



## مطالعه هم دماهای رطوبتی پالپ انگور (واریته سیاه سردشت)

نلما آقازاده<sup>۱</sup>، محسن اسمعیلی<sup>۲\*</sup>، فروغ محترمی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

<sup>۲</sup> استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

<sup>۳</sup> استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۳/۰۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۹/۲۳

### چکیده

**سابقه و هدف:** انگور سیاه ارگانیک که در منطقه سردشت آذربایجان غربی تولید می‌شود، حاوی رسوراترول و فلاونوئیدها و مقادیر زیادی ملاتونین است که برای سلامتی مفید می‌باشند. منحنی‌های هم‌دمای جذب و دفع رابطه بین رطوبت ماده غذایی و رطوبت نسبی تعادلی در یک دمای معین را نشان می‌دهند. منحنی‌های هم‌دما در تخمین عمرماندگاری و در محاسبه مقدار تغییرات رطوبت در طی خشک‌کردن، نگهداری و بسته‌بندی کاربرد دارند. داده‌های به‌دست آمده از منحنی‌های هم‌دمای جذب و دفع رطوبت در آنالیز واکنش‌های فیزیکی، شیمیایی و میکروبی انواع مواد غذایی بسیار حایز اهمیت می‌باشند. منحنی‌های هم‌دما قادر به پیش‌بینی حداکثر رطوبت حفظ شده در ماده غذایی طی فرآوری می‌باشند. در این تحقیق رطوبت تعادلی هم‌دماهای جذب و دفع پالپ انگور سیاه سردشت در پنج دمای ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد و در محدوده فعالیت آبی ( $a_w$ ) ۰/۱ تا ۰/۹ به‌روش وزن‌سنجی ایستا تعیین گردید.

**مواد و روش‌ها:** انگور سیاه مورد استفاده در این تحقیق، از باغی در شهرستان سردشت تهیه شد. نه محلول اشباع نمکی با درجه خلوص بالای ۹۸ درصد برای ایجاد رطوبت نسبی مورد نیاز، به‌کار گرفته شد. برای توضیح رفتار هم‌دمایی، پنج مدل ریاضی گب، بت، دآرسی-وات، هندرسون و هالسی برای برازش با داده‌های آزمایشی با استفاده از آنالیز رگرسیون غیر خطی مورد استفاده قرار گرفت. مدل‌ها بر اساس حداقل مدول میانگین انحراف نسبی ( $P\%$ )، ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE)، مربع کای ( $\chi^2$ ) و حداکثر ضریب تبیین ( $R^2$ ) مورد آنالیز قرار گرفتند. گرمای ایزواستریک با استفاده از معادله کلازیوس-کلاپیرون محاسبه گردید.

**یافته‌ها:** منحنی‌های هم‌دمای رطوبتی حاصل از پالپ انگور سیاه سردشت در تمام سطوح دمایی، شبیه منحنی نوع سوم بت بود. هم‌دماهای جذب و دفع رطوبتی به‌دست‌آمده در این تحقیق، تحت تاثیر دما بوده و با افزایش دما محتوای رطوبت تعادلی نمونه‌ها عموماً افزایش یافت. با توجه به پارامترهای ارزیابی مدل‌های آزمایشی شده، مدل دآرسی-وات همواره دارای مدول میانگین انحراف نسبی کمتر از ده و کمترین مقادیر ریشه میانگین مربعات خطا و مربع کای را داشت که نشان دهنده اعتبار این مدل در پیش‌بینی رفتار جذب و دفع رطوبتی پالپ انگور سیاه می‌باشد. همچنین نتایج نشان داد که مدل‌های بت و گب فقط در دماهای بالا برای پیش‌بینی هم‌دماهای رطوبتی در پالپ انگور سیاه قابل استفاده‌اند. گرمای ایزواستریک با کاهش محتوای رطوبتی به‌ویژه در رطوبت‌های کمتر از ۰/۲٪ (بر مبنای ماده خشک) به‌طور قابل توجهی افزایش یافت.

\*مستول مکاتبه: m.esmaili@urmia.ac.ir

**نتیجه‌گیری:** با افزایش دما مقادیر رطوبت تعادلی پالپ انگور سیاه افزایش یافت و اثر معکوس دمایی در محدوده فعالیت آبی مورد مطالعه مشاهده نشد. با وجود آن که پالپ انگور سیاه محتوی قند است در روابط بین رطوبت تعادلی با فعالیت آبی نیز پدیده وارونگی مشاهده نشد. مدل دآرسی-وات بهترین برازش را در تمام دامنه فعالیت آبی و دماهای آزمایشی فراهم نمود. گرمای ایزواستریک با افزایش محتوای رطوبتی کاهش یافت که به دلیل نزدیک شدن خصوصیات آب موجود در پالپ به آب آزاد است.

**واژه‌های کلیدی:** پالپ انگور سیاه سردشت؛ رطوبت تعادلی؛ هم‌دمای جذب و دفع؛ گرمای ایزواستریک

## مقدمه

براساس آخرین آمار فائو (۲۰۱۲) میزان تولید انگور در کشور ما ۲۱۵۰۰۰۰ تن است که با دارا بودن رتبه نهم، حدود ۳/۲ درصد تولید جهانی را شامل می‌شود. بر اساس آمارنامه کشاورزی مرکز فناوری اطلاعات و ارتباطات وزارت جهاد کشاورزی ایران ۲۰۱۵، سهم استان آذربایجان غربی از تولید سال ۲۰۱۳ انگور کشور ۱۶۸۵۶۹ تن می‌باشد (۱). این مقدار در سال ۲۰۱۴ به ۳۱۵۸۲۰ تن افزایش یافته است (۲). به واسطه وجود آب و هوای مناسب در منطقه سردشت آذربایجان غربی، رقم غالب انگور سیاه سردشت است ۵۴۰۰ هکتار از دیم‌زارهای منطقه را پوشش داده است و متوسط عملکرد آن ۳/۹ تن در هکتار است (۱۱).

انگورسیاه حاوی مواد آنتی‌اکسیدانی از جمله رسوراترول<sup>۱</sup> و فلاونوئیدها و هم‌چنین سرشار از ملاتونین است (۷ و ۹). ملاتونین یک محافظ و آنتی‌اکسیدان قوی است که سلول‌ها را در مقابل آسیب‌های ناشی از رادیکال‌های آزاد محافظت می‌کند. ملاتونین در نقش یک آنتی‌اکسیدان قوی بسیار موثرتر از سایر آنتی‌اکسیدان‌ها مانند ویتامین‌ها می‌باشد (۱۳).

منحنی‌های هم‌دمای جذب و دفع رابطه بین رطوبت ماده غذایی و رطوبت نسبی تعادلی در یک دمای معین را نشان می‌دهد. در آنالیز واکنشهای فیزیکی، شیمیایی و میکروبی مواد غذایی، داده‌های بدست آمده از منحنی‌های هم‌دمای جذب و دفع بسیار حایز اهمیت می‌باشند. با مطالعه این منحنی‌ها می‌توان از چگونگی حالت آب و برهمکنش آن با بافت ماده غذایی اطلاعات ارزشمندی کسب کرد. هم‌چنین این منحنی‌ها در طراحی، بهینه‌سازی عملیات خشک‌کردن، پیش‌بینی عمر انبارمانی ماده غذایی، محاسبه تغییرات رطوبتی در طی مدت نگهداری، انتخاب صحیح مواد بسته‌بندی و غیره اهمیت ویژه‌ای

دارند (۱۷، ۱۹ و ۳۷). منحنی‌های هم‌دمای قادر به پیش‌بینی حداکثر رطوبت حفظ شده در ماده غذایی طی فراوری می‌باشند. با توجه به متفاوت بودن ویژگی‌های مواد غذایی، این منحنی‌ها برای هر ماده غذایی بایستی به‌صورت جداگانه به‌دست آید (۱۶ و ۲۴) زیرا ساختار و ترکیب ماده غذایی و هم‌چنین دما نقش مهمی در شکل منحنی‌های هم‌دمای دارند (۱۲، ۲۰، ۳۳ و ۳۴).

محتوای رطوبت تعادلی را می‌توان با استفاده از روش‌های ایستا و پویا تعیین کرد. از محلول‌های اشباع نمکی مختلف برای تامین رطوبت نسبی ثابت در دماهای مشخص استفاده می‌شود. روش ایستا در تعیین رطوبت تعادلی دقت بیشتری دارد. مدل‌های تجربی و تئوری متفاوتی برای بررسی رفتار هم‌دمایی محصولات غذایی در مقالات استفاده شده است. با این حال انتخاب مدل مناسب بستگی به ساختار و ترکیب ماده غذایی و هم‌چنین نوع حالت آب در آن داشته و معیار ارزیابی مناسب‌ترین مدل، سادگی و میزان تطابق معادله با داده‌های آزمایشی می‌باشد. طبق بررسی منابع به‌عمل آمده، مدل گب بهترین برآزش را در بین مدل‌های مختلف مورد آزمون با داده‌های جذب و دفع آزمایشی محصولات مختلفی به‌ویژه میوه‌هایی با محتوای قندی بالا مانند زردآلو، انجیر و کشمش خشک شده در دماهای ۲۰ و ۳۶ درجه سانتی‌گراد (۵)، زردآلو خشک، آلو خشک، انجیر خشک، کشمش‌بیدانه در دماهای ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد (۳۳)، پالپ گوجه فرنگی خشک شده در محدوده دمایی ۲۰ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد (۱۵)، پودر پالپ میوه بوروجوا<sup>۲</sup> در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد (۲۷)، دسر فرنی هندی در دماهای ۱۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد (۲۱)، پودر پالپ تبرهنندی در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه

1. Resveratrol

2. Borojoa

### مواد و روش‌ها

**مواد:** انگور سیاه مورد استفاده در این تحقیق، از یک باغ شهرستان سردشت تهیه شد. محلول‌های اشباع نمکی مورد استفاده شامل کلرید لیتیم، استات پتاسیم، کلرید منیزیم، کربنات پتاسیم، نیترات منیزیم، نیتريت سدیم، کلرید سدیم، کلرید پتاسیم و کلرید باریم با درجه خلوص بالای ۹۸ درصد (شرکت مرک آلمان) بودند. برای ممانعت از کپک‌زدگی نمونه‌های پالپ انگور در رطوبت‌های نسبی بالای ۵۰ درصد تولوئن (شرکت پارسوماش) به کار گرفته شد.

**روش کار:** در این پژوهش جهت بدست آوردن رطوبت تعادلی از روش وزن‌سنجی ایستا مطابق با دستورالعمل COST 90 به شرح مراحل زیر استفاده گردید (۳۶):

آماده سازی محلول‌های اشباع نمکی: برای تامین رطوبت نسبی مشخص در دامنه فعالیت آبی ۰/۱ تا ۰/۹ از ۹/۰ تهِ محلول اشباع نمکی استفاده شد. معادلات رگرسیونی این محلول‌های نمکی برای تعیین فعالیت آبی در دماهای مختلف در جدول ۱ ارائه شده است.

تهیه محلول‌های اشباع نمکی با افزودن نمک به آب مقطر در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تا ظهور بلورهای نمک در ته ظرف انجام شد. برای اطمینان از اشباع بودن، محلول‌ها پس از تهیه بمدت یک شب در آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. پس از طی زمان مذکور مشاهده نمک در ته ظروف نشانگر اشباع بودن محلول بوده و در غیر این‌صورت به محلول‌های تهیه شده نمک اضافه گردید. حدود ۲۰۰ میلی‌لیتر از هر محلول در ظروف شیشه‌ای دارای درب غیر قابل نفوذ به هوا ریخته شد. تمامی تیمارها در سه تکرار انجام یافت.

سانتی‌گراد (۲۶)، پودر زنجبیل در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد (۳)، خمیر خرما در دماهای ۵، ۲۵ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد (۴)، پودر آب پرتقال در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد (۳۱) داشته است. مدل هالسی نیز بهترین برازش را برای هم‌دماهای جذب و دفعی خمیر خرما در دماهای ۵، ۲۵ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد (۴)، زردآلو، انگور و سیب در دماهای ۳۰، ۴۵ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد (۱۹)، لواشک انگور در دماهای ۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد (۱۸)، ذرت دندان اسبی در دماهای ۲۵، ۳۰ و ۳۷ درجه سانتی‌گراد (۲۸)، کشمش بیدانه سفید در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد (۱۴)، انگور در دماهای ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد (۲۴) نشان داده است. از طرفی مدل دآرسی-وات نیز در کشمش بیدانه سفید در دماهای ۴۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد (۱۴) و کشمش سلطانی در دماهای ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد (۳۰) مدل مناسبی معرفی گردیده است.

با توجه به اهمیت رطوبت تعادلی در اغلب فرایندها و نگهداری محصول، هدف از این مطالعه تعیین منحنی‌های هم‌دمای جذب و دفع پالپ انگور سیاه سردشت در محدوده فعالیت آبی ۰/۱ تا ۰/۹ برای پنج دمای ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد به روش وزن‌سنجی ایستا می‌باشد. هم‌چنین مناسب‌ترین مدل ریاضی برای پیش‌بینی رفتار جذب و دفعی آنها به‌عنوان تابعی از دما تعیین شده و در ادامه گرمای ایزواستریک بعنوان فاکتوری برای تعیین میزان انرژی لازم جهت کاهش رطوبت تا مقادیر کمتر از رطوبت بحرانی محصول با استفاده از این مدل محاسبه می‌شود.

جدول ۱: معادلات رگرسیون فعالیت آبی محلول های نمکی در دماهای مختلف (۲۲).

Table 1. Regression equations of water activity for salt solutions at different temperatures

معادله رگرسیون (Regression equation)	نمک (Salt)
$\ln a_w = 500.95 / T - 3.85$	کلرید لیتیوم (LiCl)
$\ln a_w = 861.39 / T - 4.33$	استات پتاسیم (CH <sub>3</sub> COOK)
$\ln a_w = 303.35 / T - 2.13$	کلرید منیزیم (MgCl <sub>2</sub> )
$\ln a_w = 145 / T - 1.30$	کربنات پتاسیم (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
$\ln a_w = 356.6 / T - 1.82$	نترات منیزیم Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
$\ln a_w = 435.96 / T - 1.88$	نیتريت سدیم (NaNO <sub>2</sub> )
$\ln a_w = 228.92 / T - 1.04$	کلرید سدیم (NaCl)
$\ln a_w = 367.58 / T - 1.39$	کلرید پتاسیم (KCl)
$\ln a_w = 93.23 / T - 0.415$	کلرید باریم (BaCl <sub>2</sub> )

که در آن  $m_e$ : مقدار رطوبت تعادلی بر مبنای ماده خشک،  $m_w$ : وزن نمونه مرطوب، و  $m_d$ : وزن نمونه خشک می باشد.

برازش داده ها: جهت برازش داده های رطوبت تعادلی نمونه ها در دما و رطوبت نسبی معین، از پنج مدل ریاضی مطابق جدول ۲ با روش رگرسیون غیر خطی به کمک نرم افزار Statistica استفاده گردید.

معادلات مربوطه بر اساس شاخص های آماری ارزیابی مدل شامل مربع کای<sup>۱</sup>، ریشه میانگین مربعات خطا<sup>۲</sup>، مدول میانگین انحراف نسبی<sup>۳</sup> و ضریب تبیین<sup>۴</sup> (جدول ۳)، توسط نرم افزار اکسل ارزیابی شدند. مناسب ترین مدل برای توصیف رفتار همدمایی نمونه ها با مدول میانگین انحراف نسبی کمتر از ۱۰، (۵ و ۱۹) و کمترین ریشه میانگین مربعات خطا، مربع کای و بالاترین ضریب تبیین مشخص گردید. در معادلات جدول ۲،  $m_e$ : مقدار رطوبت تعادلی (بر مبنای ماده خشک)،  $m_m$ : محتوای رطوبت تک لایه،  $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5$ : ضرایب معادلات،  $a_w$ : فعالیت آبی و  $T$ : دما بر حسب درجه سلسیوس می باشد.

تعیین رطوبت تعادلی نمونه ها: ابتدا دمای مورد نظر در گرمخانه تنظیم گردید. سپس ظروف شیشه ای درب دار غیر قابل نفوذ به هوا و حاوی محلول های اشباع نمکی درون انکوباتور قرار گرفتند. دمای داخل گرمخانه بصورت جداگانه توسط یک ترمومتر نیز مورد ارزیابی دقیق قرار گرفت. پس از رسیدن دمای محلول های درون ظروف به دمای گرمخانه، حدود یک گرم از نمونه های پالپ انگور درون پلیت های شیشه ای بر روی سه پایه های شیشه ای (جهت معلق نگه داشتن نمونه ها درون ظروف درب دار) قرار گرفته و پس از بستن درب آنها داخل آون با دمای معین گذاشته شدند. پس از گذشت دو هفته، نخستین توزین نمونه ها شروع و توزین های بعدی با فاصله سه روز در میان انجام یافت. زمانیکه اختلاف دو توزین متوالی به کمتر از دقت ترازو یعنی  $\pm 0.001$  گرم رسید، آزمایش خاتمه یافت. بعد از آنکه نمونه ها به تعادل رطوبتی رسیدند، برای محاسبه رطوبت نهایی در آون تحت خلا با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد بمدت ۴۸ ساعت قرار داده شدند. سپس نمونه های توزین شده و رطوبت تعادلی نمونه ها با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردید:

$$m_e = \frac{m_w - m_d}{m_d} \quad \text{رابطه ۱:}$$

1.  $\chi^2$
2. RMSE
3. P%
4. R2

جدول ۲: مدل‌های ریاضی مورد استفاده در این تحقیق

Table 2. Mathematical models used in this study

معادله (Equation)	نام مدل (Model)
$m_e = m_m \frac{k_1 k_2 a_w}{(1 - k_1 a_w)(1 - k_1 a_w + k_1 k_2 a_w)}$	گب (GAB)
$m_e = m_m \frac{k a_w}{(1 - a_w)(1 - a_w + k a_w)}$	بت (BET)
$m_e = \frac{k_1 k_2 a_w}{1 + k_1 a_w} + k_3 a_w + \frac{k_3 k_4 a_w}{1 - k_3 a_w}$	دآرسی-وات (D'arcy-watt)
$m_e = \left( -\frac{\ln(1 - a_w)}{k_1 T} \right)^{\frac{1}{k_2}}$	هندرسون (Henderson)
$m_e = \left( \frac{-k_1}{\ln(a_w)} \right)^{\frac{1}{k_2}}$	هالسی (Halsey)

جدول ۳: شاخص‌های ارزیابی مدل‌های بکاربرده شده

Table 3. The evaluation criteria used by models

مرجع (Reference)	فرمول (Equation)	شاخص (Index)
(19)	$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (MR_{exp i} - MR_{pre j})^2}{N - n}$	مربع کای (Chi squared)
(19)	$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (MR_{pre j} - MR_{exp i})^2}{N}}$	ریشه‌ی میانگین مربعات خطا (Root-mean-square error)
(29)	$P\% = \frac{100}{N} \sum \frac{abs(M_i - M_{pre})}{M_i}$	مدول میانگین انحراف نسبی (Mean relative modulus)
(10)	$R^2 = 1 - (Residual SS)/(Corrected total SS)$	ضریب تبیین (Least square)

$$q_{st} = -R \frac{\partial(\ln a_w)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \quad \text{رابطه ۲:}$$

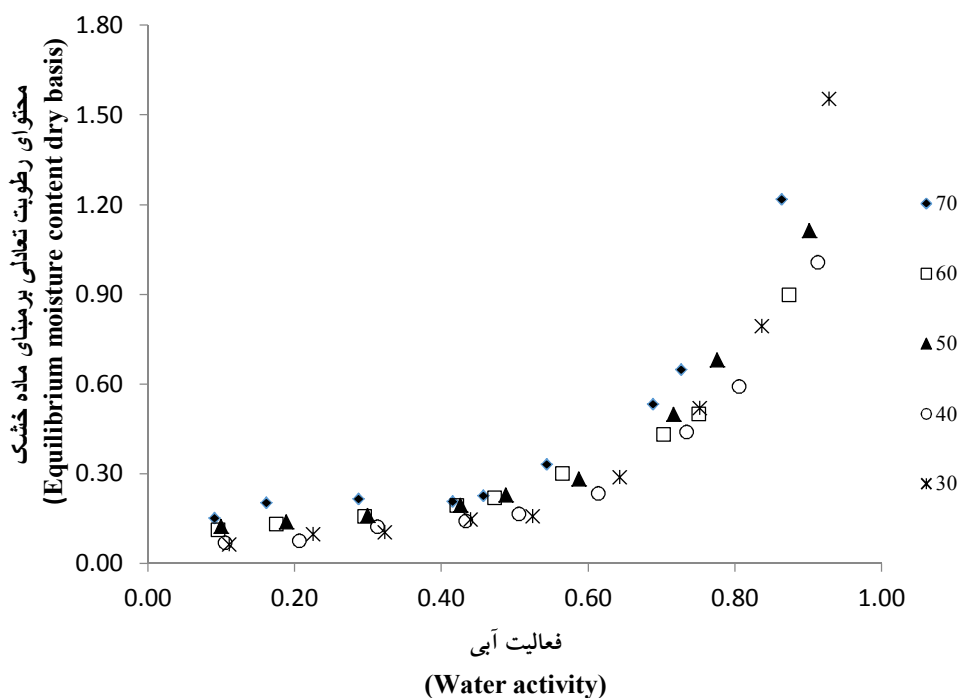
### نتایج و بحث

بررسی اثر دما بر روی منحنی جذب و دفع رطوبتی پالپ انگور سیاه سردشت: منحنی‌های هم‌دمای پالپ انگور سیاه در شکل ۱ نشان داده شده است. چنانچه در این شکل مشاهده می‌شود منحنی‌های هم‌دمای رطوبتی حاصل از پالپ انگور سیاه سردشت در تمام سطوح دمایی، شبیه منحنی نوع سوم بت است. از طرفی، با افزایش دما از ۳۰ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد،

گرمای ایزواستریک: گرمای ایزواستریک (انرژی پیوندی) به صورت مقدار انرژی لازم برای جداسازی آب از مواد غذایی مازاد بر میزان انرژی لازم جهت تبخیر آب آزاد تعریف می‌شود. رابطه ترمودینامیکی کلازیوس - کلاپیرن ارتباط بین فعالیت آبی، گرمای ایزواستریک و دما را نشان می‌دهد. گرمای ایزواستریک از رسم  $\ln a_w$  بر حسب  $1/T$  در رطوبت‌های مختلف در یک محدوده دمایی تعیین می‌شود (۶، ۱۹، ۲۳ و ۲۸). در این معادله، R ثابت جهانی گازها (کیلوژول بر کیلوگرم کلوین) و T دمای مطلق می‌باشد:

آبی بالا برسد (۳۳ و ۳۵). در فعالیت آبی پایین قندها به صورت کریستالی هستند و جذب آب فقط در نقاط هیدروکسیلی آنها اتفاق می افتد ولی در فعالیت آبی بالا قندها به شکل آمورف تبدیل می شوند که قابلیت جذب رطوبت بیشتر با افزایش دما را دارند (۲۴ و ۳۰). دلیل بالا بودن مقدار رطوبت تعادلی در دماهای بالا و فعالیت آبی کم می تواند ناشی از آن باشد که در این دماها تبخیر آب نمونه با سرعت بیشتری رخ داده و بخش خارجی پالپ سریع تر خشک شده و در نتیجه از خروج بیشتر رطوبت از قسمت های درونی نمونه ممانعت می شود. از طرفی بالا بودن مقدار رطوبت تعادلی پالپ در دماها و فعالیت آبی بالا نیز می تواند از افزایش حلالیت قندها در شکل آمورف آنها و از جذب بیشتر رطوبت در دمای بالا ناشی شود (۲۵).

محتوای رطوبت تعادلی نمونه ها در محدوده فعالیت آبی مورد مطالعه عموماً افزایش نشان می دهد. اگرچه این افزایش از یک روند منظم تبعیت نمی کند، ولی با آنچه که برخی محققان در خصوص تاثیر دما بر محتوای رطوبت تعادلی در فعالیت آبی پایین گزارش نموده اند متفاوت است. قبلاً کاهش محتوای رطوبت تعادلی نمونه های انگور بصورت درسته در اثر افزایش دما در محدوده فعالیت آبی پایین و افزایش آن با افزایش دما در فعالیت آبی بالا (پدیده وارونگی همدمایی) گزارش شده است (۵، ۱۹، ۲۵ و ۳۰) که علت این پدیده را به تغییر حالت فیزیکی قندها نسبت داده اند. طبق بررسی های انجام یافته، نقطه وارونگی منحنی های هم دما می تواند با افزایش محتوای قندی و ترکیبات با قابلیت جذب آب بالا به فعالیت های آبی پایین رسیده و با کاهش محتوای قندی به فعالیت های



شکل ۱: تاثیر دما در منحنی های همدمای جذب و دفعی پالپ انگور سیاه سردشت  
 Figure 1. Effect of temperature on sorption isotherms of Sardasht black grape pulp

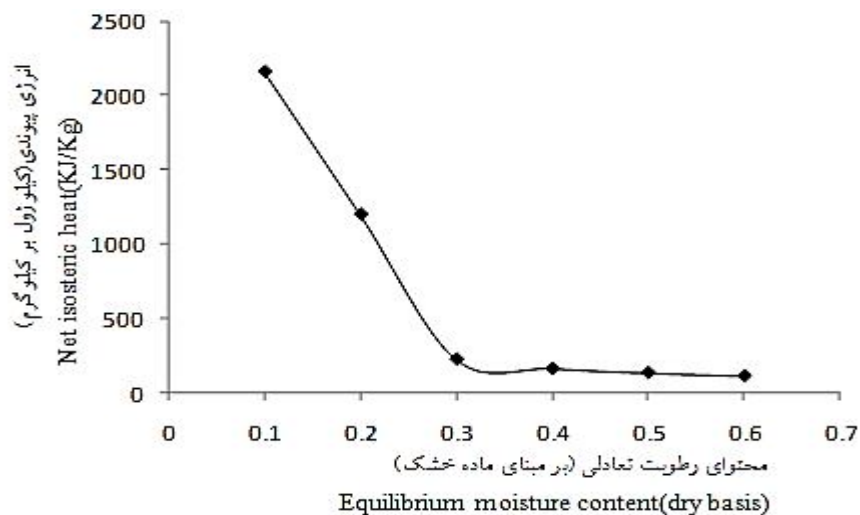
سانتی گراد در جدول ۴ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده و با در نظر گرفتن مقادیر کمتر

برازش داده ها: نتایج حاصل از برازش مدل های مورد آزمون در دماهای ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰ درجه

تعیین گرمای ایزواستریک: منحنی مقدار گرمای ایزواستریک خالص در مقابل رطوبت تعادلی در شکل ۲ ترسیم شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که با افزایش رطوبت پالپ انگور، گرمای ایزواستریک کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل نزدیک شدن خصوصیات آب موجود در پالپ به آب آزاد باشد (۲۴). میزان گرمای ایزواستریک محاسبه شده برای پالپ انگور سیاه در محدوده رطوبت تعادلی ۰/۳-۰/۶ (بر مبنای ماده خشک) تقریباً یکسان و نزدیک به هم بود. با کاهش رطوبت از ۰/۳ به ۰/۲ (بر مبنای ماده خشک)، گرمای ایزواستریک از ۲۲۲ کیلوژول بر کیلوگرم به ۱۱۹۹ کیلوژول بر کیلوگرم افزایش قابل توجهی نشان داد و در محتوای رطوبت تعادلی ۰/۱ (بر مبنای ماده خشک) میزان آن به ۲۱۵۸ کیلوژول بر کیلوگرم رسید. در رطوبت‌های پایین به دلیل قوی شدن پیوند بین مولکول‌های آب با اجزای تشکیل‌دهنده ماده، مقدار گرمای ایزواستریک افزایش می‌یابد.

مربع کای، ریشه میانگین مربعات خطا و همچنین مدول میانگین انحراف نسبی کمتر از ۱۰ و ضریب تبیین بالا بعنوان شاخص‌های ارزیابی انتخاب مدل، مدل دآرسی-وات بعنوان بهترین مدل شناخته شد. لذا این مدل برای پیش‌بینی و تخمین رطوبت تعادلی پالپ انگور سیاه سردشت در دما و رطوبت‌های نسبی مختلف مناسب می‌باشد. بر اساس مدول میانگین انحراف نسبی مدل بت و گب فقط در دماهای بالا قابل استفاده‌اند. مدل هالسی در تمامی محدوده‌های دمایی مورد مطالعه، بدلیل دارا بودن مقادیر منفی ضریب تبیین، جهت برآزش با داده‌های آزمایشی مناسب نبود.

سارواکوس و همکاران (۱۹۸۶) نیز منحنی‌های هم‌دمای جذبی و دفعی را برای کشمش سلطانی در دماهای ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد تعیین نمودند و مدل پنج پارامتری دآرسی-وات را بعنوان بهترین مدل برای توصیف رفتار هم‌دمای داده‌های آزمایشی معرفی کردند. نتایج مشابهی نیز توسط غلامی (۲۰۰۸) در کشمش بیدانه سفید گزارش شده است.



شکل ۲: مقادیر گرمای ایزواستریک در محتوای رطوبتی مختلف پالپ انگور سیاه سردشت  
Figure 2. Net isosteric heat at different moisture content of Sardasht black grape pulp

۰/۱۸ (بر مبنای ماده خشک) و سپس افت قابل توجه گرمای ایزواستریک را تا رطوبت تعادلی ۰/۳ و در

آیرانچی و همکارانش نیز مقادیر بالای گرمای ایزواستریک را در محتوای رطوبت تعادلی کمتر از



شده است (۳۰، ۳۲، ۱۷، ۸، ۱۵، ۲۳ و ۳۱).

ادامه روند یکنواخت آن را گزارش کرده‌اند. نتایج مشابهی نیز توسط سایر محققان در این زمینه ارائه

جدول ۴: نتایج آنالیز آماری مورد استفاده برای برآزش مدل های انتخاب شده

Table 4. The results of the statistical analysis for selected models

P%	RMSE	R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>	Model (مدل)	Temperature (دما)
18.327	0.027	0.978	0.001	GAB (گب)	30
13.663	0.052	0.999	0.003	BET (بت)	30
5.278	0.014	0.999	0.000	D'Arcy-Watt (دآرسی-وات)	30
81.199	0.471	0.062	0.285	Henderson (هندرسون)	30
139.188	0.692	*	0.616	Halsey (هالسی)	30
16.859	0.026	0.972	0.001	GAB (گب)	40
12.147	0.055	0.980	0.004	BET (بت)	40
6.635	0.011	0.999	0.000	D'Arcy-Watt (دآرسی-وات)	40
72.673	0.294	0.110	0.111	Henderson (هندرسون)	40
77.162	0.356	*	0.163	Halsey (هالسی)	40
14.398	0.040	0.992	0.002	GAB (گب)	50
12.754	0.070	0.867	0.006	BET (بت)	50
4.077	0.013	0.998	0.000	D'Arcy-Watt (دآرسی-وات)	50
68.614	0.314	0.147	0.127	Henderson (هندرسون)	50
95.433	0.433	*	0.241	Halsey (هالسی)	50
5.030	0.012	0.994	0.000	GAB (گب)	60
4.111	0.022	0.945	0.001	BET (بت)	60
5.783	0.016	1	0.001	D'Arcy-Watt (دآرسی-وات)	60
66.340	0.248	0.175	0.079	Henderson (هندرسون)	60
90.523	0.373	*	0.179	Halsey (هالسی)	60
10.223	0.037	0.961	0.002	GAB (گب)	70
11.621	0.038	0.943	0.002	BET (بت)	70
4.009	0.013	0.998	0.000	D'Arcy-Watt (دآرسی-وات)	70
71.842	0.351	0.137	0.158	Henderson (هندرسون)	70
101.256	0.563	*	0.407	Halsey (هالسی)	70

\*: مقادیر R<sup>2</sup> منفی که نشان‌دهنده عدم تطابق و نامناسب بودن مدل پیشنهادی می‌باشد.

### نتیجه‌گیری کلی

هم‌دماهای جذب و دفع رطوبتی پالپ انگور سیاه سردشت در پنج دمای ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به نتایج حاصله با افزایش دما محتوای رطوبتی نمونه‌ها عموماً افزایش یافت و پدیده معکوس دمایی در محدوده فعالیت آبی مورد مطالعه مشاهده نگردید. پنج مدل ریاضی جذب و دفع هم‌دمایی شامل بت، گب، هالسی،

هندرسون و دآرسی-وات برای برآزش با داده‌های آزمایشی استفاده شدند. در بین مدل‌های مورد آزمون مدل دآرسی-وات، بهترین نتایج را برای برآزش داده‌های آزمایشی نشان داد. مقدار گرمای ایزواستریک برای پالپ انگور سیاه با استفاده از معادله کلازیوس-کلاپیرن محاسبه گردید. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش محتوای رطوبتی، گرمای ایزواستریک کاهش می‌یابد که بدلیل نزدیک شدن خصوصیات آب موجود در پالپ به

- pre-treatments for the dehydration of banana and selection of suitable drying models. *Journal of Food Engineering*, 55(2): 139-146.
11. Dolati, H., and Abdollahi, B. 2012. Sardasht mass screening and health clones black grape varieties to improve yield and fruit quality, research projects. (In Persian)
  12. Esmaili, M., Rezazadeh, G., Sotudeh-Gharebagh, R., and Tahmasebi, A. 2007. Modeling of the seedless grape drying process using the generalized differential quadrature method. *Chemical Engineering and Technology*, 30(2): 168-175.
  13. Garcia-Parrilla, M.C., Cantos, E., and Troncoso, A.M. 2009. Analysis of melatonin in foods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22(3): 177-183.
  14. Golami Porshokuhi, M., Rashidi, M., and Beheshti, B. 2008. Estimation of Moisture Desorption Isotherms for Thompson Seedless Raisins and Determining the Best Appropriate Model. *Journal of Agricultural Tehran University*. 10(2): 115-126. (In Persian)
  15. Goula, A.M., Karapantsios, T.D., Achilias, D.S., and Adamopoulos, K.G. 2008. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *Journal of Food Engineering*, 85(1): 73-83.
  16. Hall, C.W., and Davis, D.C. 1979. *Processing equipment for agricultural products*, AVI Publishing Co., Inc.
  17. Haque, A., Shimizu, N., Kimura, T., and Bala, B. 2007. Net isosteric heats of adsorption and desorption for different forms of hybrid rice. *International Journal of Food Properties*, 10(1), 25-37.
  18. Kaya, S., and Kahyaoglu, T. 2005. Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather). *Journal of Food Engineering*, 71(2): 200-207.
  19. Kaymak-Ertekin, F., and Gedik, A. 2004. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *LWT-Food Science and Technology*, 429-438.
- آب آزاد است. کاهش میزان رطوبت به‌ویژه در محدوده رطوبتی ۰/۱ (برمبنای ماده خشک) منجر به افزایش قابل توجه گرمای ایزواستریک گردید.
- منابع**
1. Ahmadi, K. 2013. *Agricultural statistics*, Ministry of Agriculture, Department of planning and economic center of information and communication technology. (In Persian)
  2. Ahmadi, K., Golizadeh, H.A., Ebadzadeh, H.R., Hoseinpur, R., Hatami, F., Abdshah, H., Rezai, M.M., Kazemifard, R., and Estabrag, M.F. 2014. *Agricultural statistics*, Ministry of Agriculture, Department of planning and economic center of information and communication technology. (In Persian)
  3. Alakali, J., Irtwange, S.V., and Satimehin, A. 2009. Moisture adsorption characteristics of ginger slices. *Food Science and Technology (Campinas)*, 29(1): 155-164.
  4. Alhamdan, A.M., and Hassan, B.H. 1999. Water sorption isotherms of date pastes as influenced by date cultivar and storage temperature. *Journal of Food Engineering*, 39(3), 301-306.
  5. Ayranci, E., Ayranci, G., and Dogantan, Z. 1990. Moisture sorption isotherms of dried apricot, fig and raisin at 20 C and 36 C. *Journal of food science*, 55(6): 1591-1593.
  6. Basu, S., Shivhare, U., and Mujumdar, A. 2006. Models for sorption isotherms for foods: A review. *Drying technology*, 24(8): 917-930.
  7. Chui, M.H., and Greenwood, C.E. 2008. Antioxidant vitamins reduce acute meal-induced memory deficits in adults with type 2 diabetes. *Nutrition Research*, 28(7): 423-429.
  8. Ciro, H., Osorio, J. A., and Cortes, E.A. 2008. Determination of the isosteric heat to plantain pulp (musa paradisiaca) by sorption isotherms. *Dyna*, 75(156): 127-134.
  9. Cowley, G., 1995. Melatonin. *Newsweek*, August, 7: 46-48
  10. Dandamrongrak, R., Young, G., and Mason, R. 2002. Evaluation of various

- Journal of Food Engineering, 79(1), 168-175.
29. San Martin, M.B., Mate, J.I., Fernandez, T., and Virseda, P. 2001. Modelling adsorption equilibrium moisture characteristics of rough rice. *Drying technology*, 19(3-4): 681-690
30. Saravacos, G., Tsiourvas, D., and Tsami, E. 1986. Effect of temperature on the water adsorption isotherms of sultana raisins. *Journal of food science*, 51(2): 381-383.
31. Sormoli, M E., and Langrish, T.A. 2015. Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for spray-dried pure orange juice powder. *LWT-Food Science and Technology*, 62(1), 875-882.
32. Telis, V., Gabas, A., Menegalli, F., and Telis-Romero, J. 2000. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. *Thermochimica Acta*, 343(1): 49-56.
33. Tsami, E., Marinos-Kouris, D., and Maroulis, Z. 1990. Water sorption isotherms of raisins, currants, figs, prunes and apricots. *Journal of food science*, 55(6): 1594-1597.
34. Wang, N., and Brennan, J. 1991. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. *Journal of Food Engineering*, 14(4): 269-287.
35. Weisser, H., Weber, J., and Loncin, M. 1982. Water vapour sorption isotherms of sugar substitutes in the temperature range 25 to 80° C. *Inter Zeits Lebens Technol*, 33, 89.
36. Wolf, W., Spiess, W., and Jung, G. 1985. Standardization of isotherm measurements (cost-project 90 and 90 bis). *Properties of water in foods*, Springer, 661-679.
37. Yan, Z., Sousa-Gallagher, M.J., and Oliveria, F.A.R. 2008. Sorption isotherms and moisture sorption hysteresis of intermediate moisture content banana. *Journal of Food Engineering*, 86(3): 342-348.
20. Kaymak-Ertekin, F., and Sultanoğlu, M. 2001. Moisture sorption isotherm characteristics of peppers. *Journal of Food Engineering*, 47(3): 225-231.
21. Kumar, A.J., Singh, R., Patil, G., and Patel, A. 2005. Effect of temperature on moisture desorption isotherms of kheer. *LWT-Food Science and Technology*, 38(3): 303-310.
22. Labuza, T., Kaanane, A., and Chen. J. 1985. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. *Journal of food science*, 50(2), 385-392.
23. Majd, K.M., Karparvarfard, S.H., Farahnaky, A., and Jafarpour, K. 2013. Thermodynamic of water sorption of grape seed: temperature effect of sorption isotherms and thermodynamic characteristics. *Food Biophysics*, 8(1): 1-11.
24. Mohtarami, F., and Esmaili, M. 2014. Effect of grape pretreatment on moisture isotherms. *Journal of Food*. 24 (1): 1-10. (In Persian)
25. Mrad, N.D., Bonazzi, C., Boudhrioua, N., Kechaou, N., and Courtois, F. 2012. Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. *Journal of Food Engineering*, 111(2): 403-411.
26. Muzaffar, K., and Kumar, P. 2016. Moisture sorption isotherms and storage study of spray dried tamarind pulp powder. *Powder Technology*, 291: 322-327.
27. Rodríguez-Bernal, J., Flores-Andrade, E., Lizarazo-Morales, C., Bonilla, E., Pascual-Pineda, L.A., Gutierrez-Lopez, G., and Quintanilla-Carvajal, M.X. 2015. Moisture adsorption isotherms of the borjón fruit (*Borojoa patinoi*. Cuatrecasas) and gum arabic powders. *Food and Bioproducts Processing*, 94, 187-198.
28. Samapundo, S., Devlieghere, F., Demeulenaer, B., Atukwase, A., Lamboni, Y., and Debevere, J.M. 2007. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn.



## Study of sorption isotherms of grape pulp (Siah-e- Sardasht cultivar)

N. Aghazadeh<sup>1</sup>, M. Esmaili<sup>2\*</sup>, F. Mohtarami<sup>3</sup>

<sup>1</sup>M.Sc., Department of Food Science and Technology, Urmia University, Urmia, Iran

<sup>2</sup>Professor, Department of Food Science and Technology, Urmia University, Urmia, Iran

<sup>3</sup>Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Urmia University, Urmia, Iran

Received: 2016/05/26; Accepted: 2016/12/13

### Abstract

**Background and objectives:** Organic black grapes produced in Sardasht, West Azerbaijan province in Iran, contain resveratrol and flavonoids and high amount of melatonin with health benefits. The relationship between equilibrium moisture content and water activity at specified temperature is expressed as sorption isotherms. Moisture sorption isotherms are useful in predicting shelf-life stability and in calculating the variations of moisture content during drying, storage and packaging. In physical, chemical and microbial analysis of food, data obtained from adsorption and desorption curves are very important factors. Isotherm curves are able to predict the maximum moisture retention in foods during processing. In this study, the moisture sorption isotherms of grape pulp (Siah-Sardasht cultivar) were determined using a static-gravimetric method at 30, 40, 50, 60 and 70°C with water activities over the range of 0.1-0.9.

**Material and methods:** Black grapes were obtained from a vineyard in Sardasht (West Azerbaijan province). Nine saturated salt solutions with degree of purity over 98% were used for generating a range of relative humidity. In order to describe the sorption moisture isotherms, the BET, GAB, Henderson, Darcy-watt and Halsey equations were tested to fit the experimental data by using non-linear regression analysis method. The models were sorted based on the least mean absolute percentage error ( $P < 10\%$ ), RMSE and  $\chi^2$ , and the highest R-square. The isosteric heat was determined using the Clausius–Clapeyron equation.

**Results:** At all of temperature levels, moisture sorption isotherm curves of grape pulp were of type III, according to BET. Moisture sorption isotherms obtained in this work were affected by temperature, and the equilibrium moisture content generally increased with temperature elevation. According to the evaluated parameters in the tested models, P-value of Darcy-Watt model was consistently less than 10 % and its RMSE and  $\chi^2$  were lowest, indicating its reliability in predicting moisture sorption behavior of grape pulp. According to results of predicting moisture sorption in the grape pulp, it is concluded that BET and GAB models can be used only at high temperatures. The isosteric heat showed a marked increase with decreasing moisture content especially at the levels less than 0.3% (d.b).

**Conclusion:** At the studied range of water activity, the equilibrium moisture content values of grape pulp increased with increasing temperature, and no reverse temperature effect was observed in the range of water activities studied here. In spite of presence of sugar in the black grape pulp, no inversion phenomenon was observed in the relationship between equilibrium moisture content and water activity. Darcy-Watt was found to be the best model offering fits over the entire water activity and temperature range. The isosteric heat decreased with increasing the moisture content probably due to the fact that pulp water properties approached to that of free water.

**Keywords:** Equilibrium humidity; Grape pulp (Siah-e- Sardasht Cultivar); Isosteric heat of sorption, Sorption isotherm

\* Corresponding author; [esmailim@yahoo.ie](mailto:esmailim@yahoo.ie); [m.esmaili@urmia.ac.ir](mailto:m.esmaili@urmia.ac.ir)