

## ارزیابی پایداری کشمش های آفتابی، طلایی و تیزابی با بکارگیری ایزوترم جذب رطوبت و نمودار حالت

مریم اسمعیلی بازارده<sup>۱</sup> - محسن اسمعیلی<sup>۲\*</sup> - علی حسن زاده<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۱/۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۷/۲۹

### چکیده

ایزوترم جذب رطوبت و نمودار حالت سه نوع کشمش آفتابی، تیزابی و طلایی تهیه شد تا پایداری این محصولات ارزیابی و مقایسه گردد. ایزوترم ها در دماهای  $15^{\circ}\text{C}$ ،  $25^{\circ}\text{C}$ ،  $35^{\circ}\text{C}$  با بکارگیری روش ایزوپستیک تعیین و با مدل گب برازش گردید. دماهای گذار شیشه ای محصولات بوسیله گرماسنجی افتراقی (DSC) تعیین و با مدل گوردون تیلور برازش شد. داده های ایزوترم جذب مشخص کرد که در تمامی دماهای مورد بررسی، بیشترین مقدار جذب آب و مقدار رطوبت تک لایه در کشمش تیزابی و کمترین آنها در نمونه کشمش آفتابی وجود دارد. از روی نمودار حالت و رابطه ی بین دمای گذار شیشه ای، فعالیت آبی و رطوبت تعادلی، مقادیر فعالیت آبی بحرانی (CWA) و مقدار رطوبت بحرانی (CWC) هر یک از محصولات تعیین شد. بر اساس نمودار حالت، CWC (بر اساس وزن خشک) کمتر از  $0.03$  و مقدار CWA کشمش ها کمتر از  $0.05$  برآورد گردید.

**واژه های کلیدی:** کشمش، پایداری، ایزوترم جذب، دمای گذار شیشه ای، نمودار حالت

### مقدمه

می تواند از نظر قابلیت ماندگاری تفاوت قابل توجهی با هم داشته باشند. در تمامی این محصولات طی ذخیره سازی طولانی مدت کریستال های سفید مایل به زردی در داخل یا سطح محصول ظاهر شده و بافت سفت و دانه دار ناشی از این کریستال ها (شکرک) موجب نامطلوب شدن کیفیت ظاهری و خوراکی محصول می گردد (Bolin, 1980; Christensen *et al.*, 2000). حتی در رطوبت هایی که کشمش ها از نظر میکروبی پایدار در نظر گرفته می شوند ( $a_w \leq 0.6$ ) شکرک زدگی به صورت قابل توجهی رخ می دهد و بنابراین نمیتوان تنها با معیار فعالیت آبی ( $a_w$ )، پایداری کشمش ها را ارزیابی نمود.

مطالعات انجام شده حاکی از آن است که برخی از واکنش ها یی که مکانیزم کنترل کننده آنها دیفوزیون است (از جمله کریستالیزاسیون) می توانند در اثر نرم کنندگی<sup>۴</sup> آب و کاهش دمای گذار شیشه ای<sup>۵</sup> ( $T_g$ ) به زیر دمای ذخیره سازی اتفاق بیافتند (Roos, Levine, 1991&1995; Slade). دمای گذار شیشه ای، دمای در یک رطوبت مشخص است که در آن گذار از حالت آمورف شیشه ای،

خشک کردن انگور منجر به تولید محصولی قابل استفاده در تمام فصول با خصوصیات ارگانولپتیک دلپذیر برای مصرف کننده می شود. در هنگام خشک کردن، واکنش آبی کوتیکولی موجود در پوسته انگور به عنوان مانعی در مقابل خروج رطوبت عمل می کند. جهت تسریع خشک کردن باید این لایه از پوست میوه با دقت خاصی حذف شود یا تغییر ساختاری یابد (Christensen *et al.*, 2000). بدین منظور اغلب از مخلوط هیدروکسید سدیم یا کربنات پتاسیم ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) با اتیل استرها ی اسید های چرب (معمولا اتیل اولئات) بعنوان یک امولسیون قلیایی استفاده می شود (Pangavhane *et al.*, 1999). بسته به واریته انگور، شرایط آماده سازی و فرآیند خشک کردن، کشمش هایی با طعم، رنگ و قابلیت ماندگاری متفاوت تولید می شود (Esmaili *et al.*, 2007). در ایران سه نوع محصول آفتابی، تیزابی و طلایی از انواع رایج کشمش می باشد که بدلیل تغییرات ساختاری

۱ و ۲- به ترتیب دانش آموخته کارشناسی ارشد و استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

\*- نویسنده مسئول : (Email: esmailim@yahoo.ie)

۳- دانشیار مرکز نانوتکنولوژی و گروه شیمی، دانشگاه ارومیه

4- Plasticization

5- Glass transition temperature

نوع محصول معرفی شده است.

### مواد و روش ها

سه نوع کشمش آفتابی، طلایی و تیزابی از یک باغدار در شهرستان بناب آذربایجان شرقی خریداری گردید و تا زمان مصرف در یخچال نگهداری شد. ۹ محلول فوق اشباع نمکی با حجم ۲۵۰ میلی لیتر در ظروف شیشه ای یک لیتری تهیه شد. معادلات رگرسیون و فعالیت آبی محلول های اشباع نمکی مطابق با جدول ۱ می باشد (Sablani et al., 2001):

اندازه گیری خصوصیات جذب رطوبت مطابق روش ایزوپستیکی<sup>۱</sup> ایزوپستیکی<sup>۲</sup> در دو تکرار انجام شد (Sablani et al., 2001). نمونه

های کشمش پس از دم گیری به قطعات حداکثر ۲ میلیمتری برش داده شدند. یک گرم از هر نمونه در کیسه های نایلونی (توزین شده) با قابلیت درب بندی ریخته شد. کیسه باز محتوی نمونه بر روی سه پایه ی شیشه ای قرار داده شد بطوریکه نمونه در فضای بالای محلول اشباع قرار گرفت. به منظور جلوگیری از فساد میکروبی نمونه ها در فعالیت آبی های بالای ۰/۷، یک لوله آزمایش حاوی کمی تولوئن در ظرف آزمایش گذاشته شد. شیشه ها پس از درب بندی غیر قابل نفوذ به هوا، به مدت حداقل ۳ هفته در انکوباتور (Heraeus, UT 5050 E, W. Germany) با دمای  $1 \pm 0.25, 25, 35$  °C نگهداری شدند. پس از این مدت نمونه ها با یک ترازو (Ohaus, AS200, USA) با دقت  $\pm 0.001$  توزین شدند. برای به حداقل رساندن تاثیر رطوبت محیط بر نمونه ها، درب کیسه های حاوی نمونه بلافاصله بعد از خروج از شیشه بسته شد و در کمترین زمان ممکن توزین صورت گرفت. توزین نمونه ها در فواصل زمانی ۳ روز تکرار شد. رطوبت تعادلی هنگامی بدست آمد که اختلاف وزن دو توزین متوالی هر نمونه، کمتر از دقت ترازو بود. درصد رطوبت نمونه ها در آون خلا با دمای ۷۰ درجه و در مدت ۶ ساعت تعیین گردید (استاندارد ملی ایران، شماره ۶۷۲). رطوبت تعادلی ( $M_e$ ) بر اساس وزن خشک (گرم ماده خشک/گرم آب) (معادله ۱) بدست آمد:

$$M_e = \frac{m_w}{m_s} \quad (1)$$

که  $m_w$  مقدار رطوبت نمونه و  $m_s$  مقدار ماده خشک نمونه بر حسب گرم می باشند.

شکننده و پایدار به حالت آمورف ویسکوز و لاستیکی رخ می دهد (Labuza et al., 2004). معمولاً در دمای گذار شیشه ای، تغییر قابل توجهی در حرکت موضعی زنجیره های پلیمری بوجود می آید و ظرفیت گرمایی ( $C_p$ )، ضریب انبساط حرارتی ( $\alpha$ ) و ضریب دی الکتریک ( $\epsilon$ ) افزایش می یابد (Roos, 1995). زمانی که دما بالای  $T_g$  می رسد با کاهش ویسکوزیته و افزایش حجم آزاد، واکنشگرها راحت تر می توانند انتشار یافته و در کریستالیزاسیون و سایر واکنش های تخریبی شرکت کنند (Labuza et al., 2004).

گذار شیشه ای و فعالیت آبی پارامترهای مستقلی هستند، در عین حال مشخص شده این دو مفهوم در ارزیابی پایداری برخی مواد غذایی مکمل یکدیگر بوده و می توانند مقدار بحرانی آب در حین فرایند و ذخیره سازی مواد غذایی را تعیین کنند (Roos, 2008). در نتیجه نرم کنندگی آب نیز، حجم آزاد ماده و حرکت ملکولی افزایش یافته و با افزایش مقدار آب، گذار شیشه ای در دماهای پایین تر رخ می دهد (Roos, 1995).

رابطه بین دمای گذار شیشه ای، فعالیت آبی و محتوی رطوبت ماده غذایی با استفاده از نمودار حالت<sup>۱</sup> تعیین می شود. در نمودار حالت اصلاح شده برای مواد غذایی کم رطوبت، ایزوترم جذب رطوبت و خط دمای گذار شیشه ای تلفیق می شوند تا مقدار فعالیت آبی بحرانی<sup>۲</sup>

(CWA) و مقدار رطوبت بحرانی<sup>۳</sup> (CWC) برای پایداری ماده غذایی تعیین گردد (Roos, 1993). بر اساس CWA و CWC اطلاعات مستقیمی درباره بیشترین فشار بخار نسبی (RVP)<sup>۴</sup> مجاز برای ذخیره سازی سیستم های غذایی آمورف یا جزئی آمورف بدست می آید. این مقادیر نشان می دهند که اگر در یک دمای ذخیره سازی ثابت RVP از مقادیر بحرانی تجاوز کند ممکن است در اثر جذب آب، مقدار آب ماده به میزانی افزایش یابد که دمای گذار شیشه ای به زیر دمای محیط کاهش پیدا کند (Roos, 2008). بالای دمای گذار شیشه ای، مقدار کمی افزایش در دما یا میزان آب، می تواند زمان های رهایی<sup>۵</sup>

در ماده غذایی را بطور اساسی، معنی از سال ها به ثانیه ها کاهش داده و در این شرایط افزایش قابل توجه سرعت واکنش های تخریبی موجب از دست رفتن سریع کیفیت غذا گردد (Roos, 1993). با در نظر گرفتن مشکلات شکرک زدگی در واحدهای فرآوری و بسته بندی کشمش و ضرورت تعیین روابط رطوبت های تعادلی با دمای گذار شیشه ای در این سه نوع کشمش تجاری مهم کشور، که تاکنون بررسی نشده است، در این پژوهش نمودارهای حالت برای این سه

- 1- State diagram
- 2- Critical water activity
- 3- Critical water content
- 4- Relative vapor pressure
- 5- Relaxation

جدول ۱- معادلات رگرسیون و فعالیت آبی محلول های اشباع نمکی در دماهای ۱۵، ۲۵ و ۳۵ °C

فعالیت آبی			معادله رگرسیون	نمک
۱۵°C	۲۵°C	۳۵°C		
۰/۱۲۱	۰/۱۱۴	۰/۱۰۸	$\ln(a_w) = (500.95 \times 1/T) - 3.85$	کلرید لیتیم
۰/۲۶۲	۰/۲۳۷	۰/۲۱۶	$\ln(a_w) = (861.39 \times 1/T) - 4.33$	استات پتاسیم
۰/۳۴	۰/۳۲۸	۰/۳۱۸	$\ln(a_w) = (303.35 \times 1/T) - 2.13$	کلرید منیزیم
۰/۴۵	۰/۴۴۳	۰/۴۳۶	$\ln(a_w) = (145.00 \times 1/T) - 1.30$	کربنات پتاسیم
۰/۵۵۸	۰/۵۳۶	۰/۵۱۶	$\ln(a_w) = (356.60 \times 1/T) - 1.82$	نیترات منیزیم
۰/۶۹۳	۰/۶۵۹	۰/۶۲۸	$\ln(a_w) = (435.96 \times 1/T) - 1.88$	نیترات سدیم
۰/۷۸۲	۰/۷۶۲	۰/۷۴۳	$\ln(a_w) = (228.92 \times 1/T) - 1.04$	کلرید سدیم
۰/۸۹۲	۰/۸۵۵	۰/۸۲۱	$\ln(a_w) = (367.58 \times 1/T) - 1.39$	کلرید پتاسیم
۰/۹۱۳	۰/۹۰۳	۰/۸۹۴	$\ln(a_w) = (93.23 \times 1/T) - 0.415$	کلرید باریم

محیطی از قبیل دما و همچنین ساختار و ترکیب شیمیایی هر غذا متفاوت است (Rahman, 2010).

#### تعیین دمای گذار شیشه ای

برای تعیین دمای گذار شیشه ای کشمش حدود ۵۰-۱۵ میلی گرم نمونه به تعادل رسیده در دمای ۲۵ درجه و در محدوده فعالیت آبی ۰/۱ تا ۰/۷ در کروزه آلومینیومی  $40 \mu l$  توزین شد. پس از درب بندی غیر قابل نفوذ کروزه سوراخی در درپوش آن ایجاد گردید و نمونه به همراه یک کروزه خالی به عنوان مرجع، در دستگاه DSC<sup>۱</sup> (DSC823<sup>۲</sup> Mettler Toledo Stare System, USA) قرار داده شد. شدت سرمایش/ گرمایش<sup>۳</sup> در محدوده دمای ۸۰- تا ۱۰۰ °C روی ۱۰ °C/min تنظیم گردید. دماهای گذار شیشه ای از روی یک کاهش پلکانی در خط پایه، که دلالت بر تغییر در ظرفیت گرمایی ماده دارد مشخص شد.

#### مدل سازی دمای گذار شیشه ای

به منظور بررسی نرم کنندگی آب در کشمش، دمای گذار شیشه ای ماده خشک ( $T_{gs}$ ) با استفاده از مدل گوردون تیلور<sup>۴</sup> که از متداول ترین مدل های مورد استفاده برای مواد غذایی با قند بالا است (Gordon et al., 1952)، محاسبه شد:

$$T_g = \frac{T_{gs} X_s + kT_{gw} X_w}{X_s + kX_w} \quad (۷)$$

که در آن  $T_{gs}$  دمای گذار شیشه ای ماده خشک (°C)،  $X_s$  کسر

#### مدل سازی همدما

در میان مدل های ارائه شده برای همدمای جذب کشمش مدل گب<sup>۱</sup> (Van den Berg et al., 1981) که از پذیرفته شده ترین مدل ها برای مواد غذایی می باشد (Esmaili et al., 2007) انتخاب شد (معادله ۲):

$$\frac{M_e}{M_m} = \frac{CKa_w}{(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w)} \quad (۲)$$

که  $M_m$  رطوبت تک لایه بر اساس وزن خشک (گرم ماده خشک/ گرم آب) می باشد. ثابت های مدل گب ( $K, C, M_m$ ) با تغییر شکل این مدل به فرم چند جمله ای درجه دو محاسبه شد (معادله ۳).  $\alpha, \beta$  و  $\gamma$  ضرایب معادله ۳ هستند.

$$\frac{a_w}{M_e} = \alpha(a_w)^2 + \beta a_w + \gamma \quad (۳)$$

$$C = \frac{\beta - (\frac{1}{M_m})}{-2\gamma} \quad (۴)$$

$$K = \frac{1}{M_m C \gamma} \quad (۵)$$

$$M_m = \sqrt{\frac{-1}{(4\alpha\gamma - \beta^2)}} \quad (۶)$$

رطوبت تک لایه ( $M_m$ ) به عنوان رطوبت ایمن برای ذخیره سازی مواد غذایی در نظر گرفته می شود و این مقدار با توجه به شرایط

2- Differential Scanning Calorimeter  
3- Scan rate  
4- Gordon and Taylor

1- Guggenheim-Andersen-de Boer (GAB)

از دماهای کمتر می گردد. از آنجا که حل شدن قندها یک فرایند گرمگیر است با افزایش دما حلالیت قندها بیشتر شده و محصول می تواند در دماهای بالاتر، آب بیشتری را نگه دارد. در بسیاری از تحقیقات انجام شده در مورد کسمش نتایج مشابهی گزارش شده است (Ayranci et al., 1990; Saravacos et al., 1986; Tsami et al., 1990).

بر اساس تحقیقات انجام شده توسط Christensen و همکاران (۲۰۰۰) واکس اپی کوتیکولی انگور از پرک هایی پهن با ساختار بی قاعده تشکیل شده که نسبتا هم پوشانی می کنند. اسیدهای چرب به کار رفته در عمل آوری موجب آماس کردن لایه های واکسی شده و در نتیجه آنها را به کنار می رانند. در این حالت موقعیت قرار گرفتن صفحات مومی سطح انگور از وضع انباشته بر روی یکدیگر تغییر می کند و با ایجاد مسیری برای عبور رطوبت، خروج آب از درون حبه تسهیل می شود. پتاس به کار رفته در محلول قلیایی نیز اسیدهای آزاد درون یا روی پوست را خنثی کرده و آنها را به نمک های پتاسیم تبدیل می کند. خنثی شدن بارها بوسیله یون پتاسیم به جذب بیشتر آب در حبه کمک می کند.

جدول ۳ مقادیر پارامترهای مدل گب را در دماهای مورد بررسی برای هرسه نوع کسمش تیزابی، طلایی و آفتابی نشان می دهد. مقایسه ایزوترم جذب رطوبت سه نوع کسمش نیز تصدیق کننده تاثیر شرایط عمل آوری و خشک کردن بر خصوصیات جذب هر یک از محصولات مورد مطالعه است. چنانچه به ترتیب در جداول ۲ و ۳ ملاحظه می شود در تمامی دماهای آزمایشی، جذب رطوبت و مقادیر رطوبت تک لایه- که معیاری برای مقایسه پایداری مواد غذایی خشک شده محسوب می شوند- در نمونه تیزابی بالاترین و در آفتابی پایین ترین می باشد.

همانطور که در جدول ۳ دیده می شود مدل گب در تمام محدوده دماها و فعالیت آبی های مورد آزمایش، انطباق مناسبی با داده های تجربی دارد. همچنین در تمامی نمونه های بررسی شده با افزایش فعالیت آبی مقدار رطوبت تعادلی افزایش می یابد. از آنجا که در فعالیت های آبی پایین قندها در حالت کریستاله هستند، آب تنها می تواند جذب گروه های هیدروکسیل واقع در سطح کریستال قند شود. در فعالیت آبی ۰/۴۵ تا ۰/۷ به تدریج قندها به فرم آمورف تبدیل شده و با افزایش موقعیت های جذب آب در قند، شیب منحنی جذب سریعتر افزایش می یابد (Chinachoti et al., 1984).

### دمای گذار شیشه ای

با استفاده از دستگاه DSC، ترموگرام نمونه های به تعادل رسیده در دمای ۲۵°C، در فعالیت های آبی محدوده ۰/۱۱۴ تا ۰/۷۶۲ در فاصله دمایی ۸۰- تا ۱۰۰ بدست آمد. مدل گوردن تیلور برای پیش بینی دماهای گذار شیشه ای در فعالیت آبی های مختلف به کار

جرمی ماده خشک،  $T_{gw}$  دمای گذار شیشه ای آب  $X_w$ ، (°C) کسر جرمی آب و  $k$  ثابت معادله است. در معادله ۷ از دمای ۱۳۵°C- به عنوان  $T_{gw}$  و از دمای میانگین گذار شیشه ای ( $T_{gm}$ ) بعنوان  $T_g$  آزمایشات استفاده شد. پارامترهای مدل ( $k$  و  $T_{gs}$ ) با استفاده از آنالیز رگرسیون غیر خطی محاسبه شدند. بدین منظور از نرم افزار آماری استفاده شد. نسخه شماره ۶ استفاده شد. مناسب بودن مدل های بکار رفته در برازش داده های تجربی با محاسبه درصد می انگیختگی خطای نسبی  $P\%$  (معادله ۸) ارزیابی گردید. در صورتی که  $P\%$  کمتر از ۱۰ باشد مدل برای برازش داده های تجربی مناسب خواهد بود (Boquet et al., 1978).

$$P\% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Y_{exp} - Y_{pre}|}{Y_{exp}} \quad (8)$$

$Y_{pre}$  نماد داده های محاسباتی و  $Y_{exp}$  نماد داده های آزمایشگاهی است.

### نمودار حالت

در این نمودار داده های رطوبت تعادلی (برازش شده با مدل گب) و داده های دمای گذار شیشه ای (برازش شده با مدل گوردون تیلور) در رطوبت های مختلف تلفیق شد. جهت تعیین مقادیر بحرانی یک خط افقی از دمای محیط (۲۵°C) تا خط دمای گذار شیشه ای امتداد داده شد. از نقطه برخورد این خط با خط دمای گذار شیشه ای، خط عمودی به محور افقی (فعالیت آبی) رسم گردید. این خط، همدمای جذب رطوبت را در یک نقطه قطع نمود. فعالیت آبی و رطوبت تعادلی متناظر با این نقطه تقاطع، بحرانی در نظر گرفته شدند.

### نتیجه و بحث

#### ایزوترم جذب رطوبت

مقادیر رطوبت تعادلی سه نوع کسمش مطالعه شده در جدول ۲ مشاهده می شود. همانطوری که در این جدول دیده می شود دمای به تعادل رسیدن نمونه ها بر خصوصیات جذب رطوبت آنها موثر است. در هر سه محصول در محدوده فعالیت آبی ۰/۱ تا ۰/۴۵ با افزایش دما، مقدار رطوبت تعادلی کاهش می یابد؛ بدین ترتیب کمترین میزان جذب رطوبت در ۳۵°C و بیشترین این مقدار در ۱۵°C ملاحظه می گردد (جدول ۲). در محصولات دارای قند کم، در فعالیت آبی های بالاتر هم این روند به همین صورت ادامه می یابد؛ اما در کسمش پس از یک فعالیت آبی مشخص (حدود ۰/۶۵) پدیده وارونگی مشاهده می شود، یعنی در یک  $a_w$  یکسان، جذب آب در دماهای بالاتر بیشتر

رفت. داده‌های دمایی گذار شیشه‌ای در مقابل فعالیت آبی در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۲- میانگین رطوبت تعادلی تجربی کشمش‌های تیزابی، طلایی و آفتابی در دماهای ۱۵، ۲۵ و ۳۵ °C

نمک	رطوبت تعادلی در دمای ۱۵ °C			رطوبت تعادلی در دمای ۲۵ °C			رطوبت تعادلی در دمای ۳۵ °C		
	تیزابی	طلایی	آفتابی	تیزابی	طلایی	آفتابی	تیزابی	طلایی	آفتابی
کلرید لیتیم	۰/۰۷۷۲۸	۰/۰۵۹۷۶	۰/۰۳۹۹۴	۰/۰۶۴۰۵	۰/۰۵۸۱۸	۰/۰۳۱۳۲	۰/۰۵۰۳۳	۰/۰۳۷۶۴	۰/۰۲۱۹۷
استات پتاسیم	۰/۱۰۹۲۳	۰/۰۹۳۴	۰/۰۶۳۲۱	۰/۰۹۲۲۶	۰/۰۸۱۹۶	۰/۰۵۱۰۸	۰/۰۷۳۳	۰/۰۵۹۴۴	۰/۰۳۶۳۷
کلرید منیزیم	۰/۱۲۵۶۶	۰/۱۰۱۴	۰/۰۷۴۸۲	۰/۱۰۴۱	۰/۰۹۷۲۶	۰/۰۶۱۳۵	۰/۰۹۳۹۱	۰/۰۷۹۵۳	۰/۰۴۸۵
کربنات پتاسیم	۰/۱۵۱۵۴	۰/۱۲۵۳	۰/۰۸۷۳۱	۰/۱۳۳۳۵	۰/۱۱۷۹۶	۰/۰۷۷۷۷	۰/۱۲۲۸۴	۰/۱۰۵۲۴	۰/۰۶۷۷۴
نیترات منیزیم	۰/۱۸۵۴۴	۰/۱۵۰۹۵	۰/۱۰۵۷۳	۰/۱۶۸۰۴	۰/۱۴۳۱۴	۰/۰۹۶۵۱	۰/۱۵۴۲۷	۰/۱۳۴۷۸	۰/۰۸۵۸۷
نیتريت سدیم	۰/۲۵۴۸۱	۰/۲۰۳۳۹	۰/۱۴۵۹۳	۰/۲۲۳۳۵	۰/۱۹۹۶۳	۰/۱۳۸۴	۰/۲۰۲۴۱	۰/۱۸۱۷۲	۰/۱۲۸۹۴
کلرید سدیم	۰/۳۳۰۷۹	۰/۲۶۱۳۲	۰/۲۰۱۰۶	۰/۳۳۳۲	۰/۲۷۱۳۴	۰/۱۹۵۵۱	۰/۳۲۱۸۲	۰/۲۸۰۰۴	۰/۱۹۱۱
کلرید پتاسیم	۰/۴۵۵۵۸	۰/۴۱۷۳	۰/۳۴۹۶۴	۰/۵۰۵۱۴	۰/۴۰۲۴۲	۰/۳۴۵۵۴	۰/۵۳۴۶	۰/۳۹۶۹	۰/۳۲۹۵
کلرید باریوم	۰/۵۵۹۱۴	۰/۴۸۱۶۵	۰/۳۹۹۱۴	۰/۷۲۹۳۳	۰/۵۸۵۷۵	۰/۴۷۷۴۶	۰/۸۹۳۳۴	۰/۶۹۹۸۷	۰/۵۴۶۷۱

جدول ۳- پارامترهای مدل گب و نتایج حاصل از مقایسه داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده با این مدل برای کشمش‌های تیزابی، طلایی و آفتابی به تعادل رسیده در دماهای ۱۵، ۲۵ و ۳۵ °C

محصول	دما (°C)	K	C	M <sub>m</sub> (گرم ماده خشک/گرم آب)	%P	R <sup>2</sup>
تیزابی	۱۵	۰/۸۹۸	۱۸/۷۸	۰/۰۹۸	۱/۹۱	۰/۹۹۳۴
	۲۵	۰/۹۸۶	۱۷/۹۸	۰/۰۸۲	۱/۸۴۶	۰/۹۹۹۴
	۳۵	۱/۰۳۴	۱۰/۸۷	۰/۰۷۶	۳/۳۳	۰/۹۹۰۰
طلایی	۱۵	۰/۹۱۳	۱۹/۹۴	۰/۰۷۸	۲/۲۸	۰/۹۹۸۵
	۲۵	۰/۹۶۷	۲۰/۵۵	۰/۰۷۳	۱/۵۱	۰/۹۹۸۳
	۳۵	۱/۰۰۹	۶/۹۴	۰/۰۷۱	۱/۹۷	۰/۹۹۹۵
آفتابی	۱۵	۰/۹۴۵	۱۸	۰/۰۵۴	۳/۰۳۱	۰/۹۹۹۱
	۲۵	۰/۹۹۸	۱۰/۷۳	۰/۰۴۹	۲/۱۰۹	۰/۹۹۷۴
	۳۵	۱/۰۴	۵/۴۹	۰/۰۴۶	۴/۶۱۱	۰/۹۸۴۳

جدول ۴- مقادیر شروع و میانه T<sub>g</sub> تجربی در کشمش تیزابی، طلایی و آفتابی به تعادل رسیده در فعالیت‌های آبی مختلف در ۲۵ °C

محصول	فعالیت آبی	T <sub>go</sub> (°C)	T <sub>gm</sub> (°C)
تیزابی	۰/۱۱۴	-۴/۹۷	-۳/۳۹
	۰/۲۳۷	-۹/۶۸	-۴/۲۸
طلایی	۰/۱۱۴	-۱۰/۵۳	-۱۰/۵۳
	۰/۲۳۷	-۸/۱۱	-۹/۰۴
آفتابی	۰/۱۱۴	-۱۲/۴۹	-۱۲/۴۹
	۰/۲۳۷	-۶/۶۳	-۶/۹۱

تیزابی:  $T_g = -95.9557a_w + 16.045$  ( $R^2 = 0.933$ )

طلایی:  $T_g = -89.242a_w + 8.3479$  ( $R^2 = 0.933$ )

آفتابی:  $T_g = -91.558a_w + 13.064$  ( $R^2 = 0.9159$ )

آنالیز واریانس در سطح اطمینان ۹۵ درصد دماهای گذار شیشه‌ای سه نوع کشمش، اختلاف معنی داری بین T<sub>g</sub> این محصولات

با توجه به جدول ۴ به وضوح مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار آب، دمای گذار شیشه‌ای کاهش می‌یابد.

اختلاف بین دماهای گذار شیشه‌ای در محدوده فعالیت آبی‌های مطالعه شده برای نمونه‌های کشمش، در حدود ۶۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. معادلات خطی رابطه بین T<sub>gm</sub> و a<sub>w</sub> برای سه نوع کشمش مطالعه شده به شرح زیر حاصل شد:

ای با هم تلفیق می شوند (Roos, 1995). در این نمودار رابطه بین رطوبت تعادلی، دمای گذار شیشه ای و فعالیت آبی تعیین می شود. مقدار آب بحرانی برای پایداری (CWC) مقدار رطوبتی در نظر گرفته می شود که دمای گذار شیشه ای را تا دمای محیط ( $25^{\circ}\text{C}$ ) کاهش دهد. فعالیت آبی متناظر با این مقدار آب بحرانی، به عنوان فعالیت آبی بحرانی (CWA) در نظر گرفته می شود. نمودار حالت هر سه نوع کسمش آفتابی، تیزابی و طلایی در شکل ۱ نشان داده شده است. بر اساس نمودار حالت رسم شده تمامی محصولات بررسی شده در فعالیت آبی های کمتر از ۰/۰۵ و در رطوبت تعادلی های کمتر از ۰/۰۳ پایدار می باشند. Bolin (۱۹۸۰) نیز طی بررسی پایداری کسمش بر اساس کمترین تغییرات در ایزوترم جذب، مقدار CWC و CWA برای به حداقل رساندن تغییرات حین ذخیره سازی این محصول را به ترتیب ۰/۱ و ۰/۰۳ تعیین نمود. در تعدادی دیگر از مواد غذایی دارای قند بالا از جمله گریپ فروت و توت فرنگی نیز مقدار بحرانی تعیین شده توسط نمودار حالت، کمتر از مقادیر بدست آمده از مدل گب بود (Fabra et al., 2009; Moraga et al., 2004; Roos, 1993)

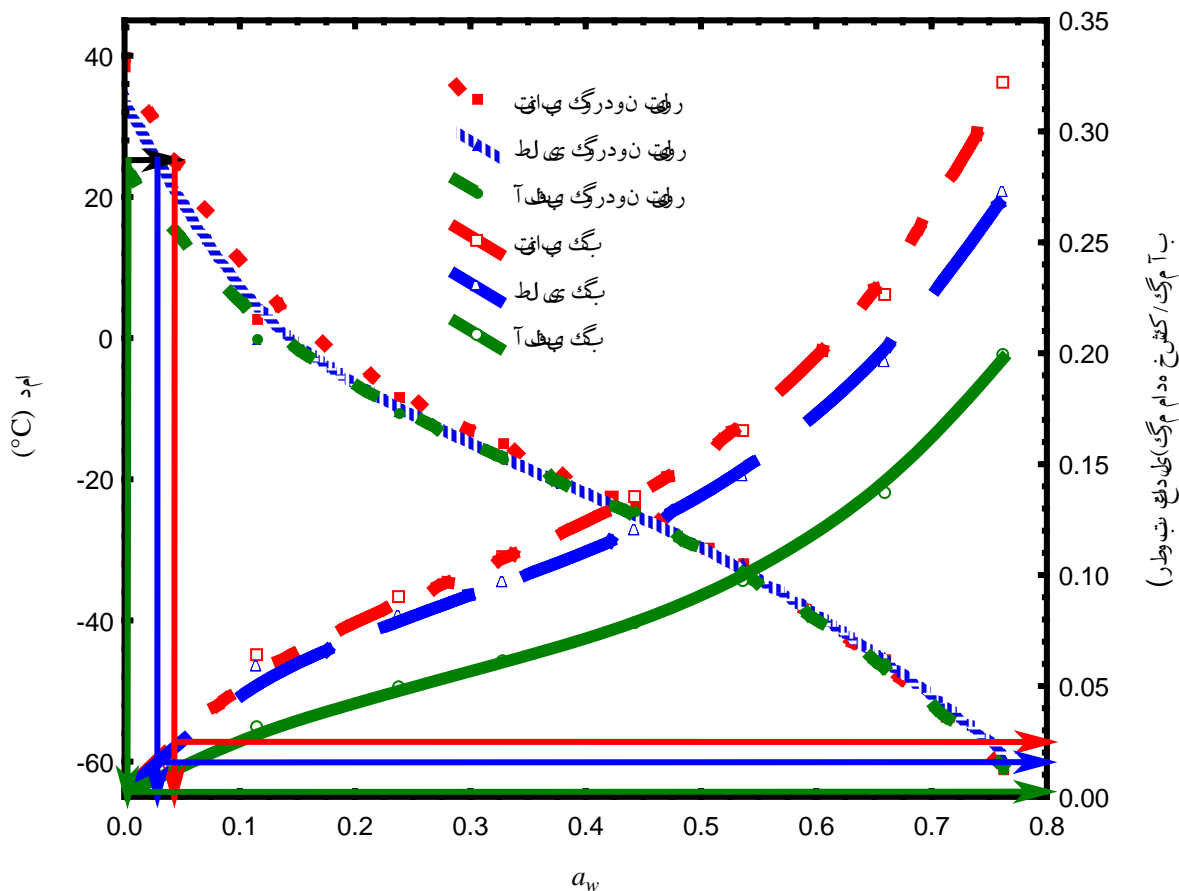
نشان نمی دهد. در جدول ۵ مقادیر پارامترهای مدل گوردون تیلور در پیش بینی دمای گذار شیشه ای هر سه نمونه کسمش نشان داده شده است. همانطوری که مشاهده می شود مدل گوردون تیلور بخوبی می تواند دمای گذار شیشه ای را در هر سه نمونه کسمش پیش بینی کند. مقادیر  $T_{gs}$  و  $k$  بدست آمده برای کسمش مشابه با داده های تمشک قرمز ( $T_{gs}=42/6$  و  $k=4/13$ )، کیوی ( $T_{gs}=40/6$  و  $k=4/8$ )، سیب ( $T_{gs}=41/3$  و  $k=3/59$ ) و بسیاری از میوه های دیگر بود (Syamaladevi et al., 2010).

جدول ۵- پارامترهای مدل گوردون تیلور و ارزیابی انطباق آن با داده

های تجربی				
مدل	$k$	$T_{gs}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$R^2$	%P
تیزابی	۴/۲۳	۴۰	۰/۹۷۰۱	۱/۲۹۶۵
طلایی	۴/۵۷	۳۵/۶۸	۰/۹۱۵۵	۲/۱۸۹۰
آفتابی	۵/۸۵	۲۵/۳۳	۰/۹۶۰۲	۱/۶۴۱۶

نمودار حالت

برای رسم نمودار حالت اصلاح شده و مناسب غذاهای کم رطوبت یا با رطوبت متوسط، ایزوترم جذب رطوبت و خط دمای گذار شیشه



## شکل ۱- نمودار حالت کشمش‌های به تعادل رسیده در دمای ۲۵ در فعالیتهای آبی ۰/۱۱۴ تا ۰/۷۶

## نتیجه‌گیری

بررسی ایزوترم جذب رطوبت کشمش‌های آفتابی، طلایی و تیزابی بیانگر این مطلب بود که عمل‌آوری تأثیر قابل توجهی بر خصوصیات جذب رطوبت این محصولات دارد، در حالیکه نتایج بررسی دمای گذار شیشه‌ای نشان داد که  $T_g$  این محصولات عمدتاً تحت تأثیر مقدار رطوبت آنها بوده و نوع آماده‌سازی و شرایط خشک کردن انگور، تأثیری بر  $T_g$  محصول نهایی ندارد. بر اساس همین

## منابع

استاندارد ملی ایران، شماره ۶۷۲، اندازه‌گیری رطوبت خشکبار، چاپ پنجم.

- Ayranci, E., Ayranci, G. and Doganta, Z., 1990, Moisture sorption isotherm of dried apricot, fig and raisin at 20 °C and 36 °C. *Journal of Food Science*, 55, 1591–1597.
- Boquet, R., Chirife, J. and Iglesias, H. A., 1978, Equations for fitting water sorption isotherms of foods. II. Evaluation of various two-parameter models. *Journal of Food Technology*, 13, 319–327.
- Bolin, H. R., 1980, Relation of moisture to water activity in prunes and raisins. *Journal of Food Science*, 45, 1190–1192.
- Chinachoti, P. and Steinberg, M. P., 1984, Interaction of sucrose with starch during dehydration as shown by water sorption. *Journal of Food Science*, 49, 1604.
- Christensen, L. P. and Peacock W. L., 2000, Raisin production manual. ANR publications, Author Christensen, L. P. *The Raisin Drying Process*, California, 27, 215.
- Esmaili, M., Sotudeh-gharebagh R., Cronin K., Mousavi M. A. and rezazadeh G., 2007, Grape Drying: A Review. *Food Reviews International*, 23, 257–280.
- Fabra, M. J., Talens P., Moraga G. and Martínez-Navarrete N., 2009, Sorption isotherm and state diagram of grapefruit as a tool to improve product processing and stability. *Journal of Food Engineering*, 93, 52–58.
- Gordon, M. and Taylor J. S., 1952, Ideal copolymers and second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry*, 2 (9), 493–500.
- Labuza, T., Roe K., Payne C., Panda F., Labuza T. J., Labuza P. S. and Krusch L., 2004, Storage stability of dry food systems: Influence of changes during drying and storage. *Proceedings of the 14th International Drying Symposium*, A, 48–68.
- Moraga, G., Martínez-Navarrete N. and Chiralt A., 2004, Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: influence of pretreatment. *Journal of Food Engineering*, 62, 315–321.
- Pangavhane, D. R., Sawhney R. L. and Sarsavadia P. N., 1999, Effect of various dipping pretreatment on drying kinetics of thompson seedless grapes. *Journal of Food Engineering*, 39, 211–216.
- Rahman, M. S., 2010, Food stability determination by macro-micro region concept in the state diagram and by defining a critical temperature. *Journal of Food Engineering*, 99 (4), 402–416.
- Roos, Y. H., 1993, Water activity and physical states effects on amorphous food stability. *Journal of Food Engineering*, 24 (3), 339–360.
- Roos, Y. H., 1995, *Phase Transitions in Foods*. Academic Press, San Diego, CA, 34, 37, 169, 301.
- Roos, Y. H., 2008, *Water Activity and Glass Transition*. Food Material Science, Pub: Springer New York, 3, 29–44.
- Sablani, S. S., Rahman M. S. and Labuza T. P., 2001, Measurement of water activity using isopiestic method, *Current protocols in food analytical chemistry*, Vol. 1, in: R. E. Wrolstad, Editor, John Wiley & Sons Inc, A2.3.1-A2.3.10.
- 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, 381–387.
- Slade, L. and Levine H., 1991, Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Critical reviews in Food Science and Nutrition*, 30 (2-3), 115–360.
- Syamaladevi, R. M., Sablani S. S., Tang J., Powers J and Swanson B. G., 2010, Water sorption and glass transition temperatures in red raspberry (*Rubus idaeus*). *Thermochimica Acta*, 503, 90–96.
- Tsami, E., Marinou-Kouris D. and Maroulis Z. B., 1990, Water sorption isotherms of raisins, currants, figs, prunes and apricots. *Journal of Food Science*, 55, 1594–1597.

نتایج مشاهده می‌گردد مقادیر بحرانی تعیین شده با استفاده از ایزوترم‌های جذب رطوبت و نمودار حالت یکسان نبوده و در عین حال هر یک از این روش‌ها، بر اساس نوع پایداری مد نظر قابل بکارگیری می‌باشند. بنابراین پیشنهاد می‌گردد برای تعیین پایداری کشمش‌های ذخیره‌سازی، ایزوترم جذب رطوبت و نمودار حالت تواما بکار گرفته شوند.

Van den Berg C. and Bruin S., 1981, Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: Rockland L. B., Stewart G. F., editors. New York: Academic Press, 1-61.