



تعیین انرژی پیوندی و مدل مناسب جذب بادام کامل (۳۰۳)

بابک بهشتی^۱، محمد هادی خوش تقاضا^۲، سعید مینائی^۳، علیرضا بصیری^۴

چکیده

بادام یکی از محصولات باخی مهم کشور ایران است. فرآوری این محصول به روش سنتی مشکلاتی را برای صادرات و نگهداری آن فراهم کرده است. در این تحقیق برای به دست آوردن انرژی پیوندی جذب بادام، ابتدا منحنیهای جذب رطوبت بادام کامل در چهار سطح دمای ۵، ۱۵، ۲۵ و ۳۵°C در دامنهٔ فعالیت آبی ۸۸/۰-۱۱/۰ به روش وزن سنجی ایستا مطابق با دستورالعمل COST-90 به دست آمد. جهت ارائه مدل ریاضی مناسب، داده‌های آزمایشی با مدل‌های بت، گاب، اسمنیت، هندرسون، ازوین، هالسی برآورش شدند. شاخصهای ضریب تبیین (R^2)، ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE)، مدول میانگین انحراف نسبی (P) و مرتع کای (χ^2) برای ارزیابی مدلها استفاده گردید و مدل گب به عنوان بهترین مدل انتخاب گردید. مقادیر C و K در این مدل و ارتباط آن‌ها با دما به دست آمد. در نهایت مقدار انرژی پیوندی جذب با توجه به بهترین مدل در مقادیر رطوبتی مختلف به دست آمد.

کلیدواژه: بادام، هم دمای دفع، گرمای ایزواتریک، انرژی پیوندی، مدل گب

۱- استادیار گروه مکانیک ماشینهای کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران

پست الکترونیک: Babak_beheshti@yahoo.com

۲- دانشیار گروه مکانیک ماشینهای کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- استادیار گروه شیمی سازمان پژوهش‌های علمی صنعتی ایران



مقدمه

بادام^۱ یکی از محصولات مهم باعی کشور است که تولید آن به روش سنتی مشکلات فراوانی را در مراحل فرآوری، نگهداری، بسته‌بندی و به دنبال آن صادرات برای کشور ایران ایجاد کرده است^[۲]. مهم‌ترین کشورهای تولید کننده بادام در جهان به ترتیب، ایالات متحده آمریکا، اسپانیا، سوریه، ایتالیا و ایران می‌باشند^[۱۶]. از طریق آزمایش و تعیین شرایط مناسب فرآیندهای پس از برداشت، از قبیل خشک کردن، انبارداری و بسته بندی، ایران می‌تواند سهم خود را در صادرات این محصول ارتقاء بخشد. هم‌دمای جذب و دفع رابطه‌ی تعادلی بین فعالیت آبی و مقدار رطوبت محصول در دمای ثابت را نشان می‌دهد. به این ترتیب با دانستن هم‌دمای جذب و دفع رطوبت، امکان پیش‌بینی حداکثر رطوبتی که محصول در طی فرآیند خشک کردن و انبارداری می‌تواند در خود نگه دارد، فراهم می‌شود^[۱۷]. تاکنون در مورد تعیین هم‌دمای تعادلی جذب بادام کامل در ایران تحقیقی انجام نگرفته است. طی تحقیقی رطوبت تعادلی جذب برای پودر و مغز بادام رقم شکوفه در دامنه‌ی فعالیت آبی ۰/۹۰-۰/۱ و در دماهای ۳۰، ۳۰ و ۵۵ °C آمد و مدل گب بعنوان بهترین مدل پیشنهاد گردید^[۲]. در تحقیقی دیگر رطوبت تعادلی جذب سه واریته اسپانیائی بادام در دامنه‌ی فعالیت آبی ۰/۹۰-۰/۰ و در مای ۰/۸۸ +۸ با مدل هندرسون بررسی شد و ثابت‌های مدل هندرسون به دست آمد^[۱۴]. برای انهای روغنی از جمله بادام کالیفرنیا پارامترهای مدل گب تحقیقی انجام شد و مقادیر پارامترهای آن مدل برای بادام و دانه‌های روغنی دیگر ارائه گردید^[۹]. در تحقیقی دیگر مدلی نیمه تئوری بر اساس مفروضات ترمودینامیکی ارائه شد و مدل را برای محصولاتی از جمله بادام مورد ارزیابی قرار داده و مقادیر ثابت مدل را برای محصولات مختلف تعیین کردند^[۱۳].

اد و روشهای

در این تحقیق از بادام واریته مامائی که از منطقه‌ی مارکده در حاشیه زاینده رود از توابع شهرستان شهرکرد تهیه گردید، استفاده شد. بادام‌ها به روش سنتی در مقابل نور خورشید خشک شده بودند. آزمایشات در سه تکرار و چهار سطح دمای ۰/۵، ۰/۵ و ۰/۳۵ در حالت جذب برای بادام کامل (بادام با پوسته سخت روئی) در دامنه‌ی فعالیت آبی ۰/۸۸-۰/۱۱ انجام گرفت^[۱۱]. جهت تأمین دمای ثابت از انکوباترهای^۲ با حجم ۱۲ فوت استفاده گردید. برای ایجاد فعالیت آبی مورد نظر از نمک‌های اشباع ساخت شرکت مرک^۳ آلمان استفاده شد که عبارتند از: کلرید لیتیم، استات پتاسیم، کلرید منیزیم، کربنات پتاسیم، نیترات سدیم، کلرید سدیم و کلرید پتاسیم که همگی دارای درجه خلوص بالا بودند. برای تهیه محلول اشباع نمک، با توجه به بالاترین دمای آزمایش که ۰/۳۵ °C است، اشباع کردن نمک‌ها در ۰/۴۵ °C انجام گرفت. پس از آماده سازی محلول‌های اشباع نمک، مقدار ۰/۱۵۰ cm^۳ از هر محلول در ظروف آزمایش ریخته شد. ظروف آزمایش ظروف درداری بودند که در آن‌ها توسط واشر لاستیکی و بست فنری کاملاً محکم می‌شد. برای جلوگیری از کپک زدگی نمونه‌ها در فعالیتهای آبی مختلف و یکنواختی شرایط آزمایش در تمام سطوح رطوبت نسبی، از تولوئن به عنوان ماده خداقارج استفاده گردید. در این تحقیق جهت به دست آوردن رطوبت تعادلی محصول از روش وزن سنجی ایستا مطابق با دستورالعمل COST-90-۹۰ استفاده گردید^[۱۵].

بادامهای مورد نیاز آزمایش در پتری دیش قرار گرفته و همراه با پتری دیش توزین شدند. جهت خشک شدن نمونه و از دست دادن رطوبت آن، پتری دیش به دسیکاتور که درون آن تا نیمه از سیلیکاژل بلو^۴ پر شده بود، منتقل گردید. پتری دیش در دسیکاتور توسط پایه در فاصله‌ی ۵ cm از سیلیکاژل قرار گرفت. دسیکاتور در دمای محیط و در محل تاریک قرار داده شد. پس از یک ماه در فواصل زمانی سه روز در میان، پتری دیش‌ها توزین شده و چنانچه اختلاف دو توزین متوالی کمتر از ۰/۰۰۵ g ± ۰/۰۱^۵ بود^[۱۶]، نمونه به تعادل رسیده بود و مرحله‌ی آماده سازی خاتمه یافته تلقی می‌شد. برای اطمینان از خشک بودن کامل نمونه، پتری دیش‌ها در آون خلاء با دمای ۰/۴۰ °C و فشار نسبی ۰/۹۰۰ mbar معادل فشار مطلق ۰/۱۵۰ mbar و مدت دو روز قرار داده شد تا رطوبت باقیمانده در بادام‌ها به حداقل کاهش یابد^[۱۲، ۱۳]. در این مرحله رطوبت بادام به ۰/۵٪ رسید. نمونه‌ها در مدت ۰/۴۵ تا ۰/۶۰ روز به تعادل رسیدند.

پس از آماده شدن بادام‌ها در شرایط جذب، ۴ عدد بادام کامل در یک شیشه ساعت که قبلاً وزن آن اندازه‌گیری شده بود، قرار داده و توزین شدند. توزین نمونه‌ها توسط ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ g ± انجام شد. برای جلوگیری از کپک زدن

¹ *Prunus dulcis*

² Incubator

³ Merck

⁴ Silicagel blue



بادام‌ها و به لحاظ ایجاد شرایط یکسان برای تمام نمونه‌ها، بر روی جداره داخلی ظروف حاوی محلول‌های نمک اشباع، لوله‌های موئین حاوی تولوئن توسط چسب نواری چسبانده شد. پایه‌ای از جنس شیشه درون هر ظرف نمک قرار گرفت. سپس شیشه ساعت‌های شامل بادام کامل روى پایه شیشه‌ای قرار گرفت و در ظروف کاملاً محکم بسته شد و درون انکوباتور قرار داده شدند. پس از گذشت یک‌ماه، سه روز در میان نمونه‌ها از ظروف نمک خارج گردید و سریعاً توزین شدند. مدت زمان لازم برای رسیدن به تعادل تا ۶۵ روز متغیر بود. هر گاه اختلاف وزن دو توزین متواالی کمتر از ± 0.001 g باشد، آزمایش خاتمه یافته تلقی شد و نمونه‌ها برای تعیین رطوبت تعادلی، ابتدا وزن شده و سپس در آون خلاء در فشار نسبی ۹۰۰ mbar- ۱۵۰ mbar و دمای 0°C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها از آون خارج شده، سریعاً در دسیکاتور چهت سرد شدن قرار داده شدند. پس از یک ساعت، نمونه‌ها توزین و رطوبت تعادلی بادام بر اساس وزن خشک محاسبه گردید.

انرژی پیوندی مقدار انرژی لازم برای جداسازی آب از ماده غذائی، مازاد بر میزان انرژی لازم برای تبخیر آب آزاد (گرمای نهان تبخیر آب) تعریف می‌شود. این پارامتر ابزاری ارزشمند برای درک مکانیزم جذب بوده و در حل معادلات مربوط به موازنۀ جرم و انرژی خشک‌کن‌ها کاربرد زیادی دارد. در این زمینه رابطه‌ی کلازیوس- کلایپرون¹ برای ارزیابی چگونگی پیوند مولکول‌های آب با بافت‌های مواد غذائی کاربرد عملی دارد. این معادله به صورت زیر است[۳]:

$$\frac{d(\ln a_w)}{d(1/T)} = -\frac{Q_s}{R} \quad [1]$$

که در آن:

T؛ دمای مطلق (K)

Q_s ؛ گرمای جذب ایزواستریک خالص² یا انرژی پیوندی آب (kJ/mol)

R؛ ثابت گازها (که رابر ۸/۳۱۴ kJ/kmol.K)

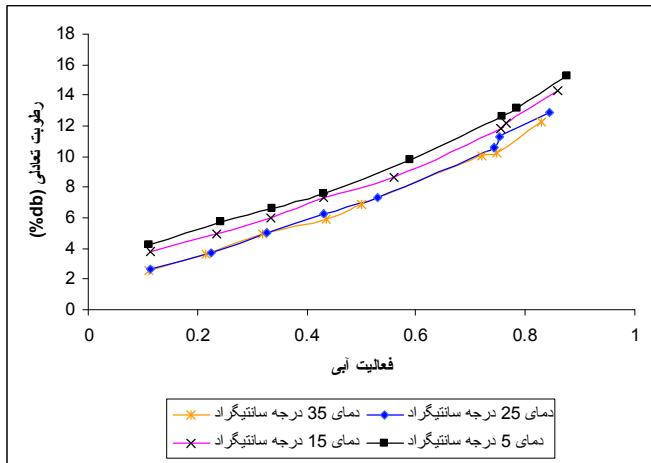
رابطه کلازیوس- کلایپرون ارتباط بین فعالیت آبی و انرژی پیوندی و دما را بیان می‌کند. ترسیم لگاریتم طبیعی فعالیت آبی (Ina_w) بر حسب معکوس دمای مطلق (1/T)، در یک مقدار رطوبت ثابت یک خط راست است. ضریب زاویه این خط می‌اشد. با تخمین معادله انرژی پیوندی، مقدار انرژی لازم برای رسیدن به سطح رطوبت ایمن قابل محاسبه است.

نتایج و بحث

منحنی‌های هم‌دمای جذب بادام در شکل ۱ آمده است. بررسی نمودارها نشان می‌دهد که با افزایش دما، رطوبت تعادلی بادام کامل کاهش پیدا می‌کند. علت این پدیده آن است که مواد غذائی از ترکیبات ایده‌آل تشکیل شده‌اند و فعالیت آبی آنها با دما تغییر می‌کند. با افزایش دما، مقدار انرژی گرمایی در محیط بالا می‌رود و در واقع بر انرژی لازم برای جذب رطوبت از ماده افزوده می‌شود، که این پدیده باعث جذب رطوبت بیشتر از بادام و در نتیجه کاهش رطوبت تعادلی بادام می‌گردد[۳]. این مطلب برای اکثر محصولات کشاورزی اتفاق می‌افتد[۱۰].

¹ Clausius-Clapeyron

² Net isosteric heat of sorption



شکل (۱): منحنیهای جذب بادام در دماهای زمایش

جهت تعیین مدل ریاضی مناسب منحنی های جذب تعادلی بادام، داده های آزمایشی با مدل های بت، گاب، اسمنیت، هندرسون، ازوین، هالسی که در جدول (۱) آمده است، برآورد شدند. برای برآورد داده ها از روش رگرسیون غیرخطی استفاده شد و به کمک نرم افزارهای آماری Microsoft Excel 2003 و SPSS 12 استفاده شد. داده های آزمایشی با مدل های آزمایشی مذکور برآورد شدند. برای تعیین بهترین مدل، علاوه بر بیشترین ضریب تبیین (R^2) از کمترین مقدار RMSE و χ^2 و P طبق جدول (۲) استفاده گردید. مقادیر ارزیابی مدل ها در جدول (۳) آیده است. از مدل های یاد شده، دو مدل گب و هندرسون، به عنوان بهترین مدل ها انتخاب گردید. البته مدل گب از برآورد بهتری برخوردار بود.



جدول (۱): مدل های هم دمای تعادلی برای برآذش داده ها

نام مدل	معادله	مرجع
اسمیت	$x_e = A - B \ln(1 - a_w)$	(Hossain <i>et al.</i> , 2001)
ازوین	$x_e = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B$	(Guzey <i>et al.</i> , 2001)
بت	$\frac{x_e}{x_m} = \frac{Ca_w}{(1 - a_w)(1 + a_w(C - 1))}$	(Majumdar, 2000)
هندرسون	$a_w = 1 - \exp(-k' x_e^n)$	(Canovas and Mercado, 1996)
هالسی	$a_w = \exp\left(\frac{a}{x_e^b}\right)$	(Rahman, 1995)
گب	$\frac{x_e}{x_m} = \frac{CKa_w}{(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w)}$	(Mulet <i>et al.</i> , 2002)

جدول (۲): شاخص های ارزیابی مدل ها

شاخص	فرمول	مرجع
مریج کای	$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (MR_{\text{exp},i} - MR_{\text{pre},i})^2}{N - n}$	Ertekin and Yaldiz (2004)
ریشه هی میانگین مربعات خطا	$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (MR_{\text{pre},i} - MR_{\text{exp},i})^2}{N}}$	Ertekin and Yaldiz (2004)
مدول میانگین انحراف نسبی	$P\% = \frac{100}{N} \sum \frac{abs(M_i - M_{\text{pre}})}{M_i}$	Debabandya and Srinivasa (2005)
ضریب تبیین	$R^2 = 1 - (\text{Residual SS}) / (\text{Corrected total SS})$	Dandamrongrak <i>et al.</i> (2002)

بیانی راد (۱۳۸۳) نیز مدل گب را برای مغز و پودر بادام انتخاب نمود. لازم به ذکر است که مدل بت به دلیل کاربرد برای فعالیت آبی زیر ۰/۴۳ مورد قبول واقع نشد. زیرا کل دامنه فعالیت آبی را پوشش نمی دهد. در شکل های (۲) تا (۵) برآذش داده ها با مدل گب آورده شده است. مقادیر ثابت و رطوبت چند لایه برای مدل گب در جدول (۶) آمده است. این مقادیر در دامنه گزارش شده توسط محققین دیگر برای جذب بادام کالیفرنیا که C ، K و M_m به ترتیب $۱۱/۲۴$ ، $۰/۹۲$ و $۰/۷$ گزارش شد، مطابقت دارد [۶]. در این مدل C و K ثابت هایی هستند که به دما و گرمای جذب بستگی دارد [۱]:

$$C = C_0 \exp\left(\frac{H_m - H_n}{RT}\right) \quad [۲]$$

$$K = K_0 \exp\left(\frac{H_q - H_n}{RT}\right) \quad [۳]$$

که در آن ها:
 H_m : گرمای جذب تک لایه (kJ/kg)



(kJ/kg) : H_n
(kJ/kg) : H_q
 K_0 و C_0 ثابت‌های معادله هستند.

ارتباط ثابت‌های مدل گب با دما از روابط [۲] و [۳] با استفاده از رگرسون غیرخطی محاسبه گردید:

$$C = 0.0013 \exp\left(\frac{2675.6}{T}\right) \quad [۴]$$

$$K = 1.116 \exp\left(\frac{-128.74}{T}\right) \quad [۵]$$



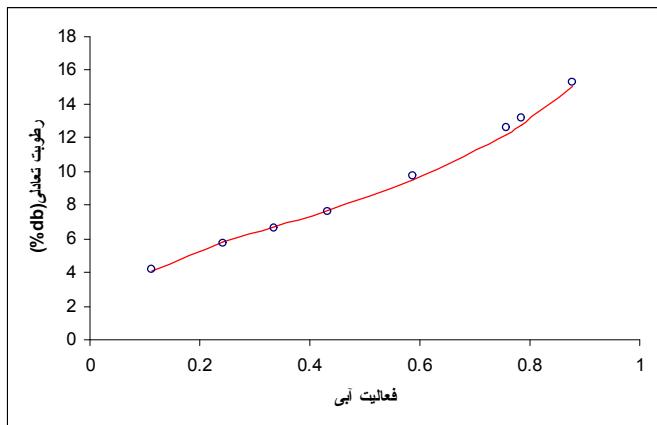
جدول (۳): مقادیر بدست آمده برای ارزیابی مدلها

R^2	χ^2	RMSE	P	دما (°C)	مدل
0/965	0/606	0/674	6/35	5	اسمیت
0/988	0/175	0/363	4/54	15	
0/985	0/252	0/435	6/93	25	
0/99	0/133	0/316	5/78	35	
0/975	0/437	0/573	4/24	5	
0/994	0/081	0/246	2/72	15	
0/988	0/198	0/386	5/35	25	
0/995	0/061	0/214	3/46	35	
0/979	0/632	0/777	6/21	5	
0/997	0/007	0/061	1/11	15	
0/994	0/021	0/102	2/44	25	بت
0/99	0/022	0/106	1/87	35	
0/978	0/459	0/565	4/85	5	
0/995	0/082	0/249	3/05	15	
0/997	0/065	0/202	3/14	25	
0/998	0/027	0/143	2/14	35	
0/981	0/759	0/748	7/40	5	
0/986	0/116	0/972	6/05	15	
0/976	0/778	0/765	83/58	25	
0/98	1/11	0/916	8/87	35	
0/985	0/426	0/536	3/54	5	هندرسون
0/997	0/037	0/153	2/15	15	
0/998	0/049	0/193	2/67	25	
0/999	0/019	0/108	1/85	35	

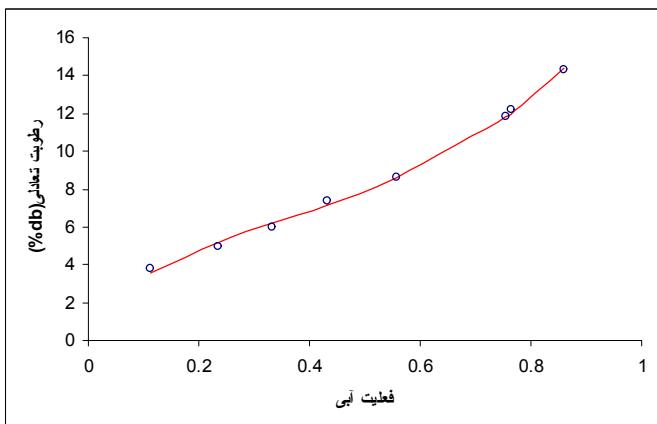
جدول (۴): ثابت های مدل GAB برای بادام کامل

K	C	x_m	دما (°C)
---	---	-------	----------

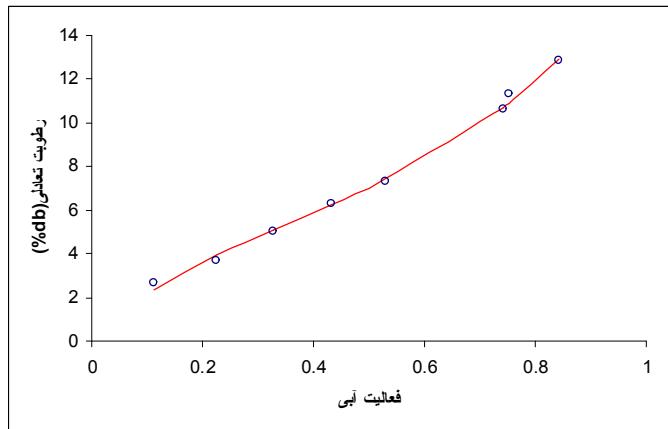
0/699	19/65	6/01	5
0/727	16/07	5/60	15
0/705	7/12	5/75	25
0/743	9/19	5/00	35



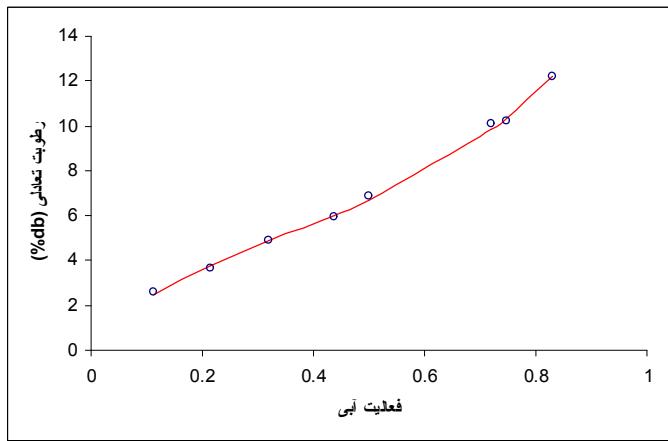
شکل (۲): برآذش داده ها با مدل گپ در دمای 5°C



شکل (۳): برآذش داده ها با مدل گپ در مای 15°C



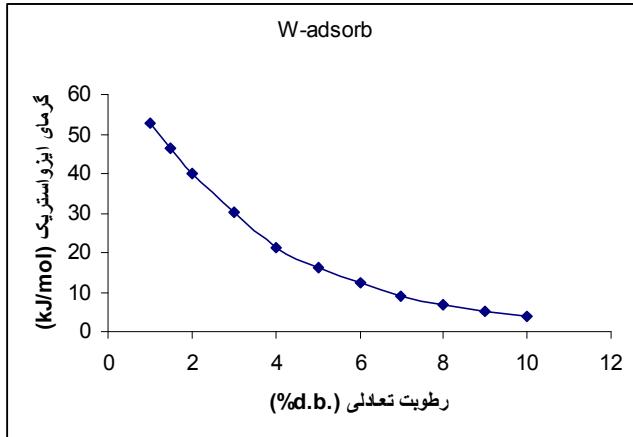
شکل (۴): برآذش داده ها با مدل گب در دمای 25°C



شکل (۵): برآذش داده ها با مدل گب در دمای 35°C

چون مدل GAB بهترین مدل برای مطابقت با داده های آزمایشی است، از مقادیر ثابت این مدل جهت دستیابی به فعالیت آبی در رطوبت ثابت در دماهای مختلف استفاده می شود. در شکل (۶) میزان انرژی پیوندی بادام در حالت جذب ترسیم گردیده است. هر چه میزان رطوبت تعادلی ماده کمتر شود، انرژی پیوندی به صورت نمائی افزایش می یابد. جهت تخمین انرژی پیوندی این واریته می توان با تقریب خوبی از فرمول زیر استفاده نمود:

$$Q_s = 71.008 \exp(-0.293 M_e) \quad R^2 = 0.9997 \quad [6]$$



شکل (۶): مقدار انرژی پیوندی بر حسب رطوبت تعادلی بادام

نتیجه گیری و پیشنهادها

تحقیق حاضر انرژی پیوندی جذب بادام کامل واریته مامائی منطقه شهرکرد در داماهای ۵، ۱۵، ۲۵ و ۳۵°C در دامنه فعالیت آبی ۸۸-۱۱/۰ به روش وزن سنجی ایستا مطابق با دستورالعمل COST-90 به دست آمد. از مدلهای ریاضی ارائه شده، مدل گ به عنوان بهترین مدل انتخاب گردید و مقادیر C و K در این مدل و ارتباط آنها با دما مشخص گردید. مقدار انرژی پیوندی جذب در مقدار رطوبت ۶ تا ۸ درصد که رطوبت بهینه برای انباذاری بادام است، تقریباً ۹ kJ/mol به دست آمد. پیشنهاد میشود از روش دینامیک جهت تعیین رطوبت تعادلی استفاده گردد. زیرا در این روش زمان رسیدن به رطوبت تعادلی نمونه ها چند ساعت بیشتر طول نمیکشد. همچنین آزمایشات روی واریته های دیگر بادام انجام شود و مدلهای ریاضی دیگر جهت برآش مورد بررسی قرار گیرد.



منابع

۱. توکلی پور، ح. ۱۳۷۹. بررسی عوامل موثر در فرآیند خشک کردن و شرایط انبار مانی پسته. رساله دکتری. واحد علوم و تحقیقات. دانشگاه آزاد اسلامی. تهران.
۲. یزدانی راد، م. ۱۳۸۳. تعیین منحنی های همدما رطوبت و گرمای ایزواستریک بادام. پایان نامه کارشناسی ارشد. دانشگاه تربیت مدرس. تهران.
3. Canovas, V. G., and Mercado, H. V. 1996. Dehydration of Food. Chapman and Hall Publishers. New York, U.S.A.
4. Dandamrongark, 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: 139-146.
5. Debabandya, M., and Srinivasa Rao, P. 2005. A thin layer drying model of paraboloid wheat. *Journal of Food Engineering*, 66: 513-518.
6. Ertekin, C., and Yaldiz, O. 2004. Drying of eggplant and selection of a suitable thin layer drying model. *Journal of Food Engineering*, 63: 349- 359.
7. Guzey, D., Ozdemir, M., Seyhan, F. G., Dogan, H., and Devres, Y. O. 2001. Adsorption isotherm of raw and roasted hazelnuts. *Drying Technology*, 19(3&4): 691-699.
8. 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.
9. Lomauro, C. J., Bakshi, A. S., and Labuza, T. P. 1985. Evaluation of food sorption isotherm equations, Part II: Milk, coffee, tea , nuts, oilseeds, spices and starchy food, *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 18: 118-124.
10. Mujumdar, A. S. 2000. Drying Technology in Agriculture and Food Sciences. Science Publishers, Inc, 313 p.
11. Mulet, A., Pascual, P. G., Sanjuan, N., and Reverter, J. G. 2002. Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel. *Journal of Food Engineering*, 53: 75-81.
12. Rahman, S. 1995. Food Properties Handbook. CRS Press. New York. USA.
13. 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.
14. Ruiz-Bevia, F., Fernandez-Sempere, J., Gomez-Siurana, A., and Torregrosa-Fuerte, E. 1999. Determination of sorption and diffusion properties of peeled almond. *Journal of Food Engineering*, 41: 209-214.
15. Spiess, W. E., and Wolf, W. R. 1983. The Result of cost 90 project on water activity. In Jowitt, R. (Ed.), "Physical Properties of Food". Applied Science Publishers. London.
16. Statistical Database of FAO. 2002. Food and Agriculture Organization, United States.
17. Thakor, N. J., Sokhansanj, S., Patil, R. T., and Deshpande, S. D. (1995). Moisture sorption and volumetric changes of canola during hydrothermal processing. *Journal of Food Process Engineering*, 18: 233-242.