

MAŁGORZATA NOWACKA, GRZEGORZ JANIĄK, MARCIN KIDOŃ,
JANUSZ CZAPSKI, DOROTA WITROWA-RAJCHERT

ZASTOSOWANIE MODELI MATEMATYCZNYCH DO OPISU IZOTERM ADSORPCJI PARY WODNEJ SUSZONEJ MARCHWI PURPUROWEJ I POMARAŃCZOWEJ

Streszczenie

W pracy wyznaczono i opisano modelami matematycznymi: BET, GAB, Lewickiego, Oswina, Hal-sey'a i Pelega izotermę adsorpcji pary wodnej suszonej marchwi pomarańczowej i purpurowej. Marchew pomarańczową odmiany Bolero oraz purpurową odmiany Deep Purple suszono czterema metodami: konwekcyjną, promiennikowo-konwekcyjną, mikrofalowo-konwekcyjną i sublimacyjną. Do wyznaczenia izoterm sorpcji stosowano metodę statycznie-eksykatorową. Przydatność modeli do opisu uzyskiwanych izoterm oceniono na podstawie średniego błędu kwadratowego (RMS).

Izotermę adsorpcji wody badanych suszy marchwi pomarańczowej i purpurowej charakteryzowały się III typem izoterm według klasyfikacji BET, charakterystycznym dla produktów o dużej zawartości cukrów. Przebieg izoterm uzależniony był od zastosowanej metody suszenia. Generalnie, model GAB najlepiej opisywał izotermę sorpcji, jednak dobrze dopasowane zostały tylko izotermę suszy sublimacyjnych marchwi pomarańczowej i purpurowej, w przypadku których błąd kwadratowy RMS osiągnął wartość odpowiednio 0,07 i 0,09. Pozostałe wartości błędów RMS modeli matematycznych opisujących izotermę adsorpcji przewyższały wartość 0,25, co świadczy o braku możliwości wykorzystania tych modeli do opisu przebiegu adsorpcji pary wodnej badanych suszy marchwi. Niezależnie od zastosowanego modelu, najlepsze dopasowanie modeli stwierdzono w przypadku suszy sublimacyjnych ($V_e=3,3-8,5\%$). Susze marchwi purpurowej charakteryzowały się większymi równowagowymi zawartościami wody w monowarstwie, w związku z czym mają potencjalnie większą stabilność przechowalniczą niż susze marchwi pomarańczowej.

Słowa kluczowe: suszenie, marchew, izotermę adsorpcji, modele matematyczne

Wprowadzenie

Marchew jest jednym z najczęściej uprawianych warzyw w Polsce, a dzięki możliwości długotrwałego przechowywania dostępna jest przez cały rok zarówno dla kon-

Dr inż. M. Nowacka, mgr inż. G. Janiak, prof. dr hab. D. Witrowa-Rajchert, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa, dr inż. M. Kidoń, prof. dr hab. J. Czapski, Zakład Technologii Owoców i Warzyw, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań

sumentów, jak i przetwórców. Zróżnicowanie odmian marchwi umożliwia tworzenie nowych produktów, o zaprojektowanym składzie chemicznym i właściwościach prozdrowotnych.

Najcenniejszym składnikiem marchwi są barwniki z grupy karotenoidów oraz polifenole. Korzeń marchwi zawdzięcza pomarańczową barwę obecności karotenoidów, spośród których w największych ilościach występują β -karoten (ok. 50 %) i α -karoten (ok. 20 %), a następnie γ -karoten oraz ζ -karoten [18]. Ponadto w odmianach o barwie białej, żółtej i purpurowej, jako główny barwnik występuje likopen [19], chociaż Nicolle i wsp. [16] twierdzą, że w marchwi purpurowej blisko połowę karotenoidów stanowi luteina. Przeciętnie korzeń marchwi zawiera 11 mg% karotenu, a wartość ta waha się od 6 mg% w odmianach jasno-pomarańczowych do 24 mg% w odmianach ciemno-pomarańczowych. Warto zwrócić uwagę, że marchew purpurowa również zawiera duże, nawet do 16,1 mg/100 g, ilości β -karotenu [2].

Marchew pomarańczowa jest warzywem popularnym i chętnie spożywanym zarówno w stanie świeżym, jak i w postaci surówek, mrożonek lub soków. Marchew purpurowa jest nadal warzywem mało znanym w Europie Zachodniej. W regionach, z których wywodzi się purpurowa marchew w dalszym ciągu uprawia się ją i spożywa. Do krajów tych należą: Turcja, Pakistan, Afganistan oraz Indie. Purpurowe odmiany marchwi stanowią surowiec do produkcji naturalnych, wysoko stabilnych barwników antocyjanowych, o unikalnych właściwościach prozdrowotnych [1, 4, 6, 22].

Ważnym problemem w przetwórstwie żywności jest zapewnienie jej określonej trwałości, poprzez ograniczenie do minimum przemian powodujących zepsucie. Podstawowe metody utrwalania żywności, takie jak suszenie lub zamrażanie, polegają na obniżeniu dostępności wody do przemian chemicznych, fizycznych, a przede wszystkim biologicznych [9, 12, 14, 24]. W przypadku produktów suszonych do zachowania ich trwałości należy stworzyć odpowiednie warunki przechowywania [10], polegające m.in. na ograniczeniu możliwości chłonięcia wilgoci z otoczenia.

Poznanie właściwości sorpcyjnych suszy marchwiowych, powszechnie stosowanych jako składniki koncentratów spożywczych, poprzez określenie izoterm adsorpcji pary wodnej, umożliwiłoby zastosowanie odpowiednich warunków przetwarzania i ich przechowywania oraz projektowanie opakowań [8, 13]. Mimo że przebieg izoterm sorpcji można w różny sposób opisać matematycznie, nie udało się dotąd opracować modelu, który w pełnym zakresie aktywności wody byłby teoretycznie uzasadniony, ani takiego, który można by było zastosować do każdego rodzaju żywności [5, 17].

Celem pracy było wyznaczenie izoterm adsorpcji pary wodnej suszy marchwi pomarańczowej i purpurowej, opisanie ich przebiegu znanymi modelami matematycznymi: BET, GAB, Lewickiego, Oswina, Halsey'a i Pelega oraz ocena, na podstawie wartości pierwiastka błędu średniokwadratowego (RMS), przydatności tych modeli do opisu uzyskanych izoterm.

Material i metody badań

Do badań użyto marchwi pomarańczowej odmiany Bolero (*Daucus carota* L. subsp. *sativus* var. *sativus* Hoffm.), zakupionej na rynku warszawskim, oraz purpurowej odmiany Deep Purple (*Daucus carota* subsp. *sativus* var. *atrorubens* Alef), pochodzącej z prywatnego gospodarstwa rolnego w Murowańcu (wschodnia Wielkopolska). Warzywa zbierano w 2009 r. Korzenie marchwi myto, obierano i krojono w plastry o grubości 5 mm, a następnie suszono czterema metodami: konwekcyjną (CD), promiennikowo-konwekcyjną (IRCD), mikrofalowo-konwekcyjną (MCD) i sublimacyjną (FD).

Suszenie konwekcyjne prowadzono w suszarce laboratoryjnej w temp. 70 °C, przy przepływie powietrza równoległym do warstwy materiału, wynoszącym 1,5 m/s. Obciążenie sita wynosiło 1,9 kg/m².

Suszenie promiennikowo-konwekcyjne prowadzono, stosując odległość źródła promieniowania od powierzchni suszonego materiału wynoszącą 200 mm, przepływ nieogrzewanego powietrza o prędkości 1,5 m/s, równoległy do warstwy materiału. Źródłem promieniowania podczerwonego było dziewięć lamp o mocy 175 W każda i średnicy 125 mm, ustawionych szeregowo w trzech rzędach. Obciążenie sita wynosiło 1,3 kg/m².

Proces suszenia mikrofalowego-konwekcyjnego prowadzono w laboratoryjnej suszarce Promise Tech Inc. (Wrocław, Polska), przy zastosowaniu mocy mikrofal 300 W i przepływie powietrza prostopadłym do materiału o prędkości 3 m/s. Obciążenie sita wynosiło 2,4 kg/m².

Przed suszeniem sublimacyjnym surowiec poddawano zamrażaniu w temperaturze -40 °C przez 2 h (konwekcja wymuszona), wykorzystując urządzenie szokowe IRINOX model HC51/20 (Włochy). Suszenie prowadzono przez 24 h w suszarce Christ Gamma 1-16 LSC (Niemcy). Przez pierwsze 2 h procesu temp. półki grzejnej wynosiła 10 °C, a następnie podnoszono ją do 35 °C. Proces prowadzono pod ciśnieniem 63 Pa.

W suszach wyznaczano gęstość pozorną marchwi przy wykorzystaniu metody wypornościowej [23] oraz zawartość suchej substancji zgodnie z normą PN-90/A/75101/03 [26].

Do wyznaczenia izoterm sorpcji stosowano metodę statyczno-eksykatorową [17]. Wszystkie pomiary wykonywano w temp. 25 °C, w trzech powtórzeniach, w środowisku o wilgotności względnej: 0; 7,0; 11,3; 22,5; 32,8; 43,2; 52,9; 64,8; 75,3, 81,0 i 90,3 %, z zastosowaniem odpowiednio chlorku wapnia, nasyconego roztworu wodorotlenku sodu, chlorku litu, chlorku magnezu, octanu potasu, węglanu potasu, azotanu(V) magnezu, azotanu(III) sodu, chlorku sodu, siarczanu(VI) amonu i chlorku baru.

Izotermę opisano za pomocą modeli: GAB, BET, Lewickiego, Halsey'a, Oswina i Pelega, których parametry oszacowano przy użyciu programu Table Curve 2D v3

(Jandel Scientific). Przydatność modeli do opisu uzyskiwanych izoterm oceniano na podstawie pierwiastka z błędu średniokwadratowego (RMS) [17] oraz współczynnika zmienności resztowej V_e :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{u_e - u_o}{u_e} \right)^2}{N}} \cdot 100\%$$

$$V_e = \frac{\sqrt{\chi^2}}{u} \cdot 100\%$$

$$\chi^2 = \frac{\sum (u_o - u_e)^2}{N - n}$$

gdzie:

N – liczba danych,

n – liczba parametrów w równaniu modelu

u_e – równowagowa zawartość wody wyznaczona eksperymentalnie (g H₂O/100 g s.s.),

u_o – równowagowa zawartość wody obliczona z modelu (g H₂O/100 g s.s.).

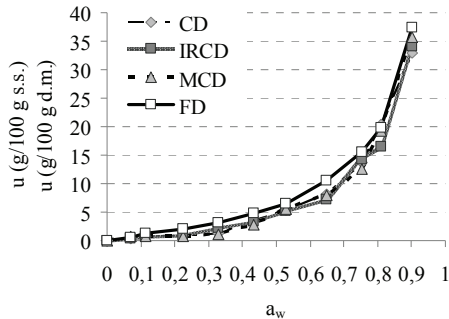
u – średnia eksperymentalna wartość równowagowej zawartości wody.

Porównania szczegółowe umożliwiły uzyskanie podziału średnich na grupy jednorodne, czyli nie różniące się istotnie w ujęciu statystycznym. Dane analizowano za pomocą programu Statgraphics Plus (Statpoint Technologies, Warrenton, Virginia, USA). Zastosowano procedurę Duncana przy poziomie istotności $p = 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Przebieg izoterm sorpcji określa zdolność chłonięcia i wiązania wody przez produkty spożywcze i może być podstawą szacowania ich wrażliwości na wilgoć. Większość produktów spożywczych to struktury o różnym składzie chemicznym, stąd określenie izoterm sorpcji nie może być przeprowadzone w formie teoretycznej, lecz musi być wyznaczone eksperymentalnie [8, 20].

Izoterm adsorpcji wody badanych suszy marchwi pomarańczowej i purpurowej charakteryzowały się III typem izoterm według klasyfikacji Brunauera, Emmetta i Tellera, charakterystycznym dla produktów o dużej zawartości cukrów (rys. 1 i 2). Podobnym przebiegiem charakteryzują się izotermy suszonych i odwadnianych osmotycznie owoców [3, 7, 8, 21].

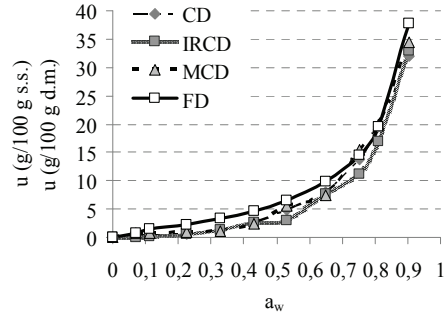


Objaśnienia: /Explanatory notes:

CD – susz konwekcyjny / convective dried material, IRCD – susz promiennikowo-konwekcyjny / infrared-convective dried material, MCD – susz mikrofalowo-konwekcyjny / microwave-convective dried material, FD – susz sublimacyjny / freeze dried material.

Rys. 1. Izotermy adsorpcji pary wodnej w temperaturze 25 °C suszu marchwi pomarańczowej.

Fig. 1. Water vapour adsorption isotherms at a temperature of 25 °C of dried orange carrot.



Rys. 2. Izotermy adsorpcji pary wodnej w temperaturze 25 °C suszu marchwi purpurowej.

Fig. 2. Water vapour adsorption isotherms at a temperature of 25 °C of dried purple carrot.

Porównując przebieg izoterm sorpcji marchwi pomarańczowej i purpurowej suszonych tymi samymi metodami, można zauważyć różnice w wartościach równowagowej zawartości wody przy niższych aktywnościach wody, od 0 do 0,225 (tab. 1). Generalnie, marchew pomarańczowa chłoniła przy niższych aktywnościach więcej pary wodnej niż marchew purpurowa, co szczególnie występowało przy aktywności wody wynoszącej 0,225. Przy pozostałych aktywnościach wody różnice między marchwią pomarańczową i purpurową były zdecydowanie mniejsze, potwierdzone w analizie wariancji.

Przebieg izoterm uzależniony był natomiast od zastosowanej metody suszenia. Analizując wpływ metody suszenia na przebieg izoterm sorpcji, można zauważyć, że najwyższe wartości równowagowej zawartości wody osiągnęły susze sublimacyjne, chłoniąc najwięcej pary wodnej (rys. 1 i 2, tab. 1), przy czym charakteryzowały się one istotnie mniejszą gęstością pozorną (rys. 3). Susze obu odmian uzyskane metodą sublimacyjną charakteryzowały się około 5-krotnie mniejszą gęstością pozorną w stosunku do pozostałych suszy. Różnice te można wyjaśnić dużym skurczem i zmniejszeniem porowatości próbek podczas suszenia konwekcyjnego, promiennikowo-konwekcyjnego i mikrofalowo-konwekcyjnego. Suszenie sublimacyjne wywołało zmniejszenie gęstości pozornej, w porównaniu z surową tkanką [22].

Tabela 1

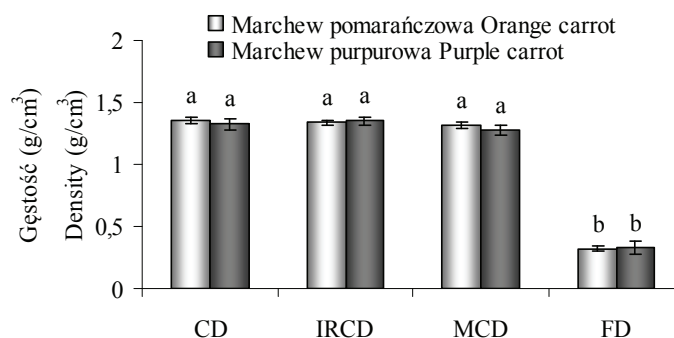
Równowagowa zawartość wody przy wybranych aktywnościach wody (OC – marchew pomarańczowa, PC – marchew purpurowa).

Equilibrium water content for selected water activities (OC - Orange carrot, PC - Purple carrot).

Metoda suszenia Drying method	Równowagowa zawartość wody [$\text{g} \cdot (100 \text{ g s.s.})^{-1}$] Equilibrium water content [$\text{g} \cdot (100 \text{ g d.m.})^{-1}$]					
	$a_w = 0,225$		$a_w = 0,684$		$a_w = 0,903$	
	OC	PC	OC	PC	OC	PC
Konwekcyjna Convective (CD)	0,917 c	0,580 ab	8,090 e	7,959 e	33,031 gh	32,052 g
Promiennikowo-konwekcyjna Infrared-convective (IRCD)	0,881 c	0,495 a	7,298 e	7,538 e	34,006 ghi	32,923 gh
Mikrofalowo-konwekcyjna Microwave-convective (MCD)	0,756 abc	0,849 bc	8,025 e	7,442 e	35,753 ghi	34,445 ghi
Sublimacyjne Freeze drying (FD)	2,106 d	2,293 d	10,473 f	9,786 f	37,457 i	37,737 i

Objaśnienia: / Explanatory notes:

a, b, c, d, e, f, g, h, i – te same litery wskazują grupy jednorodne przy poziomie istotności $p = 0,05$ ($n = 3$) / the same letters indicate homogeneous groups at significant level $p = 0.05$ ($n = 3$)



a, b – te same litery wskazują grupy jednorodne przy poziomie istotności $p = 0,05$ ($n = 4$) / the same letters indicate homogeneous groups at significant level $p = 0.05$ ($n = 4$)

Rys. 3. Gęstość pozorna suszu marchwi pomarańczowej i purpurowej (objaśnienia skrótów zamieszczono poniżej rys. 1).

Fig. 3. Apparent density of dried orange and purple carrots (explanatory abbreviations placed below fig. 1).

Wykazano statystycznie istotne różnice pod względem równowagowej zawartości wody między suszami otrzymanymi różnymi metodami, niezależnie od aktywności wody środowiska, i zdecydowanie wyodrębniono susze sublimacyjne. Osiągane równowagowe zawartości wody suszy sublimacyjnych były średnio od 2 do 5 g wody/

100 g s.s. większe od odpowiednich wartości suszy konwekcyjnych. Wskazuje to na zwiększone właściwości sorpcyjne marchwi suszonej sublimacyjnie, a ponadto pozwala przewidzieć, że produkt suszony tą metodą będzie bardziej wrażliwy na zmianę wilgotności otoczenia. Natomiast najniższe wartości uzyskano w przypadku suszy konwekcyjnych oraz promiennikowo-konwekcyjnych.

Do opisu izoterm adsorpcji wody badanych marchwi zastosowano sześć modeli: trzy modele dwuparametrowe (Halsey'a, Oswina i BET), dwa modele trójparametrowe (GAB i Lewickiego) oraz jeden model czteroparametrowy (Pelega). Model BET został dopasowany do danych eksperymentalnych w ograniczonym zakresie ($0,0 \leq a_w \leq 0,433$) ($n = 16$) [25]. Wartości stałych uzyskane z modelu BET, tj. zawartość wody w monowarstwie (u_m) oraz C związana z energią oddziaływań między pierwszą zaadsorbowaną warstwą cząsteczek wody, a indywidualnymi centrami adsorpcji matrycy, poprawnie opisują sigmoidalny kształt izoterm. Podobne wyniki uzyskali Kędzierska i Pałacha [11] przy opisie izoterm sorpcji suszonej pieczarki. Dopasowanie modeli do danych doświadczalnych wyznaczono na podstawie współczynnika determinacji R^2 oraz pierwiastka z błędu średniokwadratowego RMS, a także współczynnika zmienności resztowej V_e (tab. 2). Wartość współczynnika determinacji w większości przypadków była wysoka ($R^2 > 0,95$), co świadczy o tym, że wszystkie modele dobrze opisywały izoterm adsorpcji wody badanych suszy. Jednakże na podstawie analizy danych stwierdzono, że współczynnik determinacji R^2 nie jest wystarczającą miarą zgodności dopasowania modelu sorpcji, a znacznie lepszą miarą zgodności dopasowania jest pierwiastek z błędu średniokwadratowego [11]. Z obliczonego pierwiastka z błędu średniokwadratowego (RMS) wynika, że spośród wszystkich modeli najlepiej do punktów eksperymentalnych dopasowały się modele GAB, ale przede wszystkim w przypadku izoterm suszu sublimacyjnego marchwi pomarańczowej i purpurowej (RMS odpowiednio 0,07 i 0,09) (rys. 4). Podobnie Falade i Aworh [7], przy opisywaniu izoterm sorpcji odwadnianych osmotycznie i suszonych jabłek oraz mango, uzyskali najlepsze wyniki dopasowania modelu GAB. Natomiast przy zastosowaniu modelu GAB do opisu izoterm adsorpcji suszu z marchwi pomarańczowej i purpurowej, uzyskanego przy wykorzystaniu suszenia konwekcyjnego, mikrofalowo-konwekcyjnego i promiennikowo-konwekcyjnego, błąd był większy od 0,25, co świadczy o ich złym dopasowaniu. Poza modelem GAB również inne modele: BET, Lewickiego, Oswina i Pelega dobrze opisywały izoterm adsorpcji suszy sublimacyjnych obu odmian marchwi. Jednak charakteryzowały się zdecydowanie słabszym dopasowaniem w przypadku pozostałych suszy. Zdecydowanie najmniejsze dopasowanie stwierdzono w przypadku modelu Halsey'a, przy zastosowaniu którego nawet w przypadku suszenia sublimacyjnego osiągnięto bardzo wysokie wartości RMS.

T a b e l a 2

Parametry modeli izoterm adsorpcji pary wodnej suszy konwekcyjnych, promiennikowo-konwekcyjnych, mikrofalowo-konwekcyjnych i sublimacyjnych marchwi (objaśnienia skrótów zamieszczono poniżej rys.1).

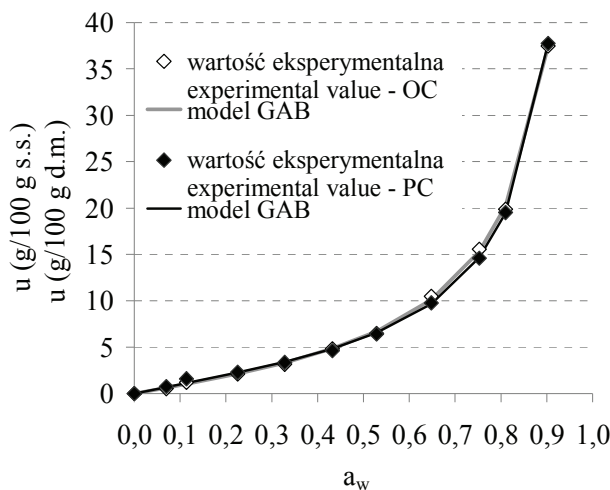
Parameters of models of water vapour adsorption isotherms of convectively, infrared-convectively, microwave-convectively, and freeze-dried carrots (explanatory abbreviations placed below fig.1).

Modele Models	Rodzaj marchwi Carrot Type	Metoda suszenia Drying method	RMS	R ²	V _e [%]	Parametry modelu Models / Parameters			
GAB									
$u = \frac{u_m C k a_w}{(1 - k a_w) [1 - (C + 1) k a_w]}$	OC	CD	0,3136	0,994	10,7	u _m	C	k	-
		IRCD	0,2447	0,993	11,6	36,266	0,1133	0,8162	-
	PC	MCD	0,3632	0,995	9,8	4,662	1,0053	0,9736	-
		FD	0,0758	0,998	6,1	7,739	0,4356	0,9381	-
		CD	0,6294	0,998	6,2	4,955	1,8137	0,9713	-
		IRCD	1,0093	0,998	7,5	44,961	0,0863	0,8121	-
		MCD	0,3620	0,989	14,5	11,289	0,2166	0,9149	-
		FD	0,0936	0,999	3,3	43,711	0,0885	0,8228	-
	BET								
	$u = \frac{u_m C a_w}{(1 - a_w) [1 + (C - 1) a_w]}$	OC	CD	0,4012	0,877	35,4	u _m	C	-
IRCD			0,2911	0,922	26,0	140,54	0,0179	-	-
PC		MCD	0,4427	0,799	41,1	5,9773	0,6245	-	-
		FD	0,0975	0,994	6,2	326,76	0,0062	-	-
		CD	0,4715	0,957	21,6	4,5277	1,9575	-	-
		IRCD	1,1116	0,965	22,1	36,929	0,0537	-	-
		MCD	0,3024	0,843	29,8	102,79	0,0018	-	-
		FD	0,1046	0,987	8,5	1,6660	3,0706	-	-
Halsey									
$a_w = \exp\left(\frac{-g}{u^n}\right)$		OC	CD	1,5677	0,974	489	g	n	-
	IRCD		1,0367	0,988	506	3,9208	1,0312	-	-
	PC	MCD	0,9281	0,987	492	3,1751	0,9709	-	-
		FD	0,7379	0,993	422	3,0607	0,9451	-	-

	PC	CD	3,1906	0,974	515	3,5769	1,0132	-	-
		IRCD	6,0209	0,988	563	2,4129	0,8998	-	-
		MCD	1,0345	0,969	486	3,6297	0,9985	-	-
		FD	0,3742	0,998	427	4,4137	1,0349	-	-
Lewicki									
	OC	CD	0,4878	0,991	13,3	8,4647	0,6525	5,3254	-
		IRCD	0,2302	0,993	11,5	4,9453	0,8609	3,4735	-
		MCD	1,7366	0,968	25,6	3,4305	0,9927	6,2744	-
		FD	0,3259	0,998	6,1	6,0831	0,8149	1,4985	-
		CD	1,1044	0,993	11,5	7,6976	0,6765	5,0783	-
		IRCD	1,8109	0,996	9,9	3,9480	0,9428	5,0903	-
		MCD	0,5278	0,985	17,3	7,4209	0,7156	4,8756	-
		FD	0,1333	0,999	3,3	4,9122	0,9028	0,8662	-
Oswin									
	OC	CD	0,7088	0,985	16,5	5,2862	0,8350	-	-
		IRCD	0,3376	0,992	11,7	4,6515	0,8934	-	-
		MCD	0,5453	0,993	11,8	4,6414	0,9211	-	-
		FD	0,1353	0,998	6,0	6,1738	0,8091	-	-
		CD	1,5341	0,986	16,9	4,9719	0,8503	-	-
		IRCD	2,0405	0,995	10,9	3,8239	0,9709	-	-
		MCD	0,6389	0,979	19,7	5,1327	0,8661	-	-
		FD	0,1141	0,999	3,5	5,8545	0,8341	-	-
Peleg									
	OC	CD	0,3411	0,994	10,6	45,790	6,512	11,281	1,572
		IRCD	0,3286	0,992	12,5	18,574	2,007	62,471	11,774
		MCD	0,4230	0,996	9,7	18,553	2,146	59,477	10,244
		FD	0,1984	0,997	7,0	18,305	1,535	62,742	10,385
		CD	0,3491	0,999	7,0	12,779	1,940	41,662	6,427
		IRCD	0,2366	0,998	4,2	17,259	2,401	55,839	10,345
		MCD	0,3853	0,990	14,4	12,493	1,885	46,705	6,491
		FD	0,1519	0,999	4,6	13,989	1,223	66,718	9,492
$u = \frac{F}{(1-a_w)^G} - \frac{F}{1+a_w} \frac{H}{H}$									
$u = h \left(\frac{a_w}{1-a_w} \right)^z$									
$u = Aa_w^B + Da_w^E$									

Współczynnik zmienności resztowej V_e informuje, o ile procent średniej arytmetycznej doświadczalnej równowagowej zawartości wody, wartości przewidywane danym modelem odchylają się od doświadczalnej wartości równowagowej zawartości wody. Jeżeli obliczone wartości V_e zawierają się w granicach od 0 do 20 % można uznać dany model za dopuszczalny do stosowania. W omawianych doświadczeniach wartości V_e w większości mieściły się w tym zakresie, co potwierdza możliwość zastosowania wybranych modeli matematycznych do opisu kinetyki procesu suszenia. Zdecydowanie odbiegające od pozostałych wartości uzyskano w przypadku opisu izoterm modelem Halsey'a.

Sposób suszenia spowodował również zróżnicowanie pojemności monowarstwy. Pojemność monowarstwy odpowiada optymalnej wilgotności, którą produkt powinien osiągnąć i utrzymać w celu zminimalizowania niekorzystnych reakcji zachodzących podczas przechowywania [15]. Zawartość wody w monowarstwie, obliczona na podstawie modelu GAB, wahała się od 4,3 do 44,9 g H₂O/100 g s.s. (tab. 3). Największą zawartością wody w monowarstwie, niezależnie od odmiany marchwi, charakteryzowały się susze konwekcyjne. Można stwierdzić, że odmiana marchwi różnicowała pojemność monowarstwy suszy. Niezależnie od metody suszenia, większa równowagowa zawartość wody w monowarstwie wskazuje, że susze marchwi purpurowej będą bardziej stabilne.



Rys. 4. Opisane modelem GAB izoterm adsorpcji pary wodnej w temperaturze 25 °C suszu sublimacyjnego marchwi pomarańczowej i purpurowej.

Fig. 4. Water vapour adsorption isotherms described by GAB model at temperature of 25 °C of freeze-dried orange and purple carrots.

Tabela 3

Pojemność monowarstwy suszu marchwi pomarańczowej i purpurowej wyznaczona na podstawie modelu GAB.

Monolayer capacity of dried orange and purple carrots determined on the basis of GAB model.

Metoda suszenia Drying method	Równowagowa zawartość wody w monowarstwie [g/100 g s.s.] Equilibrium water content in monolayer [g/100 g d.m.]	
	Marchew pomarańczowa Orange carrot	Marchew purpurowa Purple carrot
Konwekcyjna Convective (CD)	36,3	44,9
Promiennikowo-konwekcyjna Infrared-convective (IRCD)	4,7	11,3
Mikrofalowo-konwekcyjna Microwave-convective (MCD)	7,7	43,7
Sublimacyjne Freeze-drying (FD)	5,0	4,3

Wnioski

1. Izotermy adsorpcji wody badanych suszy marchwi pomarańczowej i purpurowej cechowały się III typem izoterm według klasyfikacji BET, charakterystycznym dla produktów o dużej zawartości cukrów.
2. Wykazano statystycznie istotne różnice pod względem równowagowej zawartości wody między suszami otrzymanymi metodą sublimacyjną a pozostałymi. Susze sublimacyjne osiągnęły najwyższe wartości równowagowej zawartości wody, co wskazuje na zwiększone właściwości sorpcyjne marchwi suszonej sublimacyjnie. Natomiast najniższymi wartościami równowagowej zawartości wody charakteryzowały się susze konwekcyjne i promiennikowo-konwekcyjne, co świadczy o ich większej stabilności przechowalniczej, przy ustalonej wilgotności względnej otaczającego powietrza.
3. Model GAB najlepiej opisywał izotermy sorpcji, jednak dobrze dopasowane zostały tylko izotermy suszy sublimacyjnych marchwi pomarańczowej i purpurowej, w przypadku których pierwiastek z błędu średniokwadratowego RMS osiągnął wartość odpowiednio 0,07 i 0,09. Pozostałe wartości RMS modelu GAB przewyższały wartość 0,25. Podobnie, modele zastosowane do opisu izoterm sorpcji obu odmian marchwi suszonych pozostałymi metodami suszenia uzyskały znaczne wartości RMS. Świadczy to o braku możliwości wykorzystania tych modeli do opisu przebiegu adsorpcji badanych suszy marchwi.
4. Susze marchwi purpurowej charakteryzują się większymi równowagowymi zawartościami wody w monowarstwie, w związku z czym potencjalnie są suszami bardziej stabilnymi niż susze marchwi pomarańczowej.

Literatura

- [1] Aksay S., Ekiz I., Turker N.: Effect of storage temperature on the stability of anthocyanins of a fermented black carrot (*Daucus carota* var. L.) beverage: shalgam. J. Agric. Food Chem., 2004, **52**, 3807-3813.
- [2] Alasalvar C., Grigor J.M., Quantick P.C., Shahidi F., Zhang D.: Comparison of volatiles, phenolics, sugars, antioxidant vitamins, and sensory quality of different colored carrot varieties. J. Agric. Food Chem., 2001, **49**, 1410-1416.
- [3] Abdelhag E.H., Labuza T.P.: Air drying characteristics of apricots. J. Food Sci., 1987, **52**, 432-447.
- [4] Carle R., Kammerer D., Schieber A.: Quantification of anthocyanins in black carrot extracts (*Daucus carota* ssp. sativus var. atrorubens Alef.) and evaluation of their colorproperties. Eur. Food Res. Technol., 2004, **219**, 479-486.
- [5] Chirfie J., Iglesias H.A.: Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part I: A Review. J. Food Technol., 1978, **13**, 159-174.
- [6] Ersus S., Yurdagel U.: Microencapsulation of antocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray drier. J. Food Eng., 2007, **80**, 805-812.
- [7] Falade K.O., Aworh O.C.: Adsorption isotherms of osmo-oven dried African star apple (*Chrysophyllum albidum*) and african mango (*Irvingia gabonensis*) slices. Eur. Food Res. Technol., 2004, **218**, 278-283.
- [8] Gondek E., Lewicki P.P.: Izotermy sorpcji pary wodnej suszonych i kandyzowanych owoców. Acta Sci. Pol., Technologia Alimentaria, 2005, **4 (1)**, 63-71.
- [9] Janowicz M., Lenart A.: Rozwój i znaczenie operacji wstępnych w suszeniu żywności. Właściwości fizyczne suszonych surowców i produktów spożywczych. Komitet Agrofizyki PAN, Wyd. Nauk. FRNA, Lublin 2007, ss. 15-33.
- [10] Kalt W.: Effect of production and processing factors on major fruit and vegetable antioxidants. J. Food Sci., 2005, **70**, 1, 11-19.
- [11] Kędzierska K., Pałacha Z.: Wpływ temperatury na właściwości sorpcyjne suszu pieczarek. Acta Agrophysica, 2011, **17 (1)**, 77-88.
- [12] Koyuncu T., Tosun I., Pinar Y.: Drying characteristics and heat energy requirement of cornelian cherry fruits (*Cornus mas* L.). J. Food Eng., 2007, **78 (2)**, 735-739.
- [13] Lewicki P.P.: Woda jako składnik żywności. Przem. Spoż., 2003, **(5)**, 8-14.
- [14] Mayor L., Silva M.A., Sereno A.M.: Microstructural changes during drying of apple slices. Drying Technol., 2005, **23**, 2261-2276.
- [15] Moreira R., Vazquez G., Chenlo F.: Influence of the temperature on sorption isotherms of chickpea: Evaluation of isosteric heat of sorption. Electron. J. Environ., Agric. Food Chem. 2002, **1**, 1-11.
- [16] Nicolle C., Simon G., Rock E., Amouroux P., Remesy C.: Genetic variability influences carotenoid, vitamin, phenolic, and mineral content in white, yellow, purple, orange, and dark-orange carrot cultivars. J. Am. Soc. Hort. Sci., 2004, **129**, 523-529.
- [17] Pałacha Z.: Badanie stanu wody w matrycy modelowej i uzyskanej z jabłek z wykorzystaniem metody opartej na izotermach sorpcji oraz kalorymetrycznej. Wyd. SGGW, Warszawa 2007.
- [18] Hodowla roślin warzywnych. Red. K. Niemirowicz-Szczytt. Wyd. SGGW, Warszawa 1993.
- [19] Uprawa warzyw w polu. Red. L. Skąpski, B. Dąbrowska. Wyd. SGGW, Warszawa 1994.
- [20] Świtka J., Krasowski Z.: Zastosowanie izoterm sorpcji wody w technologii żywności. Przem. Spoż., 1990, **(4-5)**, 105-107.
- [21] Tsami E., Marinos-Kouris D., Maroulis Z.B.: Water sorption isotherms of raisins currants, figs, prunes and apricots. J. Food Sci., 1990, **55**, 1594-1597.
- [22] Witrowa-Rajchert D., Czapski J., Kidoń M., Bawoń A.: Purpurowe odmiany marchwi jako surowiec do suszenia. W: Metody fizyczne diagnostyki surowców roślinnych i produktów spożywczych. Red.

- Dobrzański B., Grundas S., Rybczyński R. Komitet Agrofizyki PAN, Wyd. Nauk. FRNA, 2008, ss. 75-86.
- [23] Witrowa-Rajchert D., Fabisiak A., Stawczyk J., Sheng Li.: Wpływ metody suszenia i temperatury procesu na właściwości higroskopijne suszu jabłkowego. *Inż. Rol.*, 2006, **7**, 457-463.
- [24] Wu L., Orikasa T., Tagawa A.: Vacuum drying characteristics of eggplants. *J. Food Eng.*, 2007, **83** (3), 422-429.
- [25] Yanniotis S., Blahovec J.: Model analysis of sorption isotherms. *LWT – Food Sci. Technol.*, 2009, **42**, 1688-1695.
- [26] PN-90/A/75101/03. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczanie suchej masy metodą wagową.

APPLYING MATHEMATICAL MODELS TO DESCRIBE WATER VAPOUR ADSORPTION ISOTHERMS OF DRIED PURPLE AND ORANGE CARROTS

S u m m a r y

In the paper, there were determined and described the water vapour adsorption isotherms of dried orange and purple carrots using BET, GAB, Lewicki, Oswin, Halsey, and Peleg mathematical models. The orange carrots of Bolero cultivar and purple carrots of Deep Purple cultivar were dried using four methods: convective, infrared-convective, microwave-convective, and freeze-drying. A static-desiccator method was applied to determine the sorption isotherms. The usefulness of models for describing isotherms was assessed on the basis of root mean square error (RMS).

According to the BET classification, the water adsorption isotherms of dried orange and purple carrots were characterized by a III isotherm type characteristic for high sugar content products. The pattern of isotherms depended on the drying method applied. The GAB model was the best to describe the sorption isotherms; however, only the freeze-dried orange and purple carrot isotherms were well matched, and, in this case, the RMS error values were 0.07 and 0.09, respectively. All other RMS error values of mathematical models describing the absorption isotherms exceeded 0.25; it means that those models cannot be used to describe the water vapour adsorption pattern of the dried carrots investigated. Regardless of the used model, the best fit of models were for freeze dried samples ($V_e = 3,3 - 8,5 \%$). The dried purple carrots were characterized by a higher equilibrium water content in the monolayer; therefore, their storage stability was potentially higher than that of the dried orange carrots.

Key words: drying, carrot, adsorption isotherms, mathematic models ☒