

تعیین منحنی هم دمای جذب و انرژی پیوندی پودر دانه های خشک شده انار و برآزش مدل های مختلف

کبری رضایی^۱، مهرداد نیاکوثری^{۲*}، داریوش زارع^۳

۱- دانش آموخته بخش علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

۲- دانشیار بخش علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

۳- دانشیار بخش مکانیک ماشین های کشاورزی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

(تاریخ دریافت: ۸۹/۸/۷ تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۰/۲۸)

چکیده

در این تحقیق منحنی جذب پودر دانه های انار که با روش تصعیدی خشک شده اند. رطوبت تعادلی پودر دانه انار با استفاده از روش وزن سنجی ایستا تعیین شده است. منحنی های جذب در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد در دامنه ی فعالیت آبی ۰/۹۴-۰/۱۱ به دست آمده است. از شش مدل بت، گب، اسمیت، هندرسون، اسوین، آگلسیاس-چیریف جهت تجزیه و تحلیل داده ها استفاده شده است. مقادیر ثابت در مدل های ذکر شده و ارتباط آن ها با دما به دست آمد. در نهایت براساس شاخصهای ضریب تبیین (R^2)، مربع کای (χ^2)، ریشه ی میانگین مربعات خطا ($RMSE$) و مدول میانگین انحراف نسبی (P) ارزیابی مدلها انجام گرفت. نتایج نشان می دهند که مدل گب بهترین تطابق با داده های تجربی در این تحقیق را داشته است. انرژی پیوندی با استفاده از رابطه کلایوس - کلاپیرن بدست آمد، مقدار انرژی پیوندی در پودر دانه انار در رطوبت پایین، زیاد می باشد و با افزایش مقدار رطوبت کاهش می یابد.

کلیدواژگان: دانه انار، هم دمای جذب، گرمای ایزواستریک، انرژی پیوندی، مدل گب

* مسئول مکاتبات: niakosar@shirazu.ac.ir

۱- مقدمه

انار با نام علمی (*Punica granatum L.*) یکی از قدیمی ترین میوه ها می باشد که در کشورهای مدیترانه ای، ایران، هند، برخی مناطق آمریکا (کالیفرنیا)، چین، ژاپن و روسیه بطور وسیعی کشت می شود [۱]. ایران یکی از مناطق بومی رویش انار است که هم در مناطق ساحلی و هم در مناطق کوهستانی کشت می شود. میزان تولید انار در سال ۲۰۰۵ در ایران ۶۷۰۰۰۰ تن بوده است [۲].

بخش خوراکی میوه انار بصورت تازه مصرف می شود و همچنین به صورت فرآورده هایی مانند عصاره، ژل، نوشیدنی، مربا نیز استفاده می شود. انار در بسیاری از کشورها مانند چین به دلیل خواص کاربردی چند گانه به عنوان محصول دارویی و تغذیه ای به کار برده می شود و به همین دلیل در دهه اخیر تحقیقات فراوانی در زمینه ترکیبات تشکیل دهنده انار و خواص آنها و خصوصیات دانه های انار انجام شده است. عصاره انار با فعالیت آنتی اکسیدانی در مقابل اکسیداسیون LDL و جلوگیری از تصلب شرایین از بیماری های قلبی و عروقی و سکنه جلوگیری می نماید. همچنین ترکیبات شیمیایی عصاره انار دارای قابلیت جلوگیری از ایجاد انواع مختلف سرطان می باشند [۳].

انار دانه، دانه های خشک شده انار می باشد که دارای طعم منحصر به فردی است و به صورت تجاری در بسیاری از کشورهای آسیای شرقی و غربی در مقادیر زیاد مصرف می شود. انار دانه در طب سنتی چین و هند به عنوان دارو برای درمان بیماری های گوارش استفاده می شود [۴]. پودر بدست آمده از دانه های خشک شده انار را می توان به عنوان محصولی تازه و با کارایی بالا در صنعت غذا و تولید دارو مورد استفاده قرار داد. این محصول دارای ترکیبات شیمیایی فعال و پایدار مانند دانه خشک شده انار می باشد، علاوه بر اینکه حمل و نقل، بسته بندی و انبارداری آن بسیار راحت می باشد. از این محصول می توان به عنوان ترکیب رنگ و طعم دهنده در غذا و محصولات دارویی استفاده نمود.

همدمای جذب و دفع رابطه‌ی تعادلی بین فعالیت آبی و مقدار

رطوبت محصول در دمای ثابت را نشان می دهد. به این ترتیب با دانستن همدمای جذب و دفع رطوبت، امکان پیش بینی حداکثر رطوبتی که محصول در طی فرآیند خشک کردن و انبارداری می تواند در خود نگه دارد، فراهم می شود. اهمیت منحنی جذب ایزوترم در طراحی، تجزیه و تحلیل فرآیندهای تبدیلی مواد غذایی مانند خشک کردن، ترکیب کردن، انبارداری و بسته بندی، مشخص می شود. همچنین این منحنی در پیش بینی تغییرات در پایداری غذا، انتخاب بسته بندی مناسب و درک تغییرات فیزیکی شیمیایی در طول فرآیندهای تولید، بکار می آید. ایزوترم جذب رطوبت به عنوان تابعی از دو یا چند دما برای بررسی ترمودینامیکی و مدل سازی سستیک خشک کردن بسیار کارآمد است و نیز اطلاعات مناسبی در مورد بهبود پایداری مواد غذایی در طول انبارداری در اختیار محقق قرار می دهد [۵]. تحقیقات متعددی در زمینه تعیین منحنی جذب محصولات کشاورزی مختلف، دماهای مختلف و مجدوده فعالیت آبی متنوع، انجام گرفته است. معادلات تجربی و نیمه تجربی متعددی برای ربط دادن میزان رطوبت تعادلی با فعالیت آبی تعریف شده است. معادله گب مدلی است که توسط محققان زیادی برای بررسی ایزوترم جذب انواع محصولات غذایی خشک شده استفاده شده است. این معادله براساس معادله بت می باشد و دارای سه ضریب است که مفهوم فیزیکی دارند و دو تا از آنها تابعی از دما می باشند [۶].

گرمای ایزواستریک فاکتور بسیار مهمی در فرآیند جذب و دفع رطوبت می باشد. با توجه به میزان رطوبت و مقدار انرژی پیوندی (نیروی بین مولکول های بخار آب و جایگاه های قطبی فعال در محصول) می توان میزان انرژی مورد نیاز برای خشک کردن محصول تا رسیدن به رطوبت بحرانی را پیش بینی نمود [۷].

رومرو^۱ و همکاران (۲۰۰۵) رطوبت تعادلی میوه انبه را با روش گراویمتری اندازه گیری نموده و منحنی جذب و دفع در محدوده دمایی ۳۰ تا ۷۰ درجه سانتی گراد و فعالیت آبی ۰/۰۲ تا ۰/۹۷ بدست آورده و رسم کرده اند و در نهایت از مدل ریاضی گب برای توضیح نتایج استفاده نموده اند [۸].

در حالت جذب برای دانه های خشک شده انار در دامنه‌ی فعالیت آبی ۰/۹۴-۰/۱۱ انجام گرفت. جهت تأمین دمای ثابت از انکوباترهای^۳ با حجم ۱۲ فوت، مدل INB 400 (محصول شرکت Memmert، کشور سازنده، آلمان) استفاده گردید. برای ایجاد فعالیت آبی مورد نظر از نمک‌های اشباع ساخت شرکت مرک^۴ آلمان استفاده شد که در جدول (۱) نام نمک های مورد استفاده و فعالیت آبی که در محدوده دمایی ایجاد می نمایند مشاهده می شود. برای اطمینان از باقی ماندن محلول های نمک در حالت اشباع در حین آزمایش، آماده سازی این محلول ها در دمای ۹۵ درجه سانتی گراد انجام می گردد. پس از اطمینان از اشباع بودن محلول ها که با تجمع بلورهای نمک در ته ظروف مشخص می شود، جهت کنترل آن، درب ظروف را کامل بسته و در داخل آن با بالاترین درجه آزمایش یعنی ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت قرار داده می شود. پس از گذشت زمان مذکور در صورت وجود بلورهای نمک در ته ظرف، محلول اشباع می باشد و در غیر این صورت به محلول ها مجدداً نمک اضافه شده و مراحل بالا تکرار می گردد. پس از آماده سازی محلول های اشباع نمک، به مقدار ۱۵۰ میلی لیتر از هر محلول در ظروف ریخته می شود. برای جلوگیری از کپک زدگی نمونه‌ها در فعالیت‌های آبی مختلف و یکنواختی شرایط آزمایش در تمام سطوح رطوبت نسبی، از تیمول به‌عنوان ماده ضدقارچ استفاده گردید. در این تحقیق جهت به‌دست آوردن رطوبت تعادلی محصول از روش وزن سنجی ایستا مطابق با دستورالعمل COST-90 استفاده گردید [۱۰]. برای کنترل دما از ترمومتر دیجیتالی مدل Testo 625 با دقت ۰/۵± و برای ثبت تغییرات وزن در طول فرآیند از ترازوی دیجیتال مدل GF 600 با دقت ۰/۰۰۱ گرم استفاده شد.

پاکو^۲ و همکاران (۲۰۰۹) ایزوترم جذب و دفع رطوبت انجیر را در سه دمای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد تعیین و رسم نمودند. نتایج بدست آمده با چهار مدل گب، بت، انگلیسیاس - چیریف و اسوین مورد بررسی و تجزیه قرار گرفته و بهترین مدلی که بتواند روند منحنی جذب را پیش بینی نماید انتخاب گردید. این تحقیق نشان می دهد که بهترین مدل برای توضیح فرآیند جذب در انجیر مدل گب می باشد [۹]. تاکنون در مورد تعیین همدمای تعادلی جذب دانه های انار تحقیقی انجام نگرفته است.

ایران میتواند سهم خود را در صادرات این محصول، از طریق آزمایش و تعیین شرایط مناسب فرآیندهای پس از برداشت، از قبیل خشک کردن، انبارداری و بسته بندی، ارتقاء بخشد. همچنین بسیار مهم است که تحقیقات بیشتری در مورد تولید محصولات مختلفی از این میوه، انجام گیرد. بدین ترتیب می توان علاوه بر تولید محصولی نو و جذب مشتری از اتلاف انارهای دور ریز (آفتاب سوخته، ریز، ترک خورده و...) جلوگیری نمود.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد

در این تحقیق از انار رقم رباب که از منطقه‌ی ارسنجان از توابع شیراز تهیه گردید، استفاده شد. میوه ها پس از انتقال به آزمایشگاه با چاقویی تیز پوست گیری شده و دانه ها بصورت دستی جدا می شوند. دانه های انار در دمای ۷۰ - درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت منجمد می شوند و بعد در دستگاه خشک کن انجمادی مدل FT33 Vacuum Freeze Drier محصول کمپانی Armfield واقع در کشور انگلستان، برای ۴۸ ساعت تحت شرایط خلاء ۰/۰۵۰ میلی بار و دمای کندانسور ۴۰- درجه سانتی گراد خشک می شوند. دانه های خشک شده انار در دمای ۴۰C درون ظرف شیشه ای نگهداری شده و بعد بصورت پودر در می آیند. آزمایشات در سه تکرار و سه سطح دمای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد

3. Incubator

4. Merck

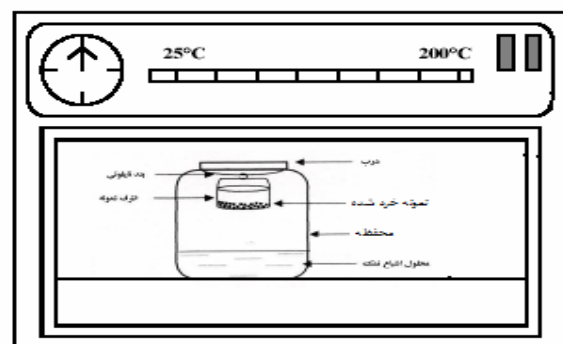
2. Pacco

جدول ۱ فعالیت آبی نمک های اشباع در دماهای مختلف

| نام نمک | فرمول شیمیایی | فعالیت آبی | | |
|---------------|---------------|------------|-------|-------|
| | | ۲۵ | ۴۰ | ۶۰ |
| کلرید لیتیم | $LiCl$ | ۰/۱۱۳ | ۰/۱۱۲ | ۰/۱۰۹ |
| استات پتاسیم | $KC_2H_3O_2$ | ۰/۲۳۱ | ۰/۲۱۶ | ۰/۲۰۱ |
| نیترات منیزیم | $Mg(NO_3)_2$ | ۰/۵۲۸ | ۰/۴۳۲ | ۰/۴۷۳ |
| کربنات پتاسیم | K_2CO_3 | ۰/۴۳۱ | ۰/۳۱۶ | ۰/۴۳۲ |
| برمید سدیم | $NaBr$ | ۰/۵۷۵ | ۰/۵۳۱ | ۰/۴۹۶ |
| کلرید سدیم | $NaCl$ | ۰/۷۵۱ | ۰/۷۴۶ | ۰/۷۴۵ |
| کلرید پتاسیم | KCl | ۰/۸۴۲ | ۰/۸۲۰ | ۰/۸۰۰ |
| نیترات پتاسیم | KNO_3 | ۰/۹۴۶ | ۰/۹۲۳ | ۰/۹۱۷ |

۲-۲- ایزوترم جذب

۴-۵ گرم دانه انار پودر شده مورد نیاز آزمایش در پتری دیش قرار گرفته و همراه با پتری دیش توزین شدند. توزین نمونه‌ها توسط ترازوی دیجیتال با دقت ± 0.001 g انجام شد و پتری دیش به درون ظرف حاوی نمک اشباع منتقل می‌شود. پتری دیش‌ها در داخل ظرف بصورت معلق قرار می‌گیرند (شکل ۱). عمل توزین یک روز در میان و به مدت ۱۴ روز انجام می‌گیرد، چنانچه میزان تغییرات وزنی دانه‌ها کمتر از 0.001 گرم بود به تعادل رسیده‌اند. برای جلوگیری از رشد کپک از تیمول در نمک اشباع در رطوبت‌های بالای ۷۵ درصد استفاده می‌شود. نمونه‌ها برای تعیین رطوبت تعادلی، ابتدا وزن شده و سپس در آن خلاء در دمای $105^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها از آن خارج شده، سریعاً در دسیکاتور جهت سرد شدن قرار داده شدند. پس از یک ساعت، نمونه‌ها توزین و رطوبت تعادلی پودر دانه انار بر اساس وزن خشک محاسبه گردید.



شکل ۱ شمایی از سیستم تعیین رطوبت تعادلی

۳-۲- مدل سازی ریاضی داده‌ها

شش مدل مختلف برای بررسی میزان فعالیت آبی در مواد غذایی بکار برده می‌شود این مدل‌ها شامل مدل بت، گب، هالسی، اسوین، هندرسون، اگلسیاس و چیریف، اسمیت می‌باشد (جدول ۲). از نرم افزار *SPSS 16* برای آنالیز رگرسیون غیر خطی داده‌های تجربی، تحلیل نتایج و تعیین ضرایب مدل‌های ریاضی استفاده شد. ضریب همبستگی (R^2) یکی از مهمترین معیارها برای تعیین بهترین مدل ریاضی است. ولی در مجموع بهترین برازش داده‌ها با مدل‌های ریاضی با استفاده از انواع پارامترهای آماری از قبیل مربع کای^۶ (χ^2)، ریشه میانگین مربعات خطا^۷ ($RMSE$) و مدول میانگین انحراف نسبی^۸ (P) بدست می‌آید. برای بهترین برازش مقدار ضریب همبستگی بیشترین مقدار و مربی کای، ریشه میانگین مربعات خطا و مدول میانگین انحراف نسبی کمترین مقدار است [۱۱]. معیارهای ذکر شده را از طریق معادلات جدول (۳) می‌توان بدست آورد.

5. Correlation coefficient

6. Chi-square

7. Root mean square error

8. Mean relative percentage deviation modulus

جدول ۲ مدل‌های مورد استفاده در تحقیق برای برازش داده‌ها [۱۲]

| شماره | نام مدل | معادله |
|-------|---------------|--|
| ۱ | بت | $X_{eq} = \frac{X_m C a_w}{(1-a_w)(1+(C-1)a_w)}$ |
| ۲ | گب | $X_{eq} = \frac{X_m C k a_w}{(1-k a_w)(1+(C-1)k a_w)}$ |
| ۳ | اوسوین | $X_{eq} = A \left(\frac{a_w}{1-a_w} \right)^B$ |
| ۴ | هندرسون | $X_{eq} = 0.01 \left[\frac{-\log(1-a_w)}{10^B} \right]^{1/A}$ |
| ۵ | اگلسیاس-چیریف | $X_{eq} = A + B(a_w/(1-a_w))$ |
| ۶ | اسمیت | $X_{eq} = B + A \log(1-a_w)$ |

جدول ۳ شاخص‌های ارزیابی مدل‌های بکار برده شده در تحقیق [۱۳]

| شماره | شاخص | فرمول |
|-------|---------------------------|--|
| ۷ | مربع کای | $\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2}{N - n}$ |
| ۸ | ریشه‌ی میانگین مربعات خطا | $RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (MR_{pre,i} - MR_{exp,i})^2}{N}}$ |
| ۹ | مدول میانگین انحراف نسبی | $P\% = \frac{100}{N} \sum \frac{abs(M_i - M_{pre})}{M_i}$ |
| ۱۰ | ضریب تبیین | $R^2 = 1 - (Residual SS)/(Corrected total SS)$ |

q_{st} = گرمای جذب ایزواستریک خالص^{۱۱} یا انرژی پیوندی آب (kJ/mol)

R = ثابت گازها (که برابر ۸/۳۱۴ kJ/kmol.K) رابطه کلازیوس-کلاپیرون ارتباط بین فعالیت آبی و انرژی پیوندی و دما را بیان می‌کند. ترسیم لگاریتم طبیعی فعالیت آبی ($\ln a_w$) برحسب معکوس دمای مطلق ($1/T$)، در رطوبت معین یک خط راست است. ضریب زاویه این خط q_{st}/R می‌باشد که می‌توان از این طریق گرمای ایزواستریک را مشخص نمود، با فرض اینکه گرمای ایزواستریک با تغییر دما تغییر نمی‌کند. تسامی (۱۹۹۱) پیشنهاد داد که مقدار گرمای ایزواستریک را می‌توان توسط یک معادله تجربی (معادله ۱۲) محاسبه نمود [۱۵].

۴-۲- تعیین انرژی پیوندی

انرژی پیوندی مقدار انرژی لازم برای جداسازی آب از ماده غذایی، مازاد بر میزان انرژی لازم برای تبخیر آب آزاد (گرمای نهان تبخیر آب) تعریف می‌شود. این عامل ابزاری ارزشمند برای درک سازوکار جذب بوده و در حل معادلات مربوط به موازنه جرم و انرژی خشک‌کن‌ها کاربرد زیادی دارد. در این زمینه رابطه‌ی کلازیوس-کلاپیرون^۹ برای ارزیابی چگونگی پیوند مولکول‌های آب با بافت‌های مواد غذایی کاربرد عملی دارد. این معادله به صورت زیر است [۱۴]:

$$\frac{d(\ln a_w)}{d(1/T)} = -\frac{q_{st}}{R}$$

که در آن:

T = دمای مطلق (K)

a_w = فعالیت آبی

10. Net isosteric heat of sorption

9. Clausius-Clapeyron

$$q_{st} = q_0 \exp\left(\frac{-X_{st}E}{R_g}\right)$$

(۱۲)

۲-۳- برآزش داده ها

به منظور ارائه مناسب برای رفتار تعادلی پودر انار، مدل های ریاضی به شرح جدول (۴) در برآزش داده های تجربی رطوبت تعادلی مورد بررسی قرار گرفتند. مقدار مربع کای و ضریب تبیین محاسبه شده و مدلی که بیشترین انطباق را با داده های تجربی داشته باشد، انتخاب می شود (جدول ۵). براساس نتایج بدست آمده توسط سایر محققان، مربع کای روشی برای مقایسه مدل ها براساس باقیماندهایشان است. SS/χ^2 که حاصل تقسیم مجموع مربعات به واریانس می باشد. بنابراین، در مقایسه مدل های مختلف، هر چه مقدار مربع کای مدلی کوچکتر باشد نشان دهنده توافق نسبی داده های مشاهده شده و مورد انتظار است [۱۷]. نتایج حاصله نشان می دهند که در بیشتر موارد مدل های گب، اسوین، هندرسون و اسمیت، برآزش قابل قبولی با داده های آزمایش داشته و می توان از این مدل ها برای تخمین رطوبت تعادلی در دماها و رطوبت های نسبی مختلف استفاده کرد. این مدل ها دارای ضریب تبیین بالا ($R^2 > 0.97$) و مقدار مربع کای پایینی ($\chi^2 < 0.263$) می باشند. از این میان مدل گب دارای بالاترین مقدار ضریب تبیین (۰/۹۹۹-۰/۹۹۷) و کمترین مقدار مربع کای (۰/۱۲۲-۰/۰۱۸)، در هر سه دمای مورد آزمایش، می باشد. همچنین معیارهایی نظیر ریشه میانگین مربعات خطا ($RMSE$) و مدول میانگین انحراف نسبی (P) نیز برای تعیین بهترین مدل برآزش داده ها بکار می روند. کمترین مقدار $RMSE$ و P برای انتخاب بهترین مدل ریاضی استفاده می شوند. براساس این معیارها مدل گب دارای کمترین مقدار $RMSE$ (۰/۰۳۵۱-۰/۰۵۳۰) و نیز کمترین مقدار P (۳/۴۳-۸/۷۸) در هر سه دمای مورد مطالعه می باشد. همچنین در بین مدل ها مدل بت و اگلسیاس-چیریف دارای ضعیفترین برآزش در دماهای مختلف بوده اند. در شکل (۳) برآزش داده ها با مدل گب آورده شده است.

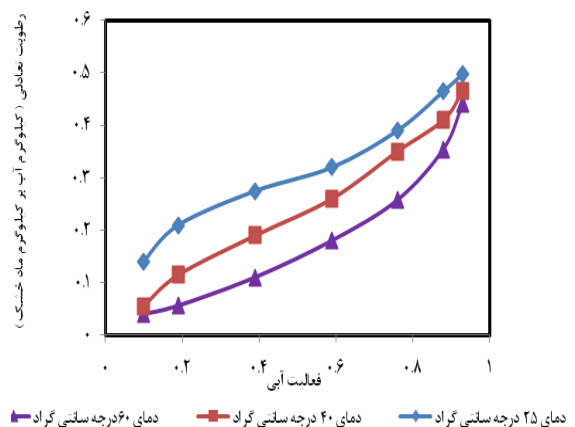
که در آن:

 X_{we} = رطوبت تعادلی (گرم آب/گرم ماده جامد) q_0 = گرمای جذب ایزوستریک خالص برای اولین مولکول آب در غذا (kJ/mol) X_0 = رطوبت در ماده غذایی (گرم آب/گرم ماده جامد)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات ایزوترم جذب رطوبت

رطوبت اولیه دانه های انار تازه 33.9 ± 0.35 (بر مبنای وزن خشک) و رطوبت دانه های خشک شده 0.1 ± 0.10 (بر مبنای وزن خشک) می باشد. منحنی های هم دمای جذب دانه انار در شکل ۲ آمده است. بررسی نمودارها نشان می دهد که با افزایش دما در فعالیت آبی ثابت، رطوبت تعادلی پودر انار کاهش پیدا می کند. مقدار انرژی گرمایی در محیط بالا می رود و در واقع بر انرژی لازم برای جذب رطوبت از ماده افزوده می شود، که این پدیده باعث جذب رطوبت بیشتر از پودر دانه انار و در نتیجه کاهش رطوبت تعادلی آن می گردد این مطلب برای اکثر محصولات کشاورزی اتفاق می افتد [۱۶].



شکل ۲ ایزوترم جذب رطوبت پودر دانه انار در دماهای مختلف

جدول ۴ مقادیر ثابت مدل های ریاضی مورد استفاده برای برازش داده ها

| مقادیر ثابت معادله | | | | | دما (درجه سانتی گراد) | نام مدل |
|--------------------|-------|-------|-------|----------------|-----------------------|---------------|
| B | A | K | C | X _m | | |
| | | ۰/۵۴۷ | ۲۰/۸۴ | ۰/۲۵۰ | ۲۵ | گب |
| | | ۰/۵۳۷ | ۴/۴۱ | ۰/۲۷۶ | ۴۰ | |
| | | ۰/۸۳۵ | ۵/۳۹ | ۰/۱۰۳ | ۶۰ | |
| | | | ۸/۹۵ | ۰/۰۴۷ | ۲۵ | بت |
| | | | ۱۵/۲۶ | ۰/۰۴۲ | ۴۰ | |
| | | | ۴/۳۶ | ۰/۰۴۱ | ۶۰ | |
| ۰/۲۵۵ | ۰/۲۷۸ | | | | ۲۵ | اسوین |
| ۰/۴۳۳ | ۰/۱۸۰ | | | | ۴۰ | |
| ۰/۵۱۵ | ۰/۱۲۹ | | | | ۶۰ | |
| ۰/۸۶۴ | ۲/۶۶ | | | | ۲۵ | هندرسون |
| ۰/۵۳۲ | ۱/۵۶ | | | | ۴۰ | |
| ۰/۵۶۰ | ۱/۳۱ | | | | ۶۰ | |
| ۰/۱۲۹ | ۰/۱۸۱ | | | | ۲۵ | اسمیت |
| ۰/۱۹۲ | ۰/۰۴۶ | | | | ۴۰ | |
| ۰/۱۶۳ | ۰/۰۲۳ | | | | ۶۰ | |
| ۰/۰۳۱ | ۰/۱۸۸ | | | | ۲۵ | اگلسیاس-چیریف |
| ۰/۰۴۱ | ۰/۰۷۳ | | | | ۴۰ | |
| ۰/۰۴۰ | ۰/۰۴۶ | | | | ۶۰ | |

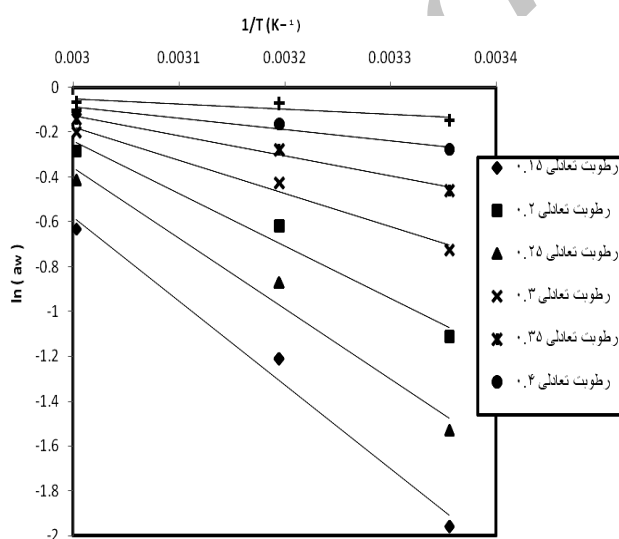
جدول ۵ مقادیر شاخص های آماری برای انتخاب بهترین مدل

| R2 | χ^2 | RMSE | %P | دما (oC) | مدل |
|-------|----------|--------|-------|----------|---------------|
| ۰/۹۹۷ | ۰/۰۱۸ | ۰/۰۳۵۱ | ۳/۵۶ | ۲۵ | گب |
| ۰/۹۹۸ | ۰/۰۸۹ | ۰/۰۵۱۹ | ۸/۷۸ | ۴۰ | |
| ۰/۹۹۹ | ۰/۱۲۲ | ۰/۰۵۳۰ | ۳/۴۳ | ۶۰ | |
| ۰/۹۴۹ | ۰/۰۱۲ | ۰/۵۶۶ | ۲۲/۰۴ | ۲۵ | بت |
| ۰/۸۸۱ | ۰/۰۴۷ | ۰/۴۵۶ | ۳۳/۰۱ | ۴۰ | |
| ۰/۸۷۷ | ۰/۰۷۵ | ۰/۴۶۶ | ۲۴/۶۶ | ۶۰ | |
| ۰/۹۹۵ | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۸۱۴ | ۱۰/۲۹ | ۲۵ | اسوین |
| ۰/۹۸۰ | ۰/۰۰۸ | ۰/۱۸۵ | ۱۷/۳۹ | ۴۰ | |
| ۰/۹۸۸ | ۰/۰۰۳ | ۰/۰۸۷۸ | ۴/۵۳ | ۶۰ | |
| ۰/۹۹۶ | ۰/۲۶۳ | ۰/۱۶۰ | ۷/۰۷ | ۲۵ | اسمیت |
| ۰/۹۷۴ | ۰/۱۲۵ | ۰/۱۹۰ | ۱۸/۰۴ | ۴۰ | |
| ۰/۹۷۰ | ۰/۰۵۷ | ۰/۰۶۰۲ | ۷/۸۶ | ۶۰ | |
| ۰/۹۹۸ | ۰/۰۰۷ | ۰/۰۴۳۷ | ۹/۹۹ | ۲۵ | هندرسون |
| ۰/۹۸۵ | ۰/۰۰۶ | ۰/۰۹۷۱ | ۹/۸۷ | ۴۰ | |
| ۰/۹۸۲ | ۰/۰۵۶ | ۰/۰۵۸۳ | ۵/۵۱ | ۶۰ | |
| ۰/۹۴۰ | ۰/۰۰۲ | ۰/۲۳۹ | ۴۲/۹۷ | ۲۵ | اگلسیاس-چیریف |
| ۰/۸۶۸ | ۰/۰۰۵ | ۰/۳۷۹ | ۳۴/۶۹ | ۴۰ | |
| ۰/۸۶۴ | ۰/۰۰۴ | ۰/۲۸۷ | ۳۴/۴۴ | ۶۰ | |

ضریب زاویه این خط q_e/R می باشد (شکل ۴). منحنی انرژی پیوندی در مقابل رطوبت های مختلف (کیلوگرم رطوبت بر کیلوگرم ماده خشک) در منحنی شماره ۵ رسم شده است. میزان رطوبت تأثیر چشمگیری بر انرژی پیوندی دارد. با استفاده از رگرسیون نمایی می توان مقدار انرژی پیوندی را در رطوبت های مختلف پیش بینی نمود و همچنین ضریب تبیین خوبی بین گرمای جذب و میزان رطوبت مشاهده می شود ($R^2 = 0.993$) (معادله ۱۳). کاهش شدید انرژی جذب در رطوبت های بالا در نتیجه وجود جایگاه های قطبی بسیار فعال در سطح ماده غذایی است. این جایگاه ها توسط مولکول های آب پوشانده می شوند و مولکول های آب، لایه تک مولکولی را تشکیل می دهند. زمانی که این گروه های قطبی فعال توسط مولکول های آب اشغال شده باشند، جذب در سایر جایگاه های کمتر فعال انجام می شود و در نتیجه انرژی جذب کمتری بدست می آید [۱۹]. مقدار انرژی جذب در رطوبت ثابت می تواند دیدگاهی در مورد حالت آب در ماده غذایی به ما بدهد که از آن طریق می توان به میزان پایداری ماده از نظر فیزیکی، شیمیایی و میکروبی تحت شرایط نگهداری پی برد [۲۰]. مشابه چنین نتایجی توسط ساراواکوس و همکاران^{۱۱} (۱۹۸۶) در ارتباط با کشمش سلطانی بدست آمده است [۲۱].

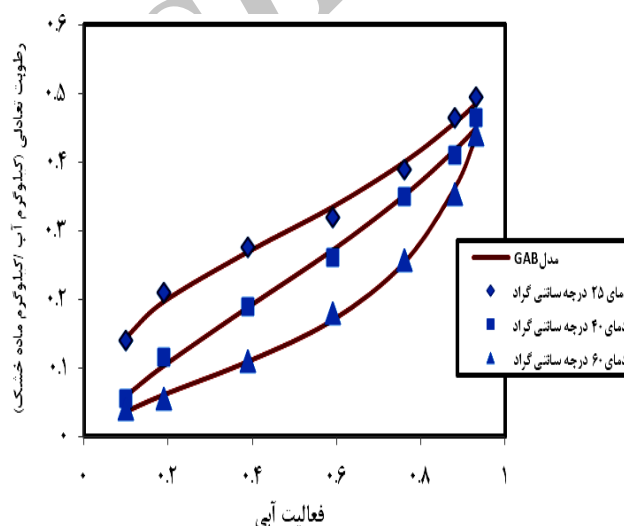
۱۳)

$$q_{is} = 643.4 e^{-11Xd_b} \quad R^2 = 0.993$$



شکل ۴ لگاریتم فعالیت آبی در مقابل عکس دما در رطوبت ثابت

این نتایج مشابه نتایجی است که پاکو و همکاران (۲۰۰۸) در ارتباط با انجیر بدست آورده اند. مقادیر ثابت مدل گب برای دماهای مختلف در جدول ۴ نشان داده شده است. مدل سازی نتایج جذب دانه های انار با استفاده از مدل گب مقدار رطوبت تک لایه را مشخص می نماید (جدول ۴). میزان رطوبت تک لایه (X_m) در مدل گب بین ۰/۱ تا ۰/۲۸ (گرم / گرم براساس وزن خشک)، در محدوده دمایی ۶۰-۲۵ درجه سانتی گراد تغییر می کند. میزان رطوبت تک لایه با افزایش دما کاهش می یابد و علت این پدیده آن است که با افزایش دما، سطح انرژی مولکول های آب افزایش یافته و به حالت برانگیختگی در می آید و پایداری آنها کم شده و پیوند مولکول های آب با ماده غذایی می شکنند، بنابراین میزان آب تک لایه کم می شود [۱۸].



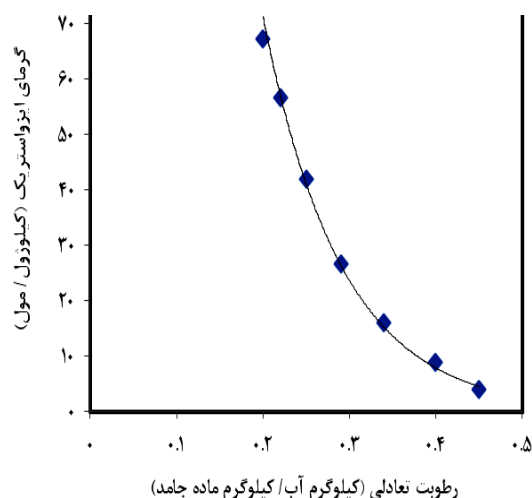
شکل ۳ برازش داده های تجربی با مدل گب در دماهای مختلف

۳-۳- انرژی پیوندی

نتایج حاصل از تعیین انرژی نشان می دهند که وقتی رطوبت دانه های انار افزایش می یابد، انرژی پیوندی کاهش می یابد. علت آن نزدیک شدن خصوصیات آب موجود در ماده غذایی به آب آزاد است. در رطوبت های پایین مقدار انرژی پیوندی افزایش می یابد که علت اصلی این پدیده به پیوند قوی بین مولکول های آب و دانه انار مربوط می باشد. ترسیم لگاریتم طبیعی فعالیت آبی ($\ln(a_w)$) برحسب معکوس دمای مطلق ($1/T$), در یک مقدار رطوبت ثابت یک خط راست است.

نمادها

| | |
|--|---|
| R = ثابت عمومی گازها | a_w = فعالیت آبی |
| T = دما (K) | A, B, C, K = مقادیر ثابت مدل |
| X_0 = رطوبت تعادلی بدست آمده از آزمایش (%db) | های ریاضی |
| X_e = مقدار رطوبت تعادلی (%db) | X_p = رطوبت تعادلی بدست آمده از مدل های ریاضی |
| n = تعداد ثابت های مدل | X_m = رطوبت تک لایه |
| | N = تعداد نقاط تجربی |
| | q_b = انرژی پیوندی (kJ/mol) |



شکل ۵ تغییرات انرژی پیوندی در مقابل افزایش میزان رطوبت

۵- منابع

- [1] Mirdehghan, S. H., and Rahemi, M. 2007. Seasonal changes of mineral nutrients and phenolics in pomegranate (*Punica granatum L.*) fruit. *Scientia Horticulturae*. 111,120–127
- [2] Anonymous. 2005. Statistical book of agricultural of Iran. Iranian statistical center, Tehran, Iran.
- [3] Ephraim, P., Lansky, a. and Newman, R. 2006. *Punica granatum* (pomegranate) and its potential for prevention and treatment of inflammation and cancer. *Journal of Food Composition and Analysis*. 19,676–680
- [4] Jaiswal, V., Marderosian, A.D. and Porter, J. R. 2010. Anthocyanins and polyphenol oxidase from dried arils of pomegranate (*Punica granatum L.*). *Food Chemistry*. 118, 11-16
- [5] Labuza, T., Kaanane, A. and Chen, J. Y. 1985. Effect of temperature on the moisture sorption isotherm and water activity shift of two dehydrated foods. *Journal of Food Science*. 50, 392–396.
- [6] Gabas, A.L., Menegalli, F.C. and Romero, J. 2000. Water Sorption Enthalpy-Entropy Compensation Based on Isotherms of Plum Skin and Pulp. *Food Engineering and Physical Properties*. 65 (4), 680-685
- [7] Zhang, X.W., Lui, X., Gu, D.X., Zhou, W., Wan, R.L. and Liu, P. 1996. Desorption isotherms of some vegetables. *Journal Science Food Agriculture*. 70, 303–306.
- [8] Romero, J.T., Kohayakawa, M.N., Silveira, V.J., Pedro, M.A. and Gabas, A.L. 2005. Enthalpy-Entropy compensation based on isotherms of mango. *Science. Technol. Aliment*. 25(2), 297-303
- [9] Pacco, H.C., Vigneault, C., Menegalli, F.C., Castro, L.R. and Cortez, L.B. 2009.

۴- نتیجه گیری

میزان رطوبت تعادلی با افزایش دما در فعالیت آبی ثابت، کاهش می یابد و با افزایش فعالیت آبی در دمای ثابت افزایش می یابد. مدل گب بهترین برازش را با داده های تجربی جذب در محدوده وسیعی از فعالیت آبی (۰/۹۷-۰/۱۱) نشان می دهد. مدل گب به دلیل کمترین مقادیر $PRMSE$ ، χ^2 در مقایسه با سایر مدل ها، مناسب ترین مدل برای پیش بینی منحنی جذب پودر دانه های خشک شده انار می باشد. گرمای جذب ایزواستریک در مقدار کم رطوبت بسیار بالا است و با افزایش میزان رطوبت با شیب تندی کاهش می یابد. بنابراین گرمای ایزواستریک به مقدار رطوبت محصول بستگی دارد و مقدار زیادی از مصرف انرژی در فرآیند خشک کردن را به خود اختصاص می دهد. اطلاعات کافی در مورد رطوبت تعادلی پودر دانه های خشک شده انار به ما اجازه می دهد که بهترین شرایط را برای انبارداری این محصول با ارزش فراهم بیاوریم.

- [15] Tsami, E. 1991. Net isosteric heat of sorption in dried fruits. *Journal of Food Engineering*. 14, 327-335.
- [16] Hossain, M. D., Bala, B. K., Hossain, M. A., and Mondol, M. R. A. 2001. Sorption isotherms and heat of sorption of pineapple. *Journal of Food Engineering*. 48, 103-107.
- [17] Kaleemullah, S. and Kailappan, R. 2004. Moisture sorption isotherms of red chillies. *Biosystems Engineering*. 88(1), 95-104
- [18] Ratti, C., Crapiste, G. H., and Rotstein, E. 1989. A new water sorption equilibrium expression for solid food based on thermodynamic considerations. *Journal of Food Science*. 54(3), 738-742.
- [19] McMinn, W.A.M. and Magee, T.R.A. 2003. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*. 33, 227-237.
- [20] Erbas, M., Ertugay, M.F. and Certel, M. 2005. Moisture adsorption behaviour of semolina and farina. *Journal of Food Engineering*. 69, 191-198.
- [21] Saravacos, G.D., Tsiourvas, D.A. and Tsami, E. 1986. Effect of temperature on the water adsorption isotherms of Sultana raisins. *Journal of Food Science*. 51(2), 381-387-
- Evaluation of sorption isotherm models for figs. *Canadian Biosystems Engineering*. 51, 77-85
- [10] Ayranci, E. and Duman, O. 2004. Moisture sorption isotherms of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) and its protein isolate at 10, 20 and 30 °C. *Journal of Food Engineering*. 61,192-209
- [11] Lomauro, C.J., Bakshi, A.S. and Labuja, T.P. 1985. Moisture transfer properties of dry and semimoist foods. *Journal of Food Science*. 50, 397-400.
- [12] Siripatrawan, U. and Jantawat, P. 2006. Determination of Moisture Sorption Isotherms of Jasmine Rice Crackers Using BET and GAB Models. *Science and Technology International*. 12(6), 459-465
- [13] Samaniego-Esguerra, C. M., Boag, I. F. and Roberston, G. L. 1991. Comparison of regression methods for fitting the GAB model to the moisture isotherms of some dried fruit and vegetables. *Journal of Food Engineering*. 13, 113-115
- [14] Galvez, A.V., Mondaca, R.L., Fito, P. and Andres, A. 2007. Moisture Sorption Isotherms and Isosteric Heat of Red Bell Pepper (var Lamuyo). *Food Science and Technology International*. 13 (4), 309-316

Archive

Evaluating adsorption isotherm and isosteric heat of freeze-dried pomegranate seed powder and Fitting the data with mathematical models

Rezaee, K. ¹, Niakousari, M. ^{2*}, Zare, D. ³

1. Graduated MSc Student, Food Science and Technology Department, Shiraz University

2. Associate professor of Department of Food Science and Technology, Shiraz University

3. Associate professor of Department of Agriculture Engineering, Shiraz University

(Received: 89/8/7 Accepted: 90/10/28)

Experimental work was undertaken to obtain the adsorption isotherms of freeze-dried pomegranate seed powder. Moisture equilibrium data of pomegranate seed were determined using the static gravimetric method. Adsorption Isotherms were determined at 25, 40 and 60°C over a water activity range of 0.11 to 0.94. Six isotherm equations including GAB, BET, Iglesias and Chirife, Henderson, Smith, and Oswin were applied for analyzing the experimental data. The constants in the mentioned models were determined and correlated with temperature. The criteria used to evaluate the goodness of fit of each model were Correlation coefficient (R^2), Chi-square (χ^2), mean relative percentage deviation modulus (P) and root mean square error ($RMSE$). The results showed that the GAB equation gave the best fit to the experimental data. The net isosteric heat of sorption was determined using the Clausius-Clapeyron equation. The heat of sorption values of pomegranate seed powder were found to be large at low moisture content and decreased with an increase in moisture content.

Key Words: Pomegranate seed, GAB model, Sorption isotherms, Net isosteric heat

* Corresponding Author E-Mail Address: niakosar@shirazu.ac.ir