

همدمای دفع رطوبتی پوست انگور (واریته سیاه سردشت)

نلما آقازاده^۱، محسن اسمعیلی^{۲*} و فروغ محترمی^۲

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۸/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۱۵

^۱ دکتری علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

^۲ به‌ترتیب استاد و استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

*مسئول مکاتبه: Email: m.esmaili@urmia.ac.ir

چکیده

زمینه مطالعاتی: منحنی‌های هم‌دما در مدل‌سازی، طراحی، بهینه‌سازی فرایند و تجهیزات خشک‌کردن، پیش‌بینی زمان ماندگاری، محاسبه تغییرات احتمالی رطوبت طی انبارمانی و نیز در انتخاب مواد بسته‌بندی مناسب حائز اهمیت‌اند. با توجه به ترکیبات متنوع و پیچیده مواد غذایی، برآورد تئوری این منحنی‌ها امکان‌پذیر نبوده و مستلزم اندازه‌گیری تجربی می‌باشد. هدف: هدف از انجام این پژوهش ارائه اطلاعاتی در خصوص ویژگی‌های پوست انگور (واریته سیاه سردشت) و همچنین خواص ترمودینامیکی آن می‌باشد. روش کار: محتوای رطوبت تعادلی هم‌دماهای دفع پوست انگور تازه واریته سیاه سردشت در پنج دمای ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰°C و در محدوده رطوبت نسبی ۱۰ تا ۹۰ درصد، به‌روش وزن‌سنجی ایستا تعیین گردید. نتایج: منحنی‌ها متأثر از دما بوده و در یک فعالیت آبی ثابت با افزایش دما، محتوای رطوبت تعادلی آن‌ها کاهش یافت. پنج مدل ریاضی گب، بت، دآرسی-وات، هندرسون و هالسی اصلاح‌شده جهت برازش داده‌های آزمایشی با استفاده از آنالیز رگرسیون غیرخطی مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس شاخص‌های آماری ضریب تبیین (R^2)، ضریب تبیین تعدیل شده ($adj-R^2$)، مربع کای (χ^2)، ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) و مدول میانگین انحراف نسبی (P)، ارزیابی مدل‌ها انجام گرفت. نتیجه‌گیری نهایی: مدل دآرسی-وات بهترین برازش را با داده‌های تجربی در پنج دمای مورد آزمون نشان داد. مدل گب نیز در دمای ۳۰°C دارای برازش قابل قبولی بود. انرژی پیوندی با استفاده از معادله کلایزیوس-کلاپیرون محاسبه گردید. مقادیر انرژی پیوندی پوست انگور در محتوای رطوبتی پایین به‌خصوص کمتر از ۰/۲ (بر مبنای ماده خشک) بالا بود و با افزایش محتوای رطوبتی به‌طور قابل توجهی کاهش یافت و از ۱۰۹۳ به ۱۹۵ kJ/kg رسید.

واژگان کلیدی: انرژی پیوندی؛ پوست انگور سیاه سردشت؛ رطوبت تعادلی؛ هم‌دماهای دفع

مقدمه

روابط متقابل ترمودینامیکی، روابط ریاضی (که فعالیت بخار آب و محتوای رطوبتی مواد را تشریح می‌کند) همراه بوده است. هم‌دماهای جذب و دفع هنوز هم موضوع بحث بسیاری از مطالعات هستند و بالا بودن تعداد نشریات گواه این موضوع می‌باشد (ولف و

از قرن هیجدهم مطالعات تئوری و آزمایشگاهی روی بسیاری از جنبه‌های تعادل ترمودینامیکی آغاز شده است. این مطالعات با پیشرفت روش‌های اندازه‌گیری، تعیین پیوند رطوبت با مواد، اثر رطوبت روی مواد،

تجمع پلاکت‌ها از ۷۰٪ تا ۳۰٪؛ مهار چشم‌گیر انتشار سوپراکسید و پروکسیدان شده است (ویتسوا و همکاران ۲۰۰۵). اخیراً ثابت شده است که عصاره حاصل از پوست انگور منجر به کاهش قند خون در موش‌های چاق‌شده ناشی از رژیم غذایی خاص شده است (هوگان و همکاران ۲۰۱۱). در طی دهیدراسیون کامل میوه‌ها، همچنین در مورد انگور، پوست به‌عنوان یک غشای نیمه‌تراوا عمل می‌کند که سرعت انتقال آب را از میوه به محیط خارجی کنترل می‌نماید. طبق مطالعات انجام یافته روی نفوذپذیری پوست انگور به آب، مشخص شده است که نفوذ آب از میان پوست انگور یک مرحله مهم از پروسه خشک‌کردن بوده و مقاومت اصلی به انتقال آب در کنار مقاومت داخلی (پالپ) توسط بخش مومی نرم و لایه سلولی (پوست) فراهم می‌شود (ریوا و ماسی ۱۹۸۶).

گاباس و همکاران (۱۹۹۹) هم‌دماهای دفع رطوبتی پوست انگور واریته ایتالیایی را در دماهای ۳۵، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰ و ۷۵°C و رطوبت نسبی ۶/۸ تا ۸۲٪ بررسی کردند. شکل ایزوترم‌ها خواص مواد غذایی با میزان قند بالا را نشان داد. به‌طوریکه در فعالیت آبی پایین، آب نسبتاً کمی جذب شده و در فعالیت آبی بالا آب بیشتری جذب گردید. در بین مدل‌های ریاضی مورد آزمون، مدل گب تطابق خوبی با داده‌های آزمایشی نشان داد. انرژی پیوندی خالص^۲ نیز با کاهش رطوبت نسبی افزایش یافته و در رطوبت نسبی کمتر از ۰/۱ روند صعودی انرژی از ۲ به ۱۳ kJ/mol مشاهده گردید.

گاباس و همکاران (۲۰۰۰) هم‌دماهای دفع رطوبتی پوست آلو را در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۷۰°C و رطوبت نسبی ۰/۲۵ تا ۸۰٪ تعیین کردند. منحنی‌ها متاثر از دما بوده و روند نزولی در محتوای رطوبت تعادلی نمونه‌ها با افزایش دما در یک فعالیت آبی ثابت گزارش گردید. مدل گب بهترین برازش را با داده‌های تجربی داشت. با

همکاران (۱۹۸۵). نیاز به اطلاعات در مورد خواص جذب و دفعی مواد دارای ذرات ریز همگام با تولید محصولات جدید در بازار و همچنین تکنولوژی‌های مدرن جهت فراوری و نگهداری محصولات ترمو-گزرولابیل^۱ مانند آنتی‌بیوتیک‌ها، ویتامین‌ها و کنسانتره‌های پروتئینی و غیره روز به روز افزایش می‌یابد.

در حالت کلی، تعادل ماده جامد-رطوبت تحت عنوان هم‌دماهای جذب یا دفع شناخته می‌شود. این هم‌دماها محتوای رطوبت در مواد جامد را با محتوای رطوبتی هوای اطرافشان تحت تعادل ترمودینامیکی در دمای معین بازگو می‌کنند. در مورد مواد غذایی و مواد زیستی محتوای رطوبتی ماده تحت عنوان فعالیت آبی شناخته می‌شود که نه تنها در مورد مقدار رطوبت بلکه درباره ساختار ماده، پیوند آب، فعالیت بیولوژیکی، در دسترس بودن آب برای فعالیت‌های میکروبی و غیره نیز اطلاعاتی می‌دهد (کوردا و استرومیلو ۱۹۹۸). همچنین ایزوترم‌های دفع تخمین فعالیت‌های آبی مربوط به رطوبت نسبی غالب محیط را در طول فرآیند خشک-کردن امکان‌پذیر می‌کند (گاباس و همکاران ۲۰۰۰).

در صنایعی که از میوه برای تولید آب‌میوه استفاده می‌کنند، مقدار زیادی پوست و هسته تولید می‌شود. از آنجایی که پوست میوه‌ها منبع غنی از مواد شیمیایی گیاهی مانند فنل‌ها و آنتوسیانین‌ها هستند، بسیار حائز اهمیت‌اند (گیل و همکاران ۲۰۰۲). انگور در بین میوه‌ها به دلیل محتوای بالای ترکیبات بیواکتیو در پوست و هسته آن مشهور است. رنگ پوست انگور معمولاً تحت تأثیر مقدار و ترکیب آنتوسیانین در سلول‌های اپیدرمی و هیپودرمی قرار می‌گیرد (کلیور و تورز ۱۹۷۲). فلاونوئیدها در پوست انگور اثرات محافظتی بر سیستم قلبی-عروقی نشان داده‌اند. انکوباسیون پلاکت‌ها با عصاره استخراجی از پوست انگور منجر به کاهش

² Net isosteric heat¹ Thermo- and xerolabile

دما و رطوبت نسبی به روش پیش عمل‌آوری نیز بستگی دارد. بطوریکه رطوبت تعادلی نمونه‌های پیش-عمل‌آوری شده با آب داغ نسبت به نمونه‌های پیش-عمل‌آوری شده با اتیل اولئات و نمونه‌های شاهد بیشتر بود. همچنین در مدل‌سازی همدمای رطوبتی، مدل هالسی و گب در اغلب نمونه‌ها بهترین برازش را با داده‌ها نشان دادند.

سوزا و همکاران (۲۰۱۵) محتوای رطوبت تعادلی ایزوترم‌های جذب و دفع پوست انبه به روش وزن‌سنجی ایستا در دماهای ۲۰، ۲۶، ۳۳، ۳۸ و ۴۴°C در محدوده فعالیت آبی ۰/۰۵۶ تا ۰/۸۷۳ را بررسی کردند. شکل منحنی‌های جذب و دفع از نوع III بودند (برونر و همکاران ۱۹۴۰)، بیشترین محتوای رطوبتی برای پوست انبه در دمای ۲۰°C و فعالیت آبی ۰/۸۷۳ گزارش گردید که این رفتار می‌تواند به دلیل حضور کربوهیدرات‌ها (اوجکو ۲۰۰۷) و فیبر (لوری و همکاران ۱۹۹۶) موجود در پوست باشد. پوست انبه حاوی ترکیبات با ارزشی مانند پلی‌فنل‌ها، کاروتنوئیدها، آنزیم‌ها و فیبرهای رژیمی است (آجیلا و همکاران ۲۰۰۷). در بین مدل‌های گب، بت، هالسی، اُسوین و ایگلسیاس-چیریف استفاده شده، مدل گب به‌عنوان بهترین مدل معرفی شد و از آن برای تعیین خواص ترمودینامیکی جذبی آب استفاده گردید.

هدف از انجام این پژوهش ارائه اطلاعاتی در خصوص ویژگی‌های پوست انگور (واريته سیاه سردشت) و همچنین خواص ترمودینامیکی آن می‌باشد. اطلاعات ارائه شده در این مطالعه می‌تواند برای فراوری، ذخیره‌سازی و بسته‌بندی این محصول جانبی^۱ کشاورزی مورد استفاده قرار گیرد.

کاهش محتوای رطوبتی به کمتر از ۰/۲ میزان گرمای ایزوستریک خالص نیز از ۳ به ۷ kJ/mol افزایش نشان داد.

تلیس و همکاران (۲۰۰۰) همدمای جذب و دفع رطوبتی پوست خرما در دماهای ۲۰ تا ۷۰°C در محدوده فعالیت آبی ۰/۰۲ تا ۰/۸۵ را بررسی کردند. منحنی‌های پوست خرما متاثر از دما بوده و کاهش میزان محتوای رطوبت تعادلی نمونه‌ها با افزایش دما در یک فعالیت آبی ثابت گزارش گردید. مدل گب به‌عنوان مناسب‌ترین مدل برای توصیف رفتار ایزوترمی پوست میوه معرفی شد و میزان انرژی پیوندی نیز با کاهش محتوای رطوبتی افزایش قابل توجهی نشان داد.

تلیس و همکاران (۲۰۰۶) ایزوترم جذبی پوست آلوئی خشک‌شده به روش انجمادی را در فعالیت آبی ۰/۹۰-۰/۱۱ و دمای ۲۵°C مورد مطالعه قرار دادند. مدل گب به‌عنوان بهترین مدل برای تعیین رفتار ایزوترمی این محصول معرفی گردید. آب تک‌لایه نیز به‌عنوان فاکتور ارزشمند در نگهداری محصولات خشک‌شده با استفاده از مدل گب محاسبه گردید. بالاترین پایداری مربوط به فعالیت آبی ۰/۰۴ و رطوبت ۱۲/۹٪ بود.

ایزوترم دفعی پوست لیموی تازه در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰°C در محدوده فعالیت آبی ۰/۹۸۴-۰/۱۰۶ مورد مطالعه قرار گرفت. از بین مدل‌های ریاضی اُسوین، هندرسون، هالسی، گب و راتی مدل گب بهترین مدل برای ارزیابی داده‌ها معرفی شد. گرمای ایزوستریک با افزایش محتوای رطوبتی کاهش یافت و در محتوای رطوبتی بالاتر از ۱ (kg ماده خشک/kg آب) نزدیک به انرژی تبخیر آب گزارش گردید (گارسیا و همکاران ۲۰۰۸).

محترمی واسمعیلی (۱۳۹۳) همدمای رطوبت انگور بیدانه آماده‌سازی شده در دماهای ۴۰ تا ۷۰°C را به-روش وزن‌سنجی ایستا و تاثیر محلول‌های پیش‌عمل-آوری روی این منحنی‌ها را بررسی کردند. با توجه به نتایج حاصله، رطوبت تعادلی نمونه‌های انگور علاوه بر

¹ By-product

مواد و روش‌ها

نمونه‌های پوست انگور تازه در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفتند. انگور سیاه، از یک تاکستان در شهرستان سردشت تهیه شد. محلول‌های اشباع نمکی مورد استفاده شامل کلرید لیتیم، استات پتاسیم، کلرید منیزیم، کربنات پتاسیم، نترات منیزیم، نیتريت سدیم، کلرید سدیم، کلرید پتاسیم و کلرید باریم (مرک آلمان) با درجه خلوص بالای ۹۸٪ بودند. برای ممانعت از کپک‌زدگی نمونه‌های پوست انگور در رطوبت‌های نسبی بالای ۵۰٪، تولوئن (پارسوماش) به کار گرفته شد. وسایل آزمایشگاهی مورد نیاز عبارت بودند از: ترازوی دیجیتال با دقت ± 0.001 گرم، هات پلت، انکوباتور، آون تحت خلأ، دسیکاتور، ظروف شیشه‌ای درب‌دار برای محلول‌های نمکی اشباع.

آماده‌سازی محلول‌های اشباع نمکی

برای تأمین رطوبت نسبی مشخص در دامنه فعالیت آبی ۰/۱ تا ۰/۹ از نه محلول اشباع نمکی استفاده شد. معادلات رگرسیونی این محلول‌های نمکی برای تعیین فعالیت آبی در دماهای مختلف آزمون (60°C - 20°C) در جدول ۱ ارائه شده است. T به کلون می‌باشد.

تهیه این محلول‌ها در دمای 80°C انجام شد و برای اطمینان از باقی‌ماندن نمک‌ها در حالت اشباع، محلول‌ها پس از تهیه به مدت یک شب در آون با دمای 70°C قرار داده شدند. پس از طی زمان مذکور مشاهده نمک در ته ظروف نشان‌گر اشباع‌بودن محلول بوده و در غیراین- صورت مجدداً به محلول‌های تهیه شده نمک افزوده شده و مراحل فوق تکرار گردید. حدود ۲۰۰ میلی‌لیتر از هر محلول در ظروف شیشه‌ای دارای درب غیرقابل نفوذ به هوا ریخته شد.

تعیین رطوبت تعادلی نمونه

ابتدا دمای مورد نظر در انکوباتور تنظیم گردید. سپس ظروف شیشه‌ای درب‌دار غیرقابل نفوذ به هوا و حاوی محلول‌های اشباع نمکی درون انکوباتور در پنج دمای مورد آزمون ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و 60°C قرار گرفتند. دمای داخل انکوباتور به صورت جداگانه توسط یک ترمومتر نیز مورد ارزیابی دقیق قرار گرفت. پس از رسیدن دمای محلول‌های درون ظروف به دمای انکوباتور، حدود یک گرم از نمونه‌های پوست انگور تازه درون پلیت‌های شیشه‌ای بر روی سه پایه‌های شیشه‌ای (جهت معلق نگه داشتن نمونه‌ها درون ظروف درب‌دار) قرار گرفته و پس از بستن درب آنها داخل آون با دمای مورد آزمون گذاشته شدند. پس از گذشت دو هفته، نخستین توزین نمونه‌ها شروع و توزین‌های بعدی با فاصله سه روز در میان انجام یافت. زمانی که اختلاف دو توزین متوالی به کمتر از دقت ترازو (± 0.001 گرم) رسید، آزمایش خاتمه یافت. بعد از آنکه نمونه‌ها به تعادل رطوبتی رسیدند، برای محاسبه رطوبت نهایی در آون تحت خلأ با دمای 50°C به مدت

جدول ۱- معادلات رگرسیون فعالیت آبی محلول‌های نمکی

در دماهای مختلف (لابوزا و همکاران ۱۹۸۵)

Table 1- Salts and their corresponding water activity (a_w) at different temperatures (Labuza, Kaanane et al. 1985)

| salts | Regression equations |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| LiCl | $\text{Ln } a_w = 500.95 / T - 3.85$ |
| CH ₃ COOK | $\text{Ln } a_w = 861.39 / T - 4.33$ |
| MgCl ₂ | $\text{Ln } a_w = 303.35 / T - 2.13$ |
| K ₂ CO ₃ | $\text{Ln } a_w = 145.00 / T - 1.30$ |
| Mg(NO ₃) ₂ | $\text{Ln } a_w = 356.60 / T - 1.82$ |
| NaNO ₂ | $\text{Ln } a_w = 435.96 / T - 1.88$ |
| NaCl | $\text{Ln } a_w = 228.92 / T - 1.04$ |
| KCl | $\text{Ln } a_w = 367.58 / T - 1.39$ |
| BaCl ₂ | $\text{Ln } a_w = 96.955 / T - 0.426$ |

بین روش‌های مختلف اندازه‌گیری رطوبت تعادلی، روش وزن‌سنجی علی‌رغم زمان‌بر بودن، به دلیل سادگی، دقت بالا و عدم نیاز به دستگاه‌های پیچیده و گران‌قیمت، کاربرد گسترده‌ای دارد. در این تحقیق از روش وزن‌سنجی ایستا مطابق با دستورالعمل کاست ۱۹۰ استفاده گردید (وُلَف و همکاران ۱۹۸۵).

ایرانچی و همکاران ۱۹۹۰ و کایماک ارتکین و همکاران (۲۰۰۴).

جدول ۲- مدل‌های ریاضی مورد برازش با داده‌های تجربی

Table 2- Mathematical models fitted to the experimental data of grape skin

| Equation | Model |
|---|-----------------|
| $m_e = m_m \frac{k_1 k_2 a_w}{(1 - k_1 a_w)(1 - k_1 a_w + k_1 k_2 a_w)}$ | GAB |
| $m_e = m_m \frac{k a_w}{(1 - a_w)(1 - a_w + k a_w)}$ | BET |
| $m_e = \frac{k_1 k_2 a_w}{1 + k_1 a_w} + k_3 a_w + \frac{k_3 k_4 a_w}{1 - k_3 a_w}$ | D'Arcy-Watt |
| $m_e = \left(-\frac{\ln(1 - a_w)}{k_1 T} \right)^{\frac{1}{k_2}}$ | Henderson |
| $m_e = \left(\frac{-\exp(k_1 T + k_2)}{\ln(a_w)} \right)^{\frac{1}{k_3}}$ | Modified Halsey |

در معادلات بالا، m_e : مقدار رطوبت تعادلی (بر مبنای ماده خشک)، m_m : محتوای رطوبت تک لایه، k_1, k_2, k_3 : ضرایب معادلات، a_w : فعالیت آبی و T : دما برحسب درجه سلسیوس می‌باشد.

جدول ۳- شاخص‌های ارزیابی مدل‌های بکاربرده شده

Table 3- Evaluation criteria for the applied models

| Reference | Equation | Name of the equation |
|-------------------------|--|----------------------|
| Ertekin, et al., (2004) | $\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (MR_{exp i} - MR_{pre i})^2}{N - n}$ | χ^2 |
| Ertekin, et al., (2004) | $RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (MR_{pre i} - MR_{exp i})^2}{N}}$ | RMSE |
| San Martin, (2001) | $P\% = \frac{100}{N} \sum \frac{abs(M_i - M_{pre})}{M_i}$ | P |
| Dandamrongrak, (2002) | $R^2 = 1 - \frac{(Residual SS)}{(Corrected total SS)}$ | R^2 |
| | $adj-R^2 = 1 - \frac{SS_{residual} / (n-k)}{SS_{total} / (n-1)}$ | adj- R^2 |

داده‌های دفعی نمونه پوست انگور سیاه سردشت در پنج دمای ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰°C استخراج گردید و

۴۸ ساعت قرار داده شدند. سپس نمونه‌ها توزین شده و رطوبت تعادلی نمونه‌ها با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردید.

$$[1] Me = \frac{Mw - Md}{Md}$$

که در آن Me : مقدار رطوبت تعادلی بر مبنای ماده خشک (بر مبنای ماده خشک)، Mw : جرم نمونه مرطوب و Md : جرم نمونه خشک می‌باشد. با استفاده از فعالیت آبی و رطوبت تعادلی مربوط به نمونه‌های پوست انگور در هر دما، منحنی‌های هم‌دما رسم گردید. تمامی آزمون‌ها در سه تکرار انجام شد.

تعیین انرژی پیوندی

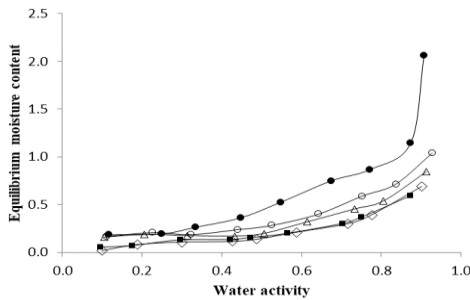
گرمای ایزوستریک خالص به صورت مقدار انرژی لازم برای جداسازی آب از مواده غذایی مازاد بر میزان انرژی لازم جهت تبخیر آب آزاد تعریف می‌شود. رابطه ترمودینامیکی کلایوس-کلاپیرن ارتباط بین فعالیت آبی، گرمای ایزوستریک خالص و دما را نشان می‌دهد. گرمای ایزوستریک خالص از رسم $\ln a_w$ بر حسب $1/T$ در رطوبت‌های مختلف در یک محدوده دمایی تعیین می‌شود. در این معادله، R ثابت جهانی گازها و T دمای مطلق می‌باشد (مجد و همکاران ۲۰۱۳).

$$[2] q_{st} = -R \frac{\partial (\ln a_w)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}$$

برازش داده‌ها

جهت برازش داده‌های رطوبت تعادلی نمونه‌ها در دما و رطوبت نسبی معین، از پنج مدل ریاضی مطابق جدول ۲ با روش رگرسیون غیرخطی به کمک نرم‌افزار Statistica استفاده گردید. معادلات مربوطه بر اساس شاخص‌های ضریب تبیین (R^2)، ضریب تبیین تعدیل شده ($adj-R^2$)، مربع کای (χ^2)، ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) و مدول میانگین انحراف نسبی (P) (جدول ۳) توسط نرم‌افزار اکسل ارزیابی شده و مناسب‌ترین مدل با $P\%$ کمتر از ۱۰، کمترین RMSE، χ^2 و همچنین بالاترین $adj-R^2$ و R^2 مشخص گردید

همکاران ۲۰۰۰). در پوست لیمو نیز با افزایش دما از ۲۰ به ۵۰°C کاهش در میزان رطوبت تعادلی گزارش شده است (گارسیا و همکاران ۲۰۰۸)، در پوست انبه نیز با افزایش دما از ۲۰ به ۴۴°C روند نزولی در محتوای رطوبت تعادلی از ۰/۶۲۲ به ۰/۲۰۳ مشاهده شده است (سوزا و همکاران ۲۰۱۵).



شکل ۱- بررسی اثر دما روی هم‌دمای پوست انگور
Figure 1- The effect of temperature on grape skin isotherms

در شکل ۲ برازش داده‌های تجربی با پنج مدل به کار گرفته شده در این تحقیق نشان داده شده است. نتایج آماری حاصل از برازش نیز در جدول ۴ خلاصه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده و با در نظر گرفتن مقدار کمتر χ^2 ، RMSE و $P < 10\%$ و R^2 ، R^2 adj- بالا مدل دآرسی-وات بهترین برازش را با داده‌های تجربی داشته و می‌توان از این مدل برای پیش‌بینی و تخمین رطوبت تعادلی نمونه‌ها در دما و رطوبت‌های نسبی مختلف استفاده نمود. مدل گب نیز در دمای ۳۰°C دارای برازش قابل قبولی بود (شکل ۲).

رفتار آنها توسط پنج مدل ریاضی گب، بت، دآرسی-وات، هندرسون و هالسی اصلاح‌شده مورد بررسی قرار گرفت. ضرایب برآورد شده و پارامترهای آماری مختلف مورد استفاده برای برازش مدل‌ها با داده‌های آزمایشی در جدول ۴ ارائه شده است.

نتایج و بحث

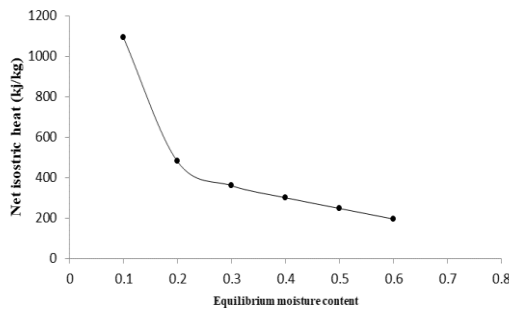
منحنی‌های هم‌دمای دفع پوست انگور سیاه در شکل ۱ ترسیم شده همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در یک فعالیت آبی معین با افزایش دما از ۲۰ به ۶۰°C، محتوای رطوبت تعادلی کاهش می‌یابد که به آن اثر معکوس دمایی می‌گویند در واقع با افزایش دما مقدار انرژی گرمایی در محیط بالا رفته و بر انرژی لازم برای جذب رطوبت از ماده افزوده می‌شود که این باعث جذب رطوبت بیشتر از پوست و متعاقباً منجر به کاهش رطوبت تعادلی آن می‌گردد. این پدیده در اکثر محصولات کشاورزی دیده می‌شود (حساین و همکاران، ۲۰۰۱). از طرفی احتمال می‌رود این رفتار به کاهش تعداد نقاط فعال به دلیل تغییرات شیمیایی و فیزیکی ناشی از دما مرتبط باشد، بنابراین میزان کاهش به ماهیت یا ساختار ماده غذایی نیز بستگی دارد (گاباس و همکاران، ۱۹۹۹). رطوبت تعادلی پوست انگور در دمای ۲۰°C بیشترین و در دمای ۶۰°C کمترین بود. این یافته با نتایج سایر محققان نیز که اثر معکوس دمایی را در یک فعالیت آبی معین گزارش کرده‌اند، مطابقت دارد. در پوست انگور ایتالیایی روند نزولی رطوبت تعادلی در یک فعالیت آبی مشخص با افزایش دما از ۳۵ به ۷۵°C گزارش شده است (گاباس و همکاران ۱۹۹۹). بررسی ایزوترم دفعی پوست خرمالو نشان داد که محتوای رطوبت تعادلی با کاهش دما در فعالیت آبی ثابت افزایش می‌یابد (تلیس و همکاران ۲۰۰۰). در پوست آلو رطوبت تعادلی در دمای ۲۰°C بیشترین و در دمای ۷۰°C کمترین بود (گاباس و

جدول ۴- پارامترهای برآورد شده توسط مدل‌های ریاضی برای پوست انگور در دماهای مختلف

Table 4 - Estimated parameters of models for grape skin at different temperatures

| P% | adj- R ² | RMSE | χ ² | R ² | K ₂ | K ₁ | m | GAB | | | |
|---------|---------------------|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| 14.152 | 0.984 | 0.131 | 0.026 | 0.988 | 60.891 | 0.991 | 0.198 | 20°C | | | |
| 9.904 | 0.945 | 0.035 | 0.002 | 0.958 | 34.148 | 0.905 | 0.169 | 30°C | | | |
| 13.265 | 0.989 | 0.033 | 0.002 | 0.992 | 30.514 | 0.920 | 0.137 | 40°C | | | |
| 18.681 | 0.992 | 0.015 | 0.000 | 0.994 | 3.110 | 0.930 | 0.118 | 50°C | | | |
| 15.516 | 0.989 | 0.024 | 0.001 | 0.992 | 2.517 | 0.987 | 0.138 | 60°C | | | |
| | | | | | | k | m | BET | | | |
| 20.771 | 0.867 | 0.144 | 0.027 | 0.884 | | 7.311 | 0.186 | 20°C | | | |
| 39.422 | 0.348 | 0.148 | 0.028 | 0.429 | | 12.905 | 0.089 | 30°C | | | |
| 30.999 | 0.421 | 0.096 | 0.012 | 0.493 | | 17.146 | 0.086 | 40°C | | | |
| 35.508 | 0.934 | 0.038 | 0.002 | 0.943 | | 21.028 | 0.073 | 50°C | | | |
| 13.711 | 1.000 | 0.025 | 0.001 | 1.000 | | 3.413 | 0.126 | 60°C | | | |
| | | | | | K ₅ | K ₄ | K ₃ | K ₂ | K ₁ | D'Arcy-Watt | |
| 9.820 | 0.967 | 0.042 | 0.004 | 0.983 | 1.835 | 0.009 | 1.094 | -1.579 | 0.810 | 20°C | |
| 4.633 | 0.989 | 0.020 | 0.001 | 0.995 | -2.073 | 2.204 | 0.573 | 0.502 | 9.038 | 30°C | |
| 5.414 | 0.983 | 0.018 | 0.001 | 0.992 | -2.824 | 3.813 | 0.478 | 0.509 | 9.743 | 40°C | |
| 21.352 | 0.972 | 0.013 | 0.000 | 0.986 | -2.478 | 0.653 | 0.748 | 5.481 | 0.449 | 50°C | |
| 6.530 | 0.988 | 0.016 | 0.001 | 0.994 | -4.132 | 1.284 | 0.742 | 6.123 | 0.637 | 60°C | |
| | | | | | | | | K ₂ | K ₁ | Henderson | |
| 68.927 | 0.009 | 0.595 | 0.455 | 0.133 | | | | 0.818 | 0.075 | 20°C | |
| 56.873 | 0.131 | 0.273 | 0.096 | 0.239 | | | | 1.102 | 0.087 | 30°C | |
| 57.800 | 0.129 | 0.223 | 0.064 | 0.238 | | | | 1.078 | 0.076 | 40°C | |
| 66.740 | 0.015 | 0.193 | 0.048 | 0.138 | | | | 0.823 | 0.064 | 50°C | |
| 77.589 | * | 0.285 | 0.104 | 0.086 | | | | 0.658 | 0.036 | 60°C | |
| | | | | | | | | K ₃ | K ₂ | K ₁ | Modified-Halsey |
| 93.707 | * | 0.850 | 1.083 | * | | | | 1.264 | -10.564 | 0.452 | 20°C |
| 65.657 | * | 0.306 | 0.140 | * | | | | 1.778 | -3.704 | 0.041 | 30°C |
| 68.519 | * | 0.266 | 0.106 | * | | | | 1.659 | -2.990 | 0.009 | 40°C |
| 152.553 | * | 0.274 | 0.113 | * | | | | 1.289 | -5.443 | 0.055 | 50°C |
| 136.555 | * | 0.501 | 0.376 | * | | | | 1.018 | -5.547 | 0.058 | 60°C |

*: Shows negative R2

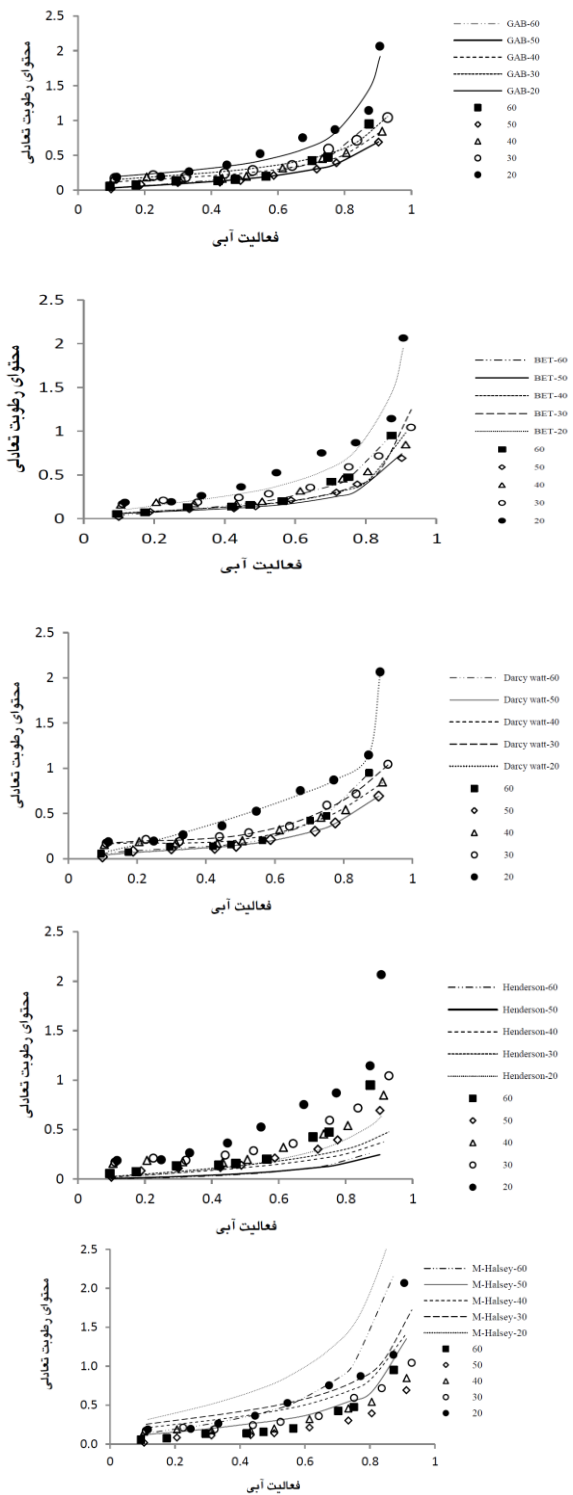


شکل ۳- مقادیر انرژی پیوندی در محتوای رطوبتی مختلف پوست انگور

Figure 3 - Net isosteric heat of desorption of water in grape skin

انرژی پیوندی

منحنی مقدار انرژی پیوندی در مقابل مقدار رطوبت تعادلی برای پوست انگور سیاه سردشت در شکل ۳ رسم شده است. این منحنی مقدار گرمای مورد نیاز برای حذف آب را نشان می‌دهد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که با افزایش رطوبت پوست انگور، میزان انرژی پیوندی کاهش می‌یابد. احتمال می‌رود که جذب در رطوبت‌های کم در فعال‌ترین نقاط، گروه‌های آبدوست، رخ می‌دهد، در حالی‌که، با افزایش رطوبت، مولکول‌های آب با مکان‌های فعال کمتری پیوند برقرار می‌کنند که منجر به گرمای ایزوستریک کمتر می‌شود (گارسیا و همکاران ۲۰۰۸). انرژی پیوندی محاسبه شده برای پوست انگور سیاه با کاهش رطوبت تعادلی از ۰/۶ تا ۰/۲ (بر مبنای ماده خشک) با شیب ملایمی از ۱۹۵ kJ/kg به ۴۸۰ kJ/kg افزایش یافت. با کاهش رطوبت از ۰/۲ به ۰/۱ (بر مبنای ماده خشک)، این مقدار از ۴۸۰ kJ/kg به ۱۰۹۳ kJ/kg افزایش قابل توجهی نشان داد که به دلیل قوی شدن پیوند بین مولکول‌های آب با اجزای تشکیل‌دهنده پوست انگور در رطوبت‌های پایین می‌باشد. به عبارتی در شبیه‌سازی انرژی مورد نیاز در فرآیند خشک‌کردن این محصول، افزایش گرمای مورد نیاز در رطوبت کمتر از ۰/۲ بایستی در نظر گرفته شود. نتایج مشابهی مبنی بر افزایش مقدار انرژی پیوندی با کاهش میزان رطوبت



شکل ۲- هم‌دمای‌های دفعی پوست انگور در دماهای مختلف با استفاده از پنج مدل ریاضی

Figure 2- Desorption isotherms of grape skin at different temperatures with five mathematical models

برای برآزش با داده‌های آزمایشی استفاده شدند. در بین مدل‌های مورد آزمون مدل دآرسی-وات برای تمامی دماهای آزمون بهترین برآزش را با داده‌های آزمایشی پوست انگور نشان داد. مدل گب نیز در دمای 30°C مطابقت خوبی با داده‌های تجربی داشت. انرژی پیوندی برای پوست انگور سیاه با استفاده از معادله کلایوس-کلاپیرن محاسبه گردید. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش محتوای رطوبتی، انرژی پیوندی کاهش می‌یابد که به دلیل نزدیک شدن خصوصیات آب موجود در پوست انگور به آب آزاد است. کاهش میزان رطوبت به‌ویژه در محدوده رطوبتی $0/1$ (بر مبنای ماده خشک) منجر به افزایش قابل توجه انرژی پیوندی گردید.

تعادلی برای پوست آلو (گاباس و همکاران ۲۰۰۰)، پوست انگور واریته ایتالیایی (گاباس ۱۹۹۹)، پوست لیمو (گارسیا و همکاران ۲۰۰۸) و پوست خرمالو (تلیس ۲۰۰۰) ارائه شده است.

نتیجه گیری

همدماهای دفع رطوبتی پوست انگور سیاه سردشت در پنج دمای 20°C ، 30°C ، 40°C ، 50°C و 60°C مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به نتایج حاصل با افزایش دما در یک فعالیت آبی معین، محتوای رطوبتی نمونه‌ها کاهش یافت و پدیده معکوس دمایی در محدوده فعالیت آبی مورد مطالعه مشاهده گردید. پنج مدل ریاضی مختلف شامل گب، بت، دآرسی - وات، هندرسون و هالسی اصلاح شده

منابع مورد استفاده

- محترمی ف و اسمعیلی م، ۱۳۹۳. تاثیر نوع پیش‌عمل آوری انگور بر روی همدماهای رطوبت. نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی، ۲۴(۱)، ۱۰-۱.
- Ajila C, Bhat Sand Rao U. P, 2007. Valuable components of raw and ripe peels from two Indian mango varieties. *Food Chemistry*, 102(4), Pp.1006-1011.
- 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, Pp.1591-1593.
- Brunauer S, Deming LS, Deming WE and Teller E, 1940. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical society*, 62(7), Pp.1723-1732 .
- Dandamrongrak R, Young G and Mason R, 2002. Evaluation of various pre-treatments for the dehydration of banana and selection of suitable drying models. *Journal of Food Engineering*, 55(2), Pp.139-146.
- Gabas A, Telis-Romero J and Menegalli F, 1999. Thermodynamic models for water sorption by grape skin and pulp. *Drying technology*, 17(4-5), Pp.962-974 .
- Gabas, A.L., Menegalli, F.C. and Telis-Romero, J., 2000. Water sorption enthalpy-entropy compensation based on isotherms of plum skin and pulp. *Journal of Food Science*, 65(4), pp.680-680.
- García-Pérez, J.V., Cárcel, J.A., Clemente, G. and Mulet, A., 2008. Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. *LWT-Food Science and Technology*, 41(1), pp.18-25.
- Gil MI, Tomás-Barberán FA, Hess-Pierce B and Kader AA, 2002. Antioxidant capacities, phenolic compounds, carotenoids, and vitamin C contents of nectarine, peach, and plum cultivars from California. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(17), Pp.4976-4982 .
- Hogan S, Canning C, Sun S, Sun X, Kadouh H and Zhou K, 2011. Dietary supplementation of grape skin extract improves glycemia and inflammation in diet-induced obese mice fed a Western high fat diet. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(7), Pp.3035-3041 .
- Hossain M, Bala B, Hossain M and Mondol M, 2001. Sorption isotherms and heat of sorption of pineapple. *Journal of Food Engineering*, 48, Pp.103-107, (2) .
- 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*, 37, Pp.429-438.

- Kliewer WM and Torres RE, 1972. Effect of controlled day and night temperatures on grape coloration. *American Journal of enology and viticulture*, 23(2), Pp.71-77 .
- Kudra T and Strumillo C, 1998. *Thermal processing of bio-materials* (Vol. 10): CRC Press.
- 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, Pp.385-392.
- Larrauri J A, Rupérez P, Borroto B and Saura-Calixto F, 1996. Mango peels as a new tropical fibre: preparation and characterization. *LWT-Food Science and Technology*, 29(8), Pp.729-733 .
- 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), pp.1-11.
- Ojokoh A, 2007. Effect of fermentation on the chemical composition of mango (*Mangifera indica* R) peels. *African Journal of Biotechnology*, 6(16), Pp.1979-1981.
- Riva M and Masi P, 1986. The influence of drying conditions and pretreatments on permeability to water of grape skin. In *Drying 86-Proceedings of the Fifth International Symposium on Drying* Vol. 1, Pp. 454-460.
- San Martin MB, Mate JI, Fernandez T and Virseda P, 2001. Modelling adsorption equilibrium moisture characteristics of rough rice. *Drying technology*, 19(3-4), Pp.681-690
- Souza SJFd, Alves AI, Vieira ÉNR, Vieira JAG, Ramos AM and Telis-Romero J, 2015. Study of thermodynamic water properties and moisture sorption hysteresis of mango skin. *Food Science and Technology (Campinas)*, 35(1), Pp.157-166 .
- 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), Pp.49-56 .
- Telis VN, do Amaral Sobral P and Telis-Romero J, 2006. Sorption isotherm, glass transitions and state diagram for freeze-dried plum skin and pulp. *Food science and technology international*, 12(3), Pp.181-187 .
- Vitseva O, Varghese S, Chakrabarti S, Folts JD and Freedman JE, 2005. Grape seed and skin extracts inhibit platelet function and release of reactive oxygen intermediates. *Journal of cardiovascular pharmacology*, 46(4), Pp.445-451.
- Wolf W, Spiess W and Jung G, 1985. *Sorption isotherms and water activity of food materials*: Science and Technology; Sole distributors in North America: Elsevier Science.



Journal of Food Research, 2022,32(4):1-12
<https://foodresearch.tabrizu.ac.ir>

OPEN ACCESS

© 2009 Copyright by Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran
 This is an open access article under the CC BY NC license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.0/>)

DOI: 10.22034/FR.2022.16985.1401

Moisture desorption isotherms of grape skin (Siah Sardasht cultivar)

N Aghazadeh¹, M Esmaili^{2*} and F Mohtarami²

Received: November 3, 2021 Accepted: March 6, 2022

¹PhD, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran

²Professor and Assistant Professor respectively, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran

*Corresponding author: m.esmaili@urmia.ac.ir

Introduction: Sorption isotherms are important in modeling, designing, and optimizing the drying process and equipment, predicting the storage time, calculating changes in humidity during storage, and selecting the appropriate packaging materials. Due to the diverse and complex composition of foods, theoretical estimation of these curves is not possible and requires experimental measurements. Desorption isotherms permit the estimation of water activities corresponding to the prevailing ambient relative humidity during the drying process.

Material and methods: Black grapes were obtained from vines of Sardasht in the Western Azerbaijan province of Iran. After weighing about one gram of fresh skin in the Petri dish, they were put in the air-tight glass jars containing the saturated salt solutions. The static gravimetric method was used according to the instructions COST 90 (Wolf, Spiess, et al. 1985) at 20, 30, 40, 50, and 60°C for determining moisture desorption isotherm of fresh black grape skins (Siah Sardasht cultivar). Nine saturated salt solutions were selected to give different relative humidity in the range of 0.1-0.9. A small quantity of toluene was used in jars to prevent fungal activity in samples at relative humidity above 50%. Three replications of the same experiment were done. The samples were placed in jars and allowed to equilibrate with the surrounding air at the selected temperatures in an incubator until there was not more than 0.001g difference between two consecutive scalings. The temperatures were checked and controlled within ± 1 °C. The equilibrium moisture content of the skins was determined by drying in the vacuum oven at 50°C for 48h. The GAB, BET, D'Arcy- Watt, Henderson, and modified Halsey equations were fitted to experimental data using regression analysis. The efficiency of fit was evaluated with $P < 10\%$, least RMSE and χ^2 , and maximum R^2 (Ayranci 1990, kaymak ertekin 2004). The net isosteric heat is an important thermodynamic parameter derived from moisture sorption isotherms. Clausius-Clapeyron equation is often used in determining the net isosteric heat by plotting $\ln a_w$ against $1/T$ at a specific moisture content of the material and determining the slope (Majd 2013).

Results and discussion: According to the results, the moisture desorption behavior of the grape skin was dependent on temperature, and at a constant water activity, the equilibrium moisture content of the skins decreased with an increase in temperature. This behavior is generally ascribed to a reduction in the number of active sites due to physical and chemical changes induced by temperature; the extent of decrease, therefore, depends on the nature or constitution of the food. The

equilibrium moisture of grape skin was highest at 20 °C and lowest at 60 °C. This finding is consistent with the results of other researchers who have reported the opposite effect of temperature on given water activity. In Italian grape skin, a downward trend in equilibrium moisture has been reported in a specific water activity with an increase in temperature from 35 to 75 °C (Gabas et al. 1999). Studying persimmon skin desorption isotherm showed that equilibrium moisture content increases with decreasing temperature in constant water activity (Talis et al. 2000). In plum peel, equilibrium moisture content was highest at 20 °C and lowest at 70 °C (Gabas et al. 2000). In lemon peel, a decrease in equilibrium moisture has been reported with increasing temperature from 20 to 50 °C (Garcia et al. 2008), in mango peel with decreasing temperature from 20 to 44 °C, a decreasing trend in equilibrium moisture content from 0.622 to 0.203 Observed (Souza et al. 2015).

Conclusion: By considering the lower values of χ^2 , RMSE, and $P < 10\%$ and the highest adj - R^2 , R^2 , the D'Arcy -Watt model had the best fit with the experimental data at all examined temperatures and relative humidity so it can be used to predict and estimate the equilibrium humidity of the samples. The GAB model also had an acceptable fit at 30 °C. According to the results of the net isosteric heat curve, with increasing moisture of grape skin, the amount of net isosteric heat decreased. This fact may be explained by assuming that sorption occurs at low moisture contents on the most active sites, hydrophilic groups, while, as moisture content increases water molecules bind with less active sites resulting in lower isosteric heats (Gabas et al., 1999). The net isosteric heat for black grape skins increased with decreasing equilibrium moisture from 0.6 to 0.2 (based on the dry matter) with a gentle slope from 195 to 480 kJ / kg. By reducing the moisture content from 0.2 to 0.1 (based on the dry matter), this value increased significantly from 480 to 1093 kJ / kg, which is due to the strong bond between water molecules and the constituents of grape skin at low humidity. In this way, at least in moisture contents less than 0.2, the increase in net isosteric heat of desorption should be taken into account to simulate the energy requirement for the drying process of the grape skin. Similar results have been shown to increase the amount of net isosteric heat by decreasing the equilibrium moisture content for plum peel (Gabas et al. 2000), Italian grape peel (Gabas et al. 1999), lemon peel (Garcia et al. 2008), and persimmon peel (Talis 2000).

Keywords: Desorption isotherms; Equilibrium moisture content; grape skin (Siah Sardasht cultivar); Net isosteric heat