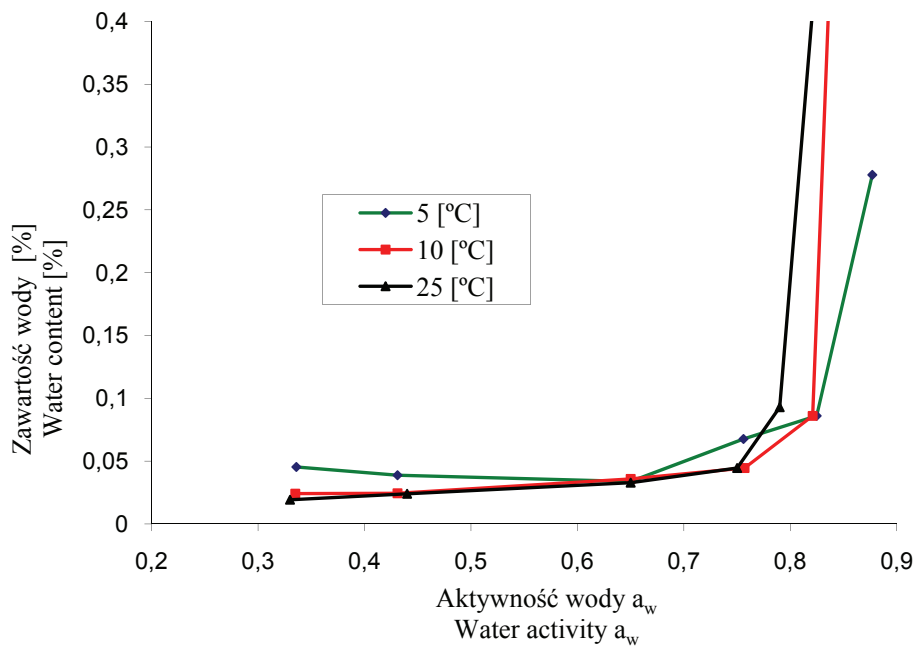


Rys. 5. Izotermy sorpcji wody przez próbkę C2 w temp. 5, 10 i 25 °C.

Fig. 5. Water sorption isotherms of C2 sample at 5, 10, and 25 °C.



Rys. 6. Izotermi sorpcji wody przez próbkę C3 w temp. 5, 10 i 25 °C.
 Fig. 6. Water sorption isotherms of C3 sample at 5, 10, and 25 °C.



Rys. 7. Izotermi sorpcji wody przez próbkę C4 w temp. 5, 10 i 25 °C.
 Fig. 7. Water sorption isotherms of C4 sample at 5, 10, and 25 °C.

Badane próbki przechowywane w temp. 25 °C odznaczały się o wiele mniejszą wilgotnością aniżeli próbki przechowywane w temp. 10 °C. Obniżenie temperatury do 5 °C spowodowało dalsze nawilżanie cukru. Przy wilgotności względnej powietrza równej 75 % obniżenie temperatury przechowywania z 25 do 10 °C sprawiło, że próbki zwiększyły swoją wilgotność o ok. 30 %. Te same próbki przechowywane w temp. 5 °C, zachowując tę samą wilgotność względną powietrza, zawierały już o ok. 80 % więcej wody aniżeli w temp. 25 °C.

Wnioski

1. Obniżenie temperatury przechowywania z 25 do 10 °C, przy wilgotności względnej powietrza 75 %, spowodowało przyrost zawartości wody o 30 ± 13 % we wszystkich badanych próbkach cukru.
2. Obniżenie temperatury z 25 do 5 °C przy zachowaniu tych samych warunków wilgotności względnej powietrza spowodowało wzrost zawartości wody o 79 ± 11 % w badanych próbkach cukru.
3. Przechowywanie cukru w niskiej temperaturze wymaga obniżenia wilgotności względnej powietrza do utrzymania jego jakości na odpowiednim poziomie.

Praca była prezentowana podczas XIII Ogólnopolskiej Sesji Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, Łódź, 28 - 29 maja 2008 r.

Literatura

- [1] Bakhit R., Schmidt S.: Sorption behavior of mechanically mixed and freeze-dried sucrose/casein mixtures. *J. Food Sci.*, 1993, **58**, 1162-1165.
- [2] Billings S.W., Paterson A.H.J.: Prediction of the onset of caking in sucrose from temperature induced moisture movement. *J. Food Eng.*, 2008, **88**, 466-473.
- [3] Gondek E., Lewicki P.P.: Izotermy sorpcji pary wodnej suszonych i kandyzowanych owoców. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 2005, **4** (1), 65.
- [4] Iciek J., Tamborski Z.: Izotermy sorpcji wilgoci przez cukier. *Gazeta Cukrownicza* 2006, **8**, 234-236.
- [5] ICUMSA Method GS 2/3-10 (2007). White sugar solution colour.
- [6] ICUMSA Method GS 2/3-17 (2002). Conductivity ash in refined sugar products.
- [7] ICUMSA Method GS 2/9-37 (2007). Particle size Distribution of White Sugar.
- [8] Kouhila M., Belghit A., Daguene M., Boutaleb B.C.: Experimental determination of the sorption isotherms of mint (*Mentha viridis*), sage (*Salvia officinalis*) and verbena (*Lippia citriodora*). *J. Food Eng.*, 2001, **47**, 281-287.
- [9] Labuza T., P., Labuza P., S.: Influence of temperature and relative humidity on physical states of cotton candy. *J. Food Proc. Preserv.*, 2004, **28**, 274-287
- [10] Mathlouthi M., Roge B.: Water content, water activity, and water structure: three approaches to water/food interactions – application to the storage stability of crystalline sugar in silo. *Zuckerindustrie* 2001, **11**, 880-884.

- [11] Mathlouthi M., Roge B.: Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. *Food Chem.* 2003, **82**, 61-71.
- [12] Michałowski S.: *Technologia chłodnictwa żywności, składniki pokarmowe i kontrola ich przemian.* Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 1995.
- [13] Rastkian P., Capart R.: Mathematical model of sugar dehydration during storage in laboratory silo. *J. Food Eng.*, 1998, **35**, 419-431.
- [14] Rein P.: *Cane Sugar Engineering.* Verlag Dr Albert Bartens Publisher, Berlin 2007, p. 552.
- [15] Roge B., Mathlouthi M.: Caking of white crystalline sugar. *Int. Sugar J.*, 2003, **105**, 128-136.
- [16] Serwiński M.: *Zasady inżynierii chemicznej.* WNT, Warszawa 1971, s. 575.
- [17] Tamborski Z., Wojtczak M.,: Wpływ jakości cukru na przebieg izoterm sorpcji wilgoci. *Gazeta Cukrownicza* 2007, **10**, 318-319.
- [18] Trujillo F.J., Pei Ching Yeow, Q. Tuan Pham: Moisture sorption isotherm of fresh lean beef and external beef fat. *J. Food Eng.*, 2003, **60**, 357-366.
- [19] van d. Poel P., Schiweck H., Schwartz T.: *Sugar Technology.* Verlag Dr Albert Bartens Publisher, Berlin 1998, p. 91.
- [20] *Zbiór przepisów ICUMSA,* Warszawa 1997.

EFFECT OF TEMPERATURE ON WATER SORPTION ISOTHERMS OF SUGAR

S u m m a r y

Water sorption isotherms describe an equilibrium relation between the water content in a product and the relative humidity of surrounding air. The course of sorption isotherms of products, even of such simple products as sugar, depends on many factors. While determining the water vapour, those factors impact the storage stability of products.

The objective of the paper was to determine the effect of temperature on the course of sorption isotherms of sugar. Samples of commercial, beet white sugar constituted the research material. Sorption curves were determined at a temperature of 5, 10, and 25°C using a method developed on the basis of data taken from the expert literature. It was found that under the same relative humidity of air, the decreased storage temperature caused an essential increase in water content in the samples studied.

Key words: sorption isotherms, white sugar, water activity, water content, storage temperature ☒