



تعیین ایزوترم جذب خرما (رقم کبکاب) و انتخاب بهترین مدل تخمین آن در دماهای مختلف

محسن علیرضایی^۱، داریوش زارع^۱، سید مهدی نصیری^۱، عسکر فرحناکی^۲

^۱ به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد و استادیاران بخش مکانیک ماشین‌های کشاورزی دانشگاه شیراز

^۲ استادیار بخش علوم و صنایع غذایی دانشگاه شیراز

khorava@gmail.com

چکیده:

ایزوترم جذبی خرما رقم کبکاب بوشهر در مرحله رسیدگی تمر با استفاده از روش استاتیکی محلول‌های نمک اشباع در چهار سطح دمایی ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس اندازه گرفته شد. منحنی ایزوترم حاصل همانند مواد غذایی با قند بالا و به شکل S بود. نتایج بدست آمده نشان داد که محتوای رطوبتی با افزایش دما کاهش می‌یافت. این کاهش در فعالیت‌های آبی بالا بیشتر مشهود بود. بررسی مدل‌های مختلف رفتارهای رطوبت تعادلی هم‌دما نشان داد که معادله گب با حداقل پارامترهای درصد میانگین انحراف نسبی، خطای استاندارد مقدار تخمین زده شده، و درصد ریشه مربعات میانگین خطا به خوبی قادر به تخمین مقادیر اندازه گرفته شده بود.

مقدمه:

نخل خرما یکی از قدیمی‌ترین درختان میوه است که در دنیا وجود داشته است. اولین خواستگاه خرما به درستی شناخته نشده است، بعضی از دانشمندان مبدا اصلی آن را در آسیا و کرانه‌های خلیج فارس و گروهی دیگر نیز زیستگاه آن را شمال آفریقا و شبه جزیره هند می‌دانند. میوه خرما دارای طعم شیرین و دلپذیر بوده و بسیار مغذی و سرشار از کالری، انواع ویتامین‌ها و مواد معدنی می‌باشد [۱۴]. خرما یک میوه سرشار از قند است که شامل مقدار زیادی فروکتوز و گلوکز می‌باشد، که نقش اساسی در تعیین محتوای رطوبتی میوه در شرایط اتمسفری مختلف دارند. ایزوترم جذب آب برای پیش‌بینی برهم‌کنش جامد با بخار آب در اتمسفر، در طول ذخیره‌سازی و بسته‌بندی مفید است. زمانی که محتوای رطوبتی میوه به زیر ۶/۰ کاهش می‌یابد از لحاظ بیولوژیکی میوه دارای پایداری است [۵].

آب در تمام مواد غذایی اهمیت و نقش تعیین‌کننده‌ای در ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مواد غذایی دارد. محتوای رطوبتی میوه خرما از ۶۰٪ در بلوغ تا ۲۵٪ در مرحله خشک متغیر است. محتوای رطوبتی ایمن برای ذخیره‌سازی خرما بین ۲۴٪ تا ۲۵٪ می‌باشد [۴]. هنگامی که ماده غذایی در تعادل با اتمسفر اطرافش می‌باشد فعالیت آبی در نمونه غذایی شروع به برابری با رطوبت نسبی اتمسفر اطرافش می‌کند که در چنین شرایطی نمونه غذایی نه رطوبت

از دست می دهد و نه بدست می آورد [۴]. فعالیت آبی یک ویژگی ترمودینامیکی است که برابر نسبت فشار بخار آب در یک سیستم به فشار بخار آب خالص در دمای یکسان می باشد.

$$a_w = \frac{(P_w^v)_{sy}}{(P_w^v)} = ERH$$

که a_w فعالیت آبی ($0.0 \leq a_w \leq 1.0$)، فشار بخار آب در یک سیستم و (P_w^v) فشار بخار آب خالص در دمای خاص می باشد [۱۱].

ارتباط میان فعالیت آبی و محتوای رطوبتی توسط نمودار آنها تحت عنوان منحنی ایزوترم بیان می شود [۱۲]. منحنی های ایزوترم به دو دسته تقسیم می شوند، ایزوترم جذبی و ایزوترم دفعی. ویژگی دفعی به طور عمده در پروسه های خشک کردن استفاده می شود و ویژگی جذبی در فرایندهای ذخیره سازی کاربرد دارد. ایزوترم هر محصول منحصر به فرد می باشد به گونه ای که از آن به عنوان اثر انگشت یاد می کنند.

راحت ترین راه برای بدست آوردن داده های جذب مواد غذایی، قرار دادن نمونه در یک ظرف سر بسته با رطوبت نسبی مشخص در دمای ثابت می باشد [۱۳]. در زمینه ایزوترم خرما پژوهش ها بیشتر در میان کشورهای عربی صورت گرفته است. الحمدان و همکاران (۱۹۹۹) اثر رقم و دمای ذخیره سازی را روی منحنی دفعی خمیر خرما مورد بررسی قرار دادند. آنها سه رقم روزیز، خوداری و خلاص را تحت روش استاتیکی با استفاده از نمکهای فوق اشباع در سه دمای ۵ و ۲۵ و ۴۰ درجه سلسیوس آزمایش کردند. نتایج این تحقیق نشان داد که اثر رقم بر منحنی ایزوترم نسبت به دما کمتر بود. محتوای رطوبت تعادلی با افزایش دما در فعالیت آبی زیر ۰/۵۵ - ۰/۴۵ کاهش یافت در حالی که در بالای ۰/۴۵-۰/۵۵ با افزایش دما محتوای رطوبتی نیز افزایش نشان داد.

استفاده از معادله گب و شبکه عصبی برای مدل کردن منحنی جذب دو گونه خرما در دماهای ۱۵، ۲۵ و ۴۵ درجه سلسیوس زمینه تحقیق میهارا و همکارانش (۱۹۹۸) بود. آنها معادله پنج پارامتر، اصلاح شده و شبکه عصبی را برای منحنی های ایزوترم مورد بررسی قرار دادند و گزارش کردند که معادله پنج پارامتری داده ها را بهتر از مدل اصلاح شده پیش بینی نموده است. مدل شبکه عصبی، تمامی محتوای رطوبتی را با میانگین خطای نسبی کمتر از ۵٪ پیش بینی نمود. نایبل و همکاران (۲۰۰۵) در بررسی دو رقم عالیگ^۱ و دگلت نور^۲، در دماهای مختلف به این نتیجه رسیدند که منحنی ایزوترم دفعی این دو رقم بر اساس دسته بندی BET، نوع و به صورت S شکل می باشد و همچنین تاثیر دما روی دفع تعادلی تابعی از انتقال کربوهیدرات ها از حالت کریستالی به حالت غیر متبلور می باشد.

در بررسی ترکیبات غذایی و محتوای انرژی سه وارپته (شاهانی، مضافتی و حلاوی) مقصودلو و همکاران (۱۳۸۴) نشان دادند که نوع وارپته بر ترکیبات خرما موثر است. در تحقیقی گسترده تر ترکیبات غالب وارپته های خرمای ایران (مضافتی، استعمران، زاهدی، خنیزی، کنگرود، خاصی، کبکاب، شاهانی و شهداد) برای یافتن مناسب ترین

¹ Alig

² Deglet Noor

واریته خرما در تغذیه انسان و زنبور عسل با در نظر گرفتن مقادیر چربی، پروتئین، رطوبت، ازت کل، خاکستر و میزان قند، قرار گرفتند که در این میان کبکاب بوشهر دارای بیشترین مقدار گلوکز و فروکتوز بود [۲].

با توجه به اهمیت خرما در کشور و نبود اطلاعات در زمینه انبارداری خرما کبکاب اهداف این پژوهش عبارت بودند از:

۱. بدست آوردن منحنی ایزوترم خرما کبکاب بوشهر،
۲. انتخاب مناسب ترین مدل ریاضی برای تخمین محتوای رطوبتی از بین مدل های استاندارد موجود.

مواد و روش ها:

نمونه خرماها (رقم کبکاب) اواسط شهریور ماه در مرحله رسیدگی تمر (خرما) از نخلستانهای شهرستان برازجان واقع در استان بوشهر برداشت شدند. سپس به صورت یک ردیف در لایه های اسفنجی بسته بندی شده و به سردخانه دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز منتقل گردیدند. بسته ها در دمای ۸ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی ۷۰٪ ذخیره شدند. در ابتدا ۵ نمونه برای تعیین رطوبت اولیه از آن مجموعه انتخاب و با استفاده از روش استاندارد آون تحت فشار برای مواد قندی در دمای ۷۰ درجه سلسیوس تا رسیدن به اختلاف وزن ۰/۰۰۱ گرم قرار گرفتند. با توزین نمونه ها قبل و بعد از قرار دادن در آون و معدل گیری مقدار رطوبت اولیه ۱۹/۵٪ بر حسب وزن خشک بدست آمد. سپس برای تعیین رطوبت تعادلی و منحنی ایزوترم، نمونه های خرما به صورت تکه های دایره ای شکل به وزن تقریبی ۱/۵ گرم که شامل قسمت گوشت و پوست میوه بود از خرما کامل جدا شدند. با استفاده از دستگاه خشک کن انجمادی نمونه ها تا حد ۰.۵٪ (بر حسب وزن خشک) رطوبت گیری، و سپس در مجاورت نمکهای فوق اشباع (LiCl , $\text{K}_2\text{CH}_3\text{O}_2$, MgCl_2 , KNO_2 , NaNO_2 , NaCl) در ظروف سربسته قرار داده شدند. دماهای مختلف با استفاده از آون کنترل گردید. در هنگام جذب رطوبت، نمونه ها هر روز توزین می شدند. این مرحله زمانی ادامه پیدا می نمود که اختلاف بین دو وزن کمتر از ۰/۰۰۱ گرم شود. برای هر کدام از سطوح دمایی و رطوبت نسبی چهار تکرار در نظر گرفته شد.

داده های بدست آمده از مرحله فوق با مدل های متداول ایزوترم مورد مقایسه قرار گرفت. مدل های استفاده شده در این تحقیق مطابق جدول ۱ بود. در این مدل ها a_w فعالیت آبی نمونه (برابر با رطوبت نسبی)، x_w محتوای رطوبتی نمونه، A ، B ، C و k ثابت های معادلات؛ Y مقدار اندازه گرفته شده، F' مقدار تخمین زده شده، df درجه آزادی و N تعداد می باشد.

جدول ۱: مدل های ریاضی بررسی شده در تحقیق

نام معادله	مدل ریاضی
اوسوین:	$x_w = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B$

$$x_w = \left[-\frac{A}{\ln a_w} \right]^{\frac{1}{B}} \quad \text{هالسی:}$$

$$x_w = A + B \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right) \quad \text{ایگلسیاس - کیرایف:}$$

$$x_w = \frac{x_m \cdot C \cdot k \cdot a_w}{(1 - k \cdot a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot k \cdot a_w)} \quad \text{گب:}$$

به منظور برازش داده ها و بدست آوردن ثابت های معادلات از رگرسیون غیر خطی به صورت مستقیم با روش levenberg-Marquadt از طریق نرم افزار SPSS (15.0 for windows) استفاده شد. پس از برازش بر روی داده ها، مدل های مختلف به کمک حداقل مقادیر بدست آمده برای پارامتر های جدول ۲ مورد مقایسه قرار گرفته و بهترین آن انتخاب گردید:

$$P = \frac{100}{N} \times \sum \frac{|Y - Y'|}{Y} \quad \text{درصد میانگین انحراف نسبی:}$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - Y')^2}{df}} \quad \text{خطای استاندارد مقدار تخمین زده شده:}$$

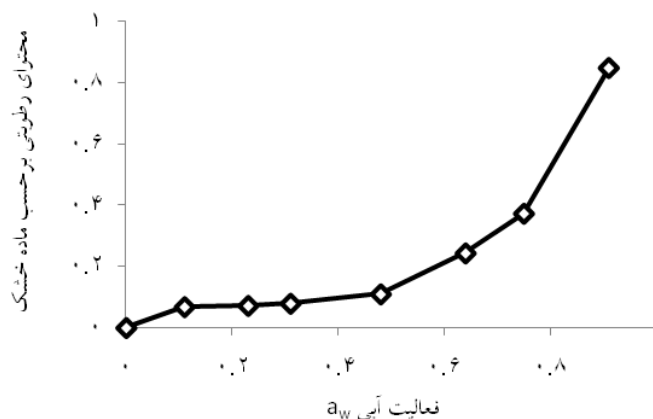
$$RMSE = \frac{100}{N} \times \sqrt{\sum \left(\frac{Y - Y'}{Y} \right)^2} \quad \text{درصد ریشه مربعات میانگین خطا:}$$

جدول ۲ معادلات استفاده شده برای تخمین خطای مدل

علاوه بر پارامتر های فوق مقدار حداکثر ضریب تبیین (R2) برای معادلات بعنوان ملاک انتخاب لحاظ شد.

بحث و نتایج:

منحنی ایزوترم بدست آمده در این تحقیق (شکل ۱)، همانند دیگر مواد غذایی با قند بالا S شکل و بر اساس طبقه بندی BET از نوع [۱]. با توجه به اینکه گلوکز موجود در خرما حلالیت کمتری نسبت به فروکتوز دارد، بنابراین در رطوبت پائین گلوکز بیشتر به صورت کریستالی وجود دارد. این در حالی است که قند در حالت کریستالی نمی تواند به راحتی با مولکول های آب پیوند برقرار کند. عدم برقراری پیوند مناسب بین آب با ترکیبات میوه سبب کاهش ظرفیت نگهداری آب را درون محصول می شود و در نتیجه محتوای رطوبتی خصوصا در رطوبت های نسبی پائین کاهش می یابد. بر اساس شکل ۱ در کلیه دماها مورد تحقیق تا فعالیت آبی حدود ۰/۵، شیب منحنی ها ملایم و از آن به بعد شیب تند ایجاد شده است.



شکل ۱: نمونه منحنی ایزوترم در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد.

این بدان معنی است که با افزایش فعالیت آبی، توانایی خرما در جذب آب اضافه می شود. این منحنی ها همچنین بیان می کند که با افزایش دما به ویژه در فعالیت های آبی بالا، مقدار محتوای رطوبتی جذب شده کاسته می شود. به عبارت دیگر توانایی نگهداری آب با افزایش دما کاهش یافته است که در تحقیق چن روی چندین محصول کشاورزی نیز بدان اشاره شده است [۶].

جدول ۳: ثابت های مدل های مختلف و پارامتر های آماری مقادیر تخمین زده شده مدل ها

Temp(°C)	GAB			P(%)	SE	Rmse(%)	R squared
	k	C	M				
۲۵	۰/۹۱۴	۱/۸۵۴	۰/۱۳۴	۱۶/۱	۰/۱۳۱	۹/۱	۰/۹۹۳
۳۵	۰/۹۳۸	۲/۱۰۰	۰/۱۱۴	۱۱/۵	۰/۱۰۱	۷/۰	۰/۹۹۷
۴۵	۰/۹۹۴	۱/۸۰۷	۰/۱۰۳	۱۱/۶	۰/۰۹۸	۶/۸	۰/۹۹۸
۵۵	۱/۰۴۴	۴/۱۴۹	۰/۰۶۸	۱۱/۱	۰/۱۲۰	۵/۷	۰/۹۹۳

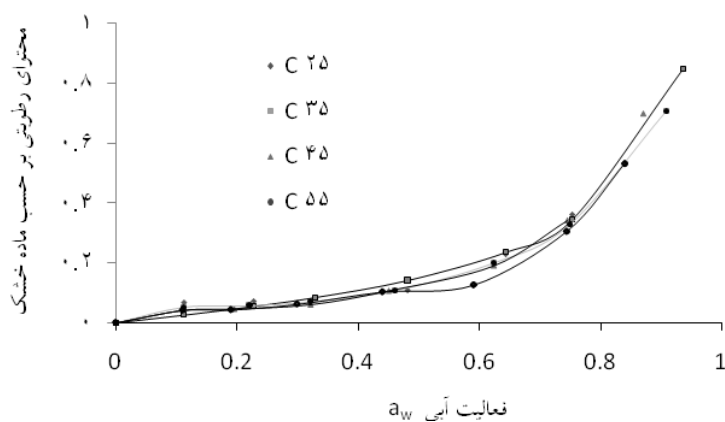
Temp(°C)	Halsey		P(%)	SE	Rmse(%)	R squared
	A	B				
۲۵	۰/۰۵۴	۱/۳۸۷	۱۶/۶	۰/۱۶۰	۸/۳	۰/۹۸۵
۳۵	۰/۰۶۴	۱/۲۱۲	۱۲/۱	۰/۱۲۶	۵/۹	۰/۹۹۲
۴۵	۰/۱۰۰	۰/۹۵۲	۸/۱	۰/۰۹۹	۴/۲	۰/۹۹۷
۵۵	۰/۱۰۰	۰/۸۸۳	۸/۶	۰/۰۹۶	۴/۵	۰/۹۹۴

	P(%)	SE	Rmse(%)	R squared
Iglesias-chirife				

Temp(°C)	A	B	P(%)	SE	Rmse(%)	R squared
۲۵	۰/۰۹۰	۰/۰۵۴	۲۶/۶	۰/۱۷۴	۱۱/۲	۰/۹۶۲
۳۵	۰/۰۶۱	۰/۰۶۸	۱۸/۴	۰/۱۳۳	۸/۱	۰/۹۸۰
۴۵	۰/۰۲۵	۰/۱۰۲	۵/۷	۰/۰۶۲	۳/۰	۰/۹۹۸
۵۵	۰/۰۱۸	۰/۰۹۷	۸/۸	۰/۰۸۱	۴/۸	۰/۹۹۴

Temp(°C)	A	B	P(%)	SE	Rmse(%)	R squared
۲۵	۰/۱۵۹	۰/۶۲۷	۱۴/۸	۰/۱۴۱	۷/۷	۰/۹۹
۳۵	۰/۱۴۳	۰/۷۰۳	۱۰/۴	۰/۱۰۷	۵/۷	۰/۹۹۶
۴۵	۰/۱۳۰	۰/۸۸۵	۱۱/۳	۰/۰۹۱	۷/۰	۰/۹۹۸
۵۵	۰/۱۱۲	۰/۹۳۴	۱۸/۸	۰/۱۲۰	۹/۶	۰/۹۸۹

همانطور که جدول ۳ نشان آمده است، با در نظر گرفتن حداکثر مقدار ضریب تبیین و حداقل پارامترهای آماری دیگر در کلیه دماهای مورد آزمایش، مدل گب بهترین رفتار را از داده های اندازه گیری شده نتیجه میدهد. در این مدل X_m ، محتوای رطوبتی تک لایه، C ثابت مرتبط با گرمای جذب تک لایه و k ثابت مرتبط با گرمای جذب کل است. محتوای رطوبت تک لایه از ۰/۰۶۸ تا ۰/۱۳۴ بر حسب ماده خشک بود که با افزایش دما کاهش می یابد. مقدار ثابت k نیز در حدود ۱/۰۰ تخمین زده شد. در معادله ایگلسیاس-کیرایف، ثابت A با افزایش دما کاهش نشان می دهد که با توجه به اینکه افزایش دما باعث کاهش محتوای رطوبتی می شود این روند منطقی است. تجزیه و تحلیل خطای مدل نیز نشان می دهد که این معادله تخمین خوبی از مقادیر اندازه گرفته شده دارد اما بخوبی معادله گب نتوانست تخمین نزدیکتری را بیان کند.



شکل ۲: منحنی ایزوترم بدست آمده در دماهای مختلف و منحنی تخمینی مدل گب.

نتیجه گیری:

در تحقیق حاضر منحنی ایزوترم بدست آمده همانند مواد غذایی با قند بالا بود که در رطوبت های نسبی پایین به دلیل وجود مقادیر بالای قند دارای محتوای رطوبتی کم است. بعد از رطوبت نسبی ۵۰ درصد (فعالیت آبی ۰/۵) محتوای رطوبتی به شدت اضافه شد. تمامی معادلات دارای تخمین نسبتاً نزدیکی از مقادیر اندازه گیری بدست دادند اما مدل گب بهترین نتیجه را حاصل نمود.

منابع:

۱. مقصدلو یحیی، معتمدزادگان علی، اسماعیل زاده کناری رضا، حمزه شبنم (۱۳۸۴). بررسی ترکیبات غذایی و محتوای انرژی سه واریته متداول خرماي ایران. علوم کشاورزی و منابع طبیعی، ۱(۱۲)، ۴۷-۵۲.
۲. کرامت جواد، خوروش محمد (۱۳۸۱). ترکیب واریته های غالب خرماي ایران. علوم کشاورزی و منابع طبیعی، ۱(۶)، ۱۸۹-۱۹۸.
3. Alhamdan, A. M., & Hassan, B. M. (1999). Water sorption isotherms of date pastes as influenced by date cultivar and storage temperature. *Journal of Food Engineering*, 39, 301-306.
4. Barrevel, W. (1993). *Date palm products*. Retrieved 2010, from FAO, Agricultural Service Bulletin NO.101: <http://www.fao.org/docrep/t0681E/t0681E00.htm>
5. Beauchat, L. R. (1981). Microbial stability as affected by water activity. *Cereal Foods World*, 26 (7), 345-349.
6. Chen, C. (2000). Factors which effect equilibrium relative humidity of agricultural products. *Transaction of the ASAE*, 44 (3), 673-683.
7. Figura, L. O., & Teixeira, A. A. (2007). *Food Physics: Physical Properties – Measurement and Applications*. Berlin Heidelberg: Springer.
8. Myhara, R. M., Sablani, S. S., Al-Alawi, S. M., & Taylor, M. S. (1998). Water sorption isotherms of Dates: Modeling using GAB equation and Artificial Neural Network approaches. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 31 (7-8), 699-706.
9. Myhara, R. M., Taylor, M. S., Slominski, B. A., & Al-Bulushi, I. (1998). Moisture sorption isotherms and chemical composition of Omani Dates. *Journal of Food Engineering*, 37, 471-479.
10. Nabil, A., Bouabidi, H., Tirfi, M., & Marrakchi, M. (2005). Water vapour desorption of Deglet Noor and Alig Dates. *Information and technology for sustainable fruit and vegetable production* (pp. 127-135). Montpellier : FRUTIC.
11. Rahman, S. M. (2009). *Food properties handbook*. CRC Press.
12. Sablani, S. S., Rahman, S. M., & Labuza, T. P. (2001). Measurement of water activity using isopiestic method. In *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons.
13. Sahin, S., & Sumnu, S. G. (2006). *Physical Properties of Foods*. New York: Springer.

14. Saleem, S. A., Baloch, A. K., Baloch, M. K., Baloch, W. A., & Ghaffoor, A. (2005). Accelerated ripening of Dhakki dates by artificial means: ripening by acetic acid and sodium chloride. *Journal of Food Engineering* , 70 (1), 61-66.
15. Tsami, E., Marinos-kouris, D., & Maroulis, Z. B. (1990). Water sorption isotherm of Raisins, Currants, Figs, Prunes and Apricots. *Journal of Food Science* , 55 (6), 1594-1597.