

DOROTA CAIS-SOKOLIŃSKA, ROMUALDA DANKÓW, JAN PIKUL

Katedra Technologii Mleczarstwa  
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

## WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE MODELOWYCH LIOFILIZATÓW MLEKA KLACZY

**Streszczenie.** Celem pracy była ocena właściwości sorpcyjnych na podstawie przebiegu i kinetyki izoterm sorpcji liofilizatu mleka klaczy zapakowanego w atmosferze azotu w saszetki z papieru kredowanego powlekanego polietylenem typ NCPE-7518. Liofilizaty przechowywano przez 6 miesięcy w  $24\pm 1^{\circ}\text{C}$  i 35-40%RH. Przechowywanie liofilizatu spowodowało wzrost zawartości wody o ponad 7% i jednocześnie zwiększenie aktywności wody o ponad 12%. Dopasowania przebiegu zgodnego z wyglądem izoterm typu II według klasyfikacji BET dokonano na podstawie krzywej zgodnie z procedurą wygładzania najmniejszych kwadratów ważonych odległościami. W wyniku trwającej 16 h sorpcji liofilizat nie poddany przechowywaniu zwiększył swój ciężar do 0,28 g H<sub>2</sub>O gs/s. W liofilizacie przechowywanym przyrost zawartości wody był o 29% mniejszy. Zdecydowany wzrost szybkości przyrostu zawartości wody wykazano w czasie dwóch pierwszych godzin sorpcji. Liofilizat nie poddany przechowywaniu osiągnął w tym czasie 82% całkowitego przyrostu zawartości wody, a przechowywany 65%.

**Słowa kluczowe:** mleko klaczy, liofilizat, aktywność wody, sorpcja

### Wstęp

Mleko klaczy jest surowcem o bardzo dużej aktywności biologicznej (MALACARNE i IN. 2002). Aktywność ta wynika z obecności immunoglobulin, lizozymu, laktofereny i szeregu innych substancji bakteriostatycznych, które ulegają inaktywacji wraz ze wzrostem temperatury i czasu jej oddziaływania (GALL i IN. 1996, CSAPÓ i IN. 1995). Metodą utrwalenia mleka klaczy pozwalającą w jak największym stopniu zachować wartość żywieniową i odżywczą jest suszenie sublimacyjne – liofilizacja. Mleko klaczy jako surowiec nie jest rozpowszechnione w obrocie towarowym i często jest przewożone na dalekie odległości (MARCONI i PANFILI 1998, KUCUKCETIN i IN. 2003). Liofilizacja w pełni pozwala na swobodne zagospodarowanie pozyskiwanego mleka, jak również na jego dalsze magazynowanie.

Jakość i trwałość liofilizatu mleka kłaczy jest determinowana przez zawartość wody i jej aktywność. Istotnym elementem prognozowania warunków przechowywania żywności jest charakterystyka składu chemicznego oraz ocena przebiegu izoterm sorpcji pary wodnej (BORGES i CAL-VIDAL 1994, PLENZLER i IN. 2008, NOWAK i SYTA 2008, FOSTER i IN. 2005). Zwiększenie zawartości wody w próbkach znajdzie swoje odbicie w przebiegu izoterm adsorpcji lub desorpcji (MATHLOUTHI i ROGE 2003). Szybkość tych reakcji, a tym samym stopień podatności produktu na chłonięcie wilgotności, są wyznaczone przez kinetykę sorpcji (AUDU i IN. 1978, ABRAMOVIC i IN. 2008).

Celem pracy była ocena właściwości sorpcyjnych liofilizatu mleka kłaczy na podstawie przebiegu i kinetyki izoterm sorpcji oraz zakresu zmian aktywności i zawartości wody w wyniku długotrwałego przechowywania liofilizatu.

## Material i metody

Materiałem badawczym był liofilizat mleka kłaczy wytworzony z mleka świeżego zamrożonego w komorze sublimacyjnej w temperaturze  $-50^{\circ}\text{C}$ , a następnie suszonego w komorze w temperaturze  $30^{\circ}\text{C}$  i dosuszane w temperaturze  $50^{\circ}\text{C}$ . Łączny czas liofilizacji wynosił 36 h. Otrzymany liofilizat w ilości 5 g zapakowano w atmosferze azotu w saszetki z papieru białego kredowanego powlekanego bezbarwnym polietylenem, typ NCPE-7518. Liofilizaty przechowywano przez 6 miesięcy w  $24\pm 1^{\circ}\text{C}$  i 35-40%RH.

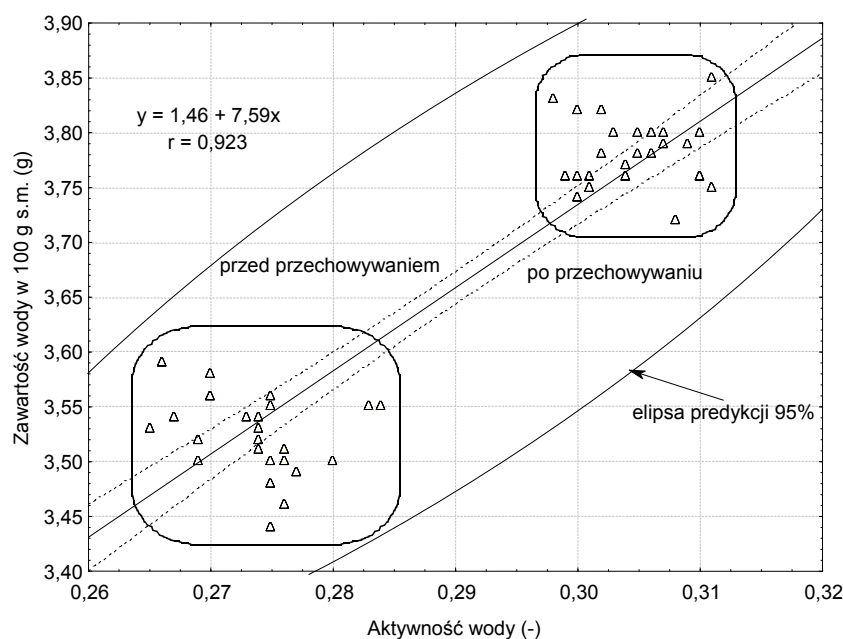
W próbkach liofilizatu oznaczono zawartość wody metodą tradycyjną (OFFICIAL... 1995). Aktywność wody zmierzono za pomocą aparatu AWC-11 (Poznań) wyposażonego w sondę pojemnościową Rotronic, z hermetyczną stabilizowaną komorą pomiarową. Pomiaru dokonano w warunkach osiągniętej równowagi termodynamicznej. Jako wzorca użyto  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o wartości  $a_w = 0,3303$  (w  $20^{\circ}\text{C}$ ),  $a_w = 0,3273$  (w  $25^{\circ}\text{C}$ ) i  $a_w = 0,3238$  (w  $30^{\circ}\text{C}$ ). Pomiaru dokonano z dokładnością do  $\pm 0,004$  (POLISZKO i IN. 1997).

Izoterm adsorpcji pary wodnej wyznaczono metodą statycznie-eksykatorową. Czynnikiem higrostatycznym były nasycone roztwory soli najczęściej używane do cechowania sond pomiarowych (SUKUMAR i IN. 2002). Próbki przechowywano w stałej wilgotności względnej do  $0,99 a_w$  przez 2 miesiące. Kinetykę adsorpcji pary wodnej określono na podstawie zmian ciężaru próbek umieszczonych w środowisku aktywności wody  $a_w = 0,75$  i w stałej temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$  przez 16 h. Próbki wcześniej dosuszono w temperaturze  $70^{\circ}\text{C}$  w czasie 24 h (POSZYTEK i LENART 2006).

Obliczeń statystycznych dokonano, wykorzystując program Statistica 8.0 firmy StatSoft, Inc.

## Wyniki

Im wyższa była zawartość wody w badanych próbkach liofilizatu mleka kłaczy, tym większa była wartość jej aktywności (rys. 1). Przechowywanie liofilizatu spowodowało wzrost zawartości wody o ponad 7% i jednocześnie zwiększenie aktywności wody o ponad 12% (tab. 1). Barrierowość opakowania liofilizatu nie ograniczyła przenikania



Rys. 1. Zależność aktywności wody od zawartości wody w liofilizacie mleka kłaczy przed przechowywaniem i po przechowywaniu

Fig. 1. A dependence of water activity on water content in mare milk lyophilizate before and after storage

Tabela 1. Analiza statystyczna zawartości i aktywności wody ( $x \pm sd$ ) w badanych liofilizatach mleka kłaczy zależnie od czasu ich przechowywania,  $\alpha = 0,05$ ,  $df = 10$

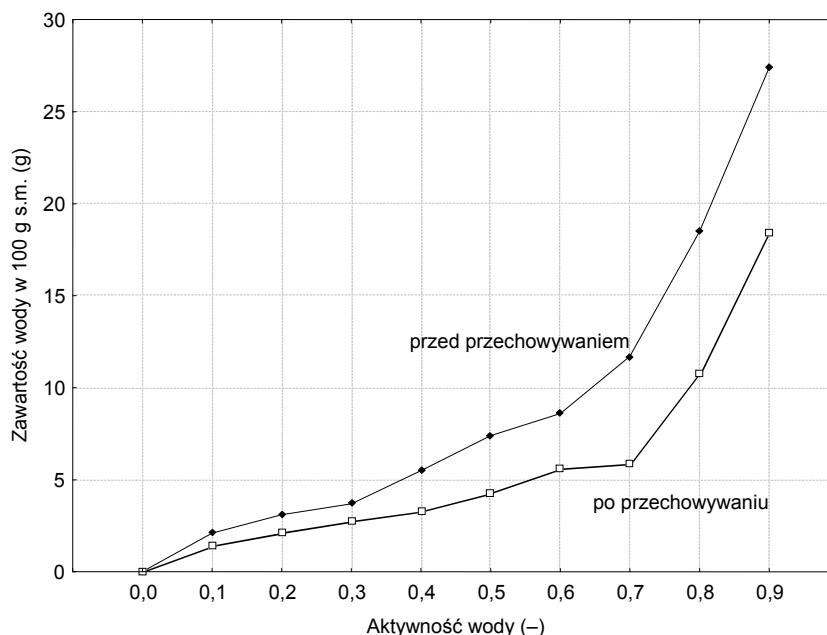
Table 1. Statistical analysis of water content and activity ( $x \pm sd$ ) in analysed mare milk lyophilizate depending on storage time,  $\alpha = 0.05$ ,  $df = 10$

Wyszczególnienie	Czas przechowywania (miesiące)		F	Test t	P
	0	6			
Zawartość wody w 100 g s.m. (g)	3,52±0,08	3,78±0,09	1,206	-4,231	0,002
Aktywność wody (-)	0,273±0,048	0,307±0,004	1,233	-12,508	< 0,001

df – stopnie swobody, sd – odchylenie standardowe, F – wartość testu F, test t – wartość testu Bonferoniego, P – poziom istotności.

wilgoci z otoczenia do produktu w celu osiągnięcia stanu równowagi. Wzrost aktywności wody liofilizatu po 6 miesiącach przechowywania wynikał z większej wilgotności względnej otoczenia niż równowagowej wilgotności względnej próbki. Wzrost zawartości wody wolnej może się przyczyniać do istotnego pogorszenia jakości i trwałości badanych liofilizatów wskutek intensyfikacji reakcji o charakterze fizycznym, biochemicznym i mikrobiologicznym.

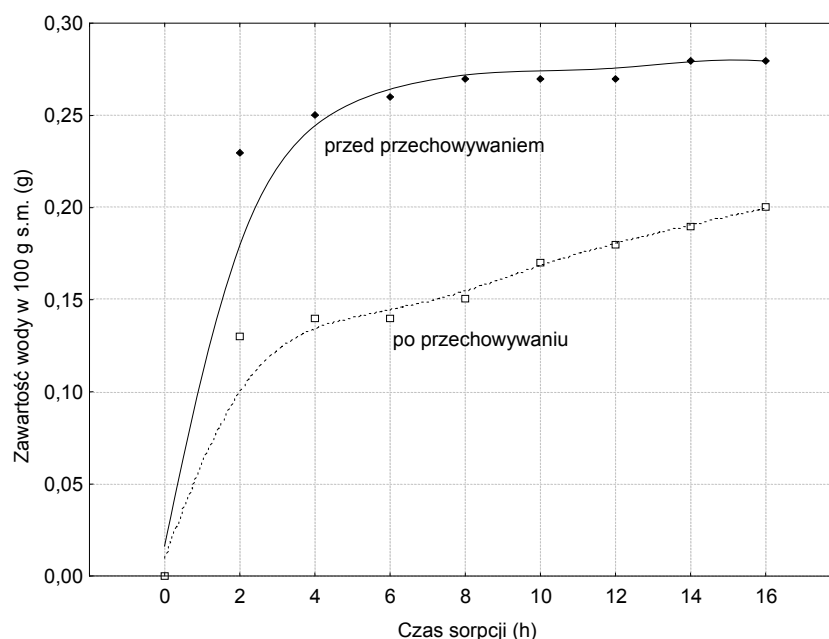
Wyznaczone izotermy adsorpcji pary wodnej badanych próbek miały niezależnie od czasu przechowywania liofilizatów przebieg zgodny z wyglądem izoterm typu II według klasyfikacji BET (rys. 2). Dopasowania dokonano na podstawie krzywej zgodnie z procedurą wygładzania najmniejszych kwadratów ważonych odległością. Procedura estymacji nieliniowej zakłada, że wariancja resztowa wokół linii regresji jest taka sama dla wszystkich wartości zmiennych niezależnych. Otrzymany sigmoidalny kształt krzywej sorpcji jest charakterystyczny dla produktów białkowych, pomimo że w mleku klaczy zawartość białka jest znacznie mniejsza niż zawartość laktozy. Jednocześnie nie stwierdzono charakterystycznego przegięcia kształtu izotermy odpowiadającego przejściu z adsorpcji monomolekularnej ( $a_w < 0,3$ ) do adsorpcji wielowarstwowej ( $0,3 < a_w < 0,65$ ).



Rys. 2. Izotermy adsorpcji pary wodnej liofilizatu mleka klaczy przed przechowywaniem i po przechowywaniu

Fig. 2. Isotherms of water vapour adsorption of mare milk lyophilizate before and after storage

W wyniku trwającej 16 h sorpcji liofilizat nie poddany przechowywaniu zwiększył swój ciężar do 0,28 g H<sub>2</sub>O gs/s (rys. 3). W przypadku liofilizatu poddanego przechowywaniu przyrost zawartości wody był o 29% mniejszy. Zdecydowany wzrost szybkości przyrostu zawartości wody wykazano w czasie dwóch pierwszych godzin sorpcji. Liofilizat nie poddany przechowywaniu osiągnął w tym czasie 82% całkowitego przyrostu zawartości wody, a przechowywany 65%.



Rys. 3. Kinetyka adsorpcji pary wodnej przez liofilizat mleka kłaczy przed przechowywaniem i po przechowywaniu

Fig. 3. Kinetics of water vapour adsorption by mare milk lyophilizate before and after storage

## Dyskusja

Liofilizat mleka kłaczy ma złożoną budowę i strukturę, zwłaszcza że głównym składnikiem suchej substancji jest laktoza. W wyniku adsorpcji wody molekuly laktozy zyskują ruchliwość, co prowadzi do utworzenia niehigroskopijnej siatki krystalicznej monohydratu (BHANDARI i BAREYRE 2003). Proces przejścia laktozy z formy amorficznej w krystaliczną jest zauważalny na wykresie sorpcji w postaci charakterystycznej przerwy. Różna higroskopijność składników liofilizatu prowadzi w trakcie przechowywania do ustalenia się równowagi aktywności wody wskutek przenikania pary wodnej w produkcie (AUDU i IN. 1978, CHIRIFE i IN. 1982, KOWALSKA i IN. 2005).

## Wnioski

1. W przedziale aktywności wody  $0 < a_w < 0,9$  wykazano istotne różnice przebiegu izoterm sorpcji liofilizatu przed przechowywaniem i po jego przechowywaniu.

2. Izoterm sorpcji liofilizatu niezależnie od czasu jego przechowywania miały przebieg zgodny z zapisem izoterm typu II według klasyfikacji BET.

3. Niezależnie od czasu przechowywania liofilizatu największą zdolność sorpcji wykazują próbki w trakcie pierwszych godzin ich przetrzymywania w celu osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej.

## Literatura

- ABRAMOVIC H., JAMNIK M., BURKAN L., KAC M., 2008. Water activity and water content in Slovenian honeys. *Food Control* 19: 1086-1090.
- AUDU T.O., LONCIN M., WEISSER H., 1978. Sorption isotherm of sugars. *Lebensm.-Wiss. Technol.* 11: 31-34.
- BHANDARI B., BAREYRE I., 2003. Estimation of crystalline phase present in the glucose crystal-solution mixture by water activity measurement. *Lebensm.-Wiss. Technol.* 36: 729-733.
- BORGES S.V., CAL-VIDAL J., 1994. Kinetics of water vapour sorption by drum-dried banana. *Int. J. Food Sci. Technol.* 29: 83-90.
- CAGNO R., TAMBORRINO A., GALLO G., LEONE C., ANGELIS M., 2004. Uses of mares' milk in manufacture of fermented milks. *Int. Dairy J.* 14: 767-775.
- CHIRIFE J., FAVETTO G., FERROFONTAN C., 1982. The water activity of fructose solutions in the intermediate moisture range. *Lebensm.-Wiss. Technol.* 15: 159-160.
- CSAPÓ J., STEFLER J., MARTIN T.G., MAKRAY S., CSAPÓ-KISS Z., 1995. Composition of mares' colostrum and milk. Fat content, fatty acid composition and vitamin content. *Int. Dairy J.* 5: 393-402.
- FOSTER K.D., BRONLUND J.E., PATERSON A.H.J., 2005. The prediction of moisture sorption isotherm for dairy powders. *Int. Dairy J.* 15: 411-418.
- GALL H., KALVERAM C., SICK H., STERRY W., 1996. Allergy to the heat-labile proteins  $\alpha$ -lactalbumin and  $\beta$ -lactoglobulin in mare's milk. *J. Allergy Clin. Immunol.* 97, 6: 1304-1307.
- KOWALSKA H., DOMIAN E., JANOWICZ M., LENART A., 2005. Właściwości sorpcyjne wybranych mieszanin proszków spożywczych o składzie białkowo-węglowodanowym. *Inż. Roln.* 11, 71: 259-266.
- KOWALSKA J., LENART A., 2005. The influence of ingredients distribution on properties of agglomerated cocoa products. *J. Food Eng.* 68, 2: 155-161.
- KUCUKCETIN A., YAGIN H., HINRICH J., KULOZIK U., 2003. Adaptation of bovine milk towards mares milk composition by means of membrane technology for koumiss manufacture. *Int. Dairy J.* 13: 945-951.
- MALACARNE M., MARTUZZI F., SUMMER A., MARIANI P., 2002. Protein and fat composition of mare's milk: some nutritional remarks with reference to human and cow's milk. *Int. Dairy J.* 12: 869-877.
- MARCONI E., PANFILI G., 1998. Chemical composition and nutritional properties of commercial products of mare milk powder. *J. Food Comp. Anal.* 11: 178-187.
- MATHLOUTHI M., ROGE B., 2003. Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. *Food Chem.* 82: 61-71.
- NOWAK D., SYTA M., 2008. Kinetyka sorpcji pary wodnej przez susze z buraka ćwikłowego jako narzędzie oceny ich jakości. *Żywn. Nauka Technol. Jakość* 4, 59: 236-242.
- OFFICIAL methods of analysis. 2. 1995. USA Association of Official Analytical Chemists, Food Composition, Additive, Natural Contaminants, Washington, D.C.
- PLENZLER G., POLISZKO S., KLIMEK-POLISZKO D., 2008. Zastosowanie analizatora dyfuzji i aktywności wody do badania transportu wody w nasionach grochu. *Apar. Bad. Dośw.* 13, 3: 66-69.
- POLISZKO S., PABEL A., BARANOWSKI P., 1997. Stabilizowana termicznie komora pomiarowa w mierniku aktywności wody. *Apar. Bad. Dośw.* 2, 1: 47-49.

Cais-Sokolińska D., Danków R., Pikul J., 2009. Właściwości sorpcyjne modelowych liofilizatów mleka klaczy. *Nauka Przyr. Technol.* 3, 4, #113.

---

POSZYTEK K., LENART A., 2006. Właściwości sorpcyjne modelowych odżywek sproszkowanych. *Żywn. Nauka Technol. Jakość* 4, 49: 128-135.

SUKUMAR D., HEMAVATHY J., BHATB K.K., 2002. Moisture sorption studies on onion powder. *Food Chem.* 78: 479-482.

## SORPTION PROPERTIES OF MODEL LYOPHILIZATES OF MARE MILK

**Summary.** The aim of the study was to assess sorption properties based on the course and kinetics of a sorption isotherm of mare milk lyophilizate packaged in nitrogen atmosphere in a packet made from chalk overlay paper coated with polyethylene type NCPE-7518. Lyophilizates were stored for 6 months at  $24\pm 1^{\circ}\text{C}$  and 35-40%RH. Storage of lyophilizate resulted in an increase in water content by over 7% and at the same time in an increase in water activity by over 12%. Fitting of the course consistent with the pattern of isotherms type II according to the BET classification was performed on the basis of a curve following the procedure of smoothing least squares weighed by distance. As a result of 16 h sorption lyophilizate not subjected to storage increased its weight to 0.28 g H<sub>2</sub>O/g s. In the stored lyophilizate an increment in water content was by 29% smaller. A marked increase in the increment rate of water content was found during the first 2 h of sorption. The lyophilizate not subjected to storage at that time reached 82% total increment in water content, while for stored lyophilizate it was 65%.

**Key words:** mare milk, lyophilizate, water activity, sorption

*Adres do korespondencji – Corresponding address:*

*Dorota Cais-Sokolińska, Katedra Technologii Mleczarstwa, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31/33, 60-624 Poznań, Poland, e-mail: cais@up.poznan.pl*

*Zaakceptowano do druku – Accepted for print:*

*29.09.2009*

*Do cytowania – For citation:*

*Cais-Sokolińska D., Danków R., Pikul J., 2009. Właściwości sorpcyjne modelowych liofilizatów mleka klaczy. *Nauka Przyr. Technol.* 3, 4, #113.*