SORPCJA PARY WODNEJ NA ŁUSZCZYNACH RZEPAKU

Zofia Sokołowska, Tadeusz Rudko, Piotr Bańka¹, Mieczysław Hajnos

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin e-mail: zosia@maja.ipan.lublin.pl

Streszczenie. Badano sorpcję pary wodnej na łuszczynach rzepaku jarego odmiany Star o różnej podatności na pękanie. Wyniki sorpcji pary wodnej przedstawiono w postaci izoterm sorpcji i desorpcji oraz opisano równaniem izotermy adsorpcji BET. Otrzymane izotermy można zaliczyć do typu II według klasyfikacji BET. Na obu typach łuszczyn ilość zasorbowanej pary wodnej była podobna i tylko nieznacznie większa na łuszczynach podatnych na pękanie. Podobna, lecz mniej wyraźna, zależność występuje dla izoterm desorpcji. Na podstawie danych sorpcji obliczono powierzchnię właściwą, zgodnie z polską normą PN-Z-19010-1. Średnia powierzchnia właściwa badanych łuszczyn rzepaku obliczona z izoterm sorpcji wynosiła ok. 260 m²·g⁻¹, a wyliczana z izoterm desorpcji ok. 290 m²·g⁻¹. Generalnie, łuszczyny podatne na pękanie charakteryzowały się większą sorpcją pary wodnej, pętlą histerezy i powierzchnią właściwą.

Słowa kluczowe: łuszczyny rzepaku, sorpcja pary wodnej, powierzchnia właściwa

WSTĘP

Z gospodarczego punktu widzenia pękanie łuszczyn i osypywanie nasion rzepaku jest zjawiskiem niekorzystnym, powodującym straty plonu nasion od 8 do 12% [8], a w przypadku wystąpienia w okresie dojrzewania rzepaku burz, przemiennych opadów i nasłonecznienia straty przekraczają 20%. Cecha ta jest uwarunkowana genetycznie, a także wpływ na nią mają czynniki środowiskowe [5,24]. Podatność na pękanie zależy od odmiany, stopnia dojrzałości i aktualnej wilgotności łuszczyn oraz od warunków uprawowych (nawożenia, zagęszczenia roślin) i stopnia porażenia przez choroby [19].

¹Stypendysta projektu Nr Z/2.06/II0105 współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego (ES) w ramach Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju Regionalnego oraz budżetu państwa.

Higroskopijność materiałów biologicznych jest podstawową cechą mającą znaczenie we wszystkich ogniwach postępowania z nimi. Materiały organiczne mogą wchłaniać wodę, co ma decydujący wpływ na ich właściwości. Wrażliwość tych produktów na wodę i zdolność jej sorpcji mogą być określane na podstawie izoterm sorpcji wody [9,10,11,23]. Powierzchnia właściwa jest jednym z ważniejszych parametrów, charakteryzujących zdolności adsorbentów do adsorpcji gazów, par oraz jonów. Definiuje się ją jako powierzchnię przypadającą na jednostkę masy i zazwyczaj wyraża się w m²·g⁻¹. Najczęściej parametr ten wyznacza się z danych adsorpcji różnych gazów, a obliczenia przeprowadza się w oparciu o założenia teorii Brunauer'a-Emmet'a-Teller'a (BET).

Celem pracy było zbadanie sorpcji pary wodnej na łuszczynach rzepaku o różnej podatności na pękanie oraz obliczenie powierzchni właściwej łuszczyn.

MATERIAŁ I METODA

Materiał badawczy stanowiły, losowo wybrane, łuszczyny rzepaku jarego odmiany Star, pobrane z roślin w okresie pełnej dojrzałości. Przed poddaniem łuszczyn badaniom sorpcyjnym, przeprowadzono ocenę ich podatności na pękanie w teście zginania, wyodrębniając dwie grupy łuszczyn łatwo i trudno pękających [14].

Pomiary adsorpcji-desorpcji pary wodnej wykonywano w warunkach statycznych, w temperaturze 20°C (378 K). Łuszczyny zostały pocięte na poprzeczne odcinki o długości około 0,5 cm. Próbki wstępnie osuszano nad stężonym kwasem siarkowym (d = 1,83). Próbkę ważono kilkakrotnie, co 24 godz., aż do osiągnięcia stałej wagi, a następnie wykonywano pomiary adsorpcyjne. Próbki umieszczono w naczyńkach wagowych i pozostawiano w komorze próżniowej nad roztworami kwasu siarkowego o różnej gęstości. Równowagowa prężność pary wodnej w komorze (p/p₀) była związana z gęstością roztworów kwasu siarkowego. Próbki ważono po ustaleniu się równowagi tj. po 48 godzinach. Ilość zasorbowanej pary wodnej obliczano jako różnicę wagi próbki z zasorbowaną parą wodną i próbki suszonej w temperaturze 105°C. Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze 20°C w trzech powtórzeniach.

Powierzchnię właściwą wyznaczano z izoterm adsorpcji-desorpcji pary wodnej, z liniowej postaci równania BET [6,12,16] w zakresie ciśnień względnych 0 0,35:

$$\frac{x}{N(1-x)} = \frac{1}{C_{BET}N_m} + \frac{(C_{BET}-1)}{C_{BET}N_m}x$$
(1)

W równaniu $x = p \cdot p_0^{-1}$ jest względną prężnością pary wodnej, N jest ilością zaadsorbowanej pary lub gazu, N_m jest to tzw. pojemność monowarstwy, a C_{BET} jest stałą równania (stała BET). Pierwszym etapem w tej metodzie jest obliczenie pojemności monowarstwy (N_m) z liniowej formy równania BET w zakresie względnej prężności pary wodnej 0<p·p₀⁻¹>0,35. Następnym krokiem jest obliczenie powierzchni właściwej z zależności:

$$S = N_m \cdot M^{-1} \cdot A \cdot \omega, \tag{2}$$

gdzie: *M* jest ciężarem molowy gazu lub pary (gram·mol⁻¹), *A* jest liczbą Avogadro (6,02 $\cdot 10^{23}$ cząsteczek w jednym molu), ω jest polem powierzchni zajmowanym przez jedną cząsteczkę gazu lub pary (m² na cząsteczkę). Obliczenia przeprowadzono przyjmując 10,8 $\cdot 10^{-20}$ m² jako powierzchnię zajmowaną przez jedną molekułę wody.

Sposób wykonania pomiarów sorpcji pary wodnej oraz wyznaczania powierzchni właściwej jest zgodny z polską normą PN-Z-19010-1 [1997], obowiązującą przy wyznaczaniu powierzchni właściwej gleb.

WYNIKI I DYSKUSJA

Otrzymane wyniki sorpcji pary wodnej na łuszczynach rzepaku przedstawiono w postaci izoterm sorpcji i desorpcji. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe izotermy sorpcji (szare symbole) i desorpcji (białe symbole) pary wodnej na łuszczynach rzepaku o różnej podatności na pękanie. Na obu typach łuszczyn rzepaku ilość zasorbowanej pary wodnej jest podobna i tylko nieznacznie większa na łuszczynach podatnych na pękanie (próbki nr 5). Podobna, lecz mniej wyraźna, zależność występuje dla izoterm desorpcji. Maksymalna ilość zasorbowanej pary wodnej, przy p·p₀⁻¹= 0,98, wynosiła ok. 630 mg·g⁻¹ dla łuszczyn podatnych na pękanie i ok. 500 mg·g⁻¹ dla łuszczyn trudno pękających. Jak wynika z rysunku 1 otrzymane izotermy można zaliczyć do typu II według klasyfikacji BET. Zgodnie z teorią BET izotermy adsorpcji fizycznej typu II charakteryzują się kształtem zbliżonym do litery S i dodatnią wartością stałej C_{BET}, wynoszącą od 3-4 do kilkuset [6,12].

Dla obu rodzajów badanych łuszczyn stwierdzono obecność pętli histerezy na izotermie. Pętla ta jest większa dla próbek nr 5 tj. łuszczyn łatwo pękających. Najczęściej występowanie histerezy wyjaśniane jest w oparciu o zjawiska kondensacji kapilarnej w mikroporach. Dla materiałów organicznych typu torfów, murszy, korzeni roślin czy produktów spożywczych, drugim czynnikiem odpowiedzialnym za występowanie histerezy jest pochłanianie objętościowe wody oraz pęcznienie [2,7,18,22]. Wydaje się, że w przypadku łuszczyn rzepaku najprawdopodobniej, oba te czynniki decydują o występowaniu pętli histerezy. Jak wynika z badań porozymetrycznych Rudki i współ. [15], łuszczyny rzepaku charakteryzują się wyraźnie różną mikrostrukturą. Łuszczyny bardziej podatne na pękanie cechuje wyższa zawartość mikroporów w porównaniu do łuszczyn trudno pękających. Generalnie, łuszczyny podatne na pękanie charakteryzują się większą sorpcją pary wodnej (rys. 1), większą pętlą histerezy (rys. 2) oraz wyższą zawartością mikroporów [15].



Rys. 1. Izotermy sorpcji pary wodnej i pętle histerezy na łuszczynach rzepaku trudno (10a) i łatwo pękających (5 g). Objaśnienia: $p \cdot p_0^{-1}$ – względna prężność pary wodnej, N – ilość zasorbowanej pary wodnej, symbole: szare – adsorpcja (ads), białe – desorpcja (des)

Fig. 1. Sorption isotherms and hysteresis loops of water vapour sorption on more resistant (10a) and easily breakable (5 g) rape pods. Abbreviations: $p \cdot p_0^{-1}$ – relative water pressure, N – amount of sorbed water vapour, grey symbols (ads) – adsorption, white symbols (des) – desorption

Rysunek 2 przedstawia przykładowe, izotermy sorpcji pary wodnej oraz ich liniową postać, tzw. BET slope dla próbek nr 10c i 5c. W tabeli 1 zamieszczono parametry równania BET oraz obliczone wielkości powierzchni właściwej z kolejnych powtórzeń pomiarów sorpcyjnych.

Powtarzalność wyników jest wysoka. Doświadczalne dane sorpcyjne są dobrze opisywane przez równanie BET w przedziale względnej prężności pary wodnej 0 0,35. Świadczą o tym wysokie współczynniki korelacji dopasowania danych doświadczalnych do izotermy (tab. 1). Dodatnia wartość stałej C_{BET} także świadczy o poprawności wykonania pomiarów i obliczeń.



Rys. 2. Izotermy sorpcji pary wodnej na trudno (10c) i łatwo (5c) pękających łuszczynach rzepaku. Objaśnienia: A – izoterma sorpcji, B – liniowa forma izotermy BET
Fig. 2. Water vapour sorption isotherms on more resistant (10c) and easily breakable (5c) rape pods. Abbreviations: A – sorption isotherm, B – BET slope

Tabela 1. Parametry równania BET w przedziale 0p_0^{-1}\!\!>\!\!0,\!35 oraz powierzchnia właściwa łuszczyn rzepaku trudno (próbki nr 10) i łatwo (próbki nr 5) pękających

Table 1. Parameters of the BET equation for its lineal range of 0 0.35 and specific surface area of more resistant (samples No. 10) and easily breakable (samples No. 5) rape pods

Nr próbki Sample number	$N_m mg \cdot g^{-1}$	C _{BET}	\mathbb{R}^2	$\frac{S(H_2O)}{m^2 \cdot g^{-1}}$		
izoterma sorpcji – sorption isotherm						
10a	74,1	135,8	0,999	267,6		
10c	72,6	153,4	0,999	262,5		
10e	69,9	155,2	0,999	252,6		
10g	55,1	56,3	0,997	199,0		
5a	83,0	198,5	0,999	300,1		
5c	78,7	327,5	0,998	284,5		
5g	91,2	313,1	0,998	329,5		
5k	55,2	66,7	0,998	229,5		
5m	65,8	157,3	0,999	237,7		
5r	60,1	82,1	0,998	217,2		
izoterma desorpcji – desorption isotherm						
10a	86,2	91,5	0,998	301,5		
10c	81,7	97,8	0,998	295,9		
10e	78,4	52,9	0,994	283,2		
10g	72,7	49,1	0,996	262,6		
5a	92,7	159,0	0,998	335,2		
5c	97,2	157,7	0,997	351,1		
5g	99,8	150,1	0,997	360,5		
5k	71,3	71,6	0,995	257,6		
5m	71,4	55,1	0,995	258,2		
5r	69,6	55,2	0,995	241,4		

Objaśnienia: 10a, 10c, 10g – powtórzenia pomiarów sorpcji dla próbek łuszczyn trudno pękających; 5a, 5c, 5g, 5k, 5m, 5r – powtórzenia dla próbek łuszczyn łatwo pękających; N_m, C_{BET} – patrz równanie BET: R^2 – współczynnik korelacji liniowej.

Explanations: 10a, 10c, 10e, 10g – replication of sorption measurements for more resistant pods; 5a, 5c, 5g, 5k, 5m, 5r – easily breakable pods; N_m , C_{BET} – see BET equation; R^2 – correlation coefficient.

Średnia powierzchnia właściwa badanych łuszczyn rzepaku obliczona z izoterm sorpcji wynosi ok. 260 m²·g⁻¹, a obliczona z izoterm desorpcji ok. 290 m²·g⁻¹. Powierzchnia właściwa łuszczyn łatwo pękających (próbka nr 5) wynosi średnio 260-300 m²·g⁻¹ i jest niewiele wyższa od powierzchni właściwej łuszczyn trudno podatnych na pękanie (próbka nr 10). Łuszczyny trudno podatne na pękanie (próbki nr 10) charakteryzują się średnią powierzchnią właściwą wynoszącą ok. 250-290 m²·g⁻¹. Wyniki średniej powierzchni właściwej oraz empiryczne i standardowe odchylenie wyników zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości średnie (S_{aver.}), empiryczne ($\delta_{exp.}$) i standardowe (δ) odchylenie dla wyników powierzchni właściwej łuszczyn rzepaku

Table 2. Average value ($S_{aver.}$), empirical ($\delta_{exp.}$) and standard (δ) deviation of specific surface area of rape pods

Próbka – Sample	S_{aver} $(m^2 \cdot g^{-1})$	$\delta_{exp.}$	δ			
Sorpcja – Sorption						
wszystkie próbki – all samples	258,0	39,6	37,5			
próbki nr 10 – samples No. 10	245,4	31,6	27,3			
próbki nr 5 – samples No. 5	266,4	44,8	40,9			
Desorpcja – Desorption						
wszystkie próbki – all samples	294,8	42,1	39,9			
próbki nr 10 – samples No. 10	285,8	17,3	14,9			
próbki nr 5 – samples No. 5	300,7	53,8	49,1			

Otrzymane wyniki są zgodne z wynikami otrzymanymi dla innych materiałów organicznych. I tak np. powierzchnia właściwa celulozy jest w granicach 195-250 m²·g⁻¹ [4], a korzeni pszenicy odmiany Omega wynosi od 334 do 390 m²·g⁻¹ [21]. Natomiast obliczona przez nas, na podstawie danych sorpcji pary wodnej z pracy Ayranci i Duman [1], powierzchnia właściwa nasion fasolnika chińskiego naturalnych i w postaci sproszkowanej wynosiła odpowiednio 153,9 m²·g⁻¹ i 154,2 m²·g⁻¹. Powierzchnia właściwa materiałów organicznych lub pochodzenia roślinnego np. torfów, murszy czy kwasów humusowych [16-18], obliczona z danych adsorpcji pary wodnej jest zazwyczaj duża, zdecydowanie większa niż dla sorbentów mineralnych [20].

Generalnie, w porównaniu do adsorbentów nieorganicznych wyznaczanie powierzchni właściwej materiałów organicznych jest bardziej skomplikowane. Wynika to z silnego powinowactwa polarnych adsorbatów do takich materiałów. W przypadku gleb organicznych należałoby mówić o sorpcji, a nie o adsorpcji fizycznej pary wodnej. Pochłanianie objętościowe (absorpcja) pary wodnej jest jednym z czynników wpływających na zawyżanie wielkości powierzchni gleb organicznych, wyznaczanych na podstawie danych adsorpcyjnych. Dlatego też wielkości powierzchni właściwej wyznaczonej z izotermy desorpcji pary wodnej są zdecydowanie wyższe, niż wyznaczonej z części adsorpcyjnej izotermy. Także wstępne przygotowanie tych materiałów (suszenie w suszarce) prowadzi do praktycznie nieodwracalnych zmian w strukturze i charakterze powierzchni (hydrofobizacja) i jest drugim źródłem ewentualnych błędów. Sokołowska i in. [17]. Dlatego też Chiou i in. [3] zaproponowali, w przypadku substancji organicznych, termin *apparent surface area* dla powierzchni, wyznaczonych adsorbatami polarnymi.

WNIOSKI

1. Powierzchnia łuszczyn rzepaku charakteryzowała się wysokim powinowactwem do pary wodnej. Maksymalna ilość zasorbowanej pary wodnej, przy $p \cdot p_0^{-1} = 0,98$, wynosiła około 630 mg · g⁻¹ dla łuszczyn podatnych na pękanie i około 500 mg · g⁻¹ dla łuszczyn trudno pękających.

2. Dla obu typów łuszczyn rzepaku izotermy sorpcji-desorpcji pary wodnej przebiegały podobnie, a ilości zasorbowanej pary wodnej były tylko nieznacznie większe na łuszczynach podatnych na pękanie.

3. Doświadczalne dane sorpcyjne dobrze opisywało równanie BET w przedziale względnej prężności pary wodnej 0 0.35. Świadczą o tym wysokie współczynniki korelacji dopasowania danych doświadczalnych do izotermy BET.

4. Powierzchnia właściwa łuszczyn łatwo pękających wynosiła średnio około 260-300 m²·g⁻¹ i była niewiele wyższa od powierzchni właściwej łuszczyn trudno podatnych na pękanie. Łuszczyny trudno podatne na pękanie charakteryzowały się średnią powierzchnią właściwą wynoszącą ok. 250-290 m²·g⁻¹.

5. Generalnie, łuszczyny podatne na pękanie cechowała większa sorpcja pary wodnej, pętla histerezy i powierzchnia.

PIŚMIENNICTWO

- 1. Ayranci E., Duman O.: Moisture sorption isotherms of cowpea (*Vigina unguiculata* L. Walp) and its protein isolate at 10, 20 and 30°C. J. Food Eng., 70, 83-91, 2005.
- 2. Boki K., Ohno S.: Moisture sorption hysteresis in kudzu starch and sweet potato starch. J. Food Sci., 56, 125-127, 1991.
- 3. Chiou C.T., J-F Lee, Boyd S.A.: The surface area of soil organic matter. Envron. Sci. Technol., 24, 1164-1166, 1990.
- 4. Chirkowa J., Andersons B., Andersone I.: Determination of standard isotherms of sorption of some vapors with cellulose. J. Coll. Inter. Sci., 176, 284-289, 2004.
- 5. **Garlicka W.:** Wstępne badania nad anatomią pękających i trudno pękających łuszczyn rzepaku. Hodowla Roślin Aklimatyzacja i Nasiennictwo, 5, 233-256, 1967.
- 6. Gregg S.J., Sing K.S.W.: Adsorption, surface area and porosity. Acad. Press. 1-356, 1978.

- Jamroz J. Sokołowska Z., Hajnos M.: Moisture sorption hysteresis in potarto starch extrudates. Int. Agrophysics, 13, 451-455, 1999.
- 8. Kadkol G., Macmillan R., Burrow R., Halloran G.: Evaluation of Brassica genotypes for resistance to shatter. I. Development of a laboratory test. Euphytica, 33, 63-73, 1984.
- Kamiński W., Kudara T.: Material-moisture equilibrium for foods and biomaterials. W: Developments in drying. Eds. Arun S.Mujundar, Sirikalaya Suvachittanont, Kasetsart Univ. Press Bangkok, Thailand, Vol.II, 37-70, 2000.
- 10. Labuza T.: Sorption phenomena in foods. Food Technol., 22, 263-272, 1968.
- 11. Lewicki P.P.: Water sorption isotherms and their estimation in food model mechanical mixtures. J. Food Eng., 32, 47-68, 1997.
- 12. Ościk J.: Adsorpcja. PWN, Warszawa, (Wyd. drugie), 54-141, 1979.
- Polska Norma PN-Z-19010-1 "Jakość gleby. Oznaczanie powierzchni właściwej metodą sorpcji pary wodnej (BET)", 1997.
- Rudko T.: Próba zastosowania testu zginania do oceny podatności łuszczyn rzepaku jarego na pękanie. Acta Agrophysica, 37, 193-198, 2000.
- Rudko T., Hajnos M., Sokołowska Z.: Próba zastosowania porozymetrii rtęciowej do badania mikrostruktury łuszczyn rzepaku. Rośliny Oleiste, t. XXV, 81-87, 2004.
- Sokołowska Z.: Adsorpcyjne metody badań organicznych ciał stałych powierzchnia właściwa. W: "Metody Badań Substancji Humusowych Ekosystemów Wodnych i Lądowych", Red. D. Gołębiowska, Wyd. AR Szczecin 2004, 47-56, 2004.
- Sokołowska Z., Matyka-Sarzyńska D.: Metodyczne aspekty wyznaczania powierzchni właściwej utworów murszowych z izoterm sorpcji pary wodnej. Acta Agrophysica, 68, 205-214, 2002.
- Sokołowska Z., Hajnos M., Matyka-Sarzyńska D., Gawlik J.: Effect of secondary transformation state of peaty-muck soils on adsorption isotherm of water vapour. Acta Agrophysica, 26, 41-49, 2000.
- Szot B., Szpryngiel M., Grochowicz M., Tys. J., Rudko T., Stępniewski A., Żak W.: Optymalna technologia pozyskiwania nasion rzepaku. Instrukcja wdrożeniowa. Instytut Agrofizyki PAN, 1996.
- Stawiński J., Gliński J., Ostrowski J., Stępniewska Z., Sokołowska Z., Bowanko G., Józefaciuk G., Księżopolska A., Matyka-Sarzyńska D.: Przestrzenna charakterystyka powierzchni właściwej gleb ornych Polski. Acta Agrophysica, 33, 2000.
- 21. **Szatanik-Kloc A.:** Wpływ pH i stresu glinowego na właściwości fizykochemiczne korzeni roślin zbożowych. Praca doktorska, IA PAN, Lublin, 2000.
- 22. **Szatanik-Kloc A.:** Zmiany mikroporowatości korzeni jęczmienia pod wpływem stresu glinowego: badanie metodą adsorpcji-desorpcji pary wodnej i azotu. Acta Agrophysica, 7, 1015-1026, 2006.
- Świtka J., Krasowski Z.: Zastosowanie izoterm sorpcji wody w technologii żywności. Przemysł Spożywczy 4, 105-107, 1990. Ś jest po S. Trzeba przenieść po Szatanik i wtedy zmienić całe cytowania w teście.
- 24. **Tomaszewska Z.:** Badania morfologiczne i anatomiczne łuszczyn kilku odmian rzepaku i rzepiku ozimego oraz przyczyny i mechanizm ich pękania. Hodowla Roślin, Aklimatyzacja i Nasiennictwo, t. 8, z. 2, 147-180, 1964.

SORPTION OF WATER VAPOUR ON RAPE PODS

Zofia Sokołowska, Tadeusz Rudko, Piotr Bańka, Mieczysław Hajnos

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin e-mail: zosia@maja.ipan.lublin.pl

Abstract. On rape pods (siliques) sorption of water vapour was investigated. The pods of variety Star spring rape were taken from plants at full maturity growth stage. Two kind of pods with various resistance to breakage, i.e., easily breakable and more resistant, were used. The results are presented as sorption-desorption isotherms. Brunauer-Emmet and Teller (BET) equation was used to analyse the experimental sorption data. All the isotherms belong to type II according to BET classification. For both kinds of pods the amount of sorbed water was similar, although for the easily breakable pods a slightly larger amount of sorbed water was observed. To obtain estimates of surface area, the sorption isotherms were analysed using the BET equation, according to Polish Standard PN-Z-19010-1. The average surface area of the rape pods evaluated from sorption isotherm was about 260 m² g⁻¹, whereas it was equal to 290 m² g⁻¹ when desorption data was used. Generally, easily breakable pods exhibit more pronounced sorption of water vapour, hystersis loop, and specific surface area.

Keywords: rape pods, water vapour sorption, specific surface area