

Prof. dr hab. inż. Dorota WITROWA-REJCHERT
 Mgr inż. Tomasz DWORSKI
 Wydział Technologii Żywności, SGGW w Warszawie

MODELOWANIE WNIKANIA WODY PODCZAS REHYDRACJI SUSZONEGO JABŁKA[®]

W pracy badano proces wchłaniania wody podczas rehydracji w wodzie i mleku w temperaturach 4, 25 i 40°C jabłka suszonego konwekcyjnie oraz sposobem osmotyczno-konwekcyjnym. Ilości zaabsorbowanej wody były większe dla suszu konwekcyjnego, w czasie rehydracji prowadzonej w wodzie oraz w wyższych temperaturach. Do modelowania procesu zastosowano model dyfuzyjny i model Weibulla, przy użyciu którego uzyskano lepsze wyniki dopasowania danych eksperymentalnych z przewidywanymi.

WSTĘP

Na przebieg rehydracji wpływa wiele czynników zależnych od składu chemicznego materiału, strukturalnych i chemicznych zmian zachodzących w czasie suszenia oraz warunków uwadniania, do których można zaliczyć rodzaj środowiska rehydracji, temperaturę oraz warunki hydrodynamiczne [17]. Z procesowego i inżynierskiego punktu widzenia interesujące jest nie tylko jak szybko nastąpi absorpcja wody, lecz również jak na jej przebieg wpłyną zmienne warunki procesu i w jaki sposób można przewidzieć czas uwadniania. Modelowanie kinetyki rehydracji suszonych owoców i warzyw jest rzadko spotykane. Stosowany dotychczas opis matematyczny w zdecydowanej większości dotyczy uwadniania różnego rodzaju nasion i ziaren. Użycie matematycznych modeli wymaga podstawowej wiedzy na temat mechanizmów kontrolujących proces transportu. Do modelowania rehydracji często stosowane jest drugie prawo Ficka, według którego przemieszczanie się wody odbywa się na zasadzie dyfuzyjnego ruchu masy. Za pomocą tego modelu opisano między innymi proces moczenia ryżu [6] i fasoli [1], rehydracji suszonej marchwi [13, 17], jabłka, pietruszki, dyni i ziemniaka [17]. Rozwiązania drugiego prawa Ficka są możliwe dla materiałów o dobrze zdefiniowanej geometrii i dla ściśle określonych warunków brzegowych. Przy wprowadzeniu zależności warunków brzegowych od czasu można poprawić ten model, ale wiąże się to z koniecznością użycia rozwiązań numerycznych, wymagających skomplikowanych obliczeń, których często nie warto stosować, ponieważ otrzymany model procesu może różnić się od rzeczywistego jego przebiegu. Dodatkowo, przeprowadzenie analizy opartej na drugim prawie Ficka (do procesu absorpcji wody stosowane najczęściej), jest możliwe tylko w przypadku wprowadzenia warunków brzegowych i założeń, które nie zawsze są zgodne z rzeczywistym przebiegiem procesu.

Ze względu na swoją złożoność i trudności związane z rozwiązywaniem równań nieustalonego ruchu masy, rehydracja jest również opisywana w oparciu o modele empiryczne. Mimo ich prostoty, modele doświadczalne są bardzo użyteczne, a ich interpretacja dostarcza cennych informacji o mechanizmie procesu. Do takich modeli można zaliczyć równania kinetyczne pierwszego rzędu, modele Weibulla i Pelega. Równania kinetyczne pierwszego rzędu zakładają przede wszystkim, że rehydracja jest kontrolowana przez powierzchnię zewnętrzną, co może mieć miejsce tylko w materiałach ekstremalnie porowatych lub o bardzo twardej powierzchni. Model ten był stosowany między innymi do ziaren semoliny [3] i fasoli [2]. Peleg [12] zaproponował względnie prosty model, który opracował dla sorpcji pary wodnej przez mleko w proszku i ryż. Możliwości zastosowania równania Pelega były przedstawiane dla wielu materiałów spożywczych, mimo że równanie to nie wynika z żadnych fizycznych praw. Za pomocą omawianego modelu opisano między innymi proces moczenia różnych

nasion roślin strączkowych [2], wchłanianie wody przez ziarna kukurydzy, prosa i sorgo [15], rehydrację suszonego jabłka [18] i marchwi [5].

Model W. Weibulla, zaproponowany oryginalnie w 1939 r., opisuje proces jako ciąg prawdopodobnych zdarzeń. Po raz pierwszy w badaniach żywności został zastosowany w 1949 r. przez Page'a [cyt. za 4] do opisu suszenia kukurydzy w cienkiej warstwie. Wykorzystując ten model można analizować kinetykę mikrobiologiczną, enzymatyczną i chemiczną degradacji [4] i określać czas przechowywania [14]. W wielu badaniach proces suszenia w cienkiej warstwie był opisywany przy użyciu tego modelu, między innymi w przypadku fasoli [16] i ryżu [7]. Za pomocą modelu Weibulla przewidywano również proces sorpcji wody między innymi przez ryż [7], suszone jabłko i płatki śniadaniowe [8] oraz marchew [11].

Model Weibulla zawiera dwa współczynniki: parametr skali (α), związany z szybkością procesu i parametr kształtu (β), którego wartość zależy od mechanizmu kontrolującego proces:

$$\frac{u_{\tau} - u_r}{u_0 - u_r} = e^{-\left(\frac{\tau}{\alpha}\right)^{\beta}} \quad (1)$$

WYKAZ OZNACZEŃ

A – współczynnik, L – długość boku kostki, m
 D – współczynnik dyfuzji, m²/s u – zawartość wody, kg/kg
 pocz. s.s.

Symbole greckie

α – parametr skali, τ – czas, s
 β – parametr kształtu,

Indeksy dolne i górne

o – początkowy τ – po danym czasie
 r – równowagowy

Wartość parametru α określa czas potrzebny do osiągnięcia $100(1-e^{-1}) = 63,2\%$ (1 cykl logarytmiczny) wartości końcowej, niezależnie od wartości β [4]. Jeżeli parametr kształtu β jest równy 1, to model redukuje się do równania kinetycznego pierwszego rzędu. Według Cunha i wsp. [cyt. za 11] model ten może opisywać proces rehydracji kontrolowany przez wewnętrzną dyfuzję, konwekcję zewnętrzną i relaksację. Proces identyfikuje się jako dyfuzyjny, jeśli β przyjmuje wartość około 0,6, podczas gdy procesy kontrolowane przez opór zewnętrzny lub zjawisko relaksacji nie mogą być odróżniane za pomocą tego parametru, który w obu przypadkach może osiągać wartość od 1 do 1,1.

Większość badań dotyczących rehydracji prowadzonych było przy użyciu wody jako medium immersyjnego. Ze względu na rosnącą popularność produktów typu „musli”, czyli różnego rodzaju płatków śniadaniowych zawierających kawałki suszonych owoców (które są spożywane po zalaniu mlekiem), podjęto badania nad przebiegiem procesu rehydracji suszonego jabłka w układzie wieloskładnikowym, jakim jest mleko. Takie doświadczenia prowadzili Oliveira i Ilincanu [11], którzy wykazali jedynie, że przyrost masy suszonych cząstek jabłka zanurzonych w mleku jest mniejszy w porównaniu z materiałem przebywającym w wodzie.

Głównym celem tej pracy było przeanalizowanie procesu wnikania wody do jabłka suszonego konwekcyjnie i osmotyczno-konwekcyjnie: (i) podczas rehydracji w wodzie i mleku, (ii) w różnych temperaturach, (iii) przy zastosowaniu modelu opartego na drugim prawie Ficka oraz modelu Weibulla (iv).

MATERIAŁ I METODY BADAWCZE

Materiał do badań stanowiły jabłka odmiany Idared krojone w sześciiany o boku 1 cm, które suszono dwoma metodami: konwekcyjną i osmotyczno-konwekcyjną. Suszenie konwekcyjne prowadzono w suszarce laboratoryjnej z przepływem powietrza o prędkości 2 m/s i temperaturze 70°C nad materiałem, ułożonym na sicie w pojedynczej warstwie w ilości 2 kg/m². W metodzie osmotyczno-konwekcyjnej stosowano te same parametry procesu, ale przed suszeniem konwekcyjnym kostki jabłka odwadniano w 61,5 %-owym roztworze sacharozy w temperaturze 30°C przez 60 minut, przy stałym stosunku wagowym materiału do roztworu wynoszącym 1:4.

Rehydrację suszonego materiału prowadzono w wodzie oraz mleku o zawartości tłuszczu 0,5 i 3,2%, stosując temperatury 4, 25 i 40°C. W trakcie uwadniania, co 5, 10, 15, 30, 60 i 90 minut oznaczano masę próbek oraz zawartość suchej substancji w jabłku zgodnie z PN-90/A-75104.

Przyrost zawartości wody podczas uwadniania opisywano w oparciu o model Weibulla, korzystając z równania (1), oraz model dyfuzyjny. Analiza dyfuzji w stanie nieustalonym w sześciianie, zgodnie z drugim prawem Ficka i regułą Newmana i przy założeniu warunków brzegowych pierwszego typu, prowadzi do zależności:

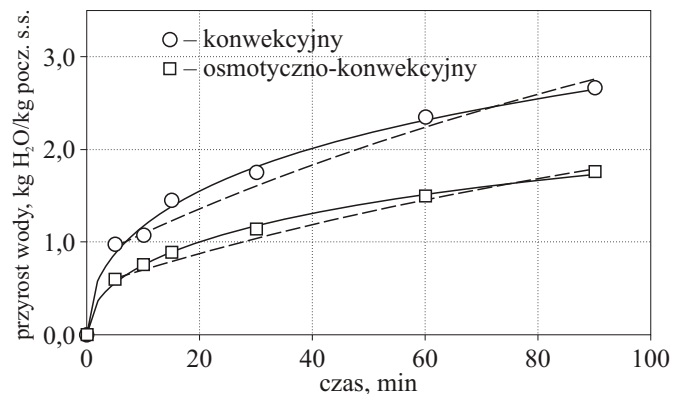
$$\frac{u_{\tau} - u_{\Gamma}}{u_0 - u_{\Gamma}} = A \cdot \exp\left(-\frac{3D\Pi}{L^2} \cdot \tau\right) \quad (2)$$

Wartość równowagową przyrostu zawartości wody u_{Γ} określano na podstawie pomiarów masy i zawartości suchej substancji w materiale poddanym rehydracji w odpowiednich warunkach, trwających 24 godziny.

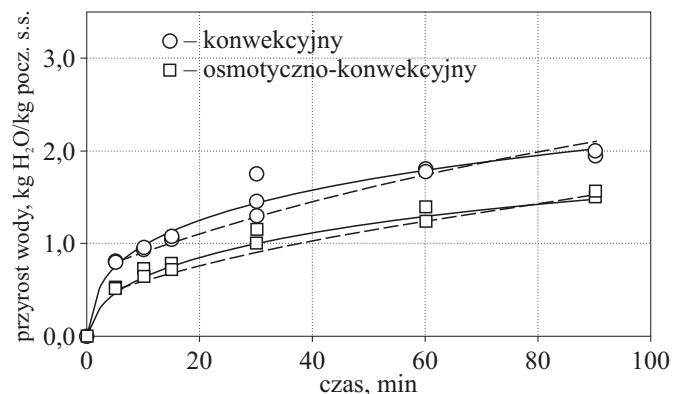
OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W czasie rehydracji suszonej tkanki jabłka – do materiału wnika woda, a przebieg tego procesu zależy od środowiska i temperatury uwadniania oraz sposobu otrzymywania suszu. Stwierdzono, że niezależnie od temperatury i rodzaju suszu więcej wody wnikało do tkanki podczas rehydracji w wodzie, a wpływ zawartości tłuszczu w mleku na przebieg procesu był nieistotny. Przykładowo po 90 minutach rehydracji w wodzie w temperaturze 4°C do suszu konwekcyjnego wnikało około 2,7, a do osmotyczno-konwekcyjnego 1,8 g H₂O/g pocz. s.s. Odpowiednie wartości dla materiału zanurzonego w mleku wynosiły 2,0 i 1,6 g H₂O/g pocz. s.s. (rys. 1 i 2). Mniejsze przyrosty zawartości wody w mleku można tłumaczyć

prawdopodobnie tworzącą się na powierzchni kostek warstwą, złożoną ze składników mleka, głównie białek oraz wytworzoną z zawartych w jabłkach pektyn, żelujących pod wpływem jonów wapnia znajdujących się w mleku. Warstwa ta stanowi barierę dla wody wnikającej do materiału. Istnienie takiej warstwy potwierdzili na podstawie zdjęć mikroskopowych Oliveira i Ilincanu [11], jednak ich przypuszczenie, że tworzą ją micelle tłuszczowe – wydaje się być, z uwagi na brak wpływu zróżnicowanej zawartości tłuszczu na przebieg procesu, nieuzasadnione. Mniejszą zdolnością absorbowania wody charakteryzował się susz osmotyczno-konwekcyjny. Zgodnie z oczekiwaniami, proces przebiegał szybciej w wyższych temperaturach. Wzrost temperatury od 4 do 40°C spowodował zwiększenie przyrostu zawartości wody po 90 minutach rehydracji o 12 - 31 %.



Rys. 1. Przyrost zawartości wody w jabłku podczas rehydracji w wodzie w temperaturze 4°C (linia ciągła – model Weibulla, linia przerywana – model dyfuzyjny, punkty – wartości doświadczalne).



Rys. 2. Przyrost zawartości wody w jabłku podczas rehydracji w mleku w temperaturze 4°C (linia ciągła – model Weibulla, linia przerywana – model dyfuzyjny, punkty – wartości doświadczalne).

Do opisu danych eksperymentalnych zastosowano matematyczne modele omówione powyżej, a rysunki 1 i 2 przedstawiają przykładowe wyniki rehydracji odpowiednio w wodzie i mleku w temperaturze 4°C (punkty), zaś linie odpowiadają wartościom przewidywanym na podstawie modeli. W tabeli 1 zestawiono, występujące w modelu Weibulla, wyrażone w minutach wartości parametru α , które określają czas potrzebny do osiągnięcia około 63%-owego, w stosunku do całkowitego, przyrostu wody. Parametr ten zmniejszał się wraz ze zwiększaniem temperatury. Przykładowo, do osiągnięcia 63% całkowitego przyrostu wody

Tabela 1. Parametr szybkości α , średnie odchylenie procentowe od wartości eksperymentalnych P i energia aktywacji procesu rehydracji (model Weibulla)

t, °C	woda						mleko					
	suszu konwekcyjny			suszu osmotyczno-konw.			suszu konwekcyjny			suszu osmotyczno-konw.		
	α , min	P, %	E_a , kJ/(mol·K)	α , min	P, %	E_a , kJ/(mol·K)	α , min	P, %	E_a , kJ/(mol·K)	α , min	P, %	E_a , kJ/(mol·K)
4	149	4,9	12,1 $r^2=0,98$	160	2,9	21,0 $r^2=0,98$	114	4,3	11,7 $r^2=0,99$	83	5,5	-
25	96	3,7		76	2,6		84	3,5		71	3,0	
40	82	4,3		57	2,5		63	5,3		47	3,1	

Tabela 2. Współczynniki dyfuzji D, średnie odchylenie procentowe od wartości eksperymentalnych P i energia aktywacji procesu rehydracji (model dyfuzyjny)

t, °C	woda						mleko					
	suszu konwekcyjny			suszu osmotyczno-konw.			suszu konwekcyjny			suszu osmotyczno-konw.		
	D, m ² /s· 10 ¹⁰	P, %	E_a , kJ/(mol·K)	D, m ² /s· 10 ¹⁰	P, %	E_a , kJ/(mol·K)	D, m ² /s· 10 ¹⁰	P, %	E_a , kJ/(mol·K)	D, m ² /s· 10 ¹⁰	P, %	E_a , kJ/(mol·K)
4	2,3	6,3	6,2 $r^2=0,99$	2,2	5,8	10,8 $r^2=0,99$	2,6	7,1	5,9 $r^2=0,98$	3,2	5,0	-
25	2,9	5,3		3,3	6,0		3,0	6,8		3,3	6,5	
40	3,1	4,7		3,8	5,4		3,5	4,0		3,9	6,2	

suszu konwekcyjny podczas rehydracji w wodzie w temperaturze 4°C potrzebował 149 minut, a w temperaturze 40°C – 82 minuty. Odpowiednie wartości dla suszu osmotyczno-konwekcyjnego wynosiły 160 i 57 minut. Wartości parametru α dla suszy rehydrowanych w mleku były mniejsze.

Parametr β , zależny od mechanizmu wnikania wody do tkanki, przyjmował wartości od 0,46 do 0,53 dla suszu osmotyczno-konwekcyjnego i od 0,45 do 0,50 dla owoców suszonych konwekcyjnie. Te wartości świadczą, że wewnętrzna dyfuzja odgrywała najważniejszą rolę w procesie wymiany masy podczas uwadniania. Za wyjątkiem rehydracji w mleku suszu osmotyczno-konwekcyjnego, wraz ze zwiększeniem temperatury malała wartość parametru β , co potwierdza rozważania Nelsona [10], który podał, że im niższe wartości β , tym proces przebiega szybciej w krótszym czasie.

Model Weibulla bardzo dobrze opisuje wartości doświadczalne. Potwierdzają to średnie odchylenia procentowe (tab. 1), przyjmujące w większości wartości poniżej 5% oraz wartości współczynników determinacji, mieszczące się w granicach 0,98-0,99. Model dyfuzyjny nieco gorzej dopasowuje się do wartości eksperymentalnych (tab. 2), ale średnie odchylenie procentowe w większości w granicach 5% < P < 10% świadczy o dobrym dopasowaniu tego modelu ($r^2=0,90-0,98$).

Wartości współczynników dyfuzji D, obliczone na podstawie równania 2, zamieszczono w tabeli 2. Zgodnie z oczekiwaniami, ich wartości rosły istotnie wraz ze zwiększaniem temperatury, natomiast rodzaj suszu i środowisko rehydracji

były czynnikami w niewielkim stopniu różnicującymi wartości współczynników dyfuzji.

Wartości równowagowe przyrostu wody, wykorzystywane do obliczeń w obydwu modelach, były niezależne od temperatury procesu. Podobne spostrzeżenia poczynili Machado i wsp. [8], analizując kinetykę wnikania wody do płatków kukurydzianych. Stwierdzono wpływ rodzaju suszu i medium immersyjnego na wartości równowagowe. Po 24 godzinach uwadniania dla jabłka suszonego konwekcyjnie przyrost wody wyniósł $4,93 \pm 0,15$, a dla konwekcyjno-osmotycznego $3,25 \pm 0,03$ kg/kg pocz. s.s., gdy rehydrację prowadzono w wodzie. Podczas uwadniania suszy w mleku odpowiednie wartości wyniosły $3,45 \pm 0,09$ i $2,37 \pm 0,10$ kg/kg pocz. s.s.

Zależności odwrotności parametru szybkości w modelu Weibulla (α) oraz współczynnika D w modelu dyfuzyjnym od temperatury były zgodne z równaniem Arrheniusa, co umożliwiło wyznaczenie energii aktywacji E_a (tab. 1 i 2). Jedyne dla suszu osmotyczno-konwekcyjnego rehydrowanego w mleku niskie współczynniki korelacji równania (poniżej 0,9) uniemożliwiły określenie energii aktywacji. Zbliżone wartości energii aktywacji otrzymane w obydwu modelach dla suszu konwekcyjnego mogą świadczyć o tym, że wpływ temperatury na szybkość absorpcji wody nie zależy od rodzaju środowiska rehydracji. Energia aktywacji suszu osmotyczno-konwekcyjnego przyjmowała wyższe wartości, a więc dla tego produktu proces wchłaniania wody był bardziej wrażliwy na zmiany temperatury.

PODSUMOWANIE

Zaprezentowana w artykule praca badawcza pozwala na stwierdzenie, iż przebieg rehydracji suszonego jabłka zależy od sposobu otrzymania suszu, rodzaju środowiska i temperatury procesu. Ilości wchłoniętej wody były większe dla suszu konwekcyjnego, w czasie rehydracji prowadzonej w wodzie oraz w wyższych temperaturach. Wartości równowagowe przyrostu wody okazały się być niezależne od temperatury.

Model Weibulla, mimo że nie jest oparty na podstawach teoretycznych, a przedstawia proces jako ciąg następujących po sobie probabilistycznych zdarzeń (ewentualnie kontrolowanych przez uszkodzenia struktury stanowiące barierę dla ruchu masy), bardzo dobrze opisuje proces wnikania wody do tkanki jabłka. Stwierdzono, że parametr kształtu modelu, zależny od mechanizmu procesu, przyjmował małe wartości, wskazujące, że opór wewnętrzny transportu masy odgrywał ważną rolę. Znalazło to potwierdzenie w fakcie, iż model dyfuzyjny również przewiduje dane eksperymentalne stosunkowo dobrze. Wartości energii aktywacji, obliczone na podstawie obydwo modeli i niezależne od rodzaju stosowanego środowiska, pozwalają oszacować zmiany w ilości wchłanianej wody na skutek zmian temperatury.

Uzyskane wyniki badań posłużą do optymalizacji projektowania i przewidywania przebiegu procesu uwadniania suszonej żywności.

LITERATURA

- [1] Abdel Kader Z.M.: Study of some factors affecting water absorption by fava beans during soaking, 1995, *Food Chemistry*, 53, 235-238.
- [2] Abu-Ghannam N., McKenna B.: Hydration kinetics of red kidney beans (*Phaseolus vulgaris* L.), 1997, *Journal of Food Science*, 62, 520-523.
- [3] Bhattacharya S.: Kinetics of hydration of raw and roasted corn semolina, 1995, *Journal of Food Engineering*, 25, 21-30.
- [4] Cuhna L.M., Oliveira F.A.R., Oliveira C.A.: Optimal experimental design for estimating the kinetic parameters of processes described by the Weibull probability distribution function, 1998, *Journal of Food Engineering*, 37, 175-191.
- [5] Doymaz I.: Convective air drying characteristics of thin layer carrots, 2004, *Journal of Food Engineering*, 61, 359-364.
- [6] Engels C., Hendrickx M., Tobback P.: Limited multilayer desorption of brown, parboiled rice, 1987, *International Journal of Food Science and Technology*, 22, 219-223.
- [7] Lu R., Siebenmorgen T.J., Archer T.R.: Absorption of water in long-grain rough rice soaking, 1994, *Journal of Food Process Engineering*, 17, 141-154.

- [8] Machado M.F., Oliveira R.A.R., Gekas V., Singh R.P.: Kinetics of moisture uptake and soluble-solids loss by breakfast cereal immersed in water, 1998, *International Journal of Food Science and Technology*, 33, 225-237.
- [9] Marabi A., Jacobson M., Livings S.J., Saguy I.S.: Effect of mixing and viscosity on rehydration of dry food particulates, 2004, *European Food Research and Technology*, 218, 339-344.
- [10] Nelson W.: Hazard plotting for incomplete failure data, 1969, *Journal of Quality Technology*, 1, 27-52.
- [11] Oliveira F.A.R.: Ilincanu L., Rehydration of dried plant tissues: Basic concepts and mathematical modelling, *Processing Foods* (eds. F.A.R. Oliveira & J.C. Oliveira), CRC Press LLC, 1999, 201-227.
- [12] Peleg M.: An empirical model for the description of moisture sorption curves, 1988, *Journal of Food Science*, 53, 1216-1217, 1219.
- [13] Sanjuan N., Bon J., Clemente G., Mulet A.: Changes in the quality of dehydrated broccoli florets during storage, 2004, *Journal of Food Engineering*, 62, 15-21.
- [14] Schmidt K., Bouma J.: Estimating shelf-life of cottage cheese using hazard analysis, 1992, *Journal of Dairy Science*, 75, 2922-2927.
- [15] Sopade P.A., Ajisegiri E.S., Badau M.H.: The use of Peleg's equation to model water absorption in some cereal grains during soaking, 1992, *Journal of Food Engineering*, 15, 269-283.
- [16] Tagawa A., Kitamura Y., Murata S.: Thin layer drying characteristics of adzuki beans, 1996, *Transactions of the ASAE*, 39, 605-609.
- [17] Witrowa-Rajchert D.: Rehydracja jako wskaźnik zmian zachodzących w tkance roślinnej w czasie suszenia, Warszawa, Wydawnictwo „Rozwój SGGW”, 1999.
- [18] Witrowa-Rajchert D.: Matematyczne modelowanie procesu rehydracji suszonej tkanki jabłka, 2003, *Acta Agrophysica*, 82, 193-204.

MODELLING OF WATER IMBIBITION DURING REHYDRATION OF DRIED APPLE

SUMMARY

Water absorption during rehydration in water and milk of convective and osmo-convective dried apple was investigated in this work. Rehydration was done at 4, 25 and 40°C. Quantity of absorbed water was greater for convective dried material, during rehydration in water. The higher the temperature the larger the increase of water mass. Two mathematical models, diffusion and Weibull model were applied to describe of the experimental data. Better results were obtained with the Weibull model.