

Nr 99/2017, 20–33
ISSN 1644-1818
e-ISSN 2451-2486

WPLYW STOPNIA ROZDROBNIENIA PIEPRZU CZARNEGO NA JEGO HIGROSKOPIJNOŚĆ BADANĄ Z WYKORZYSTANIEM WYBRANYCH MODELI SORPCJI

THE EFFECT OF BLACK PEPPER DEGREE FRAGMENTATION ON ITS HYGROSCOPIC PROPERTIES WITH USING SELECTED MODELS OF SORPTION

Aneta Ociecek*, Tomasz Puksza, Joanna Nebel

¹ Akademia Morska w Gdyni, Morska 81-87, 81-225 Gdynia, Wydział Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa, Katedra Towaroznawstwa i Zarządzania Jakością
e-mail: a.ociecek@wpit.am.gdynia.pl

* Adres do korespondencji/Corresponding author

Streszczenie: Proces rozdrabniania pieprzu powoduje rozwinięcie jego powierzchni, w wyniku czego dochodzić może do zwiększenia dynamiki zjawisk powierzchniowych uwarunkowanych oddziaływaniem z parą wodną. Celem badania była ocena wpływu rozdrobnienia pieprzu czarnego na jego higroskopijność, postrzeganą jako zasadniczy czynnik decydujący o jego stabilności przechowalniczej. Badanie obejmowało wyznaczenie izoterm sorpcji w temperaturze 20°C metodą statyczno-eksykatorową, określenie parametrów procesu adsorpcji i mikrostruktury powierzchni cząstek z wykorzystaniem teoretycznych modeli sorpcji oraz równania Kelvina. Izotermy adsorpcji badanych próbek pieprzu mielonego charakteryzowały się kształtem sigmoidalnym typowym dla powierzchni porowatych, na których zachodzi adsorpcja wielowarstwowa prowadząca do kondensacji kapilarnej. Empirycznie wyznaczone izotermy adsorpcji dobrze opisywał model GAB, który charakteryzował się szerokim zakresem dopasowania danych empirycznych do teoretycznie wyznaczonych wartości oraz wysoką dokładnością. Wyznaczone numerycznie parametry modelu GAB pozwoliły oszacować i porównać parametry mikrostruktury powierzchni badanych próbek pieprzu. Zróżnicowany stopień rozdrobnienia pieprzu czarnego nie powodował znaczącego zróżnicowania jego higroskopijności.

Słowa kluczowe: pieprz czarny, aktywność wody, izotermy sorpcji, model BET i GAB.

Abstract: The grinding of pepper to expand its surface and as a result may occur to increase the dynamics of surface phenomena conditioned by interaction with water vapor. The aim of the study was to evaluate the effect of grinding of black pepper on its hygroscopic properties perceived as an essential factor for the stability of the storage. The study included determination of adsorption isotherms at 20°C by the static-desiccator method, identify the parameters of the adsorption process and the microstructure of the particle surface by means of theoretical models of sorption and Kelvin equation. Adsorption isotherms of ground pepper samples tested were characterized by a sigmoid shape typical of porous surfaces on which

there is a multilayer adsorption leading to capillary condensation. Empirically determined isotherms of adsorption were well-described by model GAB, which was characterized by a wide range of empirical data to fit the theoretically determined values and high accuracy. Numerical designated parameters of GAB model evaluated and compare the parameters of the microstructure surface of the tested samples of pepper. Diversified fineness of black pepper does not cause a significant variation of its hygroscopic properties.

Keywords: black pepper, water activity, sorption isotherms, model BET and GAB.

1. WSTĘP

Pieprz czarny są to owoce rośliny z rodziny pieprzowatych (*Piperaceae*), będącej wiecznie zielonym pnączem, które pochodzi z Wybrzeża Malabaru (południowo-wschodnie Indie). Pieprz czarny uzyskuje się z owoców jeszcze niedojrzałych, które zabarwione są na kolor zielony do żółtego. Zebrane owoce poddaje się kilkudniowej fermentacji. Następnie owoce suszy się, a ich powierzchnia kurczy się, marszczy, uzyskując charakterystycznie posiatkowaną i chropowatą powierzchnię, barwa zaś zmienia się na czarnobrunatną.

Czynnym składnikiem pieprzu jest piperyna ($C_{17}H_{19}O_3N$), która znajduje się głównie w wierzchniej warstwie owocu. Jest to związek piperydyny z kwasem piperynowym, który wzmacnia wydzielanie soków trawiennych, zwiększa uwalnianie enzymów proteolitycznych odpowiedzialnych za rozkładanie białek. Podnosi temperaturę ciała, a co za tym idzie, wzmacnia procesy metabolizmu oraz podnosi przyswajanie białek, budowę tkanek łącznych właściwych i mięśniowych. Piperyna ma właściwości antybakteryjne, przeciwzapalne i przeciwbólowe, w sposób istotny zwiększa biodostępność składników odżywczych, selenu, witaminy B i β -karotenu oraz ułatwia absorpcję koenzymu Q_{10} [Badmaev, Majeed i Prakash 2000]. Przypisuje się jej działanie lekko moczopędne, poprawiające krążenie krwi oraz ukrwienie tkanek, a także działanie antydepresyjne i polepszające procesy myślenia. Posiada również właściwości przeciwutleniające. Alkaloid ten cechuje też działanie cytotoksyczne na nowotworowe komórki, w tym m.in. czerniaka, przyczyniając się do zmniejszania ich wzrostu.

2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał badawczy stanowiły dwie próbki pieprzu czarnego, różniące się stopniem rozdrobnienia, zakupione w jednym z marketów na terenie Gdyni: pieprz czarny mielony „Prymat” (PD) i pieprz czarny grubo mielony „Prymat” (PG).

Oznaczanie zawartości wody wykonano metodą suszenia termicznego do stałej masy w temperaturze 373–378 K pod normalnym ciśnieniem [Krełowska-Kułas 1993].

Aktywność wody wyznaczono w aparacie AquaLab (Seria 3 model TE firmy Decagon Devices, Inc., Pullman, WA, USA) o dokładności $\pm 0,003$ w temperaturze 293,15 K.

Izotermy sorpcji badano metodą statyczno-eksykatorową z wykorzystaniem nasyconych roztworów odpowiednich soli. Zakres badań obejmował aktywność wody środowiska od 0,07 do 0,98, a temperatura badania wynosiła 293,15 K (20°C). Czas ustalania równowagi układu liczył 90 dni od umieszczenia próbek w ekzykatorach. Próbkę inkubowaną w ekzykatorach o aktywności wody powyżej 0,7 chronione były przed rozwojem mikroflory tymolem. W pierwszej fazie eksperymentu próbki pieprzu, przeznaczone do wyznaczania izoterm sorpcji, umieszczono w ilości ok. 1 g $\pm 0,1$ mg w naczynkach wagowych o średnicy blisko 35 mm w ekzykatorze zawierającym P₂O₅ jako środek suszący, w temperaturze pokojowej na 3 tygodnie w celu ograniczenia do minimum wilgotności (~2%) tych próbek. Następnie wyznaczono masy próbek i umieszczono je w ekzykatorach z nasyconymi roztworami odpowiednich soli. Na podstawie początkowej masy produktu (ustalanej po 3 tygodniach inkubowania w ekzykatorze z P₂O₅) oraz zmian zawartości wody obliczono równowagowe zawartości wody i wykreślono izotermy adsorpcji z zastosowaniem programu EXCEL. Pomiar aktywności wody w próbkach, po 90 dniach od momentu umieszczenia ich w ekzykatorach, wykonano za pomocą aparatu AquaLab.

Zróznicowanie przebiegu izoterm sorpcji w całym zakresie a_w analizowano statystycznie, stosując test *t*-Studenta różnic między średnimi dla par wiązanych, uznając za statystycznie istotne różnice na poziomie istotności nieprzekraczające wartości $P = 0,05$ [Sobczyk 2004].

Do opisu właściwości higroskopijnych pieprzu wykorzystano równanie BET w postaci:

$$v = \frac{v_m C a_w}{(1 - a_w)[1 + (C - 1)a_w]}, \quad (1)$$

gdzie:

- a_w – aktywność wody (-),
- v – równowagowa zawartość wody (g H₂O/100 g s.m.),
- v_m – zawartość wody w monowarstwie (g H₂O/100 g s.m.),
- C – stała energetyczna [Figura i Teixeira 2007; Paderewski 1999; Pałacha i Sitkiewicz 2010].

oraz równanie GAB w postaci:

$$v = \frac{v_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}, \quad (2)$$

gdzie:

- C – stała energetyczna Guggenheima,
- K – stała korygująca właściwości cząsteczek tworzących wielowarstwę w porównaniu do fazy ciekłej [Figura i Teixeira 2007; Paderewski 1999; Pałacha i Sitkiewicz 2010].

Parametry wybranych równań wyznaczono, stosując regresję nieliniową i algorytm Monte Carlo, co pozwoliło uniknąć zatrzymania procesu estymacji przez lokalne minimum. Funkcją celu była minimalizacja sumy kwadratów reszt [Ociecek i Kostek 2009]. Obliczenia wykonano w arkuszu kalkulacyjnym Excel 2003. Błędy wyznaczonych parametrów poszczególnych równań oszacowano przy wykorzystaniu makropolecenia SolverAid [Ociecek 2012].

Znając objętość pary wodnej zaadsorbowanej w temperaturze niższej od temperatury wrzenia oraz tzw. powierzchnię siadania wody, obliczono powierzchnię właściwą adsorbentu, opierając się na równaniu [Paderewski 1999]:

$$a_{sp} = \omega \frac{V_m}{M} N, \quad (3)$$

gdzie:

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

Rozmiary i objętość kapilar badanego materiału wyznaczono dla obszaru kondensacji kapilarnej, stosując równanie Kelvina i zakładając cylindryczny kształt kapilar:

$$\ln a_w = \frac{2\sigma V}{r_k RT}, \quad (4)$$

gdzie:

- σ – napięcie powierzchniowe cieczy w temperaturze T (N/m),
- r_k – promień kapilary (nm),
- R – uniwersalna stała gazowa (kJ/mol·K),
- T – temperatura procesu (K),
- V – objętość molowa adsorbentu (m^3/mol) [Ociecek 2012; Paderewski 1999].

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Woda zawarta w produktach żywnościowych jest jednym z głównych czynników wpływających na intensywność wszystkich procesów zachodzących w produkcie. Właściwa ilość wody w produkcie wpływa także na jego cechy sensoryczne i decyduje o podatności produktu na zepsucie. Większość sposobów konserwowania żywności polega na zmniejszeniu ilości wody w produkcie i obniżeniu jej aktywności [Sikorski 2007].

Oznaczenie zawartości wody i jej aktywności w badanych próbach pieprzu było podstawowym celem oceny ich właściwości higroskopijnych. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość i aktywność wody w badanych próbach pieprzu czarnego (n = 5)

Table 1. The content and water activity of the tested samples of black pepper (n = 5)

Produkt	Zawartość wody [gH ₂ O/100 g s.s.]	SD	Aktywność wody [-]	SD
PG	13,6197	0,3253	0,680	0,0033
PD	10,6168	0,3465	0,445	0,0033

Źródło: badania własne.

Porównanie zawartości wody wykazało, że pieprz grubo mielony (PG) cechował się wyższą wartością tego parametru w przeliczeniu na suchą masę w porównaniu do pieprzu drobno mielonego (PD). Przypuszczać można, że różnica w zawartości wody była skutkiem procesu rozdrabniania, podczas którego dochodzić mogło do usuwania wody z surowca.

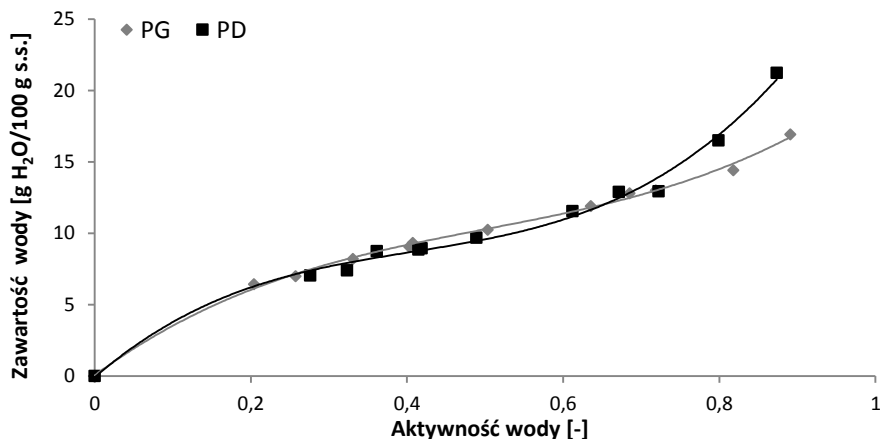
W badanych próbkach pieprzu stwierdzono, że wyższą aktywnością wody charakteryzował się produkt PG niż PD, co w głównej mierze uwarunkowane było wyższą zawartością wody (tab. 1). Ponadto stwierdzono, że poziom aktywności wody produktu PG ($a_w = 0,680$) nie zapewniał mu bezpieczeństwa mikrobiologicznego i stabilności przechowalniczej [Ocieczek, Skotnicka i Kłopotek 2015].

Właściwości sorpcyjne przypraw spełniają istotną rolę podczas ich wytwarzania oraz przechowywania. Skutecznym narzędziem badania tych właściwości jest wyznaczenie i analiza izoterm sorpcji. Znajomość kształtu izotermy pozwala ocenić mechanizm decydujący o sposobie wiązania wody w produkcie, określić wrażliwość produktu na wilgoć oraz prognozować zmiany podczas przechowywania danego produktu [Andrade, Lemus i Pérez 2011].

Analizując kształt wykreślonych izoterm produktów PD i PG, stwierdzono, że odpowiadają one II typowi izoterm według klasyfikacji sporządzonej przez Brunauera (rys. 1).

W przebiegu izoterm obu badanych próbek pieprzu (PD) i (PG) nie stwierdzono przerwania ciągłości, co wskazuje, że w czasie pochłaniania pary wodnej nie dochodziło do krystalizacji składników.

Wstępna analiza rozkładu wyników pozwoliła stwierdzić, że przebieg izoterm obu badanych próbek był podobny w obszarze adsorpcji monomolekularnej oraz adsorpcji wielowarstwowej, natomiast różnił się w obszarze kondensacji kapilarnej.



Rys. 1. Izotermi adsorpcji pary wodnej wyznaczone w temperaturze 20°C na próbkach (PG i PD) pieprzu czarnego

Fig. 1. Adsorption isotherms of water vapor designated at temperature 20°C on samples (PG and PD) black pepper

Źródło: badania własne.

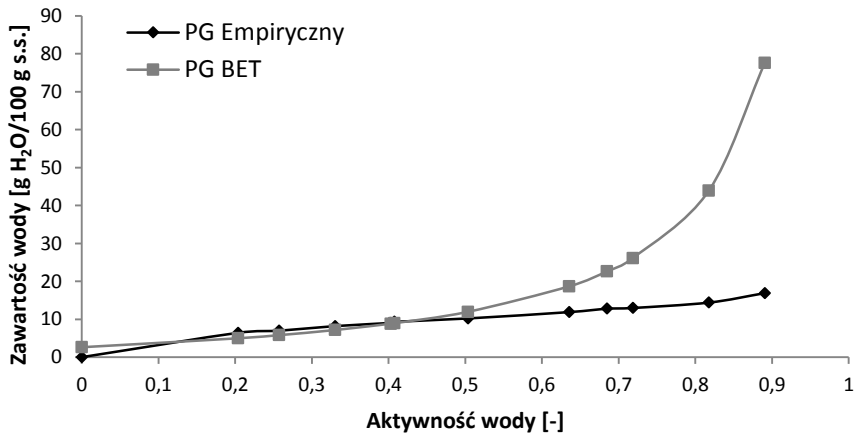
Jednakże wyniki testu t-Studenta różnic między średnimi dla par wiązanych wykazały, że różnice w przebiegu krzywych nie są statystycznie istotne na poziomie istotności nieprzekraczającym wartości $P = 0,05$. Obliczona statystyka $t = 1,358$ była niższa od wartości krytycznej odczytanej z tablic statystycznych ($t_{0,05} = 2,228$). Jednocześnie przypuszczać można, że większe różnice w przebiegu izotermi sorpcji w obszarze kondensacji kapilarnej były pochodną rozwinięcia powierzchni pieprzu w wyniku jego głębszego rozdrobnienia. Dane literaturowe [Hébrard i in. 2003; Ociecek 2012, 2013] wskazują, że rodzaj zastosowanej obróbki technologicznej, np. stopień rozdrobnienia, może powodować wystąpienie różnic w kształcie i położeniu izoterm sorpcji.

Znajomość kształtu i położenia izoterm adsorpcji wody pozwala badać mikrostrukturę powierzchni materiału poprzez szacowanie pojemności monowarstwy, pojemności właściwej sorpcji, ogólnej objętości kapilar na podstawie wyników transformacji danych empirycznych z wykorzystaniem modelu BET lub GAB oraz promienia kapilar ulegających wypełnieniu po zainicjowaniu zjawiska kondensacji kapilarnej z wykorzystaniem równania Kelvina. Parametry te uznawane są za przydatne do przewidywania optymalnych warunków przechowywania i stabilności przechowalniczej żywności, szczególnie odwodnionej.

Choć istnieje wiele teoretycznych i empirycznych propozycji matematycznego opisu izoterm sorpcji, a zjawisko adsorpcji wielowarstwowej jest złożonym problemem, nad którym trwają badania, największe zastosowanie praktyczne ma model wielowarstwowej adsorpcji par, podany przez Brunauera, Emmetta i Tellera [Ociecek 2012].

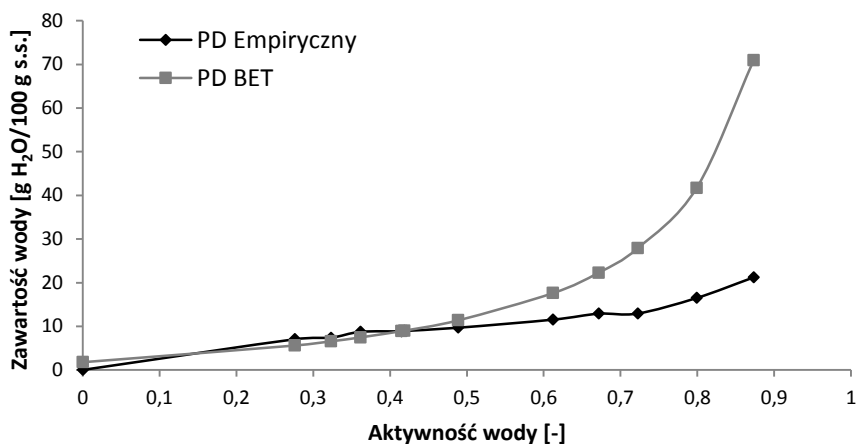
Podstawowym założeniem teorii BET jest możliwość zastosowania równania Langmuira do każdej warstwy adsorpcyjnej. Zgodnie z tą teorią, przy adsorpcji pary cząsteczka trafiająca na obsadzone już miejsce na powierzchni adsorbentu nie opuszcza go, ale tworzy krótkotrwały kompleks adsorpcyjny. Wzrostowi ciśnienia pary, którego wartość zbliża się do ciśnienia pary nasyconej, liczba niezajętych miejsc na powierzchni adsorbentu zmniejsza się, podobnie jak liczba miejsc aktywnych zajętych tylko przez jedną cząsteczkę adsorbentu. Tworzą się bowiem podwójne, potrójne itd. kompleksy adsorpcyjne. Równanie BET wypełniło lukę w interpretacji izoterm adsorpcji i zostało zaakceptowane jako metoda wyznaczania powierzchni adsorbentów na podstawie danych dotyczących adsorpcji [Andrade, Lemus i Pérez 2011].

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono przebieg empirycznie wyznaczonych oraz teoretycznie (model BET) obliczonych izoterm sorpcji obu badanych próbek pieprzu czarnego.



Rys. 2. Empiryczna i teoretyczna izoterma adsorpcji pary wodnej próbki (PG) pieprzu czarnego

Fig. 2. Empirical and theoretical adsorption of water vapor sample (PG) black pepper
Źródło: badania własne.



Rys. 3. Empiryczna i teoretyczna izoterma adsorpcji pary wodnej próbki (PD) pieprzu czarnego

Fig. 3. Empirical and theoretical adsorption of water vapor sample (PD) black pepper
 Źródło: badania własne.

Z porównania przebiegu krzywych empirycznych i teoretycznych wynika, że zastosowanie równania BET do opisu izotermy adsorpcji pary wodnej na powierzchni cząstek pieprzu czarnego o różnym stopniu rozdrobnienia pozwala na dobre odwzorowanie zjawiska tylko w ograniczonym zakresie (0,05–0,45). Największe rozbieżności stwierdzono w przypadku wartości prężności pary przekraczającej 0,5, na co wskazują także doniesienia literaturowe [Paderewski 1999] informujące, że opis zjawiska dla wysokich wartości prężności par przez model BET daje zawyżone wartości.

Model BET zastosowano do opisu zjawiska w zakresie aktywności wody 0,0–0,5, a stopień dopasowania modelu oraz jego parametry zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry równania BET badanych próbek pieprzu czarnego (n = 5)

Table 2. BET equation parameters of the test samples of black pepper (n = 5)

Parametry równania BET	Pieprz czarny	
	PG	PD
Suma kwadratów odchyień	14,6261 ±1,9122	10,3897 ±1,6117
v_m [g H ₂ O/100 s.s.]	0,7450 ±0,8469	0,3156 ±0,4754
C [-]	3,5146 ±2,3657	5,6379 ±4,7489

Źródło: badania własne.

Porównanie wartości sum kwadratów odchyień oraz wartości błędów, z jakimi zostały one wyznaczone, wykazuje, że model BET jedynie przeciętnie opisuje

proces adsorpcji pary wodnej na powierzchni badanych próbek pieprzu czarnego mielonego (tab. 2).

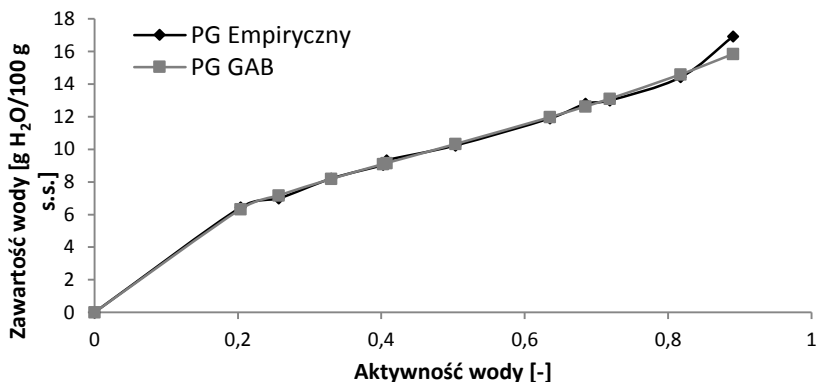
Model BET jest opisywany jako skuteczna metoda służąca szacowaniu ilości wody, związanej przez polarne obszary odwodnionych układów żywnościowych. Wartość v_m , określa pojemność monowarstwy, która odpowiada takiej zawartości wody, w której cząsteczki wody pokrywają wszystkie polarne i jonowe grupy. W konsekwencji cząsteczki wody, będąc silnie związane z matrycą ciała stałego, skutecznie chronią powierzchnię przed zmianami o charakterze oksydacyjnym [Pałacha i Sitkiewicz 2010]. Z kolei stała C w równaniu BET zależy od różnicy między ciepłem adsorpcji dla pierwszej warstwy a ciepłem kondensacji. Jej wartość jest również stałą cechą izotermy sorpcji monowarstwy Langmuira [Paderewski 1999]. Wychodząc z powyższych założeń, dokonano analizy wyników. Oszacowane wartości monowarstwy są niewiarygodnie niskie, natomiast wartości błędów, z jakimi zostały wyznaczone, są stosunkowo wysokie. Według Karela [Karel 1975] większość produktów spożywczych, szczególnie bogatych w białko czy skrobię (jak pieprz czarny [Lempka 1975]), charakteryzuje się zawartością wody, tworzącej monowarstwę na poziomie od 4 do 11 kg na 100 kg suchej substancji.

Przedstawione w tabeli 3 wartości v_m są zdecydowanie niższe od tego zakresu i cechują się wysokimi wartościami błędów. Podobnie wartości stałej energetycznej cechują się zbyt wysokimi wartościami błędów oszacowania.

Drugim poddanym analizie modelem był model GAB, którego znaczenie w badaniach nad właściwościami sorpcyjnymi żywności roślinnej. Model ten uwzględnia zmodyfikowane właściwości adsorbentu w zakresie aktywności wielowarstwowej, których skutkiem było wprowadzenie do modelu dodatkowego stopnia swobody (K) [Ociecek 2012; Timmermann, Chirife i Iglesias 2001; Timmermann 2003]. Model ten opisuje izotermy sorpcji w prawie całym zakresie aktywności wody, a poza tym umożliwia przeniesienie wyników do innych temperatur. Niewątpliwą zaletą równania GAB jest to, że może być zastosowane do oszacowania fizycznych właściwości żywności i zjawisk energetycznych towarzyszących pochłanianiu powierzchniowemu. Model ten jest także rekomendowany przez European Project Group COST 90 [Blahovec i Yanniotis 2008; Caurie 2006; Timmermann 2003].

Model GAB wykazuje wiele zalet w stosunku do innych modeli, takich jak posiadanie teoretycznego uzasadnienia, ponieważ jest on udoskonaleniem teorii Langmuira i teorii BET opisujących adsorpcję fizyczną. Model ten zakłada, że stan zaadsorbowanych cząsteczek, tworzących drugą warstwę, jest identyczny w stosunku do tych cząsteczek, które tworzą wyższe warstwy, ale różni się od stanu cząsteczek pozostających w stanie ciekłym. Model GAB, opisując izotermę, musi zawierać trzecią stałą K , która określa różnicę standardowego potencjału chemicznego pomiędzy cząsteczkami wody tworzącymi wielowarstwę a tymi, które znajdują się w czystym stanie ciekłym [Andrade, Lemus i Pérez 2011].

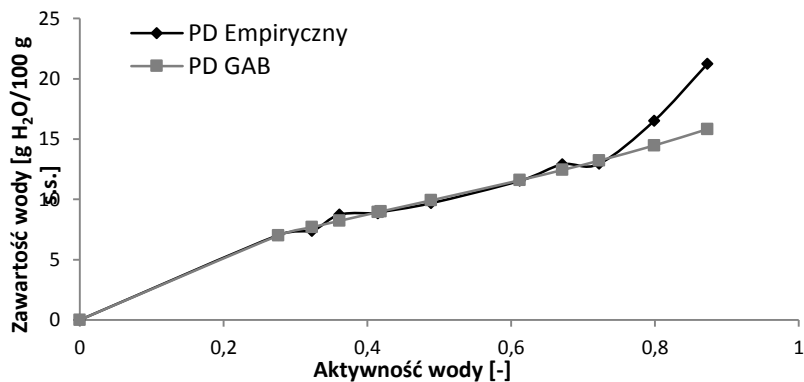
Rysunki 4 i 5 przedstawiają porównanie przebiegu krzywej adsorpcji pary wodnej na próbce odpowiednio PG (rys. 4) i PD (rys. 5), wyznaczonej empirycznie z krzywą adsorpcji pary wodnej wygenerowaną z wykorzystaniem modelu GAB. Graficzna interpretacja wyników pozwala stwierdzić istnienie różnicy w przebiegu izoterm sorpcji w zakresie wysokich wartości aktywności wody (0,8–1,0). Zestawienie wskazuje na niewielkie ograniczenie modelu GAB w opisie zjawiska powierzchniowego pochłaniania pary wodnej przez badane próbki pieprzu czarnego.



Rys. 4. Empiryczna i teoretyczna izoterma adsorpcji pary wodnej próbki (PG) pieprzu czarnego

Fig.4. Empirical and theoretical adsorption of water vapor sample (PG) black pepper

Źródło: badania własne.



Rys. 5. Empiryczna i teoretyczna izoterma adsorpcji pary wodnej próbki (PD) pieprzu czarnego

Fig. 5. Empirical and theoretical adsorption of water vapor sample (PD) black pepper

Źródło: badania własne.

Z porównania przebiegu krzywych empirycznych i teoretycznych wynika, że zastosowanie równania GAB do opisu izoterm adsorpcji pary wodnej stanowi

dobrze odwzorowanie zjawiska w prawie pełnym zakresie aktywności wody. Stwierdzić można, że zdolność modelu GAB do opisu izoterm adsorpcji jest większa niż modelu BET. Model ten w odróżnieniu od modelu BET w całym zakresie aktywności wody z podobną dokładnością opisuje dane empiryczne. Dane literaturowe [Blahovec i Yanniotis 2008; Caurie 2006; Lewicki 1997; Timmermann, Chirife i Iglesias 2001; Timmermann 2003] informują, że model GAB zaniża wartości równowagowych zawartości wody przy wysokim poziomie aktywności wody ($a_w > 0,93$), co może być spowodowane tym, że ten typ modelu jest nieodpowiedni jedynie dla bardzo wysokich zakresów wilgotności oraz metoda wykorzystująca nasycone roztwory soli nie dostarcza wystarczających informacji dla uzyskania pełnej krzywej adsorpcji.

Parametry modelu oraz stopień jego dopasowania zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry równania GAB próbek pieprzu czarnego ($n = 5$) i a_w odpowiadające v_m

Table 3. The parameters of the equation GAB samples of black pepper ($n = 5$) and a_w the corresponding v_m

Parametry równania GAB	Pieprz czarny	
	PG	PD
Suma kwadratów odchyień	0,1330±0,1289	0,7161±0,2991
v_m [g H ₂ O/100 s.s.]	9,2016±0,3298	9,3807±1,1450
K [-]	0,5223±0,0178	0,5356±0,0552
C [-]	13,3967±1,0329	10,0636±2,3198

Źródło: badania własne.

Niskie wartości sum kwadratów odchyień oraz wartości błędów, z jakimi zostały one wyznaczone, wskazują, że model GAB bardzo dokładnie opisuje proces sorpcji pary wodnej przez badane próbki pieprzu czarnego mielonego. Zebrane wyniki wskazują, że parametry równania GAB wyznaczone z podobną dokładnością.

Jednocześnie zastosowanie równania GAB pozwoliło oszacować pojemność monowarstwy w zakresie typowym dla innych tego typu produktów. Znajomość pojemności monowarstwy pozwala podejmować racjonalne działania, zmierzające do optymalizacji kosztów procesów technologicznych żywności oraz określić końcowy punkt suszenia produktu [Gal 1983; Karel 1975]. Uzyskane wyniki wskazują, że pieprz drobno mielony charakteryzował się nieznacznie wyższą (9,38) pojemnością monowarstwy niż pieprz grubo mielony (9,20).

Wartości stałej energetycznej Guggenheima C kształtowały się na poziomie od 10,06 dla PD do 13,40 dla PG, a energia wiązania wody przez cząsteczki pieprzu była niewielka. Uzyskane wartości wskazują, że model GAB bardzo dobrze opisuje wyniki empiryczne, ponieważ według Lewickiego parametr C , przyjmując wartości

większe od 5,67, zapewnia, że błąd w odwzorowywaniu przebiegu adsorpcji wielowarstwowej jest mniejszy niż 15,5% [Lewicki 1997].

Wartość stałej K , która koryguje właściwości cząsteczek tworzących wielowarstwę w porównaniu do fazy ciekłej, przyjęła wielkości od 0,522 do 0,536. W produktach, w których właściwości sorpcyjne kształtowane są przez białka, wartości stałej K mieszczą się w przedziale od 0,84 do 1,00, natomiast w przypadku dominującej roli błonnika stała K przyjmuje wartości od 0,717 do 0,893 [Pérez-Alonso i in. 2006]. Dominującym składnikiem pieprzu jest skrobia [Lempka 1975].

Model GAB, będący modyfikacją modelu BET i rozszerzający jego zastosowanie do aktywności wody równej 0,9 (gdy stała K przyjmuje wartość równą jedności, model GAB staje się tożsamy z modelem BET) [Pałacha i Sitkiewicz 2010], lepiej charakteryzował próbki pieprzu czarnego w porównaniu do modelu BET, dlatego też jego parametry wykorzystano do oszacowania mikrostruktury powierzchni badanych próbek.

Na podstawie pierwotnych danych empirycznych oraz wyznaczonych parametrów modelu GAB oszacowano wybrane parametry mikrostruktury powierzchni próbek pieprzu czarnego (tab. 4).

Tabela 4. Charakterystyka mikrostruktury powierzchni próbek pieprzu czarnego

Table 4. Characteristics of surface microstructure of samples of black pepper

Produkt	Powierzchnia właściwa sorpcji [m ² /g s.s.]	Objętość ogólna kapilar [mm ³ /100 g s.s.]	Promień kapilary ulegający wypełnieniu przy 0,6 [nm]
PG	323,3	63,8	1,39
PD	329,6	63,2	1,38

Źródło: badania własne.

Nieznacznie większą powierzchnią właściwą sorpcji charakteryzował się pieprz o wyższym stopniu rozdrobnienia (PD), co było pochodną rozwinięcia jego powierzchni w wyniku rozdrabniania. Uzyskane wyniki pozwalają zakładać, że proces rozdrabniania nie spowodował znaczących uszkodzeń struktur skrobiowych, jak to ma miejsce podczas przedłużonego rozdrabniania skrobi pszennej [Ociecek 2013]. Natomiast ogólna objętość kapilar oraz promień kapilar ulegających wypełnieniu przy zainicjowaniu zjawiska kondensacji kapilarnej nie różniły się znacząco, co jednoznacznie wskazuje, że poddane badaniu próbki pieprzu pozyskane były z tego samego surowca.

4. WNIOSKI

1. Izotermy adsorpcji badanych próbek pieprzu mielonego (PG i PD) charakteryzowały się kształtem typowym dla izoterm typu II według klasyfikacji Brunauera.
2. Empirycznie wyznaczone izotermy adsorpcji lepiej opisywał model GAB. Cechował się szerszym zakresem dopasowania danych empirycznych do teoretycznie wyznaczonych wartości oraz wyższą dokładnością, na co wskazywały niższe wartości sum kwadratów odchyleń.
3. Wykorzystanie wyznaczonych numerycznie parametrów modelu GAB pozwoliło na wiarygodne oszacowanie i porównanie parametrów mikrostruktury powierzchni badanych próbek pieprzu mielonego i grubo mielonego.
4. Zróżnicowany stopień rozdrobnienia pieprzu czarnego nie powodował znaczącego zróżnicowania jego właściwości sorpcyjnych.

LITERATURA

- Andrade, R.D.P., Lemus, R.M., Pérez, C.C., 2011, *Models of Sorption Isotherms for Food: Used and Limitations*, Vitae, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica, no. 18(3), s. 325–334.
- Badmaev, V., Majeed, M., Prakash, L., 2000, *Piperine Derived from Black Pepper Increases the Plasma Levels of Coenzyme Q10 Following Oral Supplementation*, J. Nutr. Biochem., no. 11(2), s. 109–113.
- Blahovec, J., Yanniotis, S., 2008, *GAB Generalized Equation for Sorption Phenomena*, Food Bioprocess Technology, no. 1, s. 82–90.
- Caurie, M., 2006, *The Derivation of the GAB Adsorption Equation from the BDDT Adsorption Theory*, International Journal of Food and Technology, no. 41, s. 173–179.
- Figura, L.O., Teixeira, A.A., 2007, *Food Physic. Physical Properties, Measurement and Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Gal, S., 1983, *The Need for and Practical Applications of Sorption Data*, w: Jowitt, R., Escher, F., Hallstrom, B., Meffert, H.F.T., Spiess, W.E.L., Vos, G. (eds.), *Physical Properties of Foods*, Applied Science Published, New York.
- Hébrard, A., Oulahna, D., Galet, L., Cuq, B., Abecassis, J., Fages, J., 2003, *Hydration Properties of Durum Wheat Semolina: Influence of Particle Size and Temperature*, Powder Technology, no. 130, s. 211–218.
- Karel, M., 1975, *Water Activity and Food Preservation*, w: Karel, M., Fennema, O.R., Lund, D.B. (eds.), *Physical Principles of Food Preservation. Principles of Food Science*, Part 2, Marcel Dekker, New York, s. 237–263.
- Krelowska-Kułas, M., 1993, *Badanie jakości produktów spożywczych*, PWN, Warszawa.
- Lempka, A. (red.), 1975, *Towaroznawstwo produktów spożywczych*, PWE, Warszawa.
- Lewicki, P., 1997, *The Applicability of the GAB Model to Food Water Sorption Isotherms*, International Journal of Food Science and Technology, no. 32, s. 553–557.
- Ociecek, A., 2012, *Właściwości hydratacyjne jako wyróżnik jakości użytkowej mąk pszennych pasażowych*, Prace Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni, Gdynia.

- Ocieczek, A., 2013, *Impact of Comminution on Adsorption Properties of Gluten-free Wheat Starch*, Acta Agrophysica, PAN, vol. 20(1), s. 125–136.
- Ocieczek, A., Kostek, R., 2009, *Sorptive Properties of Type 2000 Wheat and Rye Flours*, Acta Agrophysica PAN, vol. 14(2), s. 393–402.
- Ocieczek, A., Skotnicka, M., Kłopotek, K., 2015, *Właściwości higroskopijne pyłku kwiatowego (obnóży pszczelich) jako czynnik jego bezpieczeństwa i stabilności przechowalniczej*, Probl. Hig. Epidemiol., nr 96(4), s. 821–826.
- Paderewski, M., 1999, *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa.
- Pałacha, Z., Sitkiewicz, I. (red.), 2010, *Właściwości fizyczne żywności*, WNT, Warszawa.
- Pérez-Alonso, C., Berstain, C.I., Lobato-Calleros, C., Rodriguez-Huezo, M.E., Vernon-Carter, E.J., 2006, *Thermodynamic Analysis of the Sorption Isotherms of Pure and Blended Carbohydrate Polymers*, Journal of Food Engineering, no. 77, s. 753–760.
- Sikorski, Z. (red.), 2007, *Chemia żywności*, WNT, Warszawa.
- Sobczyk, M., 2004, *Statystyka*, PWN, Warszawa.
- Timmermann, E.O., 2003, *Multilayer Sorption parameters: BET or GAB Values?* Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, no. 220, s. 235–260.
- Timmermann, E.O., Chirife, J., Iglesias, H.A., 2001, *Water Sorption Isotherms of Foods and Foodstuffs: BET or GAB Parameters?* Journal of Food Engineering, no. 48, s. 19–31.