



Pracownia studencka  
**Katedry Analizy Środowiska**

# Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

**Ćwiczenie nr 1**

## **OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WODY W MĄCE**

**Analiza żywności**

Gdańsk, 2008

## I. Część teoretyczna

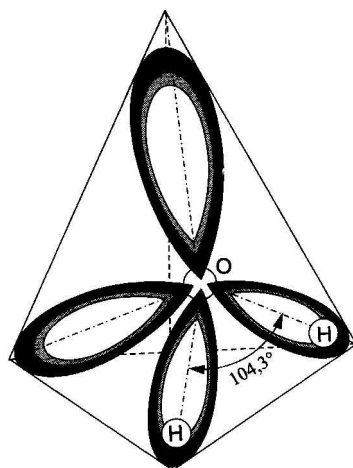
### 1. 1. Wprowadzenie

Woda jest najważniejszym związkiem chemicznym na naszej planecie; jest też jednym z głównych składników surowców i produktów żywnościowych. Jej ilość wywiera istotny wpływ na jakość, wartość odżywczą i trwałość przechowywania żywności. Z tych względów woda jest normowanym składnikiem żywności, a jej oznaczanie jednym z głównych elementów bieżącej kontroli towaroznawczej.

### 1. 2. Woda a właściwości żywności

#### 1.2.1. Struktura i właściwości fizykochemiczne wody

Cząsteczka wody,  $H_2O$ , składa się z jednego atomu tlenu i dwóch atomów wodoru połączonych polarnymi wiązaniami kowalencyjnymi (Rys. 1).



Rys. 1. Kształt cząsteczki wody (Zdzisław E. Sikorski, *Chemia Żywności*, WNT, Warszawa, 2002).

Dwa wiązania atomu tlenu z atomami wodoru są skierowane w stronę dwóch naroży czworościanu, a pary elektronów na zhybrydyzowanych orbitalach  $sp^3$  - w stronę dwóch pozostałych. Kąt między wiązaniami kowalencyjnymi dwóch atomów wodoru z atomem tlenu wynosi  $104,3^\circ$  i jest nieznacznie mniejszy od kąta w czworościanie foremnym ( $109,5^\circ$ ). Cząsteczka wody jest polarna, ponieważ jądro atomu tlenu przyciąga elektrony silniej niż jądro atomu wodoru. Powstają dwa dipole elektryczne wzdłuż każdego z wiązań H-O, w których atom tlenu uzyskuje cząstkowy ładunek ujemny ( $\delta^-$ ), a każdy z atomów wodoru cząstkowy ładunek dodatni ( $\delta^+$ ). Dipolarna cząsteczka wody ma zdolność tworzenia wiązań

wodorowych i może być w nich zarówno donorem, jak i akceptorem protonów. Energia wiązania wodorowego wynosi około 20 kJ/mol; jest to wartość większa od energii oddziaływań van der Waalsa (ok. 4 kJ/mol), ale znacznie mniejsza od energii wiązania kowalencyjnego (460 kJ/mol). Wiązania wodorowe tworzą się zarówno między cząsteczkami wody, jak i z grupami funkcyjnymi wielu różnych związków chemicznych.

Większość parametrów fizykochemicznych wody charakteryzuje się znacznie wyższymi wartościami, niż to ma miejsce dla związków o podobnej strukturze, jak np. HF czy H<sub>2</sub>S: temperatura topnienia (0°C), temperatura wrzenia (100°C), ciepło właściwe (4 kJ/mol), ciepło parowania (2260 kJ/mol), ciepło topnienia (333 kJ/mol), napięcie powierzchniowe ( $7,2 \cdot 10^{-2}$  N/m) oraz stała dielektryczna  $\epsilon$  (80). Wymienione powyżej właściwości wynikają ze spójności ciekłej wody, zwanej kohezją, będącej konsekwencją występowania sieci wiązań wodorowych między cząsteczkami wody. Cząsteczki wody przylegają także do powierzchni tych substancji, na których występują grupy polarne lub zjonizowane (adhezja). Siły adhezji i kohezji wpływają m.in. na zjawiska kapilarne, które mają ogromne znaczenie w biologii, gdyż wykorzystywane są przez rośliny jako sposób transportu substancji odżywczych od korzeni do liści w procesie transpiracji.

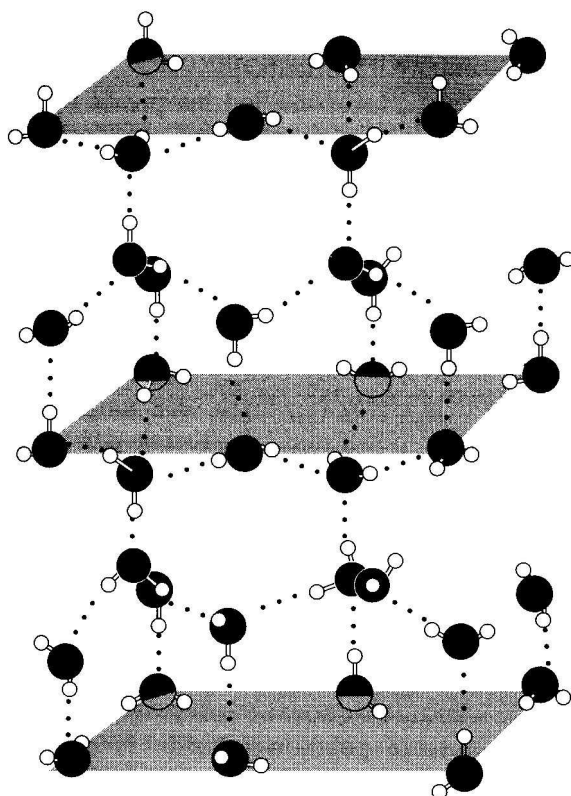
Inną cechą charakterystyczną ciekłej wody jest jej mała lepkość (labilność wiązań wodorowych) oraz skłonność do nieznacznej jonizacji, która przebiega wg równania:



Woda może więc działać jako bardzo słaby kwas lub jako bardzo słaba zasada. Stopień dysocjacji wody w stanie równowagi jest mały i w temp. 25°C tylko jedna na  $10^7$  cząsteczek wody jest zjonizowana.

Podczas gdy gęstość większości substancji rośnie wraz z obniżaniem temperatury, woda osiąga maksymalną gęstość przy 4°C, a przy dalszym spadku temperatury maleje. Wynika to z tego, że wiązania wodorowe łączące cząsteczki wody w siatce krystalicznej lodu są dłuższe niż w ciekłej wodzie.

W stanie stałym woda tworzy sieć krystaliczną. Kryształy najpopularniejszej postaci lodu – lodu zwykłego- mają strukturę heksagonalną (Rys. 2).



Rys. 2. Struktura lodu (Zdzisław E. Sikorski, *Chemia Żywności*, WNT, Warszawa, 2002).

Każda cząsteczka wody jest trwale powiązana z czterema innymi cząsteczkami; każdy atom tlenu tworzy wiązania kowalencyjne z dwoma atomami wodoru i dwa wiązania wodorowe z atomami wodoru sąsiednich cząsteczek. Oprócz struktury lodu zwykłego, lód może występować w dziewięciu innych strukturach polimorficznych, a także w postaci amorficznej. W większości żywności mrożonej lód ma postać heksagonalną zwykłego lodu, jeżeli proces krystalizacji zachodził z umiarkowaną szybkością i w środowisku niezawierającym substancji mających wpływ na tworzenie się wiązań wodorowych. Aktywne właściwości lodu mogą mieć istotne znaczenie dla trwałości żywności i innych materiałów biologicznych przechowywanych w stanie zamrożonym.

### 1.2.2. Woda jako rozpuszczalnik

Woda jest dobrym rozpuszczalnikiem dla związków polarnych i zjonizowanych (zwanymi hydrofilowymi), a złym dla węglowodorów (zaliczanych do związków źle rozpuszczalnych w wodzie, czyli związków hydrofobowych).

Dodanie jakiegokolwiek substancji do wody powoduje zmianę właściwości, zarówno tej substancji, jak i środowiska wodnego. Właściwości roztworów wodnych są inne niż czystej

wody i zależą od natury substancji rozpuszczonej oraz jej stężenia. Następuje obniżenie punktu zamarzania, wzrost temperatury wrzenia i wzrost ciśnienia osmotycznego roztworów.

W wyniku oddziaływania cząsteczek wody z różnymi substancjami tworzą się otoczki hydratacyjne, których rozmiar i trwałość zależy: od struktury substancji rozpuszczonej, pH roztworu, temperatury, oraz od obecności innych związków w środowisku.

Jony o przeciwnych znakach, ekranowane przez cząsteczki wody, w rozcieńczonych roztworach istnieją samodzielnie, jak np. jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  w wodnym roztworze chlorku sodu. W bezpośrednim sąsiedztwie jonów normalna struktura czystej wody zostaje zakłócona, a wielkość tego zakłócenia zależy od siły pola elektrycznego jonu. Całkowita powłoka hydratacyjna, np. jonu sodu zawiera 16 cząsteczek wody, natomiast jonu potasu - 10. Woda związana jest mniej ruchliwa i ma większą gęstość niż woda wolna. Grubość otoczki hydratacyjnej jest szczególnie istotna w przypadku jonów o znaczeniu fizjologicznym, gdyż decyduje o ich transporcie przez wąskie kanały lub pory zlokalizowane w błonach komórkowych.

Woda jest dobrym rozpuszczalnikiem dla większości cząsteczek wchodzących w skład organizmów żywych, gdyż zazwyczaj są one polarne lub mają zjonizowane grupy funkcyjne. Cząsteczki elektrycznie obojętne, ale zawierające grupy polarne, mogą zastąpić oddziaływanie między cząsteczkami wody korzystnym energetycznie oddziaływaniem elektrostatycznym jon-dipol, dipol-dipol lub dipol – dipol indukowany między cząsteczkami wody i substancją rozpuszczoną; mogą też tworzyć z wodą lub między sobą wiązania wodorowe. Wprowadzenie do wody związków hydrofobowych (węglowodorów, apolarnych łańcuchów kwasów tłuszczowych czy reszt niektórych aminokwasów) powoduje utworzenie wokół nich supramolekularnych struktur złożonych z cząsteczek wody, zwanych klatratami, które są podobnie uporządkowane jak cząsteczki wody w kryształach lodu. Wielkość klatratu jest proporcjonalna do powierzchni fragmentu hydrofobowego. Jednocześnie, w celu zminimalizowania kontaktu z wodą, cząsteczki hydrofobowe wykazują tendencję do agregacji (pojawienie się oddziaływań van der Waalsa między cząsteczkami zwane oddziaływaniami hydrofobowymi). Związki amfipatyczne, które mają grupy polarne lub zjonizowane i jednocześnie fragmenty hydrofobowe, w wodzie ulegają dyspersji, jeśli siły przyciągania między ich grupami polarnymi a cząsteczkami wody przeważają nad oddziaływaniem hydrofobowym ich fragmentów apolarnych. Gdy związek amfipatyczny znajdzie się w kontakcie z wodą, jego fragment hydrofilowy stara się w niej rozpuścić, podczas gdy fragment hydrofobowy stara się od niej uciec. Powoduje to agregację cząsteczek w taki sposób, aby powierzchnia hydrofobowa eksponowana do środowiska wodnego była jak

najmniejsza. Tworzą się wówczas trwałe struktury składające się z tysięcy cząsteczek, do których należą m.in. micelle oraz sztuczne błony lipidowe. Badania za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego wykazały, że wokół cząsteczek białka, kwasów nukleinowych, dwuwarstw lipidowych i komórkowych elementów strukturalnych występuje warstwa wody związanej o innych właściwościach niż pozostałej wody. Oznaczenia wykonane dla dużej liczby białek wykazały, że każdy gram białka może zawierać 0,25-0,45 g wody zasocjowanej.

### 1.2.3. Rodzaje wody występującej w żywności

Właściwa ilość wody, charakterystyczna dla danego produktu, decyduje o konsystencji, wyglądzie i smaku żywności oraz jej podatności na zepsucie. Woda jest bowiem jednym z głównych czynników wpływających na intensywność procesów biochemicznych, chemicznych i fizycznych oraz tych, które decydują o rozwoju drobnoustrojów.

W produktach spożywczych woda występuje w dwóch podstawowych formach: jako tzw. woda wolna (5-96%) oraz jako woda związana.

**Woda wolna** jest słabo związana z podłożem. Pełni ona dwojaką rolę: bierze udział w procesach chemicznych, w których woda jest partnerem reakcji oraz stanowi środowisko, w którym te reakcje zachodzą. Intensywność przemian w produktach spożywczych zależy z znacznym stopniem od stosunku ilościowego wody wolnej do związanej – im więcej wody wolnej, tym przemiany zachodzą szybciej.

**Woda związana** (wg definicji Femenna) jest to ta część wody, która jest stosunkowo trwale połączona z produktem; zlokalizowana jest w bezpośrednim sąsiedztwie substancji rozpuszczonych lub zawieszonych, ma zmniejszoną aktywność, odmienne właściwości od pozostałej masy wody zawartej w danym materiale i nie zamarza do temp.  $-40^{\circ}\text{C}$ . Woda związana może występować w produkcie jako:

- a) woda higroskopijna (zaadsorbowana), powlekająca cienką warstwą powierzchnie wolne produktu,
- b) woda kapilarna, występująca w naczyniach włoskowatych i podlegająca zjawiskom kapilarnym,
- c) woda krystalizacyjna,
- d) woda konstytucyjna (związana chemicznie np. koordynacyjnie poprzez grupy polarne koloidów).

Powyższa definicja wody związanej ma dwie zalety:

- umożliwia wyodrębnienie wody związanej jako frakcji całkowitej ilości wody w produkcie,
- umożliwia ilościowe oznaczanie, gdyż wodę niezamarzającą w temperaturze  $-40^{\circ}\text{C}$  można mierzyć z zadawalającą dokładnością metodą TGA (termoanaliza różnicowa), NMR (magnetyczny rezonans jądrowy) lub kalorymetrycznie.

Większość sposobów konserwowania żywności polega na zmniejszeniu ilości wody lub zmianie jej właściwości. Wiązanie wody stało się szczególnie ważne w produkcji żywności o obniżonej zawartości tłuszczu i o średniej zawartości wilgoci (IMF, Intermediate Moisture Foods). Usunięcie tłuszczu, spełniającego rolę emulgatora, zakłóca równowagę między składnikami typowej żywności i powoduje destabilizację fazy wodnej. W celu zapewnienia odpowiedniej równowagi wodnej, na miejsce tłuszczu wprowadza się różne substancje wypełniające, które gwarantują optymalne wiązanie wody. Są to np.: sole mineralne zawierające wapń, sód, potas, fosfor w żelach białkowych, celuloza preparowana (Avicel) w żywności pieczonej (ciastka, suche przekąski) czy skrobia w produkcji serów.

### 1.3. Oznaczanie zawartości wody (substancji suchej)

#### 1.3.1. Pojęcie zawartość wody i zawartość suchej substancji

Zawartość wody w środkach spożywczych waha się od kilku procent do ponad 90% i podlega zmianom w wyniku obróbki technologicznej produktu bądź w czasie jego przechowywania (Tabela 1).

Tabela 1. Zawartość wody w różnych produktach spożywczych (Miroslawa Klepacka, Analiza żywności, Fundacja Rozwój SGGW, Warszawa 2005).

| Rodzaj produktu         | Zawartość wody [%] |
|-------------------------|--------------------|
| Oleje                   | Śladowe ilości     |
| Masło                   | 16                 |
| Produkty zbożowe, mąki  | 10-20              |
| Pieczyno                | 30-50              |
| Mięso i produkty mięsne | 60-75              |
| Ryby (świeże)           | 70-80              |
| Owoce i warzywa         | 80-96              |
| Mleko                   | 85-90              |
| Grzyby (świeże)         | 90-95              |

**Zawartość wody** w produkcie żywnościowym definiowana jest taką ilością wody, którą można w nim oznaczyć przy pomocy dostępnych i właściwych dla danego produktu metod analitycznych.

Z pojęciem zawartości wody wiąże się nieodłącznie pojęcie suchej substancji (suchej masy). Poprzez **suchą substancję** danego produktu spożywczego rozumie się pozostałość po usunięciu z niego wody.

W praktyce analitycznej często przyjmuje się, że zawartość wody i zawartość suchej substancji wzajemnie się uzupełniają, co można przedstawić w następujący sposób:

$$\text{zawartość suchej substancji [\%]} = 100 - \text{zawartość wody w \%} \quad (1),$$

$$\text{zawartość wody [\%]} = 100 - \text{zawartość suchej substancji w \%} \quad (2)$$

Zachowanie powyższej zależności jest jednak w praktyce niemożliwe, a wynika to przede wszystkim z niedostatków i zróżnicowania metod oznaczania oraz właściwości produktów spożywczych. I tak w przypadku metod suszenia, które są najszerzej stosowane w kontroli jakości, podczas suszenia termicznego usunięte zostają wraz z wodą inne substancje lotne (alkohole, niektóre aminokwasy, estry, itp.), związki termolabilne ulegające rozkładowi (sacharydy), a woda nie jest usuwana w całości. Zatem pojęcie zawartości wody i zawartości suchej substancji są pojęciami umownymi i względnymi.

W analityce rozróżnia się dwa pojęcia dotyczące suchej substancji, a mianowicie *suchą substancję całkowitą*, otrzymywaną przez suszenie produktów w określonych warunkach oraz *suchą substancję rozpuszczalną* w wodzie czyli *ekstrakt*. Z kolei ekstrakt podzielić można na:

- a) *Ekstrakt ogólny* – jest to suma rozpuszczalnych w wodzie i nielotnych do temperatury 100°C składników suchej substancji (monosacharydy, oligosacharydy, kwasy organiczne, barwniki, garbniki itp.).
- b) *Ekstrakt pozorny* – odnosi się do produktu zawierającego oprócz ekstraktu ogólnego związki lotne (alkohol etylowy, kwasy lotne) wpływające na wynik pomiaru (np. wino).
- c) *Ekstrakt rzeczywisty* – jest to ekstrakt produktu zawierającego związki lotne mierzony po oddestylowaniu tych związków.
- d) *Ekstrakt bezcukrowy* – stanowi różnicę pomiędzy zawartością ekstraktu ogólnego i sumą cukrów redukujących oraz sacharozy zawartymi w produkcie. Ekstrakt bezcukrowy to przede wszystkim alkohole wyższe (glicerol), kwasy nielotne, garbniki i barwniki.

W skład suchej substancji oprócz ekstraktu wchodzi również **substancje nierozpuszczalne w wodzie**, m.in. celuloza, błonnik, część pektyn, białek i skrobi, stąd po oznaczeniu ekstraktu i części nierozpuszczalnych oblicza się dopiero zawartość suchej substancji w produkcie.

### 1.3.2. Metody oznaczania zawartości wody

Istnieje kilka typów metod oznaczania zawartości wody i suchej substancji w produktach spożywczych:

- a) metody suszenia termicznego w różnych warunkach temperatury i ciśnienia,
- b) metoda destylacji azeotropowej,
- c) metody densymetryczne,
- d) metody refraktometryczne,
- e) metody chemiczne (określenie ilości wydzielonego gazu w reakcji chemicznej lub obliczenie stechiometryczne na podstawie reakcji z określonym odczynnikiem),
- f) metody elektryczne,
- g) pomiar za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).

#### 1.3.2. 1. Metody suszenia termicznego

Metody suszenia termicznego polegają na usunięciu wody z próbki za pomocą suszenia w pokojowej lub podwyższonej temperaturze oraz pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem; przy czym parametry te (temperatura i ciśnienie) dobiera się stosownie do właściwości badanego produktu. Ponadto suszenie można prowadzić do uzyskania stałej masy lub w ciągu umownego czasu.

W odniesieniu do wielu produktów spożywczych stosuje się suszenie do stałej masy w temp. 100-105°C pod ciśnieniem normalnym. W przypadku niektórych produktów (np. zbóż i przetworów zbożowych) lepszą dokładność i powtarzalność wyników daje suszenie w temp. 130°C w ciągu 60 min. Stosowanie tych ostatnich warunków jest dopuszczalne w odniesieniu do produktów niezawierających związków wrażliwych na podwyższoną temperaturę lub zawierających je w niewielkiej ilości (dotyczy to przede wszystkim monosacharydów). W stosunku do produktów o dużej zawartości związków termolabilnych stosuje się suszenie w warunkach obniżonego ciśnienia w odpowiednio niższej temperaturze lub w temperaturze otoczenia przy jednoczesnym zastosowaniu związków pochłaniających wodę, takich jak np. chlorek wapnia, stężony kwas siarkowy(VI)

czy bezwodnik kwasu fosforowego(V). Jeżeli składniki są szczególnie wrażliwe na utlenianie, suszenie powinno prowadzić się w atmosferze azotu lub ditlenku węgla.

Niektóre produkty zawierające dużą ilość białek, cukrów i dekstryn (np. sery czy mięsa), tworzą w początkowym etapie suszenia błonkę na powierzchni, która utrudnia, a czasami wręcz uniemożliwia dalsze odparowanie wody. W takich przypadkach zwiększa się powierzchnię parowania próbki przez zmieszanie jej z odpowiednim materiałem sypkim (najczęściej jest to przemity wodą, kwasem i wyprażony piasek morski bądź gruboziarnisty pumeks).

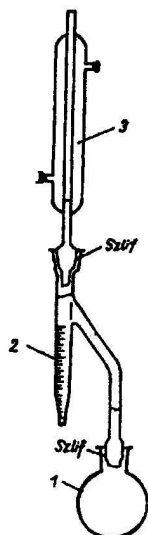
Produkty półpłynne, np. przeciery owocowe i warzywne, suszy się dwustopniowo: wstępnie próbkę podsusza się na wrzącej łaźni wodnej, a następnie umieszcza ją w suszarce w temp. 100-105°C na 1 godzinę. Do wstępnego podsuszenia można zastosować alkohol, który parując, stosunkowo szybko porywa ze sobą wodę.

Suszenie produktów płynnych, np. mleka, prowadzi się na zwiniętych paskach bibuły filtracyjnej, celem zwiększenia powierzchni parowania. W tym przypadku suszenie przeprowadza się w ciągu 6 godzin w temp. 60°C, a następnie w 102°C.

W przypadku wielu produktów spożywczych, przed etapem właściwego suszenia, próbkę należy rozdrobnić lub poddać wstępnemu suszeniu w temperaturze 50-60°C. W czasie suszenia termicznego z produktu usuwana jest woda wolna i słabo związana, nieusuwana jest natomiast woda krystaliczna i związana chemicznie.

### **1.3.2. 2. Metoda destylacji azeotropowej**

Metoda destylacji azeotropowej zaliczana jest do bezpośrednich metod oznaczania zawartości wody. Polega ona na wydzieleniu wody z badanej próbki na drodze destylacji z cieczami niemieszącymi się z wodą, lecz tworzącymi z nią mieszaniny azeotropowe o temperaturze wrzenia powyżej 100°C. Oznaczenie przeprowadza się w specjalnych aparatach (Rys. 3), gdzie skroplony w chłodnicy destylat jest odbierany w kalibrowanej probówce, stąd objętość warstwy wodnej odczytuje się bezpośrednio na skali probówki (po rozdzieleniu się destylatu na dwie warstwy).



Rys. 3. Aparat do oznaczania zawartości wody metodą destylacji azeotropowej: 1 – kolba destylacyjna, 2 – odbieralnik, 3 – chłodnica zwrotna (Miroslawa Klepacka, Analiza żywności, Fundacja Rozwój SGGW, Warszawa 2005).

Stosowane w tej metodzie rozpuszczalniki powinny być praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, powinny charakteryzować się dostatecznie wysoką (ale nie za wysoką) temperaturą wrzenia oraz mieć gęstość znacznie różną od 1 g/ml (najczęściej poniżej 1 g/ml), jest to np. toluen (temp. wrz. 111°C, d – 0.867 g/ml) czy ksylen (temp. wrz. 140°C, d – 0.862 g/ml).

Metoda ta jest najbardziej przydatna do oznaczania zawartości wody w produktach nieulegających rozkładowi w temperaturze wrzenia zastosowanego rozpuszczalnika oraz niezawierających składników lotnych rozpuszczalnych w wodzie po oddestylowaniu. Badany produkt powinien zawierać nie mniej niż 0,5% i nie więcej niż 40% wody (np. produkty przemiału zboża).

Źródłem błędów w tej metodzie może być niedokładne odczytanie objętości wody w odbieralniku na skutek tworzenia się emulsji rozpuszczalnika z wodą, bądź zatrzymywanie się kropelek wody w górnej części aparatury.

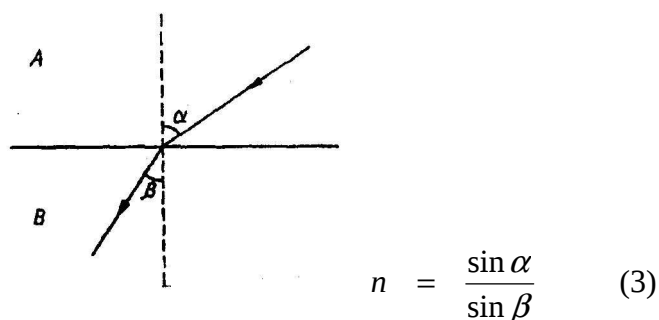
### 1.3.2. 3. Metody densymetryczne

Metody densymetryczne polegają na przygotowaniu roztworu podstawowego i oznaczeniu jego gęstości, którą na podstawie specjalnych tablic przelicza się na zawartość ekstraktu. Po oznaczeniu części nierozpuszczalnych w wodzie oblicza się zawartość wody i suchej substancji.

Metody te są stosowane przede wszystkim do tych produktów spożywczych, w których jeden składnik (np. cukry) może występować w różnych ilościach (np. marmolady, dzemy, miody itp.).

#### 1.3.2. 4. Metody refraktometryczne

Metody refraktometryczne opierają się na pomiarze współczynnika załamania światła (refrakcji). Współczynnik załamania światła stanowi stosunek prędkości światła w dwóch środowiskach o różnych właściwościach optycznych i jest równy liczbowo stosunkowi sinusów kątów, które tworzą promienie padający i załamany z normalną do powierzchni granicznej tych środowisk (Rys. 4). Jego wartość zależy od długości fali światła padającego, rodzaju substancji i jej stężenia w badanym roztworze oraz w znacznym stopniu od temperatury, w związku z czym pomiar należy przeprowadzić w określonej temperaturze lub wprowadzić odpowiednią poprawkę.



Rys. 4. Załamanie promienia świetlnego na granicy dwóch ośrodków:  $\alpha$  – kąt padania,  $\beta$  – kąt załamania,  $n$  – współczynnik refrakcji, A – środowisko optycznie rzadsze, B – środowisko optycznie gęstsze; (Mirosława Klepacka, Analiza żywności, Fundacja Rozwój SGGW, Warszawa 2005).

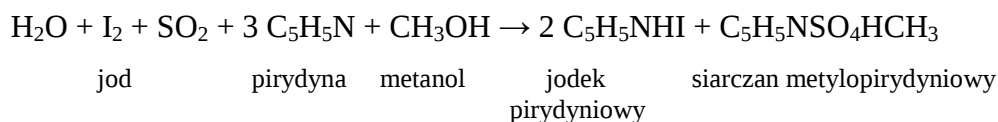
Metody refraktometryczne są stosowane przede wszystkim do oznaczania zawartości ekstraktu w przetworach owocowych (marmolady, konfitury, dzemy) i warzywnych (soki i pasty pomidorowe). Niektóre typy refraktometrów mają dwie skale, z których jedna podaje wartości współczynnika załamania światła, a druga, tzw. skala cukrowa, procentową zawartość ekstraktu. W przypadku produktów zawierających, oprócz sacharozy, duże ilości innych składników (np. koncentraty pomidorowe) nie należy korzystać ze skali cukrowej lecz dokonać odczytu współczynnika załamania światła i przeliczyć za pomocą odpowiednich wzorów lub tabel na zawartość suchej substancji.

### 1.3.2. 5. Metody chemiczne

Metody chemiczne umożliwiają oznaczenie całkowitej ilości wody, zarówno wolnej jak i związanej, charakteryzują się dość dobrą dokładnością i powtarzalnością wyników. Istnieje wiele chemicznych metod oznaczania wody, ale przy badaniach produktów żywnościowych stosuje się głównie metodę Karla-Fishera oraz metodę z węglikiem wapnia.

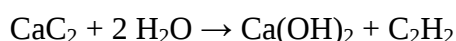
*Metoda Karla-Fischera* – oznaczenie polega na bezpośrednim miareczkowaniu metanolowego roztworu próbki badanego produktu odczynnikiem Fischera (metanolowy roztwór jodu, tlenku siarki(IV) i pirydyny) i obliczeniu procentowej zawartości wody na podstawie objętości odczynnika Fischera zużytego w trakcie miareczkowania. Warunkiem uzyskania prawidłowego wyniku jest nieobecność w produkcie innych substancji mogących reagować ze składnikami odczynnika Fischera adsorbującymi jod.

Sumarycznie reakcja przebiega następująco:



Tlenek siarki(IV) redukuje jod w roztworze metanolu i pirydyny stechiometrycznie do ilości wody zawartej w próbce; obecność pirydyny jest konieczna do zobojętnienia nadmiaru kwasu siarkowego(VI) tworzącego się w początkowym etapie reakcji. Metoda Fischera należy do bardzo dokładnych metod i nadaje się do oznaczania zawartości wody w produktach zawierających jej stosunkowo niewiele, np. w suszach.

*Metoda z węglikiem wapnia* – polega na pomiarze ilości wydzielonego acetyleny w reakcji węgliku wapnia ( $\text{CaC}_2$ ) z wodą.



Pomiaru dokonuje się najczęściej w biurcie gazometrycznej nad stężonym roztworem chlorku potasu (KCl). Zmierzoną objętość acetyleny sprowadza się do warunków normalnych (temp. 273 K, ciśnienie 760 mm Hg) według wzoru:

$$V_o = \frac{273 \cdot v \cdot P}{(273 + t) \cdot 760} \quad (4)$$

gdzie:

$V_o$  – objętość acetyleny w warunkach normalnych [ $\text{dm}^3$ ],

$v$  – objętość acetyleny w temperaturze pomiaru  $t$  °C, [ $\text{dm}^3$ ],

$P$  – ciśnienie barometryczne [mm Hg].

### 1.3.2. 6. Metody elektryczne

Zastosowane metody elektryczne oparte są na zależności między przewodnością elektryczną i wartością stałej dielektrycznej produktu a zawartością wody w badanym produkcie (ze wzrostem wilgotności produktu zwiększa się jego przewodność i wartość stałej dielektrycznej). Oznaczenia przeprowadza się za pomocą wilgotnościomierzy elektrycznych różnej konstrukcji, w których sygnał elektryczny przetwarzany jest wprost na wilgotność próby lub jednostki umowne, które za pomocą dołączonych do aparatu wykresów lub tablic przelicza się na wilgotność (odpowiednich dla danego produktu).

Metody elektryczne oznaczania wilgotności stosuje się w skupie, obrocie, przetwórstwie i przechowywaniu ziarna zbóż, roślin strączkowych i rzepaku.

### 1.3.2. 7. Pomiar za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Metoda magnetycznego rezonansu jądrowego wykorzystuje zjawisko pochłaniania energii pola elektromagnetycznego z zakresu fal radiowych przez jądra atomów wodoru wody znajdującej się w badanym produkcie.

W stałym jednorodnym polu magnetycznym jądra wodoru mogą przybierać orientację równoległą (o niższej energii) lub antyrównoległą (o wyższej energii) do przyłożonego pola. W polu tym momenty magnetyczne jąder wodoru wykonują ruch precesyjny wokół kierunku stałego pola magnetycznego (precesja Larmora). Gdy częstotliwość precesji larmorowskiej równa się z częstotliwością pola elektromagnetycznego, energia ulega absorpcji, jądro zmienia orientację, osiągając wyższy stan energetyczny, a urządzenie rejestrujące wykazuje sygnał. Energia pola elektromagnetycznego wysokiej częstotliwości jest pochłaniana przez jądra wodoru proporcjonalnie do ich ilości, stąd ilość pochłoniętej energii może być miarą wilgotności produktu. Pomiar przeprowadza się za pomocą spektrometrów NMR. Metoda ta ma wiele zalet: charakteryzuje się dużą dokładnością i powtarzalnością wyników, jest szybka, nadaje się do pomiarów seryjnych oraz do oznaczeń w szerokim zakresie wilgotności (3-100%), wynik nie zależy od składu chemicznego, granulacji czy upakowania próby; zasadniczą wadą jest wysoki koszt aparatury.

## II. Część doświadczalna

### 2.1. Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest praktyczne zaznajomienie się z metodyką oznaczania zawartości wody i suchej substancji w wybranym produkcie spożywczym (w mące).

#### 2.1.1. Zasada metody

Metoda polega na odparowaniu wody z próbki produktu w procesie suszenia i wagowym określeniu pozostałości (suchej masy).

#### 2.1.2. Odczynniki, sprzęt i aparatura

- |                                                    |         |
|----------------------------------------------------|---------|
| • suszarka o temperaturze 130°C                    | 1 szt., |
| • waga techniczna z dokładnością ważenia do 0,01 g | 1 szt., |
| • naczynko wagowe                                  | 1 szt., |
| • łopatka                                          | 1 szt., |
| • eksykator ze środkiem suszącym $P_2O_5$          | 1 szt., |
| • szczypce metalowe                                | 1 szt.  |

#### 2.1.3. Wykonanie oznaczenia

Naczynko wagowe zważyć na wadze technicznej z dokładnością do 0,01 g. Przenieść do niego około 10 g próbki mąki, zważyć ponownie, a następnie umieścić w suszarce o temp. 130°C na 1 godz. Próbkę ostudzić w eksykatorze próżniowym nad  $P_2O_5$  (1 godz.), po czym zważyć z dokładnością do 0,01 g.

#### 2.1.4. Opracowanie wyników

Obliczyć procentową zawartość suchej substancji i wody w badanej mące.

#### 2.1.5. Interpretacja wyników

Uzyskany wynik odnieść do norm. Górna granica wilgotności dla wszystkich typów mąki wynosi 15%; wyjątek stanowi mąka krupczatka, która może zawierać do 15,3% wody.

## **Literatura**

1. Sikorski Zdzisław E.(red.), *Chemia Żywności*, wyd. 4, WNT, Warszawa, 2002.
2. Klepacka Mirosława (red.), *Analiza żywności*, Fundacja Rozwój SGGW, Warszawa 2005.
3. Małecka Maria (red.), *Wybrane metody analizy żywności*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, 2003.
4. Krełowska-Kułas Maria, *Badanie jakości produktów spożywczych*, PWE, Warszawa 1993.