

ایزوترم‌های جذب و دفع رطوبتی در مواد غذایی

فروغ محترمی^۱، رقیه اشرفی یورقانلو^۲

۱- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ایران

۲- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه فنی و حرفه‌ای، ارومیه، ایران

خلاصه

حالت آب در مواد غذایی نقش مهمی در نگهداری آنها دارد. کیفیت مواد نگهداری شده به محتوای رطوبتی، میزان انتقال یا جذب رطوبتی آنها بستگی دارد. جذب رطوبت توسط یک ماده و یا دفع آن از ماده تابع ساختار فیزیکی و شیمیایی ماده است. یکی از مهمترین شاخص‌ها در تعیین قابلیت مواد غذایی نسبت به جذب و دفع رطوبت، مقدار رطوبت تعادلی ماده است. با رسم مقادیر رطوبت تعادلی (بر اساس وزن خشک) در مقابل فعالیت آبی محصول یا رطوبت نسبی محیط در دمای معین، هم‌دمای جذب یا دفع محصول حاصل می‌شود روش‌های مختلفی برای تعیین ایزوترم‌های جذب رطوبتی مواد وجود دارد که شامل روش وزن سنجی، فشار سنجی و رطوبت سنجی می‌باشد. ایزوترم‌های جذب و دفع رطوبتی در مدل‌سازی فرآیند خشک‌کردن، طراحی و بهینه‌سازی تجهیزات خشک‌کردن، پیش‌بینی مدت زمان ماندگاری، محاسبه تغییرات رطوبتی احتمالی در طی انبارداری و نگهداری و در انتخاب مواد بسته‌بندی مناسب مهم‌اند. بعلاوه ایزوترم‌های جذب و دفع رطوبتی، حد خشک‌کردن در شرایط جوی معین را تعیین می‌کند. حالتی که مسیرهای جذب و دفع رطوبت مواد غذایی منطبق بر هم نبوده و فاصله‌ای بین آنها باشد، هیستریزس خوانده می‌شود. هر قدر منحنی‌های جذبی و دفعی به هم نزدیک باشند، میزان هیستریزس کمتر و در نتیجه عمل خشک شدن بهتر بوده است. در مبحث خشک‌کردن، انرژی پیوندی بعنوان تفاضل گرمای کلی جذب آب در ماده غذایی و گرمای تبخیر آب خالص در دمای سیستم تعریف می‌شود. انرژی پیوندی جذب در طراحی

¹ Corresponding author: نویسنده اول

Email: mohtarami.f@gmail.com

تجهیزات فرآیند آبگیری و تعیین مقدار انرژی لازم برای خروج آب در طی فرآیند خشک کردن محصول اهمیت زیادی دارد. بطوریکه وقتی ماده غذایی تا مقدار رطوبت پایین، آبگیری می شود، گرمای مورد نیاز برای تبخیر رطوبت ممکن است بیشتر از گرمای تبخیر آب خالص باشد. هدف از مطالعه حاضر مروری در زمینه حالات مختلف رطوبتی در مواد غذایی، تعیین ایزوترم-های جذب و دفع رطوبتی و انرژی پیوندی و همچنین بررسی پدیده هیستریزس و انواع آن در طی فرآیند آبگیری و آبدهی مجدد مواد مختلف می باشد.

کلمات کلیدی: رطوبت، ایزوترم جذب و دفعی، هیستریزس، انرژی پیوندی

۱- رطوبت در مواد غذایی

آب بیشترین جزء تشکیل دهنده غذاهای طبیعی می باشد که نقش زیادی در فرآوری غذا دارد و با اینکه از نظر شیمیایی ساده می باشد، تأثیر آن بر روی برهم کنش های غذایی و کیفیت غذا بیش از سایر ترکیبات شیمیایی می باشد [۱]. کارل^۱ بیان کرد که آب مهمترین پلاستیسایزر (افزاینده تحرک و تغییرپذیری) برای اجزاء غذایی آبدوست می باشد یعنی وزن مولکولی کم آن باعث افزایش تحرک و جنبش بلت افزایش حجم آزاد و کاهش ویسکوزیته موضعی می شود [۲]. مقدار آب موجود در محصولات غذایی را به ظرفیت پیوند آب یا نگهداری آب مربوط می دانند [۱].

۲-۱- انواع آب در مواد غذایی

۱-۲-۱- آب تک لایه ای یا آب پیوسته

¹ Karel

آبی که بصورت یک لایه روی مولکولها یا ذرات مواد غذایی قرار گرفته است و معمولاً مقدار آن ۰/۱-۵٪ می باشد [۳-۵]. این آب بطور قوی با شبکه مواد غذایی پیوند یافته و در هیچ دمایی به کریستال تبدیل نمی شود، چگالی آن بالاست، تحت فشار بوده، منجمد نشده و در واکنش شیمیایی شرکت نمی کند.

۱-۲-۲- آب چند لایه

مولکولهای آبی که توسط اتصال هیدروژنی به گروههای هیدروکسیل و آمید متصلاند [۴]. بطوری که آب بصورت چند لایه ای روی مولکولهای غذا جذب شده است [۳] و خصوصیات این لایه با دور شدن از مولکولهای آب پیوسته به خصوصیات آب آزاد شباهت پیدا می کند [۵].

۱-۲-۳- آب آزاد

آبی که در منافذ ماده غذایی بوده و با هیچ ماده ای در غذا پیوندی ندارد و ویژگی های آن کم و بیش شبیه و برابر توده آب است و بسادگی می توان آنرا از مواد غذایی تازه خارج ساخت [۳-۵]. در دسته بندیهای دیگر، آب موجود در مواد غذایی را به دو گروه یک و چند لایه ای تقسیم می کنند. آب یک لایه ای غیر قابل یخ زدن بوده و مواد در آن حل نمی شوند و مقدار آنرا بین ۶-۲ درصد در غذاهای مختلف گزارش داده اند. آب یک لایه در مواد غذایی خشک اهمیت بسزایی دارد زیرا در رطوبت های پایین تر از این نقطه، نقاطی از ماده غذایی با اکسیژن هوا در تماس بوده، اکسیداسیون چربی ها به سرعت انجام می گیرد، لذا خشک کردن به زیر سطح آن صحیح نیست [۶].

۲- ایزوترم های جذب و دفع^۱

^۱ . Sorption isotherm (SI)

بطور کلی هرگاه چند پارامتر را در درجه حرارت ثابت به همدیگر ربط دهیم اصطلاح ایزوترم^۱ بکار می رود. در نتیجه پدیده همدمای جذب (SI) در درجه حرارت ثابت بیان می شود و آن عبارت است از رابطه مستقیم بین مقدار آب یک ماده غذایی با درصد رطوبت نسبی هوا و یا فشار کل آب اطراف آن که به مرحله تعادل رسیده باشد. ایزوترم های جذب در چهار محور اصلی فرآیند مواد غذایی یعنی خشک کردن، مخلوط کردن، بسته بندی و ذخیره سازی وجود دارد [۷]. ایزوترم های دفعی امکان تخمین فعالیت آبی مطابق با رطوبت نسبی محیط را در طی فرآیند خشک کردن فراهم می سازد و از طرف دیگر در پیش بینی پایداری میوه های خشک شده در مدت نگهداری مهم اند [۸].

۱-۲- تعیین منحنی های ایزوترم جذب و دفع

منحنی های ایزوترمی می توانند توسط یکی از دو روش زیر بدست آیند:

(۱) ایزوترم جذبی که توسط قرار دادن یک ماده کاملاً خشک در اتمسفرهایی با رطوبت های نسبی مختلف و اندازه گیری وزن حاصله در اثر جذب آب حاصل می شود.

(۲) ایزوترم دفعی با قرار دادن یک ماده مرطوب تحت همان رطوبت های نسبی و اندازه گیری اختلاف وزن حاصل می شود. فرآیندهای جذب و دفع بطور کامل برگشت پذیر نمی باشند. اگر مقدار رطوبت تا رسیدن به تعادل در حال افزایش باشد، این پدیده فرآیند جذب و اگر در حال کاهش باشد، فرآیند دفع می باشد. به لحاظ تجربی مشاهده شده که اکثر محصولات غذایی خشک شده، بیشترین پایداری را در مقدار رطوبت تک لایه نشان می دهند [۱].

۲-۲- انواع ایزوترم

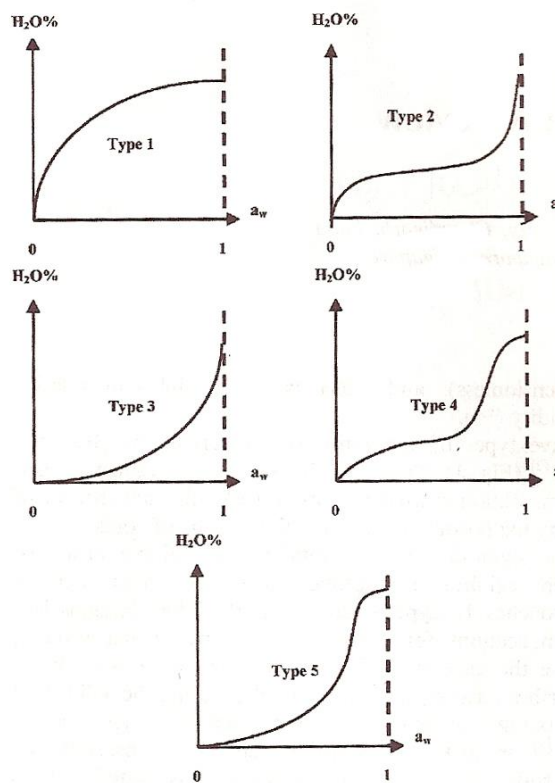
^۱ . Isotherm

براساس جذب گاز و اندروال بر روی مواد جامد مختلف Brunauer و همکارانش ایزوترم های جذب را به ۵ نوع کلی تقسیم بندی کردند که در شکل ۱ آورده شده اند [۹،۱]. نوع I به ایزوترم لانگمیر^۱ مشهور است که با جذب منو مولکولی فرضی گاز توسط ماده جامد متخلخل در یک حجم خالی محدود بدست آمده است. نوع II ایزوترم سیگموئیدی می باشد که برای محصولاتی که به شکل محلول می باشند به دست آمده است [۹،۴، ۱]. برای سه نوع دیگر هنوز نام مشخصی داده نشده است [۱]. نوع III بعنوان ایزوترم Flory-Higgins می باشد که برای یک حلال یا پلاستیسایزر مثل گلیسرول در بالای دمای تغییر شیشه (دمایی که در آن ماده از حالت شیشه ای به لاستیکی تغییر می کند) جواب می دهد [۴،۹].

غذاهای غنی از ترکیبات محلول مثل قندها، رفتار ایزوترمی نوع III را نشان می دهند که بعلت انحلال پذیری قندها در آب است [۱]. ایزوترم نوع IV حالت جذب ماده غذایی آبدوست قابل تورم را تا وقتی که به حداکثر مقدار آبدگیری خود برسد را توصیف می کند. ایزوترم نوع V ایزوترم جذب چند لایه BET است که برای جذب بخار آب روی زغال مشاهده شده است که تلفیقی از ایزوترم های II و III می باشد. دو ایزوترمی که بطور معمول در اکثر غذاها دیده می شود، ایزوترم های نوع IV و II می باشد [۴،۹].

ایزوترم های جذبی و دفعی بطور معمول در طبیعت به شکل سیگموئیدی اند که برای راحتی می توانند به سه ناحیه تقسیم شوند: در $RH = 0-20\%$ که آب بطور قوی پیوند یافته و برای واکنش غیر قابل دسترسی می باشد، $30-20\% RH =$ آب بطور ضعیف پیوند یافته است، $RH > 80\%$ در لوله های موئین و منافذ قرار دارد و برای واکنش در دسترس است [۴].

¹ Langmuir



شکل ۱- انواع منحنی های ایزوترمی

۲-۳- اثر دما روی ایزوترم های جذب و دفع رطوبتی

اثر دما روی ایزوترم های جذب و دفع رطوبتی خیلی مهم می باشند زیرا غذاها در انبار و حین فرآوری در معرض دماهای مختلف قرار می گیرند و فعالیت آبی با دما تغییر می یابد [۱]. طی تحقیقات انجام یافته، اگر فعالیت آبی در یک مقدار ثابت باقی بماند، افزایش دما باعث کاهش مقدار آب جذب شده خواهد شد. انحراف از این رفتار در قندهای معین (گلوکز) و دیگر اجزاء غذایی با وزن مولکولی کم (نمکها) دیده شده است که در دماهای بالاتر بعلاوه قابلیت انحلال در آب، رطوبت بیشتری جذب می کنند که این اثر معکوس از یک مقدار رطوبت معین آغاز می شود [۷، ۱].

۲-۴- روش های تعیین منحنی های ایزوترمی جذب و دفع

برای تعیین ایزوترم های جذب آب روش های بسیاری وجود دارد که می توان این روش ها را به سه دسته تقسیم بندی کرد:

روش وزن سنجی^۱، روش فشار سنجی^۲، روش رطوبت سنجی^۳.

روش های وزن سنجی از بررسی و یادداشت کردن تغییرات وزنی بهره گیری می کنند. تغییرات وزن را می توان بصورت پیوسته

یا ناپیوسته به روش های ایستا (استاتیک) و پویا (دینامیک) اندازه گیری کرد. در روش پیوسته از ترازوهای برقی و یا

ترازوهای دارای فنر کوارتز استفاده می شود. در روش های ناپیوسته، اسید سولفوریک و یا محلول نمک را در خلاء کنار ماده

غذایی می گذارند تا میزان رطوبت نسبی تعادلی را اندازه گیری کنند. در روش های فشارسنجی همانطور که از نامش پیداست،

از فشارسنج های حساس استفاده می شود. در این فشارسنج ها برای دقت بیشتر به جای جیوه از روغن استفاده می شود، زیرا

جابجایی نسبی آن از جیوه بیشتر است. فشار سنج ها در یک رطوبت معین، فشار بخار آب در حال تعادل با ماده غذایی را

اندازه می گیرند. در روش رطوبت سنجی، رطوبت نسبی تعادلی هوا در مجاورت یک ماده غذایی در یک مقدار رطوبت معین

اندازه گیری می شود [۵،۹].

کشمش دارای حدود ۷۰٪ قند (گلوکز و فروکتوز) بر مبنای وزن مرطوب می باشد و بقیه ترکیبات جامد آن شامل

بیوپلیمرهایی چون پلی ساکارید، پکتین و پروتئین می باشد. به این دلیل حالت جزئی سیگموئیدی در قسمت اول شکل

ایزوترم های کشمش مربوط به وجود بیوپلیمرهاست و افزایش ناگهانی مقدار رطوبت در فعالیت های آبی بالا به سبب حضور

قندهاست. در فعالیت های آبی پایین، حالت فیزیکی قندها ممکن است اثر مهمی روی ویژگی های جذب داشته باشد. قندهای

آمورف (بی شکل) آب بیشتری نسبت به قندهای کریستاله جذب می کنند. در فعالیت های آبی بالاتر از ۰/۷-۰/۶، تغییر حالت

1

2 . Gravimetric method

3 . Manometric method

4 . Hygrosensors

قند مشاهده می شود و این تغییر در دماهای بالاتر که قند کریستاله به قند آمورف تبدیل می شود، مشخص تر است. چون در حالت کریستاله، آب فقط در نقاط هیدروکسیلی سطح سریع جذب می شود، با افزایش دما در یک رطوبت ثابت، فعالیت آبی افزایش می یابد ولی در فعالیت های آبی بالا که قند به حالت آمورف (بی شکل و محلول) می باشد، تعداد نقاط اتصال آبی افزایش یافته و با توجه به اینکه حلالیت قندها هم با دما رابطه مستقیمی دارد، لذا در فعالیت های آبی بالا، با افزایش دما در یک a_w ثابت، مقدار رطوبت افزایش می یابد [۱۰]. لذا در فعالیت های آبی پایین بعثت اینکه پلی مرها (پکتین و نشاسته) آب بیشتری نسبت به قند و دیگر ترکیبات محلول جذب می کنند، اثر معکوس دمایی روی مقدار رطوبت تعادلی مشاهده می شود ولی در فعالیت های آبی بالاتر، ترکیبات محلول مثل قندها آب بیشتری جذب کرده و در نتیجه اثر معکوس دمایی بعثت افزایش میزان انحلال قندها در دماهای بالا حذف می شود. اثر معکوس دمایی روی مقدار رطوبت تعادلی اغلب در غذاهایی با میزان پروتئین بالا مشاهده شده است. طبق گزارش جایندرا و همکارانش منحنی ایزوترمی دسر شیر هندی در محدوده دمایی $40-10^{\circ}\text{C}$ ، منحنی های دفع سیگموئیدی شکل (نوع II) بوده و در a_w پایین اثر معکوس دمایی روی مقدار رطوبت تعادلی مشاهده می شود ولی در دماهای 25°C و 40°C یک وارونگی در منحنی ایزوترمی در بالای فعالیت آبی $0/6$ مشاهده شده است یعنی تا فعالیت آبی $0/6$ با افزایش دما، مقدار رطوبت تعادلی کاهش می یابد ولی بعد از $a_w=0/6$ با افزایش دما، مقدار رطوبت تعادلی افزایش می یابد که این پدیده به حضور قندها نسبت داده شده است [۱۱]. پدیده وارونگی ایزوترمی در مطالعه اثر دما روی منحنی های جذب آب کשמش سلطانی توسط ساراواکوس و همکاران (۱۹۸۶) در دماهای 20 ، 25 ، 30 و 35°C هم مشاهده گردید. این منحنی های ایزوترمی با استفاده از روش وزن سنجی ایستا و با کمک محلول های نمکی اشباع تعیین شده بودند. طبق گزارش های آنها تا فعالیت آبی $0/7$ با افزایش دما از 20°C تا 35°C میزان رطوبت تعادلی کاهش یافته ولی در فعالیت های آبی بالاتر، مقدار رطوبت با افزایش دما بطور ناگهانی افزایش می یابد و منجر به وارونگی منحنی ایزوترمی می شود [۱۰]. آیرانچی و همکارانش (۱۹۹۰) ایزوترم های جذب رطوبتی زردآلو، انجیر و کשמش خشک شده را در دمای 20

و ۳۶ بررسی کردند و نتایج حاصل شامل سیگموئیدی بودن منحنی های ایزوترمی، مشاهده وارونگی در منحنی ایزوترمی در فعالیت آبی بالاتر از ۰/۶ و کاهش رطوبت تک لایه با افزایش دما بود [۱۲]. در مطالعه ایزوترم های جذب و دفع انگور، زردآلو، سیب و سیبزمینی در دماهای ۳۰، ۴۵ و ۶۰ °C با روش استاندارد وزن سنجی ایستا، معلوم شد که مقدار رطوبت تعادلی در یک a_w ثابت با کاهش دما، افزایش می یابند ولی در مورد انگور و زردآلو، وارونگی در منحنی ایزوترمی در ۰/۸ - ۰/۶ $a_w >$ به سبب محتوای قندی مشاهده می شود [۱۳]. تسامی و همکارانش، مقدار رطوبت تک لایه زردآلو خشک، آلو خشک، انجیر خشک، کشمش بیدانه و کشمش را در فرایند دفع، ۱۵٪-۱۰٪ (بر مبنای ماده خشک) اعلام نمودند. همچنین آنها یک وارونگی در منحنی ایزوترمی میوه ها را در بالای مقدار رطوبت بحرانی مشاهده کردند. آنها علت این پدیده را تغییر در حلالیت قند در میوه بیان کردند. این اثر در سیب و سیر مشاهده نشده است [۱۴، ۱۵]. در مطالعه انجام گرفته توسط وازکواز و همکاران (۱۹۹۹)، ایزوترم های دفع برای انگورهای آلدو در ۲۵ °C و برای انگورهای ماسکاتل در ۲۵-۲۰ °C تعیین شد. نتایج نشان می دهد که همه ایزوترم های حاصل، از نوع III (با توجه به طبقه بندی Brunauer) بوده اند و مقدار رطوبت تعادلی انگورهای ماسکاتل در یک فعالیت آبی معین، با افزایش دما در سراسر محدوده فعالیت آبی کاهش می یابد. ایزوترم های دفعی در دماهای مختلف در بالای فعالیت آبی ۰/۶ قطع نشد و وارونگی در منحنی دیده نشد که این موضوع با نتایج بدست آمده با دیگر واریته های انگور متفاوت است [۱۶].

۳- هیستریزیس یا پسماند

عبارت هیستریزیس پدیده ای را بیان می کند که در آن مسیرهای جذب و دفع متفاوت است. بطور کلی اگر مقدار آب به ازاء هر واحد جرم جسم جامد در محور عرضی و فشار بخار نسبی متناظر با آن در محور طولی نمودار رسم شوند، ایزوترم دفعی بالای ایزوترم جذبی قرار می گیرد و یک حلقه هستریزیس بسته تشکیل می شود. مقدار هیستریزیس با نوع و حالت ترکیبات

موجود در غذا مرتبط می باشد [۱،۷]. این پدیده، غیر قابل برگشت بودن بافت مواد غذایی را نشان می دهد. لذا هر قدر منحنی های جذبی و دفعی به هم نزدیک باشند، عمل خشک شدن بهتر بوده است [۶]. در بیشتر محصولات جاذب الرطوبه (موادی که در حین کاهش فشار بخار، آب جذب می کنند) این پدیده دیده می شود [۴،۵].

۱-۳- تئوری هیستریزیس جذبی و دفعی

نظریه های زیادی برای توصیف پدیده هیستریزیس بیان شده اند ولی هیچ کدام بینش کلی و کامل در میان مکانیسم های متعدد ارائه نداده اند.

۱-۱-۳- هیستریزیس در مواد جامد متخلخل

این نوع هیستریزیس در موادی مثل میوه ها دیده می شود که تئوری هیستریزیس مبنی بر تراکم کاپیلاری می باشد.

۲-۱-۳- هیستریزیس در مواد جامد غیر متخلخل

در موادی مثل پروتئین ها دیده می شود که تئوری هیستریزیس بر مبنای جذب شیمیایی (پیوند مایع یا گاز با سطح و داخل جسم جامد توسط پیوندهای شیمیایی)، ناخالصی های سطحی یا تغییرات حالت می باشد.

۳-۱-۳- هیستریزیس در مواد جامد غیر سخت^۱

در موادی مثل غذاهای نشاسته ای دیده می شود که تئوری آن مبنی بر تغییرات ساختاری است. بطوری که این تغییرات مانع از نفوذ ماده جذب شده می شوند [۱،۱۸].

نظریه های مختلفی برای توصیف هیستریزیس در مواد متخلخل وجود دارند و همه نظریه ها بدون استثناء بر مبنای پدیده تراکم کاپیلاری می باشند [۱،۷]. معلوم شده است که مکانسیم تراکم کاپیلاری به تنهایی قادر به توصیف پدیده هیستریزیس

¹ Non-rigid

در تعدادی از مواد غذایی (زنجبیل، گشنیز، جوجه پخته و خام) نمی باشد که این بعلت این واقعیت است که منحنی هیستریزس تا فعالیت های آبی پایین ادامه دارد که در این منطقه، مکانسیم تراکم کاپیلاری غیر قابل اجراست [۱۰،۱۹].

۳-۲- انواع هیستریزس

شکلهای مختلفی از منحنی های هیستریزسی در سیستم های غذایی مشاهده شده است. طی بررسی های انجام یافته اختلافات زیادی از نظر اندازه، شکل و وسعت هیستریزس در غذاهای آبیگری شده مشاهده گردیده است که این مشخصات بستگی به نوع غذا و دما دارد [۱۱]. انواع هیستریزس می توانند در سه گروه طبقه بندی شوند:

الف) غذاهایی با قند و پکتین زیاد

در این مواد پدیده هیستریزس در ناحیه ای با مقدار رطوبت پایین دیده می شود.

ب) غذاهایی با پروتئین زیاد

هیستریزس در ناحیه تراکم کاپیلاری در a_w بالا شروع شده و تا فعالیت آبی برابر صفر در سراسر ایزوترم امتداد می یابد.

ج) غذاهای نشاسته ای

یک حلقه بزرگ هیستریزسی با بیشترین فعالیت آبی برابر با ۰/۷ گزارش شده است، بطوری که ماکزیمم انحراف را در بین منحنی های هیستریزس دارد [۱۰،۷]. طی تحقیقات انجام گرفته، حلقه هیستریزسی در ایزوترم های مربوط به دماهای بالاتر کاهش یافته است [۲۰]. چیناچتی و استنبرگ، هیستریزس را در مواد قندی حاوی نشاسته حداکثر تا $a_w = 0/6$ مشاهده کردند [۲۱] و بولین آنرا در کشمش ها، حداکثر تا $a_w = 0/3$ تشخیص داد [۲۲]. تسامی و همکارانش، هیستریزس قابل توجهی را در فعالیت آبی کمتر از ۰/۶-۰/۵ در میوه ها مشاهده نمودند و بر عدم وجود هیستریزس در دماهای بالا بعلت حلالیت قندها اشاره کردند [۲۳]. ولف و همکارانش یک کاهش در مقدار هیستریزس را با افزایش دما در گوشت خوک، سیب و برنج

گزارش کردند [۸]. با اینکه مکلاگالین و مگی و نیز مکمین و مگی یک کاهش در مقدار کل هیستریزیس را با افزایش دما برای سیب زمینی بیان کردند ولی وانگ و برنان افزایش در مقدار کل هیستریزیس را با افزایش دما در سیب زمینی را گزارش کردند [۱].

۴- گرمای جذب ایزوستریک یا انرژی پیوندی

تعیین گرمای دیفرانسیلی جذب در طراحی تجهیزات فرآیند آگیری، اهمیت زیادی دارد. به این علت که وقتی ماده غذایی تا مقدار رطوبت پایین، آگیری می شود گرمای تبخیر آب جذب شده، ممکن است بیشتر از گرمای تبخیر آب خالص باشد [۲۴]. بطور کلی بیشتر بودن گرمای دیفرانسیل جذب از گرمای تبخیر آب خالص، نشاندهنده این است که انرژی بر هم کنش بین ماده جذب شده و محل های جذب درمقایسه با انرژی نگهدارنده مولکولهای ماده جذب شده در کنار همدیگر، بیشتر است.

دو روش برای اندازه گیری گرمای دیفرانسیلی جذب وجود دارد. روش اول اندازه گیری کالریمتریک مستقیم گرمای خارج شده می باشد و روش دوم کاربرد معادله کلازیوس - کلاپیرن^۱ می باشد .

کالریمتری جذبی بعلت تکنیک مورد نیاز برای اندازه گیری دقیق مقادیر کم گرمای آزاد شده، روش مشکلی می باشد به این دلیل این روش کاربرد کمتری دارد [۲۵]. گرمای ایزوستریک خالص (q_{st}) بعنوان تفاضل گرمای کلی جذب در ماده غذایی و گرمای تبخیر آب در دمای سیستم تعریف می شود [۲۳]. بطور قراردادی وقتی در طی فرآیند جذب، گرما آزاد شود، q_{st} مثبت است و وقتی طی فرآیند دفع، گرما جذب می شود، مقدار q_{st} منفی است. گرمای جذب، انرژی آزاد شده در طی فرآیند جذب بوده و گرمای دفع، انرژی لازم برای شکستن نیروی بین مولکولی میان مولکول های بخار آب و سطح جاذب است [۲۶]. اغلب اوقات گرمای دفع نسبت به گرمای جذب متناظر بیشتر است [۲۷-۳۰]. ایگلسیاس - چریف، این پدیده را

¹ Clausius - Clayperon

ناشی از تغییرات ساختاری در پدیده دفع می‌دانند [۲۰]. بر اساس مبانی ترمودینامیکی، گرمای ایزوستریک خالص جذب ممکن است از معادله زیر بدست آید:

$$q_{st} = -R \frac{\partial(Lna_w)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (1)$$

که q_{st} گرمای ایزوستریک خالص جذب در مقدار رطوبت ثابت است (KJ.mol⁻¹.water). این رابطه از معادله کلایزیوس - کلایپرن مشتق شده است. مزیت عمده این معادله این است که مقدار گرمای جذب مورد نیاز برای خشک کردن مواد غذایی را تعیین می‌کند. گرمای ایزوستریک خالص بطور قابل توجهی در اثر افزایش مقدار رطوبت، کاهش می‌یابد [۲۷].
رابطه بین گرمای ایزوستریک خالص جذب و مقدار رطوبت توسط تسامی و همکارانش با یک رابطه نمایی تجربی نشان داده شده است [۴۲۳]:

$$q_{st} = q_0 \exp(-M_e / M) \quad (2)$$

q_0 اطلاعات قابل توجهی در رابطه با بر هم کنش فیزیکوشیمیایی آب با اجزاء عمده غذا و حالت آب در ماده غذایی بیان می‌کند و یک پارامتر خیلی ارزشمند برای تخمین انرژی لازم (M_e , M) در طی فرآیند خشک کردن است [۳۰].
کیرانودیس و همکارانش^۱ گرمای ایزوستریک خالص دفع را برای سبزیجات مختلف (سیب‌زمینی، هویج، گوجه فرنگی، فلفل سبز و پیاز) بدست آوردند که در مورد سیب‌زمینی و گوجه فرنگی، گرمای ایزوستریک خالص دفع با افزایش مقدار رطوبت به سرعت کاهش می‌یابد ولی برای دیگر سبزیجات به آرامی کاهش می‌یابد [۳۱]. گرمای ایزوستریک خالص جذب در میوه‌جات در مقادیر بالای رطوبتی به مقدار ناچیزی منفی است ولی این پدیده در سبزیجات مشاهده نشده است. برای مقدار رطوبت خیلی کم (یعنی کمتر از ۰/۱ بر مبنای وزن خشک) مقادیر q_{st} خیلی منفی است که به معنای اجباری بودن واکنش جذب است [۳۲]. مقادیر منفی تر q_{st} حاکی از قوی بودن پیوند آب در سطح است [۲۸]. با توجه به نتایج گاباس و همکارانش، در

¹ Kiranoudis et al.

مقادیر پایین رطوبتی مقادیر Q_{st} برای پالپ آلو در مقایسه با پوست آن پایین تر (منفی تر) است که به معنی درجه پیوند بیشتر آب در پالپ نسبت به پوست آلو می باشد ولی در مقادیر رطوبت بالاتر، اختلاف بین Q_{st} برای پوست و پالپ آلو از بین می رود [۳۳].

۵- نتیجه گیری

آب بیشترین جزء تشکیل دهنده غذاهای طبیعی می باشد که نقش زیادی در فرآوری غذا دارد و با اینکه از نظر شیمیایی ساده می باشد، تأثیر آن بر روی برهم کنش های غذایی و کیفیت غذا بیش از سایر ترکیبات شیمیایی می باشد. آب در مواد غذایی به سه حالت پیوسته، چند لایه و آزاد موجود است. آب یک لایه در مواد غذایی خشک اهمیت بسزایی دارد زیرا در رطوبت های پایین تر از این نقطه، نقاطی از ماده غذایی با اکسیژن هوا در تماس بوده، اکسیداسیون چربی ها به سرعت انجام می گیرد، لذا خشک کردن به زیر سطح آن صحیح نیست. ایزوترم های جذب و دفعی ارتباط بین مقدار آب یک ماده غذایی با درصد رطوبت نسبی هوا و یا فشار کل آب اطراف آن که به مرحله تعادل رسیده باشد را نشان می دهند و در چهار محور اصلی فرآیند مواد غذایی یعنی خشک کردن، مخلوط کردن، بسته بندی و ذخیره سازی اهمیت دارند. ایزوترم های جذب و دفعی بر اساس ترکیبات تشکیل دهنده ماده غذایی به ۵ نوع تقسیم بندی می شود که در بین آنها ایزوترم های نوع I (لانگمیر) و II (سیگموئیدی) متداول ترند. برای تعیین ایزوترم های جذب آب از سه روش وزن سنجی، روش فشارسنجی و روش رطوبت سنجی استفاده می شود. هرگاه مسیرهای جذب و دفع رطوبت مواد غذایی منطبق بر هم نبوده و فاصله ای بین آنها باشد، هیستریزس خوانده می شود. شکل های مختلفی از منحنی های هیستریزسی در سیستم های غذایی مشاهده شده است. طی بررسی های انجام یافته اختلافات زیادی از نظر اندازه، شکل و وسعت هیستریزس در غذاهای آبدار مشاهده گردیده است که این مشخصات بستگی به نوع غذا و دما دارد.

۶- مراجع

1. Al-Muhtaseb, A.H.; McMinn, W.A.M.; Magee, T.R.A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: A review. *Transaction of IChemE, Part C, (Food and Bioproducts Processing)* **2002**, 80, 118-128.
2. Karel, M. Effect of water activity and water content on mobility of food components, and their effects on phase transitions in food systems, *Properties of Water in Foods*, Simatos, D.; Multon, J. L. (Eds.) (Martinus Nijhoff, The Netherlands), **1985**, 153-169.
3. Mathlouthi, M.; Roge, B. Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. *Food Chemistry* **2003**, 82, 61-71.
۴. خشک کردن مواد غذایی، اصول و روش ها، ترجمه توکلی پور، ح. ۱۳۸۰.
۵. دلخوش، م. تعیین منحنی تعادلی و سینتیک خشک شدن هلو، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۷۷).
۶. ملکی، م؛ دخانی، ش. صنایع غذایی. انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۷۴.
۷. روشهای خشک کردن مواد غذایی، ترجمه مرتضوی، س.ع. شفافی زنور، م. انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۸۴.
8. Wolf, M.; walker, J.E.; Kapsalis, J.G. Water vapour sorption hysteresis in dehydrated foods. *Journal of Agricultural of Food chemistry* **1972**, 20, 1073-1077.
9. Basu, S.; Shivhare, U.S.; Mujumdar, A.S. Models for sorption isotherm for foods. *Drying Technology* **2006**, 24, 917-930.
10. Saravacos, G.D.; Tsiourvas, D.A.; Tsami, E. Effect of temperature on the water adsorption isotherms of Sultana raisins. *Journal of food science* **1986**, 51 (2), 381-387.
11. Kumar, A.J.; Singh, R.R.B.; Patil, G.R.; Patel, A.A. Effect of temperature on moisture desorption isotherms of Kheer. *Lebensm-Wiss-Technology* **2005**, 38, 303-310.
12. Ayranci, E.; Ayranci, G.; Dogantan, Z. Moisture sorption isotherms of dried apricot, fig and raisin at 20 and 36°C. *Journal of Food Science* **1990**, 55 (6), 1591-1593.
13. Madamba, P.S.; Driscoll, R.H.; Buckle, K.A. Predicting the sorption behaviour of garlic slices. *Drying Technology* **1994**, 12 (3), 669-683.
14. Roman, G.N.; Orbicain, M.J.; Rotstein, E. Moisture equilibrium in apples at several temperatures: Experimental data and theoretical considerations. *Journal of Food science* **1982**, 47, 1484-1488.
15. Kapsalis, J.G.; Moisture sorption hysteresis, Water activity: Influences on Food Quality, Rockland, L.B.; Stewart, G.F. (Eds) (Academic Press, New York, USA) **1981**, 143-177.
16. Iglesias, H.A.; Chirife, C. Isosteric heat of water vapour sorption on dehydrated foods. Part II, Hysteresis and heat of sorption comparison with BET theory. *Lebensm-Wiss-Technology* **1976**, 9, 123-127.

17. Chinachoti, P.; Steinberg, M.P. Interaction of solutes with raw starch during desorption as shown by water retention. *Journal of Food Science* **1986**, 51, 450-452.
18. Bolin, J.R. Relation of moisture to water activity in prune and raisin, *Journal of Food Science* **1980**, 45, 1190.
19. Tsami, E.; Maroulis, Z.B.; Morunos-Kouris, D.; Saravacos, G.D. Heat of sorption of water in dried fruits. *International Food Science Technology* **1990**, 25, 350-359.
20. Van den Berg, C. Food-water relations: progress and integration, comments and thoughts, *Water Relations in Foods*, Levine, H.; Slad, L. (Eds) (Plenum Press, New York, USA), **1991**, 21-28.
21. Rao, M.A.; Rizvi, S.S.H. *Engineering properties of foods* (Marcel Dekker Inc, New York, USA) **1995**.
22. Rizvi, S.S.H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. *Engineering Properties of Foods*. Rao. M.A.; Rivi, S.S.H. (Marcel Dekker Inc, New York, USA) **1986**, 223-309.
23. Tsami, E. Net isosteric heat of sorption in dried fruits. *Journal of Food Engineering* **1991**, 14, 327-335.
24. McLaughlin, C.P.; Magee, T.R.A. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *Journal of Food Engineering* **1998**, 35, 267-280.
25. Gabas, A.L.; Menegalli, F.C.; Telis-Romero, J. Water sorption enthalpy-entropy compensation base on isotherms of plum skin and pulp. *Journal of Food Science* **2000**, 65 (4), 680-684.
26. Gabas, A.L.; Telis-Romero, J.; Menegalli, F.C. Thermodynamic models for water sorption by grape skin and pulp. *Journal of Drying Technology* **1999**, 1745, 961-974.