

Tradiční a moderní metody stanovení vlhkosti v potravinách

Tereza Machoňová

Bakalářská práce
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav technologie potravin

akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Tereza Machoňová**

Osobní číslo: **T14229**

Studijní program: **B2901 Chemie a technologie potravin**

Studijní obor: **Chemie a technologie potravin**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Tradiční a moderní metody stanovení vlhkosti v potravinách**

Zásady pro vypracování:

I. Teoretická část

1. Voda v potravinách (formy a dostupnost).
2. Význam sledování obsahu vody v potravinách při technologii a skladování.
3. Tradiční metody stanovení obsahu vody v potravinách.
4. Moderní principy využívané pro detekci obsahu vody.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

[1] KRESS- ROGERS, E.; BRIMELOW, C.J.B. Instrumentation and Sensors for the Food Industry (2nd Edition). Woodhead Publishing, 2001. ISBN 978-1-85573-560-6 (kap. 16.3 Water activity levels in food and their control)

[2] OPALIŃSKI, I., M. CHUTKOWSKI a Ali HASSANPOUR. Rheology of moist food powders as affected by moisture content. Powder Technology [online]. 2016, 294, 315-322

[3] NIELSEN, S. Suzanne. Food analysis. 4th ed. New York: Springer, 2010. ISBN 978-1-4419-1478-1

Vedoucí bakalářské práce: **Mgr. Martina Bučková, Ph.D.**

Ústav technologie potravin

Datum zadání bakalářské práce: **3. února 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **5. května 2017**

Ve Zlíně dne 3. února 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: MACHONŮVÁ TEREZA Obor: CHEMIE A TECHNOLOGIE POTRAVIN

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 5.5.2017

Tereza Machonová

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění

školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

- (1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.
- (2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.
- (3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na stanovení vlhkosti vody v potravinách pomocí tradičních a moderních metod. Tradičních metod existuje celá řada a jsou v potravinářských technologiích běžně používány. Vyvíjeny jsou ale také metody nové, modernější, k zajištění kvalitního monitoringu vlhkosti v potravinách. Je zde stručně charakterizována voda jako chemická molekula, dále jsou uvedeny základní funkce vody v potravinách a důvody, proč je dobré ji stanovovat. Stěžejní část práce je pak zaměřena na souhrn a vysvětlení tradičních a moderních metod zjišťování vlhkosti v potravinách, jejich uplatnění v potravinářských provozech.

Klíčová slova: vlhkost, potraviny, obsah vody v potravinách, tradiční metody, moderní technologie, metody stanovení vody v potravinách, pšeničný lepek, sušení rozprašováním, bod tuhnutí, titrace Karla Fischera.

ABSTRACT


This work is focused on determination of moisture in food using traditional and modern methods. There are a number of traditional methods and they are commonly used in food technology. But new methods are being developed, more modern methods are needed to ensure the quality of moisture monitoring in food. First, I describe water as a chemical molecule, the basic function of water in food and the reasons for its determination. The main part of the work is focused on summary and explanation of traditional and modern methods of moisture detection in food and their use in the food industry.

Keywords: moisture, water content in food, traditional methods, modern technologies, determination of water in food, wheat gluten, spray drying, freezing point, Karl Fischer titration.

Velké poděkování patří vedoucí mé bakalářské práce Mgr. Martině Bučkové, PhD. za odborné vedení, cenné rady a vstřícnost při konzultacích. Dále bych chtěla poděkovat celé mé rodině, především mamince Erice, za trpělivost.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická, nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Dne 5. 5. 2017 ve Zlíně

Podpis: 

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 PŘÍTOMNOST VODY V POTRAVINÁCH	12
1.1 FORMY VODY V POTRAVINÁCH.....	12
1.2 FUNKCE VODY V POTRAVINÁCH	13
1.2.1 Vliv obsahu vody na strukturu a stabilitu potravin	14
1.2.2 Voda ve funkci rozpouštědla.....	14
1.2.3 Voda jako tepelný přenašeč	15
1.3 VODNÍ AKTIVITA JAKO VYJÁDRĚNÍ OBSAHU VLHKOSTI V POTRAVINÁCH.....	16
1.4 MNOŽSTVÍ VODY V POTRAVINÁCH.....	20
1.5 VÝZNAM SLEDOVÁNÍ OBSAHU VLHKOSTI V POTRAVINÁCH PŘI SKLADOVÁNÍ A ZPRACOVÁNÍ POTRAVIN	22
2 TRADIČNÍ METODY ZJIŠŤOVÁNÍ VLHKOSTI V POTRAVINÁCH	26
2.1 TERMOGRAVIMETRICKÉ METODY.....	26
2.1.1 Metody sušení v peci.....	27
2.1.2 Stanovení pomocí infračerveného světla.....	29
2.1.3 Halogenové zářiče.....	29
2.1.4 Mikrovlnný analyzátor.....	29
2.2 CHEMICKÉ METODY	30
2.2.1 Titrační metoda Karla Fischera.....	30
2.3 SPEKTROSKOPICKÉ METODY	32
2.3.1 Spektroskopie v blízké infračervené oblasti, NIR.....	32
2.3.2 Mikrovlnná spektroskopie.....	32
2.3.3 Nukleární magnetická resonance, NMR.....	33
2.4 ELEKTROMETRICKÉ STANOVENÍ.....	35
2.4.1 Odporové (impedanční) metody.....	35
2.4.2 Stanovení vody zjištěním dielektrické konstanty.....	36
2.5 REFRAKTOMETRICKÉ STANOVENÍ	36
2.5.1 Měření pomocí indexu lomu.....	36
2.5.2 Refraktometrické stanovení vody metodou P. E. Zajčenka a V. P. Ružechina.....	37
2.6 OSTATNÍ METODY	37
2.6.1 Stanovení pomocí plynové chromatografie.....	38
2.6.2 Měření hustoty - densimetrické stanovení.....	38
2.6.3 Freezing point - bod tuhnutí.....	38
2.7 DESTILAČNÍ METODA.....	39
3 MODERNÍ METODY ZJIŠŤOVÁNÍ VLHKOSTI V POTRAVINÁCH.....	41

3.1 HEADSPACE PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE, HSGC.....	41
3.2 METODA ČASOVÉ REFLEKTOMETRIE, TDR.....	42
3.3 NEUTRONOVÁ MODERAČNÍ METODA.....	42
3.4 KAPACITNÍ SNÍMACÍ SYSTÉM.....	43
3.5 STANOVENÍ OBSAHU VLHKOSTI POMOCÍ PŠENIČNÉHO PROTEINU.....	44
ZÁVĚR.....	46
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	47
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	51
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	53
SEZNAM TABULEK.....	54

ÚVOD

Voda je nedílnou součástí téměř všech potravin. I přesto, že není nositelem energie, hraje velmi důležitou roli ve struktuře, vzhledu, chuti surovin a hlavně jejich postupné degradaci. Vzhledem k tomu, že téměř ve všech potravinových materiálech je obsažen alespoň minimální obsah vody, je znalost jejího chování nezbytná. Vlhkost se projevuje ve všech operacích, které jsou s potravinami prováděny, počínaje samotným vypěstováním suroviny, následnou sklizní, krátkodobým i dlouhodobým skladováním až po zpracování a expedici ke spotřebiteli. Mnozí se mohou domnívat, že se problematika vlhkosti v potravinách týká pouze velkých výrobců a zemědělců, ale zdaleka tomu tak není. Každý člověk se s tímto problémem setkává dennodenně, aniž by si to vůbec uvědomoval. Již každodenní skladování a použití potravin se zcela určitě dotýká každého z nás. Další stranou věci je průmyslová výroba. Pokud výrobce nebude přesně znát parametry suroviny, ze které vyrábí další produkty, nebude nikdy schopen optimalizovat výrobu pro danou surovinu a tím pádem vyrobit nezávadnou a chutnou potravinu.

Cílem této práce je objasnění podstaty chování vody v potravinách, její vliv na údržnost při skladování a zpracování potravin a samotný význam jejího sledování. Další část práce je zaměřena na popis jednotlivých tradičních metod, jejich využití pro konkrétní suroviny a použití v potravinářských provozech. V poslední části jsou uvedeny metody moderní, jejich základní princip a možnosti budoucího vývoje v potravinářských provozech.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PŘÍTOMNOST VODY V POTRAVINÁCH

K objasnění, proč je některá potravina stabilnější a jiná méně, je zapotřebí znát strukturu vody. Voda, chemickým vzorcem psáno jako H_2O , je tvořena jednotlivými molekulami, které jsou spojeny vodíkovými můstky. Každá samostatná molekula vody je tvořena dvěma atomy vodíku a jedním atomem kyslíku, kde má každý atom vodíku parciální kladný náboj a atom kyslíku dva elektrony s parciálním negativním nábojem. Obsah vody v potravinách je variabilní. Je to způsobeno hlavně rozdílným chemickým složením surovin obsažených v potravinách (živočišné tkáně a rostlinná pletiva), dále pak způsobem zpracování a podmínkami skladování. [1, 2]

1.1 Formy vody v potravinách

Přestože má voda stále stejný vzorec, v potravinách může představovat různé formy a to především díky hydrofilním a hydrofobním interakcím s ostatními složkami potravy. To, v jaké formě se voda v potravine vyskytuje, také určuje jak snadno lze vodu z potravy odstranit. [1, 2]

Určité množství může představovat tzv. volná voda. Je složena pouze z molekul vody a zachovává si tedy svoje obvyklé fyzikálně - chemické vlastnosti, např. bod tání, bod varu nebo hustotu a může sloužit jako disperzní činidlo pro koloidní látky či rozpouštědlo pro krystalizující sloučeniny. Část této vody je absorbována na povrchu makromolekulárních látek, jako je např. škrob, celulóza, pektiny a proteiny. Tato voda je na povrch makromolekul vázána pomocí slabých nekovalentních interakcí, jako jsou vodíkové vazby nebo van der Waalovy síly. Jako příklad je možné uvést džusy (např. rajčatový) nebo kapičky vody na povrchu másla. Charakteristické pro volnou vodu je to, že ji lze z potravy relativně lehce odstranit, obvykle jednoduchým vysušením. [1, 3, 4]

Jednou z dalších forem vody v potravinách je tzv. fyzikálně vázaná voda, tedy molekula vody, která je silně vázána buďto v uzavřených buněčných membránách, nebo uchycena jako součást proteinů, popř. v kombinaci s dalšími látkami, např. bílkoviny, sacharidy nebo minerálními látkami. Vazby v těchto molekulách se liší od vazeb ve volné vodě, tím pádem jsou jiné i fyzikálně-chemické vlastnosti. Může se jednat třeba o sušené mléko. [1, 4]

Chemicky vázané molekuly vody mohou být vázány např. ve formě hydrátů: $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ neboli dekahydrát síranu sodného, nebo monohydráty laktózy. Vazby v těchto molekulách jsou daleko silnější než ve volné nebo fyzikálně vázané vodě. Takto vázané molekuly vody mají velmi odlišné fyzikálně- chemické vlastnosti, například nižší bod tání a vyšší bod varu. Tato forma vody se vyskytuje například v krystalech cukru. Obě formy vázané vody se z potravin odstraňují složitým a zdlouhavým způsobem. [1, 3, 4]

1.2 Funkce vody v potravinách

Voda hraje významnou roli v mnoha faktorech, týkajících se potravin. Jedny z nejdůležitějších jsou textura, vzhled, chuť a celková kvalita potravin. Další důvod, proč je dobré obsah vlhkosti znát, je z pohledu legislativy. Existují totiž minimální a maximální limity obsahu vody v potravinách a to především proto, že jsou často kvalitní suroviny nahrazovány právě levnou a snadno dostupnou vodou (např. mražené ryby, levné šunky).

Neodmyslitelným faktorem spojeným s obsahem vody je výskyt mikroorganismů. Ideální hodnota pro růst mikroorganismů v prostředí je $a_w = 0,93$. Často se proto také potraviny upravují sušením či uzením, aby se hodnota vodní aktivity snížila a tím se snížila i pravděpodobnost výskytu mikroorganismů. V neposlední řadě je nutné obsah vlhkosti v potravinách znát z důvodu zpracování, např. míchání, sušení, protékání potrubím či balení do obalů. Již malé množství vody okolo 1 - 2 % může pro potravinu představovat velké riziko v udržitelnosti, například plesnivění pšenice, tvrdnutí kůrky pečiva, zvlhnutí bramborových chipsů nebo hrudkovatění cukru a soli.

Mnoho kroků, které se provádí při zpracování potravin, zahrnuje odstranění už nepatrného množství vlhkosti, aniž by došlo k poškození ostatních částí potravin. Naopak v některých případech se ke zvýšení stability při skladování zanechá v potravinách nepatrné množství vody, které funguje jako tenká povrchová bariéra mezi vzdušným kyslíkem a některými složkami potravin, které jsou náchylné k oxidaci. [1, 5, 6]

1.2.1 Vliv obsahu vody na strukturu a stabilitu potravin

Voda je zcela nezbytná v ovoci a zelenině. Pokud v těchto surovinách klesne její obsah, dojde zpravidla k velkému zhoršení kvality surovin. Na druhou stranu je voda zodpovědná za zvýšený počet biochemických reakcí a mikrobiální růst, který vede k nepoživatelnosti jiných druhů potravin. Avšak neplatí vždy, že kvantitativní obsah vody souvisí přímo se strukturou potravin. Jako příklad je možno uvést různé druhy medu, kdy med květový a medovicový může obsahovat nejvýše 20 % vody, u průmyslového medu je to pak 23 % a ani jedna z těchto surovin nepodléhá rychlé zkáze a je dobře skladovatelná. Naopak je tomu například u dehydratovaných brambor, které se používají pro výrobu těst. U tohoto výrobku je obsah vody 5- 10 % a pokud by se zvýšila jen o polovinu, surovina by byla velmi rychle znehodnocena. Proto se pro posouzení vlivu vody na strukturu potravin používá parametr „aktivita vody“, který jasně vysvětluje účinnost vody na danou surovinu. Podrobněji viz kapitola 1.3. [3, 6, 7]

Stabilita výrobku (popř. její prodloužení) spočívá v biochemických reakcích a mikrobiálním růstu. Pokud se podaří snížit množství těchto reakcí, surovina bude degradovat pomaleji. K dosažení tohoto efektu je třeba posílit vazby vodíku (vodíkové můstky mezi molekulami vody) v molekule vody. K pochopení, proč je některá potravina stabilnější a jiná méně při stejné hodnotě aktivity vody, je nutné znát jednotlivé složky suroviny, jejich strukturu, koncentraci a vzájemné interakce. Mobilita vody a její dostupnost pro biochemické reakce jsou závislé na typu interakce s rozpuštěnými látkami. [4, 5, 6]

1.2.2 Voda ve funkci rozpouštědla

Voda představuje univerzální rozpouštědlo pro mnoho látek. Jinak tomu není ani v potravinách. Smícháním vody, jakožto rozpouštědla, a rozpuštěné látky vznikají buď roztoky, koloidní disperze, suspenze nebo emulze. Tyto směsi se od sebe navzájem liší podle velikosti rozpuštěných částic. Pokud se například cukr nebo sůl rozpustí ve vodě, vzniká roztok. Látky, které se snadno rozpouští ve vodě jsou hydrofilní a jsou složeny z iontů nebo polárních molekul, které přitahují vodu díky jejich elektrickým nábojům. Molekuly vody obalí jednotlivé ionty zvlášť, a rozpustí je, popřípadě vytvoří vazby s polárními sloučeninami, což opět vede k jejich rozpuštění. Molekuly, které obsahují hlavně nepolární vazby (zejména uhlovodíky) jsou ve vodě obvykle nerozpustné

a nazývají se hydrofobní. Molekuly vody jsou k takovýmto látkám hůře přitahovány, a tak nemohou být vodou obklopeny a rozpuštěny. [2, 8, 9]

Koloidní disperze je směs, kdy se látky v rozpouštědle zcela nerozpustily a tvoří tzv. koloidy (částice o velikosti od 1 do 1 000 nm). Jsou to například bílkoviny, tuky nebo škroby. Existují dva typy disperzí, a to emulze a suspenze. Emulze je voda v oleji nebo olej ve vodě, kdy se ani jedna složka nerozpustí v té druhé, ale společně tvoří spojenou směs (majonéza, mléko, smetana, žloutek, omáčky a dresingy). Tyto emulze od sebe mohou být navzájem odděleny mísením, mražením nebo pomocí vysokých teplot. Dalším typem disperze je suspenze, kdy jsou látky o velikosti nejčastěji od 1 do 150 μm rozptýleny v rozpouštědle a postupně se oddělují, např. sedimentací (100 % džusy).

Vzhledem k výše uvedeným schopnostem vody rozpouštět různé látky je zřejmé, že voda dobře funguje i jako přenašeč chuťových látek, platí tedy, že když se např. sůl nebo cukr rozpustí ve vodě, jsou schopny se lépe vázat k chuťovým receptorům. Voda je také schopna tvořit komplexy s minerály a vitamíny rozpustnými ve vodě (především vitamín C a B komplex). [1, 2, 6, 10]

1.2.3 Voda jako tepelný přenašeč

Nejdůležitějším teplotním médiem je bezesporu voda, která vykazuje termodynamické vlastnosti příznivé pro přenos tepla. Kromě toho, že je netoxická, fyziologicky nezávadná, nehořlavá a teplotně stabilní, je také snadno dostupná a levná. Kvůli nízkému bodu varu však nemůže být použita ve všech aplikacích, naopak v jiných technologických postupech může být komplikací zase nízký bod varu, v tomto případě je nutné použít při zpracování potravin např. olej. Příkladem může být zpracování brambor. Při vaření voda přenáší teplo efektivněji, jsou tedy měkké daleko rychleji než při pečení v troubě. Voda však dokáže tepelné účinky zmírnit, což se projevuje hlavně díky tomu, že má až dvakrát vyšší měrnou tepelnou kapacitu (tepelná kapacita vyjadřuje teplo, které je nutné dodat látce, aby se její teplota zvýšila o 1 °C nebo 1 K) než např. tuk, což způsobuje, že se zahřívá daleko pomaleji. [3, 8]

1.3 Vodní aktivita jako vyjádření obsahu vlhkosti v potravinách

Stanovení obsahu vody v potravinách je jednou z nejčastěji prováděnou operací v potravinářském průmyslu. Nelze přesně určit počet molekul vody, protože jich potraviny obsahují velké množství. Proto se měří obsah vlhkosti potravin a je vyjadřován následující rovnicí:

$$vlhkost = \left(\frac{m_w}{m_{vz}} \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (1)$$

kde:

m_w = hmotnost vody ve vzorku

m_{vz} = hmotnost analyzovaného vzorku

Hmotnost vody je vztahována k počtu molekul vody (N_w), kdy je ze vztahu pro výpočet látkového množství, viz rovnice (2), odvozena rovnice pro výpočet hmotnosti vody, viz rovnice (3).

$$n = \frac{N_w}{N_A} \quad [\text{mol}] \quad (2)$$

$$m_w = N_w \cdot \frac{M_w}{N_A} \quad [\text{g}] \quad (3)$$

kde:

M_w = molekulová hmotnost vody [18 g/ mol]

N_A = Avogadrova konstanta [6, 022 · 10²³ molekul/ mol]

N_w = počet částic vody

n = látkové množství [mol]

Obsah vody v surovinách se označuje jako podíl hmotnosti vody ke hmotnosti celého vzorku. Pokud je hodnota poté vynásobena 100 vyjde obsah vody v %, viz rovnice (1). Sušinou se rozumí množství všech organických a anorganických sloučenin v potravine. Určuje obsah celkové, tj. volné a fyzikálně - chemicky vázané vody ve vzorku.

Celkový obsah vody není spolehlivým ukazatelem stability potravin, protože se může stát, že i když dva druhy potravin obsahují stejné množství vody, každá potravinu degraduje v zcela jiném čase. Je to také způsobeno tím, že voda interaguje s dalšími složkami potravin. [1, 2, 11]

Voda, která je navázána na další složky potravin, nevytváří tak výhodné prostředí pro mikrobiální růst. Proto je v potravinářství velmi často používána jako ukazatel stability, tzv. dostupnost vody, která závisí na množství rozpuštěných látek a síle chemických a fyzikálních vazeb vody na tyto látky. Míra dostupnosti vody v potravine se nazývá aktivita vody. Aktivita vody (a_w - angl. „water availability“, česky „dosažitelná voda“) představuje, jaké množství vody je dostupné v médiu pro chemické a biochemické reakce. Aktivita vody je definována jako poměr tlaku vodních par potravin ke tlaku par destilované vody při určité teplotě. [1, 10]

$$a_w = \frac{p}{p_0} \quad (4)$$

kde:

a_w = aktivita vody

p = parciální tlak vodní páry potravin při teplotě T

p_0 = parciální tlak destilované vody při teplotě T

Stejný typ zjišťování vodní aktivity definuje relativní vlhkost vzduchu (RH), která se obvykle vyjadřuje v procentech.

$$RH = \left(\frac{p'}{p_0} \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (5)$$

kde:

RH = vlhkost vzduchu [%]

p' = parciální tlak vodní páry ve vzduchu

p_0 = parciální tlak vodní páry nad destilovanou vodou

V tomto případě platí, že pokud je surovina v rovnováze se vzduchem, tak $p = p'$, z čehož vyplývá, že aktivita vody v surovinách se rovná relativní vlhkosti vzduchu v atmosféře. Z tohoto důvodu se aktivita vody někdy vyjadřuje jako rovnovážná relativní vlhkost, neboli ERH.

$$a_w = \frac{ERH}{100} \quad (6)$$

Takovéto vyjádření aktivity vody se používá nejčastěji. Typické hodnoty vodní aktivity pro konkrétní potraviny jsou uvedeny v Tabulce č. 1. [1, 4, 12, 13]

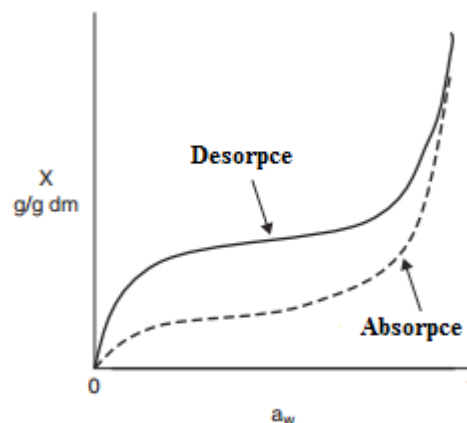
Tabulka č. 1: Typické hodnoty vodní aktivity pro určité potraviny [2]

Vodní aktivita	Potraviny
0,95 >	čerstvé ovoce a zelenina, maso, ryby, mléko
0,90 - 0,95	polotvrdé sýry, solené rybí maso, chléb
0,85 - 0,90	tvrdé sýry, salámy, máslo
0,80 - 0,85	želé, koncentrované ovocné džusy, krmivo pro zvířata
0,70 - 0,80	džemy a zavařeniny, švestky, luštěniny
0,50 - 0,70	rozinky, med, obilí
0,40 - 0,50	mandle
0,20 - 0,40	odtučněné sušené mléko
< 0,20	pražená mletá káva, suchary, cukr

Pokud je zvýšena teplota a obsah vody zůstane stejný, tak aktivita vody roste. Pokud je aktivita vody konstantní a zvýší se teplota, voda se z potraviny začne uvolňovat (kondenzaci vody lze dobře pozorovat například u baleného masa nebo zeleniny). Potraviny se podle vodní aktivity dělí na tři základní skupiny - potraviny velmi vlhké (high moisture foods) s a_w 1, 00 - 0, 90, potraviny středně vlhké (intermediate moisture foods) s a_w 0, 90 - 0, 60 a na potraviny suché (low moisture foods) s a_w < 0, 60. Mezi velmi vlhké potraviny se řadí ovoce, zelenina a šťávy z nich, syrové maso, ryby a mléko.

Tvrdé sýry, chléb a salámy patří mezi středně vlhké potraviny. Do poslední kategorie suchých potravin je zahrnuta sušená zelenina, obilí, sušené mléko nebo suché polévkové směsi. [3, 12 , 13]

Funkční vztah mezi obsahem vody (např. v gramech vody na gram sušiny) a vodní aktivitou při konstantní teplotě se nazývá sorpční izoterma vlhkosti v potravinách, neboli sorpční izoterma vodních par. Typický tvar této křivky je vyobrazen na obrázku č. 1. Jelikož jsou sorpční procesy velmi složité, nelze je vypočítat, ale musí se stanovit experimentálně pro každou potravinu zvlášť. Pro každý druh potraviny je charakteristický jiný tvar izotermy. Je to dáno tím, že rozdílná surovina se za konstantní teploty dostane do rovnovážného stavu při rozdílné relativní vlhkosti. Po tom, co vzorky dosáhnou rovnovážného stavu se vzorky analyzují na obsah vody. [3, 12]



Obrázek č. 1: Typický tvar sorpčních izoterm (přeloženo do češtiny podle [3], Figure 1.5 General form of sorption isotherm)

Většina sorpčních izoterm byla sestavena podle Iglesias a Chirifeho v roce 1982. Jedná se o křivky, ze kterých jedna představuje proces vlhnutí neboli absorpci, a druhá, kdy se vlhkost ztrácí, tedy desorpci. [3]

1.4 Množství vody v potravinách

Potraviny živočišného původu - především maso, mléko a vejce mají různý obsah vody. U masa závisí obsah vody na živočišném druhu a obsahu tuku, což znamená, že u vepřového masa, které má tuku velké množství je obsah vody nižší (syrové vepřové sádlo obsahuje cca 13% vody). Naopak u masa hovězího, které tolik tuku neobsahuje je obsah vody vyšší, následuje maso kuřecí (viz Tabulka č. 2). Za maso s největším podílem vody lze považovat rybí maso. Opět ale záleží na živočišném druhu ryby. Například treska obsahuje asi 81 % vody, kapr 78 %, tuňák 71 %, makrela 68 %, pstruh 66 % nebo úhoř 65 %.

Opačný systém platí u mléčných výrobků, kdy sice na živočišném druhu záleží, protože např. kozí mléko má zcela jiné vlastnosti než kravské, ale ne natolik jako na druhu výrobku, který je z hlavní suroviny, tedy mléka, vyráběn. Kravské mléko obsahuje asi 87 - 88 % vody, kozí 86, 7 %, kobyli je na tom s 88, 9 % vody obdobně. Méně vody má pak mléko ovčí (78 - 82 %). Nejvíce vody obsahují měkké sýry typu Cottage (78 %), Camembert (52 %), Cheddar, Emmental a Roquefort (37 - 40 %). Nejméně vody obsahují dlouhozrající sýry s vysokým obsahem sušiny typu parmesan nebo grana padano (okolo 30%).

V másle a margarínu obsah vody téměř nekolísá a pohybuje se okolo 16 %. Škvařené sádlo obsahuje jen stopové množství vody. Jinak je tomu u dalších výrobků jako jsou pomazánková másla a margaríny, kde je obsah tuku snížen, a tím pádem se obsah vody pohybuje okolo 50 %.

Vejce má poměrně stále stejný obsah vody a to v průměru 74 % v celém vaječném obsahu. V jednotlivých částech vejce je však obsah živin jiný, v bílku je obsaženo asi 88 %, ve žloutku 49 % vody. [2, 10]

Potraviny rostlinného původu, tedy hlavně ovoce, zelenina a obiloviny mají velmi rozdílný obsah vody. U ovoce záleží především na jeho druhu a podílu jedlých částí. Nejvíce vody obsahují jahody (90 %), dále pak broskve (89 %), jablka (85 %) a hrušky (83 %). Nejméně vody mají banány (76 %). Citrusové plody jako pomeranče a citrony mají zpravidla okolo 86-87 % vody. Sušené ovoce pak okolo 15-25 %. U zeleniny má nejvyšší obsah vody hlávkový salát a rajčata (95 %), zelí (92 %), dále zelenina kořenová, mrkev

a petržel (90 %). Cibulová zelenina má naopak nižší obsah vody, u česneku je to 61-68 %, póru 83-89 % a cibule 89-93 %.

Obsah vody u obilovin je stejný jako u mouk a těstovin (9-14 %). V žitném chlebu je to od 38 do 45 %, u bílého chleba vyrobeného z pšeničné mouky je to nejčastěji od 35 do 36 %.

Ostatní potraviny, například džusy z čerstvě vymačkaného ovoce obsahují zpravidla tolik vody, kolik jí bylo přítomno v samotném ovoci. Jiné je to u dalších nápojů, kdy obsah vody závisí na přidaných látkách a cukru, u kolových nápojů je to většinou 90 % vody. U piva závisí obsah vody na stupni prokvašení a koncentraci původní mladiny, u dalších alkoholických nápojů na množství přidaného ethanolu a cukru. Průměrný obsah vody ve vybraných potravinách je uveden v Tabulce č. 2. [2, 4, 10]

Tabulka č. 2: Průměrný obsah vody v některých potravinách [2]

Potravina	Obsah vody [%]	Potravina	Obsah vody [%]
maso vepřové	30 - 72	cukr (sacharosa)	0 - 0,5
maso hovězí	35 - 73	ovoce, džusy	81 - 94
maso kuřecí	63 - 77	zelenina	60 - 93
maso rybí	65 - 81	brambory	75 - 80
mléko kravské	87 - 91	luštěniny	10 - 12
sýry	30 - 78	obiloviny	11 - 14
vejce	74	chléb	35 - 45
máslo, margaríny	15 - 18	těstoviny	9 - 12
olej, sádlo	0 - 0,5	ořechy	3 - 6
med, sirupy	20 - 40	pivo	90 - 96

1.5 Význam sledování obsahu vlhkosti v potravinách při skladování a zpracování potravin

Důvodů, proč sledovat obsah vody v potravinách je hodně. Producenti potravin se však zabývají dvěma hlavními, a to sledování vlhkosti při zpracování a při skladování. Je to hlavně proto, že jak při kulinářském či technologickém zpracování dochází ke změnám obsahu vody v surovinách. Jinak tomu není při jakémkoli způsobu skladování. [2, 8]

Obsah vlhkosti hraje významnou roli při zpracování surovin, ať už se jedná o pečení, vaření, sušení či jiné zpracovatelské metody. Velmi často při těchto kulinářských operacích dochází k různým reakcím, např. neenzymatickému hnědnutí neboli Maillardovým reakcím, což jsou reakce mezi redukujícími sacharidy a aminosloučeninami. Maillardovy reakce probíhají nejrychleji v roztocích, ačkoli naprostá dehydratace, nebo vysoká hladina vlhkosti inhibují tento proces. Podle několika výzkumů bylo dokázáno, že optimální obsah vlhkosti pro nejlepší průběh Maillardových reakcí je poměrně nízký. [10, 14, 15]

Při tepelných operacích se obsah vody snižuje. Například při zpracování, pečení či vaření, masa se voda vytrácí, za což mohou jeho myofibrilární bílkoviny, aktin a myosin, ze kterých se uvolní značné množství vody při tepelné denaturaci. Jinak je tomu u bílkovin pojivových tkání, např. u kolagenu, který vodu váže.

Dalším případem může být záměrné přidávání vody do výrobku. V pozitivním slova smyslu je myšlena např. výroba chleba či namáčení luštěnin. Rozporuplné však bývá přidávání vody do masných výrobků. Jestliže výrobce přidá vodu v povoleném množství, není nic na závadu, pokud toto však nedodrží, jedná se o porušení zákona.

Při zmrazování a rozmrazování potravin dochází ke ztrátám vody, včetně ve vodě rozpuštěných látek. Velmi záleží na tom, jak rychle se potravina zmrazuje, a jak rychle rozmrazuje. Z vody se vytvoří miniaturní krystaly ledu a ty potom nemohou být využity mikroorganismy pro růst a následnou degradaci suroviny. Pokud však zmrazování trvá moc dlouhou dobu, dochází ke tvorbě velkých krystalů, které ničí buněčnou strukturu. Tím pádem potravina ztrácí svoji tuhost a křehkost. V případě rychlého rozmrazování (v teplé vodě, při pokojové teplotě) ztrácí potravina více vody, než při rozmrazování

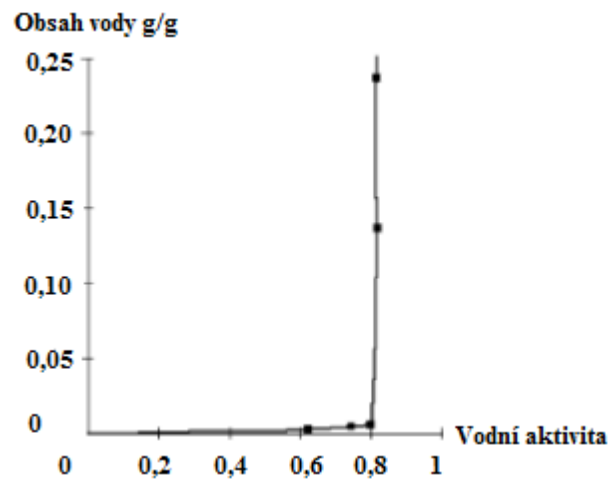
v chladničce, a tím i velké množství chuťových látek. Změny obsahu vody v některých potravinách při zpracování jsou zmíněny v Tabulce č. 3. [2, 10, 11]

Tabulka č. 3: Změny obsahu vody v některých potravinách při zpracování [2]

Potravina	Obsah vody [%]	Potravina	Obsah vody [%]
vepřové maso		brambory	
syrové	68	syrové	80
pečené	55	vařené ve slupce	80
smažené	53	vařené bez slupky	83
rybí maso (treska)		předsmažené hranolky	74
syrové	81	smažené hranolky	55
konzervované	79	smažené lupínky	2
smažené	65	jablka	
sušené (solené)	52	po sklizni	85
mléko (3,5 % tuku)		po skladování	84
syrové	87	vařená s cukrem (pyré)	80
pasterované	87	sušená	24
zahuštěné (neslazené)	74	džus	88
kondenzované (slazené)	27	sója	
sušené	4	syrové boby	10
cibule		boby po namáčení ve vodě (1 h)	35
syrová	89	boby po namáčení ve vodě (10 h)	60
vařená	92	vařené boby	71
smažená	42	tvaroh (tofu)	85
sušená	4	mléko	92

Znalost množství vody v potravinách je velmi důležitá také při skladování. Již malé množství vody okolo 1 - 2 % může pro potravinu představovat velké riziko v udržitelnosti, například plesnivění pšenice, tvrdnutí kůrky pečiva, zvlhnutí bramborových chipsů nebo hrudkovatění cukru a soli. V některých případech se ke zvýšení stability při skladování zanechá v potravinách nepatrné množství vody, které funguje jako tenká povrchová bariéra mezi vzdušným kyslíkem a některými složkami potraviny, které jsou náchylné k oxidaci. Někdy se naopak suroviny zpracují tak, aby se odstranilo již nepatrné množství vody a zároveň se nepoškodila žádná část suroviny, což opět vede ke zvýšení stability. [2, 8, 11]

Jako příklad je možné uvést stabilitu při skladování cukru. Cukr představuje krystalickou látku pokud se hodnota vodní aktivity udržuje kolem 0,83 (Obrázek č. 2). Této stability může být dosaženo při běžné teplotě a relativní vlhkosti vzduchu pro čistou krystalickou sacharosu. Pokud však na povrchu zůstanou nečistoty, chování krystalické sacharosy vůči vodě se může změnit. Znamená to tedy, že problémy jako spékavost či lepivost cukru se můžou objevit již při relativní vlhkosti pod 80 %. Ke stejnému typu nestability dochází, když je velikost krystalů příliš malá, když sušení probíhá příliš rychle za vysoké teploty nebo když v amorfním cukru dojde k porušení krystalů. K tomuto jevu (rekrytalizaci) může dojít již při velmi nízké relativní vlhkosti, při 20 °C a 38 % relativní vlhkosti. Je uvolňována voda, která rozpouští krystaly cukru, a to má za následek začátek spékavého procesu. Pokud nečistoty na povrchu krystalů sacharosy zahrnují i více hygroskopické sacharidy (např. glukosa a fruktosa) je nestabilita cukru zjištěna již při nižší relativní vlhkosti. Pokud jsou skladovány "vlhnoucí" potraviny (káva, čaj, jiné instantní nápoje a sušené výrobky) ve vlhkém prostředí, obsah vody ve výrobku postupně roste. Potraviny, které jsou skladovány v obalech propustných pro vodu, naopak vysychají. [2, 4]



Obrázek. č. 2: Tvar sorpční izotermy pro krystalický cukr (přeloženo do češtiny podle [4] - Water vapour sorption isotherm of crystalline sugar.)

2 TRADIČNÍ METODY ZJIŠŤOVÁNÍ VLHKOSTI V POTRAVINÁCH

Výběr metody pro měření vlhkosti v potravinách závisí na mnoha faktorech. Například na přibližné odhadované vlhkosti, finančních možnostech a čase, který je potřeba procesu věnovat, objemu vzorků, rychlosti měření, možnostech automatizace, na přesnosti vybrané metody nebo fyzikálních a chemických vlastnostech vzorku. Metody stanovení je možné rozdělit do několika kategorií, které se často navzájem prolínají. Chemické, fyzikálně - chemické, termogravimetrické, spektroskopické a další. Dále pak na přímé a nepřímé. U přímých metod je stanovován obsah vody, u nepřímých pak obsah sušiny. Stanovení pomocí nepřímých metod je více používanější, neboť měříme to, co zbylo ze vzorku po odstranění vody sušením, tedy sušinu. [11, 16]

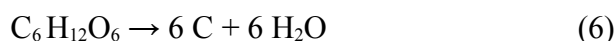
2.1 Termogravimetrické metody

Všechny termogravimetrické metody, od klasického sušení v pecích až po rychlé metody halogenového či mikrovlnného ohřevu, jsou založeny na principu vážení hmotnostní ztráty způsobené během sušení, nikoli na přímém měření obsahu vody. Termogravimetrické metody jsou v oblasti stanovení vlhkosti v potravinách jedny z nejjednodušších, protože k nim není potřeba připravovat žádné chemické sloučeniny, jsou rychlé a nejsou příliš náročné na obsluhu daného stroje. Nevýhodou těchto metod může být malé množství analyzovaného vzorku (většinou od 1g po 10 g - záleží na vlhkosti potraviny) a dále hmotnostní úbytek, který je způsoben odpařováním všech těkavých látek (nejen vody) při sušení. Zde jsou zahrnuty nejen sloučeniny, které byly původně obsaženy ve vzorku, ale také ty, které se tvoří během sušícího procesu pomocí chemických reakcí při vyšších teplotách, což obvykle vede k vyšším hodnotám výsledků. Opačným problémem může být silně vázaná voda, která se ze vzorku neodpaří, tím pádem budou mít výsledky nižší hodnotu. Proto je dobré, při těchto metodách stanovení vody v potravinách, nepoužívat přímo výraz "obsah vody", ale ztráta hmotnosti sušením, jako kompromis se uvádí výraz "obsah vlhkosti". [11, 16, 17]

2.1.1 Metody sušení v peci

Při této metodě se vzorek zahřívá, ve větrané peci za optimálních podmínek, k bodu varu vody a celkový úbytek hmotnosti se použije pro výpočet obsahu vlhkosti ve vzorku. Výsledek je závislý na typu použité trouby, době a teplotě sušení. Čas potřebný pro vysušení může být od několika minut až po mnoho hodin. Hmotnostní úbytek je měřen těsně před sušením a poté 2 hodiny po usušení a ochlazení v exsikátoru. Tímto způsobem je vzorek měřen každou hodinu, dokud není rozdíl mezi po sobě jdoucími měřeními menší než 0, 5 mg. Jakékoliv sušení pomocí těchto metod bere v úvahu, že odpařování vody začíná při dosažení bodu varu, tedy 100 °C. Nicméně toto lze použít pouze pokud je zmiňována čistá voda. Pokud je zapotřebí sušit například džus nebo mléko, je třeba proces sušení pozměnit. Odstranění vody by se v tomto případě nejlépe dosáhlo za pomoci tzv. dvoustupňového sušení, kdy se potravina nejprve předsuší na vzduchu a poté se dosuší v peci. Významnou roli na efektivitu a rychlost sušení hraje také velikost sušených částic a velikost povrchu při sušení. [1, 5, 16, 17]

Někdy však může dojít k chybám měření. Nezbytným faktorem pro úspěšné usušení potraviny a následné stanovení obsahu vody je dodržení teploty a času sušení. Pokud by teplota byla příliš vysoká a čas moc dlouhý, mohlo by se stát, že se kromě vody, začnou rozkládat i další složky potraviny. Jako příklad lze uvést sacharidy, které se rozkládají při 100°C:



Voda, uvolněná při této reakci, není ta, která má být zahrnuta do výsledků. Dalším problémem, který by mohl způsobit chybu při měření, je ztráta těkavých složek, jako například kyselina propionová, octová a máselná a dále pak složky chuťové - aldehydy, alkoholy a estery. [1, 5, 16, 17]

Při stanovení obsahu vody pomocí trouby s topným tělesem se zkoumaný vzorek nejprve zváží a poté se umístí do vyhřáté pece na určitou dobu a teplotu. Po zvolené době, kdy se vzorek sušil v troubě, se opět zváží. Takto je možné sledovat úbytek na váze průběžně nebo se vzorek zváží až po úplném vysušení, tehdy, kdy má konstantní hmotnost. Tepelná energie, která je použita na odpaření vody, se aplikuje přímo na vzorek přes

vzduch, který je kolem. Tato metoda není tak účinná, protože dochází k častému kolísání teploty.

$$Vlhkost = \frac{(m_{před} - m_{po})}{m_{před}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (7)$$

kde:

$m_{před}$ = hmotnost vzorku před sušením

m_{po} = hmotnost vzorku po sušení

Pro dosažení účinnějšího a rychlejšího vysušení vzorku se používají trouby s ventilátorem. Vzduch v troubě cirkuluje pomocí ventilátou umístěného přímo v peci. Teplota je tak v celé peci rozložena rovnoměrně a nedochází k výrazným změnám teplot. Tato metoda však není vhodná pro vzorky, ve kterých by mohlo docházet k reakcím sacharidů nebo odpaření těkavých látek, které by posléze zkreslily výsledky měření. Pokud je stanovována voda v surovinách, ve kterých hrozí rozklad sacharidů, popřípadě odpaření těkavých látek, je dobré využít vaukové pece. Sušení probíhá za sníženého tlaku, nejčastěji od 25 do 100 mm Hg, ve vakuové peci za určitou dobu a teplotu (většinou okolo 75 - 100 °C po dobu několika hodin). Vzorek je umístěn na kovových policích, takže tepelná energie se aplikuje přímo na vzorek skrze vzduch a police. V peci je také umístěn vstup a výstup pro odvod nadbytečné vlhkosti.

Hlavním principem sušení ve vakuové peci je ten, že bod varu vody se při sníženém tlaku také snižuje, tím pádem má sušení touto metodou mnoho výhod oproti klasickým metodám. Vzorek je možné sušit mnohem rychleji a při nižší teplotě, takže nedochází k degradaci důležitých látek ve vzorku. Teplota sušení však samozřejmě závisí na sušeném vzorku. Jiná teplota je zvolena pro ovoce a jiná pro potraviny s nízkým obsahem sacharidů. Doba sušení je taktéž závislá na mnoha faktorech, hlavními jsou celková vlhkost vzorku, druh potraviny, sušící povrch nebo objem vzorku. Metody stanovení vlhkosti v potravinách pomocí sušících pecí jsou sice přesné, ale poněkud zdlouhavé.

Proto se po řadu let vyvíjely modernější zařízení ke stanovení vlhkosti, které používají k produkci tepla například halogenová či keramická tělesa, popřípadě infračervené lampy. [1, 5, 16, 17, 18]

2.1.2 Stanovení pomocí infračerveného světla

Stanovení obsahu vody pomocí infračerveného sušení je založeno na principu pronikání tepla do sušícího se vzorku, kde by takové teplo mohlo výrazně zkrátit dobu sušení vzorku až na 10 - 25 minut. Infračervené záření zahřívá vnitřní strukturu analyzovaného vzorku až ke 2 000 - 2 500 °K (1726, 85 - 2 226, 85 °C). Během procesu dochází k absorpci, energie ze zdroje infračerveného záření je vedena do vnitřní struktury pomocí látek obsažených ve vzorku. Rychlost absorpce je rozhodující pro dobu schnutí. Faktor, který ovlivňuje sušení je tloušťka vzorku a vzdálenost od zdroje záření. Velkou pozornost je třeba věnovat tomu, aby vzorek během sušení neshořel, popř. aby během sušení neztvrdnul. Infračervené sušárny musí být vybaveny nuceným větráním k odstranění nadměrné vlhkosti a také analytickými váhami, které přímo měří obsah vlhkosti ve vzorku. [5, 16, 18]

2.1.3 Halogenové zářiče

Metodu stanovení vody pomocí halogenového sušení je možné využít téměř pro všechny suroviny. Tato technologie využívá halogenový topič ve spojení s integrovaným měřicím zařízením pro záznamy hmotnosti vzorku v průběhu odpařování vody. Halogenové sušení je až dvakrát rychlejší než tradiční infračervené technologie (záleží však na typu suroviny). Úroveň přesnosti se pohybuje od 0,1 do 0,5 % a rozsah vlhkosti může být měřen od 0,5 do 99 %. Hlavním rozdílem oproti infračerveným zářičům je rychlost nahřátí systému, kde u halogenové metody je to několik vteřin, infračervené zářiče pak vyžadují delší dobu nahřívání. [1, 5, 17]

2.1.4 Mikrovlnný analyzátor

Mikrovlnné analyzéry jsou dalším krokem ke zkrácení doby sušení vzorků. Tato metoda využívá mikrovlnnou energii k odstranění vody. Přístroj měří hmotnost vzorku před a po sušení a automaticky vyhodnotí procento vlhkosti. Dokáže změřit procento vlhkosti od 0,1 % do 99,9 %. Ne nižší, z důvodu pálení vzorku, a to především u potravin s vysokým obsahem sacharidů. Mikrovlnný analyzátor umožňuje sušit jeden vzorek ve dvou režimech. První režim suší vzorek na zvolený výkon určitou dobu, druhý režim suší stejně, ale parametry výkonu a času si nastaví sám. Cyklus je ukončen poté, co v určitém časovém intervalu nedojde ke změně hmotnosti vzorku. Hlavní výhodou mikrovlnného analyzátoru

je, že dokáže měřit hodnoty vlhkosti i během zpracování suroviny, což umožňuje výrobcům snížit provozní náklady, splnit všechny požadavky na výrobek a zajistit správnou konzistenci produktu. Příkladem by mohla být výroba tavených sýrů, kdy se všechny suroviny smíchají, poté se zpracují a ještě před vytáhnutím z tavící nádoby je možné je pomocí mikrovlnného senzoru analyzovat.

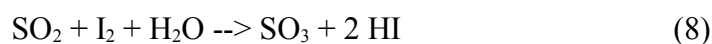
Ještě výhodnější analyzování vzorků může být provedeno ve vakuové mikrovlnné sušárně, která představuje jakési vylepšení "obyčejného" mikrovlnného analyzátoru. Tato trouba může pojmout až tři vzorky najednou a výsledky uvádějí, že 10 minut sušení ve vakuové mikrovlnné sušárně se vyrovná 5 hodinám sušení ve vakuové peci při 100 °C. Mikrovlnné sušení poskytuje rychlé a přesné stanovení obsahu vlhkosti, jeho výhody však převyšuje to, že dokáže analyzovat pouze jednotlivé druhy vzorků. [1, 5, 16, 17, 19]

2.2 Chemické metody

Chemické metody stanovení obsahu vody se vyznačují vysokou přesností a rychlostí stanovení, zařízení je však drahé a je třeba použít toxické chemikálie (methanol, pyridin).

2.2.1 Titrační metoda Karla Fischera

Tato metoda, též známá jako Karl Fischerova titrace, je nejčastěji používána pro potraviny s nízkou hladinou vlhkosti. Jedná se obvykle o vzorky s vysokým obsahem sacharidů nebo proteinů, které by se mohly, např. při gravimetrických metodách, vlivem vysokých teplot rozložit. Je založena na selektivní reakci vody, kdy se voda ze vzorku titruje a reaguje s tzv. Fischerovými činidly (oxid siřičitý a jód) za vzniku jodovodíku. Reakce probíhá v prostředí bezvodého methanolu a přebytku pyridinu. Protože každá molekula vody vyžaduje ke zreagování jednu molekulu jódu, na konci titrace (v bodě ekvivalence), kdy všechna voda již zreagovala, je možné pozorovat typické žlutohnědé zbarvení roztoku, zapříčiněné přebytkem jódu. Další produkty reakce však mohou přenést barvu do zcela hnědého zbarvení, vizuální detekce je tak obtížnější. Obtíže při detekci barevného přechodu mohou způsobit i silně zbarvené vzorky. [8, 11, 18]



Daleko přesnější výsledek může být získán titrací s použitím elektrometrické detekce, kdy je vzorek titrován až do tzv. mrtvého bodu. Do dvou platinových elektrod, ponořených do titrační nádoby, je vpuštěno konstantní napětí, a proud, který protéká je měřen galvanometrem. Na konci titrace proud buď klesá k minimu, anebo náhle stoupne téměř z nuly. Komerčně dostupné nástroje pro K. Fischerovu titraci hojně využívají tento princip.

Způsoby titrace využívané komerčně můžeme rozdělit na coulometrické nebo volumetrické. V případě první varianty se měří množství vody, které se podrobí reakci na elektrodě se 100% účinností měřením množství potřebné energie k dokončení reakce (v tomto případě reakce mezi vodou a Fischerovými činidly). Citlivost je zde velmi vysoká, výsledky bývají stanoveny v mikrogramech (po zadání hmotnosti vzorku je výsledek přepočten na koncentraci vody v jednotkách ppm) a je tedy vhodná pro detekci stopového množství vody. U volumetrické titrace se měří objem standardního roztoku (Fischerovo činidlo), který se do reakce přidává zároveň s vodou. Z objemu činidla o známé koncentraci, které bylo přidáno k dosažení konečného bodu titrace, stanovíme koncentraci vody. Pomocí této metody dokážeme stanovit rozsah vlhkosti od 10 ppm až po 100 %.

Zvolení metody záleží na individuálních potřebách, je však třeba zmínit, že coulometrická titrace je daleko dražší a citlivější na velmi nízké množství vlhkosti než volumetrická. Nevýhodami této metody je, že není možné, aby poskytla natolik vysušené vzorky, které by se mohly dále analyzovat a navíc je to velmi citlivá metoda, a proto i malé množství vlhkosti z okolního prostředí by mohlo narušit výsledky analýzy. Dále metoda vyžaduje pouze velmi malé množství vzorku, od 1 do 10 g a analyzovaný vzorek musí být dokonale homogenní.

Titrace Karla Fischera byla také použita při stanovení obsahu vody v medu, ve srovnání s termogravimetrickým stanovením je však časově náročnější, je potřeba větší množství rozpouštědla a navíc není dobře reprodukovatelná. Kromě toho je med špatně rozpouštěn v methanolu a proto se methanol mísí s formamidem a je potřeba titrační baňku vyhřívat, aby se dosáhlo účinné extrakce. [7, 8, 20, 21, 22]

Chemických metod ke stanovení obsahu vody v potravinách není mnoho, nicméně existuje ještě jedna na základě chemické reakce a to metoda reakce s karbidem vápenatým, viz rovnice (9). Principem je, že voda reaguje s karbidem vápenatým za vzniku acetylenu.

Vzniklý acetylen se stanovuje volumetricky, kalorimetricky, titračně nebo jako acetylid mědi vážkově.



[7, 8]

2.3 Spektroskopické metody

Spektroskopické metody jsou založeny na principu interakcí látek s elektromagnetickým zářením. Podrobné informace o analyzované látce lze pak vyvodit z množství absorbovaného nebo emitovaného záření. Existuje mnoho druhů spektroskopických metod, např. infračervená a hmotnostní spektroskopie, Ramanova spektroskopie nebo NMR spektroskopie.

2.3.1 Spektroskopie v blízké infračervené oblasti, NIR

Molekula vody je charakteristická trvalým dipólovým momentem, který je příčinou schopnosti vody absorbovat elektromagnetické záření v infračervené oblasti spektra. Při infračervené spektroskopii dochází k absorpci vody při různých vlnových délkách (1950, 1450 a 977 nm), kdy poměry intenzit vlnových pásem při 1950 a 1450 nm se používají k měření obsahu vody. Automatické nebo on-line NIR spektrometry se využívají v různých odvětvích potravinářského průmyslu jak pro detekci obsahu vody v potravinách, tak i pro ostatní složky potravin jako jsou proteiny, lipidy, minerální látky, sacharidy nebo kofein. I několik málo parametrů jako je barva, textura, velikost částic a tloušťka vzorku může ovlivnit výsledek měření, a proto je nezbytné nakalibrovat přístroj pro jednotlivé suroviny, které mají být měřeny. Hlavní výhodou infračervených analyzátorů je jejich schopnost měřit velmi rychle i nízké koncentrace vlhkosti (asi do 10 %). Metoda je vhodná pro měření zejména povrchové vlhkosti u pekařských výrobků, pražené kávy, koření, oliv, sušených rajčat, cukru, soli, cereálií, mouky a obilovin, sýra, ořechů, masných výrobků, sušeného ovoce a zeleniny a mnoha dalších surovin. [1, 7, 18, 19, 23]

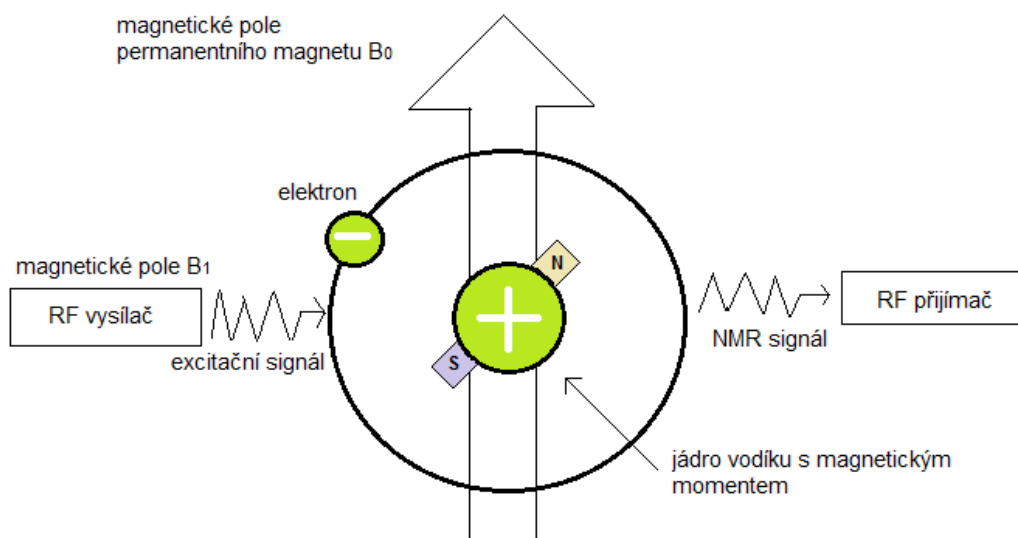
2.3.2 Mikrovlnná spektroskopie

Metoda stanovení vody pomocí mikrovlnné spektroskopie využívá dipolární charakter molekul vody. Princip je podobný jako u infračervených analyzátorů vlhkosti, kdy je měřena změna amplitudy mikrovlnného záření při pevné frekvenci.

Vzorek je umístěn mezi mikrovlnným vysílačem a přijímačem a obsah vody je měřen podle posunu vlnové délky a útlumu amplitudy vln. Čím je změřeno více vlnových délek, tím je výsledek přesnější. Tato metoda je využívána, pokud je známa permitivita a tloušťka analyzovaného vzorku. Avšak tloušťka vzorku, jeho hustota a také koncentrace vody mohou mít vliv na výsledek měření. Výhodou mikrovlnného měření oproti infračervené spektroskopii je jeho schopnost pronikat i do větší hloubky materiálu, což je důležité především u vzorků, které nejsou zcela homogenní. Měření navíc není ovlivňováno okolním prostředím, hlavně vlhkostí okolního vzduchu a je také velmi rychlé, což umožňuje on-line analýzu vzorků i na pásových dopravnících, násypkách či v potrubních systémech. Je však potřeba mikrovlnné přístroje kalibrovat na specifický vzorek, např. pomocí gravimetrických metod. V potravinářském průmyslu se metoda mikrovlnného měření využívá především pro granulované a sypké materiály (cukr, obilí, kukuřice) nebo u másla a sýrů, ryb či hovězího masa. [18, 19, 20]

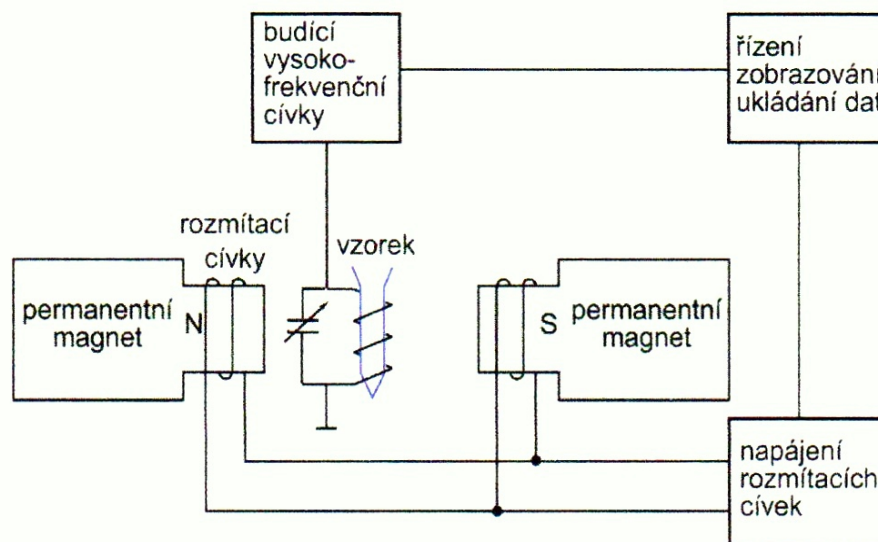
2.3.3 Nukleární magnetická resonance, NMR

Dříve byla metoda nukleární magnetické resonance pouze předností velkých a specializovaných laboratoří, které měly dostatečně kvalifikovanou a zkušenou obsluhu k těmto přístrojům. V dnešní době se zařízení sloužící k tomuto stanovení velmi zjednodušila. Teoretický základ pro pochopení principu nukleární magnetické resonance je následující: Jádro vodíku molekuly vody rotuje kolem své osy a vytváří tak jaderný magnetický moment (je možné si představit, že jádro se chová jako tyčový magnet). Pokud je vloženo do homogenního magnetického pole permanentního magnetu o magnetické indukci B_0 , pak dochází k orientaci magnetického momentu a ke vzniku tzv. procesního pohybu kolem osy magnetického pole. Pokud jsou tyto atomy vystaveny dalšímu, střídavému, magnetickému poli o magnetické indukci B_1 , dochází ke změně orientace magnetického momentu, spojené s absorpcí energie. Tato pozice je pro magnet však termodynamicky nestabilní, část jader předá pohlcenou energii okolní mřížce a je navrácen do původní orientace. Absorpce a odevzdávání vysokofrekvenční energie je tedy kontinuální proces a absorpční charakteristika molekuly je poté závislá na frekvenci střídavého magnetického pole. Výsledkem měření pomocí metody NMR je spektrum absorpčního signálu v závislosti na frekvenci. Viz Obrázek č. 3. [1, 16, 17, 18]



Obrázek č. 3: Princip metody NMR [18]

Vlhkoměry na bázi NMR jsou specifické pro měření resonance vodíkových jader, není tedy přímo měřena koncentrace molekul vody, ale koncentrace vodíkových jader. NMR vlhkoměry jsou složeny z magnetu, vysokofrekvenčního zdroje a detekčního systému. V magnetu jsou uloženy cívky, které modifikují magnetickou indukci B_0 tak, aby bylo možné sledovat průběh signálu v okolí resonance. Analyzovaný vzorek se vkládá do vysokofrekvenční cívky, která slouží jak pro měření absorpčního spektra tak pro detekci (viz Obrázek č. 4). NMR vlhkoměry se vyznačují vysokou přesností, rychlostí a v současné době i celkem slušnou dostupností. Nedestruktivní způsob měření je jejich hlavní výhodou, zvláště pokud budou vzorky dále využívány. Jejich použití je vhodné hlavně ve farmaceutickém průmyslu, při výrobě kosmetiky, ale ve větším rozsahu také v potravinářství, kde jsou používány pro stanovení vlhkosti v obilí, mouce, škrobu, sušeném ovoci a zelenině, cukru nebo rýži. [1, 18, 19]



Obrázek č. 4: Schéma jednoduchého NMR vlhkoměru [18]

2.4 Elektrometrické stanovení

Metody založené na měření elektrických veličin jsou sice rychlejší, ale dražší než ostatní tradičně využívané metody. Buď je možné stanovení provádět na základě konduktivity (elektrické vodivosti) nebo na principu měření dielektrické konstanty (permitivity).

2.4.1 Odporové (impedanční) metody

Na základě studia elektrické vodivosti roztoků různých elektrolytů, organických rozpouštědel i tuhých látek bylo zjištěno, že z konduktivity těchto látek lze zjistit obsah vody. Odporové vlhkoměry se vyznačují velmi jednoduchou konstrukcí a nízkou cenou, avšak také nižší přesností (okolo 1,5 do 3 %). Přístroj na měření elektrické vodivosti obsahuje dvě části, část měřící a část, do které se vkládá analyzovaný materiál, nejčastěji se jedná o obilí, rostlinná semena nebo mouky. Druhá část je tvořena dvěma válci, které mají funkci elektrod. Prochází mezi nimi elektrický proud a je měřeno elektrické napětí. Protože se zpravidla jedná o stejnosměrné veličiny, pomocí Ohmova zákona se dopočítá elektrický odpor vzorku. Čím je větší vlhkost, tím menší je odpor. K chybám měření

nedochází v závislosti na hustotě vzorku, ale spíše pokud je ve vzorku obsaženo větší množství rozpuštěných iontů, které výrazně zvyšují elektrickou vodivost. Tento typ vhlkoměrů je vhodný především pro měření vlhkosti zemědělských plodin jako je ječmen, žito, pšenice či sója, dále pak kukuřice, len, seno, oves, řepka, rýže nebo káva. [1, 16, 18]

2.4.2 Stanovení vody zjištěním dielektrické konstanty

Měření pomocí této metody je umožněno díky kapacitním (dielektrickým) snímačům, využívajících vysoké relativní permitivity vody ($\epsilon_r = 80$), tedy velkého rozdílu v dielektrickém chování mokrého a suchého vzorku. Princip je jednoduchý, oscilační obvod vhlkoměru vysílá radiofrekvenční vlnu pomocí vysílací elektrody skrze vzorek do přijímací elektrody, kde je sejmuta a zpracována na údaj o vlhkosti. Metoda je vhodná především pro obiloviny, rýži, sóju nebo kávu. Výhodou této metody je, že není nijak ovlivňován analyzovaný vzorek. [11, 18]

2.5 Refraktometrické stanovení

Refraktometrické stanovení je založeno na souvislosti mezi indexem lomu (refrakcí) vzorku a koncentrací rozpuštěných látek ve vzorku. Refraktometrické metody fungují dvěma způsoby, u prvního je určena zdánlivá sušina analyzovaného vzorku, u druhého způsobu se postupuje tak, že se analyzovaný vzorek roztírá s látkou, která pohlcuje vodu (např. glycerol) a má zcela jiný index lomu než voda. Množství obsahu vody je pak stanoveno z tabulky, která je složena ze sestavených indexů lomu použité látky s různým obsahem vody. Toto stanovení je vhodné především pro cukerné roztoky, sirupy, medy, džemy, kečupy nebo piva. [11, 18]

2.5.1 Měření pomocí indexu lomu

Metoda určení obsahu vody pomocí indexu lomu je vhodná pro ovocné šťávy, marmelády, džemy nebo nejčastěji pro med. Je založena na určení indexu lomu zředěného a zfiltrovaného vzorku za určité teploty, který je analyzován. Je možné použít Abbého nebo ponorný refraktometr. Je měřen mezní úhel lomu, jenž je dán polohou rozhraní mezi osvětlenou a temnou částí zorného pole. [11, 18]

Přesto, že je tato metoda rychlá a jednoduchá, postup vyžaduje předběžné tepelné zpracování analyzovaného vzorku, což vede k jisté ztrátě obsahu vody, a mohou se tak vyskytovat nepřesné výsledky. V případě měření obsahu vlhkosti v medu je třeba používat převodní tabulku, která je však pro každý typ medu jiná, protože každý druh medu obsahuje jiné zastoupení sacharidů a dalších minoritních složek. Tyto rozdíly ve složení snižují přesnost metody.

Stanovení vody v medu pomocí gravimetrického měření se často nepoužívá, protože po zahřátí vzorku se vytvoří vysoce viskózní látka, což vede k pomalé difúzi vody a tím pádem se voda ze vzorku hůře odpařuje. Metoda je pracná a také časově náročná, výsledky obvykle ukazují nižší hodnotu obsahu vody ve vzorcích než tomu skutečně je a navíc med může obsahovat další těkavé látky, které se odpařují, což vede k dalším chybám měření.

Přesnější a rychlejší metody pro stanovení obsahu vody v medu jsou uvedeny v kapitole č. 3 - Moderní způsoby zjišťování vlhkosti v potravinách, HSGC - Headspace plynová chromatografie. [1, 11, 18]

2.5.2 Refraktometrické stanovení vody metodou P. E. Zajčenka a V. P. Ružechina

Metoda byla sestavena pro stanovení vody v semenech olejnin, později byla modifikována na detekci vody i v jiných látkách, např. chlebu. Navážené množství vzorku je spolu s glycerolem roztíráno za podmínek zabraňujících pohlcování vlhkosti ze vzduchu glycerolem. Malé množství glycerolového extraktu je vloženo na hranol refraktometru a při 20 °C je odečten index lomu, z tabulky nebo grafu je pak odečtena příslušná vlhkost. [11, 18],

2.6 Ostatní metody

Mezi ostatní metody stanovení vody v potravinách je zařazena plynová chromatografie, která dělí vodu od ostatních složek vzorku pomocí různých organických rozpouštědel (isopropanol, methanol), dále stanovení vody na základě hustoty vzorku, které však nelze považovat za příliš přesné. Zajímavou metodou v této kapitole se zdá být metoda Freezing point, tedy stanovení na základě bodu tuhnutí látek, vzhledem k tomu, že je velmi přesná.

2.6.1 Stanovení pomocí plynové chromatografie

Podstatou jakékoli chromatografie je rozdělování složek vzorku mezi dvě fáze na základě nějaké fyzikálně-chemické vlastnosti, např. polaritu nebo různých specifických interakcí. První z fází je fáze mobilní (pohyblivá), druhá pak fáze stacionární (nepohyblivá). Společně s pohyblivou fází je v soustavě unášen i analyzovaný vzorek, jehož rozdělené složky se nazývají analyty a to jak rychle se pohybují závisí na tom, na kterou fázi se poutají silněji. Ty, které se poutají silněji ke stacionární fázi, jsou unášeny pomaleji, analyty poutající se slaběji se pohybují rychleji. Mobilní fázi představuje tzv. nosný plyn, pro který se nejčastěji používají vodík, helium, dusík nebo argon. Nosný plyn zabezpečuje transport složek a zároveň by se neměl účastnit separačního procesu. Plynová chromatografie je nejčastěji používána pro stanovení obsahu vody v lyofilizovaných nebo sušených potravinách. Před analýzou se voda extrahuje organickými rozpouštědly a je nutné aby byl vzorek zcela homogenní. Extrakční rozpouštědlo by mělo mít vysokou afinitu k vodě a musí být chráněno před vlhkostí okolního vzduchu. Za nejvíce účinnou je považována extrakce s methanolem nebo dimethylformamidem. Mezi hlavní výhody stanovení vlhkosti pomocí plynové chromatografie patří bezesporu jednoduché a rychlé provedení analýzy, účinná separace látek a malé množství vzorku, které je k analýze potřeba. [8, 16, 18, 28]

2.6.2 Měření hustoty - densimetrické stanovení

Jedná se o stanovení zdánlivé sušiny pomocí pyknometrů nebo hustoměrů, kdy rozdíl do 100 udává obsah vody a výsledek je zjištěn z tabulek. Stanovení je vhodné především pro čisté cukerné roztoky, šťávy, víno nebo pivo, nelze ho však považovat za příliš přesné. K měření bývají použity různé druhy hustoměrů, např. Baumého hustoměr, pro cukerné roztoky pak Ballingův cukroměr a pro vína hustoměr Klosterneuburský. [11, 18]

2.6.3 Freezing point - bod tuhnutí

Stanovení obsahu vody v potravinách na základě bodu tuhnutí je výhodné provádět především u surovin, do kterých může být záměrně přidávána voda, jako je tomu například při porušení mléka přídavkem vody. S přídavkem vody se v mléce mění některé fyzikální vlastnosti, jako např. bod tuhnutí, bod varu, osmotický tlak nebo počet rozpuštěných iontů,

což má velký význam v detekci přídavku vody v čerstvém i pasterovaném mléce. Sekreční proces mléčné žlázy udržuje osmotický tlak v rovnováze s krví a mlékem zvířete, proto s jakýmkoliv snížením syntézy laktózy se osmotický tlak kompenzuje zvýšením koncentrace Na^+ a Cl^- iontů. Zatímco fyzikální konstanty jsou pořád stejné, bod tuhnutí se mění v úzkých mezích, kdy převážná většina vzorků od různých krav spadají mezi $-0,503\text{ }^\circ\text{C}$ a $-0,541\text{ }^\circ\text{C}$ (ve $^\circ\text{H}$ ortveta, $-0,525,2$ a $-0,562,2\text{ }^\circ\text{H}$, podle zakladatele této metody). Dnes se uvádějí podle dohody $^\circ\text{C}$, vztahy pro přepočítání ze $^\circ\text{C}$ na $^\circ\text{H}$ jsou uvedeny níže:

$$^\circ\text{C} = 0.9623\text{ }^\circ\text{H} - 0.0024 \quad (10)$$

$$^\circ\text{H} = 1.03916\text{ }^\circ\text{C} + 0.0025 \quad (11)$$

Bod tuhnutí však může být pozměněn i zdravotním stavem dojnic, kdy je díky mastitidě u krav snížena hodnota obsahu laktózy v mléce. Osmotický tlak je vyrovnáván samotnou dojnicí, mléko pak chutná slaně. Dalšími vlivy mohou být výživa krav, prostředí, ve kterém žijí, fáze laktace nebo zpracovatelské operace mléka. Procentní obsah vody v mléce je pak vypočítán podle následujícího vztahu:

$$\text{přidaná voda} = 0.517 - T \cdot 0.517 \cdot 100 [\%] \quad (12)$$

kde:

0.517 = bod tuhnutí veškerého mléka vstupujícího do zařízení [$^\circ\text{C}$]

T = bod tuhnutí analyzovaného vzorku [$^\circ\text{C}$]

K testování je používán tzv. kryoskop, který předpokládá, že bod tuhnutí standardního mléka je $-0,527\text{ }^\circ\text{C}$ ($-0,550\text{ }^\circ\text{H}$). Vzhledem k tomu, že rozdíl mezi body tuhnutí u mléka a vody je velmi malý, metoda je velmi přesná. [24, 25]

2.7 Destilační metoda

Na rozdíl od všech výše zmíněných metod, které jsou považovány za nepřímé metody stanovení vlhkosti, je destilační metoda přímou metodou stanovení. Princip stanovení závisí na destilaci vody, do které bylo přidáno organické rozpouštědlo nemísitelné s vodou, a které má vyšší bod varu než $100\text{ }^\circ\text{C}$. Jedná se například o xylén,

toluen, tetrachlorethan, popřípadě směs těchto rozpouštědel. Stupnice kalibrované zkumavky je kalibrována tak, že lze přímo odečíst obsah vody v % (při navážce 10 g vzorku). Metoda je vhodná pro měření vzorků s vyšším obsahem vody a její provedení trvá asi 30 minut. [11, 16]

3 MODERNÍ METODY ZJIŠŤOVÁNÍ VLHKOSTI V POTRAVINÁCH

Nové postupy v chemické analýze potravin umožňují inovace ve způsobu kontroly obsahu vody v potravinách a lze nalézt zmínky o tzv. headspace plynové chromatografii, což je vylepšený systém tradiční plynové chromatografie. Dále pak metoda časové reflektometrie, neutronová moderační metoda nebo zcela moderní metoda, založená na využití pšeničného proteinu k detekci obsahu vody v potravinách. Tyto nynější metody jsou vyvíjeny často na základě problematického stanovení obsahu vody tradičními postupy pro specifické potravinářské vzorky, jako jsou například vysoce viskózní potraviny (např. med), sypké materiály, nebo materiály s obsahem termolabilních sloučenin, ze kterých se při stanovení mohou uvolňovat další těkavé látky.

3.1 Headspace plynová chromatografie, HSGC

Obsah vody v medu je tradičně stanovován jedním ze tří způsobů, pomocí měření indexu lomu (RI), gravimetrického stanovení ztráty vody po sušení (LOD) nebo Karl Fischerovy titrace (KFT). Metoda headspace plynové chromatografie byla speciálně vyvinuta pro stanovení vlhkosti v medu, protože tradiční metody stanovení jsou nepřesné a časově náročné. Metoda byla ověřována na základě analýzy pěti různých druhů medu, které obsahovaly od 14 do 16 % obsahu vody. Metoda využívá dvou základních detektorů - detektoru tepelné vodivosti (TCD) a detektor bariérového výboje (BID).

Měření probíhá tak, že se analyzovaný vzorek vloží do vialky, která se uzavře a vloží do termostátové nádoby vyhřívané na vhodnou teplotu dle povahy analyzovaného vzorku. Uzávěr vialky by měl být schopen propouštět nosný plyn. Vzorek je zahříván na zvolenou teplotu tak dlouho, dokud se neustálí rovnováha mezi pevnou (popř. kapalnou) a plynnou fází. Nosný plyn je zaveden do nádoby a po určitém čase je otevřen příslušný ventil, aby mohl plyn expandovat a unášel zplyněné látky do chromatografické kolony.

[22, 26, 27, 28]

Metoda HSGC poskytuje rychlé a precizní měření obsahu vody v medu, navíc, při použití citlivého BID detektoru, je také změřen obsah dalších těkavých látek obsažených v medu. V porovnání s metodou, při které se ke stanovení vody v medu využívá měření indexu lomu, je velmi přesná a protože přímo kvantifikuje vodu,

nevyžaduje žádnou převodní tabulku. Vzhledem k tomu, že u metody HSGC nejsou použita žádná rozpouštědla, je vyloučeno, aby s ním jakákoliv látka ze suroviny reagovala. Bylo také prokázáno, že u klasických metod, kdy se obsah vlhkosti zjišťuje termogravimetricky (např. sušení v pecích), mají výsledky často nižší hodnotu, než je tomu ve skutečnosti. Další výhodou metody HSGC je, že není potřeba vzorek před zpracováním přehřívat jako u termogravimetrické metody, voda se tak nevypařuje a výsledky jsou přesnější. Dále metoda HSGC není ovlivněna složením medu jako je tomu například u metody RI a využívá kalibrační křivky, namísto převodních tabulek nebo rovnic. [26, 27, 28]

3.2 Metoda časové reflektometrie, TDR

Přední význam hraje metoda časové reflektometrie (Time-Domain Reflectometry, TDR) ve zjišťování poruch elektrických kabelů, nicméně vzhledem k tomu, že rychlost šíření elektromagnetické vlny je vodou výrazně snižována, lze tuto metodu adaptovat pro účely měření obsahu vody v pevných látkách. Principem metody je vyslání signálu o určitých parametrech přes kabel k měřenému vzorku a jeho následný odraz zpět ke zdroji. Měří se, za jak dlouho se vyslaný signál vrátí zpět. Výhody reflektometrických sond je možné pozorovat ve vysoké přesnosti měření a v měření bez kalibrace na konkrétní materiál. Naopak nevýhodou jsou stále vysoké pořizovací náklady a složitost měřicího systému. [26, 29]

3.3 Neutronová moderační metoda

Základním principem měřících přístrojů neutronové moderační metody je schopnost atomů vodíku obsažených v molekule vody zpomalovat rychlé neutrony (energie okolo 5 MeV). Množství zpomalených iontů (energie okolo 0,025 eV), které nejsou materiálem pohlceny a procházejí do detektoru, je detekováno ve formě impulsů. Počet detekovaných impulsů je roven vlhkosti materiálu. Využití této metody v potravinářství je z hygienických důvodů zcela teoretické, protože je při měření využíván radioaktivní zdroj záření. Metoda je tedy využívána pouze v souvislosti se zemědělskou produkcí, kdy je možno měřit neutronovou moderační metodou vlhkost půdy pro účely zavlažování. Výhodou metody je, že je možnost měřit vlhkost granulárních látek za předpokladu,

že nedochází ke změnám objemové vlhkosti materiálu, přesnost měření není ovlivněna teplotou, tlakem nebo hodnotou pH prostředí. [18, 26]

3.4 Kapacitní snímací systém

Nejběžněji používanou technologií pro odstranění vlhkosti z termolabilních materiálů v potravinářském a farmaceutickém průmyslu je sprejové sušení. Pro bezkontaktní měření obsahu vlhkosti ve výrobcích sušených rozprašováním byl vyvinut kapacitní snímací systém, který používá pár měděných desek připojených k obvodu měřicího sušicího válce. Měděné desky, tvořící kondenzátory, jsou citlivé na změnu dielektrických vlastností. Tento vestavěný systém byl testován na želatinových práscích celkem v několika režimech. Jako první byla testována schopnost senzoru při off-line měření při různých úrovních vlhkosti (od 4 do 44 %), poté při on-line měření, kde se ukázalo, že off-line měření má lepší výsledky. Přídavné elektrody napomáhají k přesnějším výsledkům stanovení vlhkosti ve vzorku. Pro měření offline bylo použito čtyřelektrodové čidlo. Elektrody senzorů byly rozmístěny po celém obvodu měřicí nádoby a pomocí kapacitního snímače byla detekována elektrická permitivita analyzovaného materiálu, ze které byla vypočítána vlhkost. Nevýhodou offline metody je, že je nutné znát hmotnost analyzovaného vzorku.

Pro odstranění nutnosti znát hmotnost analyzovaného vzorku byl vyvinut systém využívající dvě sady kapacitních snímačů měřící při dvou frekvencích. Toto uspořádání navíc umožňuje snímání vlhkosti vzorků v on-line provedení.

Aplikace obdobného zařízení byla odzkoušena také v technologii přípravy sušeného ovoce. Většina obsahu původní vlhkosti ze sušeného ovoce je odstraněna buď přirozeně nebo pomocí různých sušiček. Sušené ovoce je ceněné díky své sladké chuti, nutriční hodnotě a dlouhou trvanlivostí. Sušení ovoce na obsah vlhkosti pod 10 % z původního produktu, který má asi 40 % vlhkosti, značně usnadňuje prodloužení trvanlivosti. Například sušení třešní se provádí pomocí sušičů, poháněných atmosférickým vzduchem, kdy během procesu musí být několikrát měřen obsah vlhkosti, aby bylo zajištěno usušení na požadovaný stupeň vlhkosti a mohlo se tak zasatavit sušení. V současné době je používán způsob stanovení obsahu vlhkosti ve vakuové peci nebo titrace dle Karla Fischera, obě metody jsou však časově náročné a destruktivní vůči analyzovanému vzorku. Principem nové metody odhadu obsahu vlhkosti u suchých plodů bylo měření impedance

a ztrátového úhlu, při použití paralelně uspořádaných měděných desek, mezi kterými bylo umístěno přibližně 100 g analyzovaného vzorku. Měření bylo provedeno pomocí tzv. CI metru (Chari's impedance meter) při 1 a 9 MHz.

Měření obsahu vlhkosti v suchém ovoci pomocí elektrické impedance a ztrátového úhlu je rychlé a nedestruktivní. Metoda byla úspěšně ověřena u třešní, borůvek a mohla by být použita i na jiné typy ovoce, například maliny. Z výsledků testování tohoto zařízení vyplývá, že je možné metodu kapacitního snímacího systému považovat za spolehlivou a stabilní.

I přesto, že byl tento systém stanovení vlhkosti vyvinut pro sušení rozprašováním, mohl by být použit i na jiné zařízení, kde je požadováno stanovení vlhkosti v reálném čase a bezkontaktním režimu. Bylo by však dobré ještě více zvýšit přesnost stanovení a stabilitu systému. [16, 20, 26, 30, 31]

3.5 Stanovení obsahu vlhkosti pomocí pšeničného proteinu

Změna relativní vlhkosti v potravinářských výrobcích, jak již bylo řečeno, silně ovlivňuje kvalitu a bezpečnost potravin, jejich degradaci a postupnou změnu struktury, kažení potravin a mikrobiální růst v průběhu skladování. Vzhledem k poptávce spotřebitele po vysoce kvalitních potravinách je vynaloženo mnoho úsilí na monitoring kolísání relativní vlhkosti v potravinových obalech a balených potravinářských výrobcích.

K dosažení tohoto cíle byl zvolen pšeničný protein, vybraný jako ukazatel chování potravinářských výrobků při změnách relativní vlhkosti v obalech. Pšeničný lepek, který je obvykle obsažen v obilovinách, pečivu a jiných výrobcích z obilovin obsahující lepek, má dobrou schopnost na sebe vázat vodu (je hydrofilní) a je velmi citlivý na obsah relativní vlhkosti. Schopnost pšeničného lepku interagovat s molekulami vody byla charakterizována na základě měření jeho elektrických a dielektrických vlastností (el. permitivity a ztrátového úhlu). Permitivita je velmi citlivá na obsah relativní vlhkosti a exponenciálně roste v důsledku srovnatelného nárůstu obsahu vody v pšeničném lepku v závislosti na relativní vlhkosti vzduchu. V závislosti na dostupnosti molekul vody je pšeničný protein schopen při relativní vlhkosti vzduchu 20 % absorbovat od 3,6 až po 33,6 % vody při 95 % relativní vlhkosti vzduchu (vztaženo na obsah sušiny). Konkrétní podoba senzoru byla taková, že při přípravě obalového materiálu byla použita tenká vrstva pšeničného proteinu a následně byly u obalu zaznamenávány změny elektrických

a dielektrických parametrů v závislosti na obsahu vody pomocí systému IDC (Intel digital capacitor), při frekvencích od 30 MHz do 1 000 MHz. Přímé vlastnosti lepku byly měřeny při 868 MHz.

Výsledky metody dokázaly dobrou citlivost pšeničného lepku při vysokých hodnotách relativní vlhkosti, což je pro předpokládané aplikace v monitoringu balených potravin ideální. [26, 32]

ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce byl vytvořen ucelený přehled studií, výzkumu a praktického využití tradičních a moderních metod používaných ke zjišťování obsahu vlhkosti v potravinách. Zároveň, pro pochopení jednotlivých metod, byly charakterizovány základní chemické a fyzikální vlastnosti vody, dále pak její formy a funkce vody v jednotlivých surovinách.

Výhody tradičních metod spočívají především v relativně nízkých pořizovacích nákladech a celkem nenáročném provedení. Nicméně v mnoha případech mohou být nepřesné a pro některé typy potravin nevyhovující, např. pro sypké materiály, materiály s vysokou viskozitou (např. med) nebo potraviny obsahující termolabilní látky, ze kterých se při stanovení mohou uvolňovat další těkavé látky. Provedení tradičních metod bývá navíc obvykle časově náročné.

Potřeba vyvíjet moderní technologie k detekci obsahu vody v potravinářském průmyslu je nesmírně důležitá, především z hlediska potřeby nedestruktivního měření, kdy by se mohla omezit spotřeba rozpouštědel. V budoucnosti by mohlo dojít ještě k většímu zrychlení jednotlivých metod a dosažení zcela jednoduchého provedení. Důležitou výhodou moderních technologií je online sledování technologického procesu, kdy je možné kontrolovat obsah vody přímo ve výrobním procesu jednotlivých surovin.

Velkým otazníkem pro zavedení moderních metod do běžných potravinářských podniků však stále zůstává náročnost na odbornou obsluhu těchto strojů a jejich finančně náročný provoz. Velký potenciál je vidět u metody stanovení obsahu vlhkosti pomocí pšeničného proteinu. Pšeničný protein neboli lepek je lehce dostupný a jeho schopnost pohlcovat vodu by mohla být pro kontrolu obsahu vody dobře využitelná.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] NIELSEN, S. Suzanne. *Food analysis*. 4th ed. New York: Springer, 2010. ISBN 978-1 4419-1478-1.
- [2] VELÍŠEK, Jan a Jana HAJŠLOVÁ. *Chemie potravin*. Rozš. a přeprac. 3. vyd. Tábor: OSSIS, 2009. ISBN 978-80-86659-17-6.
- [3] BERK, Zeki. Physical properties of food materials. *Food process engineering and technology*. Amsterdam: Academic, 2009. ISBN 9780123736604.
- [4] Mathlouthi, M. (2001). Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuffs. *Food Control*, 12(7), 409-417. doi:10.1016/s0956-7135(01)00032-9.
- [5] POMERANZ, Y. *Functional properties of food components*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, c1991. ISBN 0-12-561281-8.
- [6] RAHMAN, Shafiur. *Food properties handbook*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, c2009. ISBN 978-0-8493-5005-4.
- [7] ČESKO. § 7 vyhlášky č. 76/2003 Sb., vyhláška, kterou se stanoví požadavky pro přírodní sladidla, med, cukrovinky, kakaový prášek a směsi kakaa s cukrem, čokoládu a čokoládové bonbony. In: *Zákony pro lidi.cz* [online]. © AION CS 2010-2017 [cit. 2. 3. 2017]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2003-76#p7>
- [8] FELLOWS, P.J. *Food processing technology: principles and practice*. 3rd ed. Boca Raton, Fla: CRC Press, 2009. ISBN 9781845696344.
- [9] ASH I. a Michael ASH. *Handbook of solvent*. Second edition. ISBN 978-1-934764-48-0.
- [10] ESKIN, N. A. M. a Fereidoon SHAHIDI. *Biochemistry of foods*. Third edition /. ISBN 978-0-12-242352-9
- [11] JANÍČEK, Gustav, Karel ŠANDERA a Bohuš HAMPL. *Rukověť potravinářské analytiky*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1962, 740 s. Řada potravinářské literatury.

- [12] KRESS- ROGERS, E.; BRIMELOW, C.J.B. *Instrumentation and Sensors for the Food Industry* (2nd Edition). Woodhead Publishing, 2001. ISBN 978-1-85573-560-6 (kap. 16.3 Water activity levels in food and their control)
- [13] JOHN A. TROLLER a J.H.B. CHRISTIAN. *Water activity and food*. New York: Academic Press, 1978. ISBN 032315901X.
- [14] Lea, C. H., Hannan, R. S., & Greaves, R. I. (1950). The reaction between proteins and reducing sugars in the 'dry' state. Dried human blood plasma. *Biochemical Journal*, 47 (5), 626-629.
- [15] Nielsen HK, De Weck D, Finot PA, Liardon R, Hurrell RF. Stability of tryptophan during food processing and storage: 1. Comparative losses of tryptophan, lysine and methionine in different model systems. *British Journal of Nutrition*, 1985;53(2):281-292.
- [16] NOLLET, Leo M. L. a Fidel TOLDRÁ. *Handbook of food analysis*. Třetí edice. CRC Press, 2015. ISBN 978-146-6556-546.
- [17] WROLSTAD, Ronald E. *Handbook of food analytical chemistry*. Hoboken, N.J.: J. Wiley, c2005. ISBN 04-716-6378-6.
- [18] KADLEC, Karel, Miloš KMÍNEK a Pavel KADLEC. *Měření a řízení v potravinářských a biotechnologických výrobcích: technologie potravin*. Vydání: první. Ostrava: Key Publishing s.r.o., 2015, 804 s. Monografie. ISBN 978-80-7418-232-7.
- [19] Kilcast, David Subramaniam, Persis. (2011). *Food and Beverage Stability and Shelf Life - 3.3.1 Water Content Measurement*. Woodhead Publishing. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt009DQU43/food-beveragestability/water-content-measurement>
- [20] Self, Ron. (2005). *Extraction of Organic Analytes from Foods - A Manual of Methods - 1.6.3 Water Content - Indirect Methods*. Royal Society of Chemistry. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt007MEJ71/extraction-organic-analytes/water-content-indirect>

- [21] Gallina, A., et al. Karl Fischer Titration to determine moisture in honey: A new simplified approach. *Food Control* (2009), doi: 10.1016/j.foodcont.2009.11.008. Dostupné z : https://www.researchgate.net/publication/229194501_Karl_Fischer_Titration_to_determine_moisture_in_honey_A_new_simplified_approach.
- [22] RINK, Lillian A a Daniel W ARMSTRONG. Utilisation of two detectors for the determination of water in honey using headspace gas chromatography. *Food Chemistry* [online]. Elsevier Sci, 2016, 205, 23-27 [cit. 2017-04-01]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.02.118. ISSN 03088146.
- [23] VARNHOF, DW and THOMAS, JH (1970), 'Determination of moisture in starch hydrolysates by near-infrared and infrared spectrophotometry', *Analytical Chemistry* 42; 1230.
- [24] HARDING, F. *Milk Quality*. 1. Springer US, 2013. ISBN 978-1-4613-5920-3.
- [25] Chen P, Chen XD, Free KW. Measurement and Data Interpretation of the Freezing Point Depression of Milk. *Journal of Food Engineering*. 1996;30:239–253. doi: 10.1016/S0260-8774(96)00047-7.
- [26] Sun, Da-Wen. (2008). *Modern Techniques for Food Authentication*. Elsevier. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpMTFA000D/modern-techniques-food/modern-techniques-food>
- [27] HACHENBERG, Horst a Adolf P. SCHMIDT. *Gas chromatographic headspace analysis*. London: John Wiley, c1984, xiv, 125 s. ISBN 0-471-25753-2.
- [28] GORDON, Michael H. *Principles and Applications of Gas Chromatography in Food Analysis* [online]. 3. USA: Springer Science & Business Media, 2013 [cit. 2017-03-15]. ISBN 13-978-1-4613-0681-8. Dostupné z: 10.1007/978-1-4612-0681-8
- [29] Zegelin, S. J., I. White, and D. R. Jenkins (1989), Improved field probes for soil water content and electrical conductivity measurement using time domain reflectometry, *Water Resour. Res.*, 25(11), 2367–2376, doi:10.1029/WR025i011p02367.

- [30] WANG, B., P. PAN, T. P. MCDONALD a Y. WANG. Development of a capacitance sensing system for monitoring moisture content of spray dried gelatin powders. *Journal of Food Engineering* [online]. Elsevier, 2017, (195), 247-254 [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: <http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.10.008>
- [31] Kandala, C.V., Holser, R., Sundaram, J. and Puppala, N. (2015) Nondestructive Determination of Moisture Content in Dry Fruits by Impedance and Phase Angle Measurements. *Journal of Sensor Technology*, 5, 73-80.
- [32] BIBI, F., C. GUILLAUME, N. GONTARD a B. SORLI. Wheat gluten, a biopolymer layer to monitor relative humidity in food packaging: Electric and dielectric characterization. *Sensors and Actuators A: Physical* [online]. 2016, 2016(247), 355-367 [cit. 2017-03-2]. Dostupné z: <http://doi.org/10.1016/j.sna.2016.06.017>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

a_w	aktivita vody (angl. water availability)
$^{\circ}\text{C}$	stupeň Celsia
$^{\circ}\text{H}$	stupeň Hortveta
K	stupeň Kelvina
p	parciální tlak vodní páry při teplotě T
p_0	parciální tlak vodní páry nad destilovanou vodou při teplotě T
m_w	hmotnost vody ve vzorku
m_{vz}	hmotnost analyzovaného vzorku
M_w	molekulová hmotnost vody [18 g/ mol]
N_A	Avogadrova konstanta [6, 022 . 10 ²³ molekul/ mol]
n_w	látkové množství [mol]
N	počet molekul [0]
RH	relativní vlhkost vzduchu [%]
ϵ_r	dielektrická konstanta (relativní permitivita)
HSGC	Headspace plynová chromatografie (angl. Headspace Gas Chromatography)
RI	Index lomu (angl. Refractive Index)
LOD	Metoda ztráty při sušení (angl. Loss of drying)
KFT	Titrace Karla Fischera (Karl Fischer Titration)
TCD	Detektor tepelné vodivosti (angl. Thermal Conductivity Detector)
DIB	Detektor bariérového výboje (angl. Detector Barrier Discharge)
TDR	Metoda časové reflektometrie (Time domain reflectometry method)
MeV	megaelektronvolt
eV	elektronvolt
MC	Obsah vlhkosti (angl. Moisture Content)

NIR	Infračervená spektroskopie (angl. Near-infrared spectroscopy)
CI	Chari's impedance meter
MHz	megahertz
IDC	Inteldigitální kondenzátor (angl. Intel Digital Capacitor)
UHF	Ultravysoká frekvence (angl. Ultra High Frequency)
RFID	Radiofrekvenční identifikace (angl. Radio Frequency Identification)

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek č. 1: Typický tvar sorpčních izoterm (přeloženo do češtiny podle [3], Figure 1.5 General form of sorption isotherm)</i>	19
<i>Obrázek č. 2: Tvar sorpční izotermy pro krystalický cukr (přeloženo do češtiny podle [4] - Water vapour sorption isotherm of crystalline sugar.)</i>	25
<i>Obrázek č. 3: Princip metody NMR.</i>	34
<i>Obrázek č. 4: Schéma jednoduchého NMR vlhkoměru.</i>	35

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka č. 1: Typické hodnoty vodní aktivity pro určité potraviny</i>	18
<i>Tabulka č. 2: Průměrný obsah vody v některých potravinách</i>	21
<i>Tabulka č. 3: Změny obsahu vody v některých potravinách při zpracování</i>	22