

Сорбционни изотерми на екструдати от нахут

Теодора Ангелова¹, Аделина Василева², Живка Горанова^{3*},
Николай Пенев⁴, Мира Жонисова⁵

¹Институт по растителни генетични ресурси „Константин Малков“,
ул. Дружба 2, 4122 Садово, Селскостопанска академия, България

²Технически университет - София, Филиал Пловдив, Катедра
„Машиностроене и уредостроене“, ул. „Цанко Дюстабанов“ № 25,
4000 Пловдив, България

³Институт по консервиране и качество на храните, бул. „Васил
Априлов“ № 154, 4003 Пловдив, Селскостопанска академия, България

⁴Университет по хранителни технологии, 4000 Пловдив,
бул. „Марица“ № 26, България

⁵Алматински технологичен университет, Република Казахстан

Moisture Sorption Isotherms of Chickpea Extrudates

Teodora Angelova¹, Adelina Vasileva², Zhivka Goranova^{3*},
Nikolay Penov⁴, Mira Zhonyssova⁵

¹Institute of Plant Genetic Resources "Konstantin Malkov", 2 Druzhdna Str., 4122
Sadovo, Agricultural Academy, Bulgaria

²Technical University of Sofia, Branch Plovdiv, Department of Mechanical and
Instrument Engineering, 25 Tsanko Duistabanov Str., 4000 Plovdiv, Bulgaria

³Institute of Food Preservation and Quality - Plovdiv, 154 Vasil Aprilov Blvd.,
4003 Plovdiv, Agricultural Academy, Bulgaria

⁴University of Food Technologies, 24 Maritza Blvd., 4000 Plovdiv, Bulgaria

⁵Almaty Technological University, Almaty, The Republic of Kazakhstan

*E-mail: jivka_goranova@abv.bg

Original scientific paper

РЕЗЮМЕ

Определени са адсорбционните равновесни изотерми на екструдати от нахут, получени при различни условия на екструдирание, при температура 25°C. Диапазонът на водната активност включва стойности от 0.113 до 0.843, получени чрез

SUMMARY

The adsorption equilibrium isotherms at a temperature of 25°C of chickpea extrudates obtained under different extrusion conditions were determined. The range of relative humidity includes values from 0.113 to 0.843 obtained by saturated solutions of

наситени разтвори на LiCl, CH₃COOK, MgCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, NaBr, NaCl, KCl. Стойностите на равновесните влажности при всички проби са в границите от 2.97% с. м. до 25.46% с. м.

Графичният анализ на изотермите показва S-образна форма, т.е. те са от II^{PI} тип спрямо класификацията на Brunauer.

Мономолекулната влажност (MMC) е пресметната като се линеаризира моделът на Brunauer-Emmett-Teller (BET). Данните на показателя варират от 5.54% с. м. до 7.11% с. м. и отговарят на водна активност в диапазона от 0.225 до 0.328.

Двупараметричните модели на Oswin, Henderson, Chung-Pfost и Halsey са използвани за описание на получените изотерми. Най-задоволително описващият модел е оценен чрез критериите средна относителна (P, %) и стандартна грешка (SEM).

Ключови думи: сорбционни изотерми, водна активност, равновесна влажност, мономолекулна влажност, нахут, екструдати

УВОД

Семената на бобовите растения са ценна храна за хората и домашните животни. Високото съдържание на белтъчини в семената им е повече, сравнено с това на средно по качество говеждо месо (19-20%). Белтъците им съдържат почти всички незаменими аминокиселини. Семената на някои зърнено-бобови култури, освен белтъчини, съдържат и много мазнини, витамини. Източник са и на комплексни въглехидрати, хранителни влакнини, полиненаситени свободни мастни киселини.

LiCl, CH₃COOK, MgCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, NaBr, NaCl, KCl.

The values of the equilibrium moisture content for all samples are in the range from 2.97% d. b. to 25.46% d. b.

The graphical analysis of the isotherms shows S-shape profiles, i.e. they are type II according to Brunauer's classification.

The monolayer moisture content (MMC) was calculated by linearizing the Brunauer-Emmett-Teller (BET) model. The indicator data range from 5.54% d. b. to 7.11% d. b. and correspond to water activity in the range from 0.225 to 0.328.

Oswin, Henderson, Chung-Pfost, and Halsey two-parameter models were applied to describe the obtained isotherms. The most satisfactorily descriptive model was evaluated by mean relative error (P, %) and standard deviation (SEM).

Key words: sorption isotherms, relative humidity, equilibrium moisture content, monolayer moisture content, chickpea, extrudates

INTRODUCTION

Legume seeds are valuable food for humans and domestic animals. The high protein content of their seeds is more compared to that of average quality beef (19-20%).

Their proteins contain almost all essential amino acids.

The seeds of some legume, in addition to proteins, also contain a lot of fat and vitamins.

They are also a source of complex carbohydrates, dietary fibre, and polyunsaturated free fatty acids.

Сухите продукти от бобови култури са по-евтини и имат по-продължителен срок на съхранение.

Нахутът (*Cicer arietinum* L.) е третата най-важна бобова култура в света (след сух боб и сух грах).

Изследванията показват, че културата е отличен източник на белтъци (24.4%), хранителни влакнини (9.0%), въглехидрати (60.0%), фолати и микроелементи, като желязо, молибден, манган (Tharathan and Mahadevamma, 2003; Vojňanská et al., 2012; Malunga et al., 2014). Съобщава се, че нахутът намалява нивата на холестерола и кръвната глюкоза, и е подходящ при здравословни диети за намаляване риска от сърдечно-съдови заболявания и диабет.

Екструдирането е „високо температурна – кратковременна“ обработка, при която от селскостопанските суровини, обикновено в гранулирана форма или под формата на прах, се получават готови за консумация хранителни продукти. Термичната обработка на бобовите растения значително подобрява качеството на белтъците и тяхната усвояемост от организма, и намалява съдържанието и/или инактивира антихранителните фактори.

Сорбционните характеристики (равновесна и мономолекулярна влажност) играят важна роля при определянето на режими за обработка, транспортиране и съхранение на порести – хигроскопични продукти.

Познавайки поведението на хранителния продукт във времето, могат да бъдат предвидени или умишлено провокирани определени физико-химични и биологични

Dry legume products are cheaper and have a longer shelf life.

Chickpeas (*Cicer arietinum* L.) are the third most important leguminous crop in the world after dry beans and dry peas.

Research shows that the crop is an excellent source of proteins (24.4%), dietary fibre (9.0%), carbohydrates (60.0%), folate and microelements such as iron, molybdenum, manganese (Tharathan and Mahadevamma, 2003; Vojňanská et al., 2012; Malunga et al., 2014). Chickpeas are reported to reduce cholesterol and blood glucose levels, and are suitable in healthy diets to reduce the risk of cardiovascular disease and diabetes.

Extrusion is a "high temperature – short time" processing in which agricultural raw materials, usually in granular or powder form, are produced into ready-to-eat food products.

Heat treatment of legumes significantly improves the quality of proteins and their digestibility by the body, and reduces the content and/or inactivates anti-nutritional factors.

Sorption characteristics (equilibrium and monomolecular moisture content) have an important role in determining conditions of processing, transportation and storage of porous – hygroscopic products.

Knowing the behavior of the food product over time, certain physicochemical and biological processes can be predicted or deliberately provoked.

процеси. Сорбционните характеристики позволяват моделиране на процеси, като сушене, окисление на липиди, агломерация на брашнени частици и т.н. Крайната цел е максимално запазване на качествените характеристики – цвят, мирис, вкус и ограничаване на микробиологичната обсемененост в допустимите норми (Suppakul et al., 2013; Muzaffar and Kumar, 2016; Lee and Robertson, 2022).

Основната цел на изследването се базира върху ограничените научни данни относно сорбционните изотерми на екструдати от нахут, което налага необходимостта от определянето им.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИ

За провеждане на експерименталните изследвания е използван нахут (*Cicer arietinum* L.) сорт № 27 от реколта 2019 г., в Института по растителни генетични ресурси „Константин Малков“ – гр. Садово.

Раздробяването на нахута се извърши с дискова дробилка, а смилането на валцмашина (трикратно), последователно съчетано с междинно пресяване на получените фракции. Избраният за екструзия грис от нахут е с клас на едрината 28/42 (710 µm/450 µm).

Към гриса от нахут добавихме дестилирана вода за постигане на желаната влажност (Таблица 1), след което пробите се хомогенизираха и съхраняваха 12 часа при 5°C в затворени полиетиленови пликове. Преди екструдиране се темперираха в продължение на 2 часа при стайна температура.

Грисът от нахут се екструдира на едношнеков

The sorption characteristics allow the modeling of processes such as drying, lipid oxidation, agglomeration of flour particles, etc.

The ultimate goal is maximum preservation of quality characteristics – color, odor, taste and limitation of microbiological contamination within the permissible limits (Suppakul et al., 2013; Muzaffar and Kumar, 2016; Lee and Robertson, 2022).

The main objective of the study is based on the limited scientific data regarding the sorption isotherms of chickpea extrudates, which necessitates their determination.

MATERIAL AND METHODS

Chickpea (*Cicer arietinum* L.) variety № 27 from the 2019 harvest was used for conducting the experimental research, at the Institute of Plant Genetic Resources "Konstantin Malkov" – Sadovo.

The crushing of the chickpeas are done with a disc mill crusher, and the grinding on a rolling mill (three times), successively combined with intermediate sieving of the obtained fractions. The chickpea semolina chosen for extrusion has a size class of 28/42 (710 µm/450 µm).

Distilled water was added to the chickpea semolina to achieve the desired moisture content (Table 1), after which the samples were homogenized and stored for 12 hours at 5°C in sealed polyethylene bags. They were tempered for 2 hours at room temperature before extrusion.

Chickpea semolina was extruded in a single-screw laboratory

лабораторен екструдер "Brabender 20 DN" (Германия), оборудван с необходимата измервателна апаратура, при различни параметри на процеса, дадени в Таблица 1. По време на опитите температурите на първа и втора зона на екструдера бяха фиксирани съответно на 100 и 150°C. Температурата на матрицата, честотата на въртене на основния и дозирация шнек варират в зависимост от плана на експеримента (Таблица 1). Отворът на дюзата на матрицата е кръгъл с диаметър 4 mm. Степента на компресия на шнека е 3:1.

extruder "Brabender 20 DN" (Germany), equipped with the necessary measuring equipment, at different process parameters given in Table 1. During the experiments, the temperatures of the first and second zone of the extruder were fixed respectively at 100 and 150°C.

The die temperature, screw speed and feed screw speed varied depending on the experimental design (Table 1).

The nozzle hole of the die is round with a diameter of 4 mm.

The screw compression ratio is 3:1.

Таблица 1. Условия на екструдиране
Table 1. Extrusion conditions

Проба Sample №	Влажност Moisture (%)	Температура на матрицата Barrel temperature (°C)	Честота на въртене на основния шнек Screw speed (rpm)	Честота на въртене на дозирация шнек Feed screw speed (rpm)
1	17	160	170	50
2	29	160	170	50
3	23	140	170	50
4	23	180	170	50
5	23	160	130	50
6	23	160	210	20
7	23	160	170	20
8	23	160	170	80
9	23	160	170	50

Методи

Влага, % суха маса – спрямо АОАС 960.39, 1990.

Сорбционни характеристики

Сорбционните равновесни изотерми на изследваните екструдати и контролната проба (неекструдирано брашно от нахут) се определят посредством стандартен статичен гравиметричен метод (Wolf et al., 1985; Bell and Labuza, 2000), широко използван от български и чуждестранни научни колективи (Ruskova, 2014; Toshkov et al., 2014; Stępień et al., 2020; Aviara, 2020).

Methods

Moisture content, % dry basis, according to AOAC 960.39, 1990.

Sorption characteristics

The sorption equilibrium isotherms of the investigated extrudates and the control sample (non-extruded chickpea flour) were determined using a standard static gravimetric method (Wolf et al., 1985; Bell and Labuza, 2000), widely used by Bulgarian and foreign scientific teams (Ruskova, 2014; Toshkov et al., 2014; Stępień et al., 2020; Aviara, 2020).

Подготовката на пробите за процеса на адсорбция включва: предварително смилане и изсушаване на екструдатите при 105°C до постоянна маса в сушилна камера за 24 часа. В алуминиеви тегловни съдчета се претеглят проби от по 0.5000 g±0.0050 g, като се поставят в хигростати (над осем наситени разтвори на соли – LiCl, CH₃COOK, MgCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, NaBr, NaCl, KCl), поддържащи над повърхността си водна активност в диапазона от 0.113 до 0.843. Във всеки един от хигростатите поставихме три успоредни проби, като при соли с водни активности над 0.4 са необходими кристалчета тимол за предотвратяване на нежелана (евентуално плесенясване) микробиологична обсемененост (Petrova, 2011).

Хигростатите temperирахме в термостат при постоянна температура от 25±0.1°C в продължение на един месец.

Равновесната влажност определихме по сушилният метод, спрямо AOAS (1990).

Достигнатото равновесие установихме чрез три последователни претегляния на пробата с аналитична везна (с точност до ± 0.0001 g), показваща еднакъв резултат (с точност до ±0.001 g) (Penov et al., 2013).

Математично моделиране на сорбционните характеристики

За описание на получените сорбционни равновесни изотерми са избрани двупараметричните модели на Chung-Pfost, Halsey, Oswin и Henderson, препоръчани от American Society of Agricultural Engineers (ASAE) (Igathinathane et al., 2005):

The preparation of the samples for the adsorption process includes: pre-grinding and drying the extrudates at 105°C to a constant weight in a drying chamber for 24 hours.

Samples of 0.5000 g±0.0050 g each were weighed in aluminum weighing vessels, placing them in hygrometers (over eight saturated salt solutions – LiCl, CH₃COOK, MgCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, NaBr, NaCl, KCl), supporting above its surface relative humidity in the range of 0.113 to 0.843.

Three parallel samples in each of the hygrometers were placed, and for salts with relative humidity above 0.4, thymol crystals are needed to prevent unwanted (possibly moldy) microbiological contamination (Petrova, 2011).

The hygrometers were tempered in a thermostat at a constant temperature of 25±0.1°C for one month.

The equilibrium humidity content was determined by the drying method, according to AOAS (1990).

The reached equilibrium was established by three consecutive weighings of the sample with an analytical balance (with an accuracy of ± 0.0001 g) showing the same result (with an accuracy of ±0.001 g) (Penov et al., 2013).

Mathematical modeling of sorption characteristics

The two-parameter models of Chung-Pfost, Halsey, Oswin, and Henderson, recommended by the American Society of Agricultural Engineers (ASAE) (Igathinathane et al., 2005) were chosen to describe the obtained sorption equilibrium isotherms:

$$\text{Oswin} \quad M = A \left[\frac{a_w}{(1-a_w)} \right]^B \quad (1)$$

$$\text{Henderson} \quad (1 - a_w) = \exp(-A * M^B) \quad (2)$$

$$\text{Chung-Pfost} \quad a_w = \exp[-A \exp(-BM)] \quad (3)$$

$$\text{Halsey} \quad a_w = \exp(-AM^{-B}) \quad (4)$$

където: M е равновесна влажност, % с.м.; a_w – водна активност; A и B – коефициенти.

Критерии за годност на моделите

За потвърждаване на подходящото подбиране на модел, задоволително описващ получените сорбционни изотерми за съответната проба, са разгледани следните критерии за оценка и сравнение – средна относителна грешка (P , %) и стандартно отклонение (SEM).

$$P = \frac{100}{N} \sum \left| \frac{M_i - \hat{M}_i}{M_i} \right| \quad (5)$$

$$SEM = \sqrt{\frac{\sum (M_i - \hat{M}_i)^2}{df}} \quad (6)$$

където: M_i и \hat{M}_i са експериментална и предсказана равновесна влажност; N е броят на опитите; df са степените на свобода.

Моделът на Brunauer-Emmett-Teler (BET) (Уравнение 7), валиден за $a_w < 0.5$ (Brunauer et al., 1938), е линеаризиран (Уравнение 8) за определяне на мономолекулната влажност:

$$M = \frac{M_m C a_w}{(1-a_w)(1-a_w + C a_w)} \quad (7)$$

$$\frac{a_w}{(1-a_w)M} = P + Q a_w \quad (8)$$

where: M is equilibrium moisture content, % d. b.; a_w – relative humidity, decimal; A and B – coefficients.

Model fit criteria

To confirm the appropriate selection of a model satisfactorily describing the obtained sorption isotherms for the respective sample, the following evaluation and comparison criteria were considered – mean relative error (P , %) and standard deviation (SEM).

where: M_i and \hat{M}_i are experimentally observed and predicted by the model value of the equilibrium moisture content; N is the number of data points; df is the degree of freedom.

The Brunauer-Emmett-Teler (BET) model (Eq. 7), valid for $a_w < 0.5$ (Brunauer et al., 1938), was linearized (Eq. 8) to determine the monolayer moisture content:

където: M_m е мономолекулната влажност; M е равновесната влажност, % с. м.; a_w е водната активност; C е коефициент.

Всички опити са проведени в минимална трикратна повтаряемост.

where: M_m is monolayer moisture content; M is equilibrium moisture content, % d. b.; a_w is relative humidity; C is coefficient.

All experiments were performed in minimum triplicate.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Равновесната влажност е важна сорбционна характеристика на всеки продукт. Достигането ѝ гарантира изравняване на парциалното налягане на наситените водни пари над и в продукта, в условия на постоянна температура.

Числовите стойности, отговарящи на изменението на равновесната влажност за процеса на адсорбция при промяна на относителната влажност на средата и константна температура (25°C), са представени в Таблица 2 (за неекструдирано брашно от нахут – контрола и екструдати от нахут – проби с № 1, 2, 3 и 4) и Таблица 3 (за екструдати от нахут – проби с № 5, 6, 7, 8 и 9).

RESULTS AND DISCUSSION

Equilibrium moisture content is an important sorption characteristic of any product. Attainment of equilibrium moisture ensures equalization of the partial pressure of saturated water vapor above and within the product, under conditions of constant temperature.

The numerical values corresponding to the change in equilibrium moisture content for the adsorption process with a change in the relative humidity of the relative air humidity and constant temperature are presented in Table 2 (for non-extruded chickpea flour - control and chickpea extrudates - samples № 1, 2, 3, and 4) and Table 3 (for chickpea extrudates - samples № 5, 6, 7, 8 and 9).

Таблица 2. Равновесна влажност (EMC, % с.м.) и стандартно отклонение (SD) за процеса на адсорбция на контролната проба и на екструдати от нахут (проби № 1, 2, 3, 4) при температура 25°C и $a_w=0.113\pm 0.843$

Table 2. Equilibrium moisture content (EMC, % d.b.) and standard deviation (SD) for adsorption process of the control sample and chickpea extrudates (sample № 1, 2, 3, 4) at 25°C and $a_w=0.113\pm 0.843$

Соли Sel	a_w	Контрола Control		1		2		3		4	
		EMC	SD	EMC	SD	EMC	SD	EMC	SD	EMC	SD
LiCl	0.113	5.54	0.20	3.55	0.03	4.10	0.09	3.29	0.07	3.20	0.16
CH ₃ COOK	0.225	6.73	0.23	5.43	0.03	5.84	0.25	5.53	0.08	5.08	0.05
MgCl ₂	0.328	7.99	0.17	6.82	0.11	7.02	0.04	6.56	0.12	6.38	0.05
K ₂ CO ₃	0.432	10.65	0.15	9.89	0.26	10.15	0.19	9.37	0.10	10.03	0.21
Mg(NO ₃) ₂	0.529	12.93	0.09	11.34	0.08	11.52	0.27	10.66	0.07	10.77	0.15
NaBr	0.576	16.52	0.16	12.04	0.27	12.24	0.27	12.03	0.24	11.70	0.18
NaCl	0.753	19.43	0.14	16.45	0.32	15.44	0.19	16.75	0.23	17.16	0.09
KCl	0.843	25.46	0.24	21.92	0.36	22.64	0.31	23.17	0.20	22.04	0.26

*EMC – Равновесна влажност / Equilibrium moisture content

**SD – Стандартно отклонение / Standard deviation

Таблица 3. Равновесна влажност (EMC, % с.м.) и стандартно отклонение (SD) за процеса на адсорбция на екструдати от нахут (проби № 5, 6, 7, 8, 9) при температура 25°C и $a_w=0.113\pm 0.843$
Table 3. Equilibrium moisture content (EMC, % d.b.) and standard deviation (SD) for adsorption process of chickpea extrudates (sample № 5, 6, 7, 8, 9) at 25°C and $a_w=0.113\pm 0.843$

Соли Sel	a_w	5		6		7		8		9	
		EMC	SD	EMC	SD	EMC	SD	EMC	SD	EMC	SD
LiCl	0.113	3.45	0.09	3.26	0.05	2.97	0.05	2.99	0.06	3.54	0.11
CH ₃ COOK	0.225	5.32	0.05	5.56	0.02	4.90	0.03	4.72	0.02	5.09	0.01
MgCl ₂	0.328	6.74	0.13	6.47	0.05	6.27	0.13	5.98	0.05	6.04	0.05
K ₂ CO ₃	0.432	9.15	0.14	9.84	0.17	9.28	0.15	9.22	0.10	9.01	0.06
Mg(NO ₃) ₂	0.529	10.97	0.18	10.81	0.25	10.88	0.10	10.22	0.15	10.92	0.16
NaBr	0.576	11.67	0.11	11.88	0.11	11.84	0.04	11.20	0.05	16.09	0.20
NaCl	0.753	17.35	0.29	17.29	0.15	17.22	0.14	16.30	0.08	17.35	0.36
KCl	0.843	23.43	0.28	23.39	0.34	23.55	0.26	22.54	0.15	23.01	0.26

*EMC – Равновесна влажност / Equilibrium moisture content

**SD – Стандартно отклонение / Standard deviation

Данните от таблиците потвърждават твърдението, че увеличението на водната активност е правопрпорционално на равновесната влажност при константни стойности на температурата. Стойностите на равновесните влажности на всички проби са в диапазона от 2.97% с. м. до 25.46% с. м., като контролната проба се отличава с по-високи стойности. Равновесната влажност за екструдатите от нахут – проби с № 1, 3, 5, 6, 7, 8 и 9 при $a_w=0.432$ варира в тесни граници от 9.01% с. м. до 9.84% с. м. Подобни резултати са докладвани в изследване на екструдати, получени от брашно от овесени ядки, изсушен зелен грах, листа и семена от сминдух, оризово и царевично брашно (Wani and Kumar, 2016). За екструдати от царевича, просо, обезмаслена соя и тропически сладък картоф горната граница на равновесната влажност при температура 30°C достига до 30% с. м. (Sahu and Patel, 2020). Резултатите, получени при изследване на сорбционните характеристики на нахутено

The data from the tables confirm the statement that the increase in relative humidity is directly proportional to the equilibrium moisture content at constant temperature values.

The equilibrium moisture values of all samples ranged from 2.97% d. b. to 25.46% d. b., with the control sample having higher values.

The equilibrium moisture content for the chickpea extrudates – samples № 1, 3, 5, 6, 7, 8, and 9 at $a_w=0.432$ varied within narrow limits from 9.01% d. b. to 9.84% d. b. Similar results were reported in study of extrudates obtained from oat flour, dried green peas, fenugreek leaves and seeds, rice and maize flour (Wani and Kumar, 2016).

For corn, millet plant, defatted soybean and elephant foot yam extrudates, the upper limit of equilibrium moisture content at 30°C reaches 30% d. b. (Sahu and Patel, 2020).

The results obtained during the study of the sorption characteristics of chickpea flour show that the values

брашно показват, че стойностите за равновесна влажност при температура 20°C варират в границите от 6.89% с. м. до 23.85% с. м., а при температура 30°C – от 5.71% с. м. до 20.22% с. м. (Durakova and Menkov, 2005). Те кореспондират с резултатите от нашето проучване. Въпреки близките средни стойности за равновесна влажност, всеки един от изследваните продукти притежава своя специфика (физико-химичен състав и структура), която налага индивидуалното им проучване.

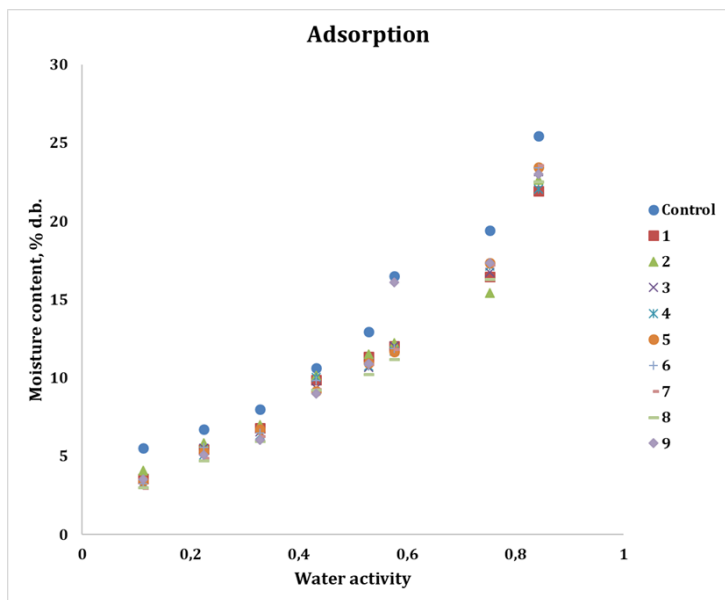
Зависимостта между равновесната влажност и водната активност се дава от опитно построената при определена (постоянна) температура сорбционна изотерма. Фигура 1 показва експерименталните данни, получени след адсорбция на контролната проба и екструдатите от нахут.

for equilibrium moisture content at a temperature of 20°C range from 6.89% d. b. to 23.85% d. b., and at a temperature of 30°C – from 5.71% d. b. to 20.22% d. b. (Durakova and Menkov, 2005).

They correspond with the results of our study.

Despite the close average values for equilibrium moisture content, each of the studied products has its own specificity (physicochemical composition and structure), which requires their individual study.

The relationship between equilibrium moisture content and relative humidity is given by the experimentally constructed sorption isotherm at a certain (constant) temperature. Figure 1 gives the experimental data obtained after adsorption performed on the control sample and the chickpea extrudates.



Фиг. 1. Адсорбционни изотерми при 25°C
Fig. 1. Adsorption isotherms at 25°C

Изотермите дават възможност да се съди за характера и количеството на различните видове свързана вода.

Опитно могат да бъдат получени чрез навлажняване (адсорбция) на сух или чрез сушене (десорбция) на влажен продукт (Bell and Labuza, 2000). Построените при 25°C сорбционни изотерми на контролната проба и екструдатите от нахут имат S-образен характер – характерен за повечето хранителни продукти.

Резултатите кореспондират с тези, получени от други авторски колективи (Petrova, 2011; Ruskova, 2014; Wani and Kumar, 2016; Sahu and Patel, 2020; Stępień et al., 2020; Aviara, 2020).

Това са равновесни изотерми на колоидни капилярно-порести тела от II^{-DM} тип според класификацията на Brunauer et al. (1938). При ниска влажност характера на S-образните изотерми е типичен за мономолекулната адсорбция (водата е силно свързана с твърдия скелет), а при висока влажност – за полимолекулната адсорбция. От фигурата се вижда, че контролната проба проявява по-висока адсорбционна способност (хигроскопичност) сравнена с изследваните екструдати, които са с близки/подобни едни на други адсорбционни капацитети.

Математичните модели на сорбционните изотерми позволяват да се предскаже равновесната влажност на продукта за условия, за които не са провеждани експерименти. За описание на равновесните изотерми в литературата са предложени голям брой теоретични и емпирични модели. Най-често използваните модели за описание на сорбционните изотерми на

Isotherms make it possible to judge the nature and amount of different types of bound water.

Experimentally, they can be obtained by wetting (adsorption) of dry product or by drying (desorption) of wet product (Bell and Labuza, 2000). The sorption isotherms obtained at 25°C of the control sample and the chickpea extrudates have S-shape profiles – characteristic of most food products.

The results correspond with those obtained by other author collectives (Petrova, 2011; Ruskova, 2014; Wani and Kumar, 2016; Sahu and Patel, 2020; Stępień et al., 2020; Aviara, 2020).

These are equilibrium sorption isotherms of colloidal capillary-porous bodies of type II according to the classification of Brunauer et al. (1938). At low relative humidity, the character of the S-shaped isotherms is typical for monomolecular adsorption (water is strongly associated with the solid skeletal system), and at high relative humidity – for polymolecular adsorption. It can be seen from the figure that the control sample exhibits a higher adsorption capacity (hygroscopicity) compared to the examined extrudates, which have close/similar adsorption capacities.

Mathematical models of sorption isotherms allow the equilibrium moisture content of the product to be predicted for conditions for which no experiments have been conducted. A large number of theoretical and empirical models have been proposed in the literature to describe equilibrium sorption isotherms. The most commonly used models for describing the sorption isotherms of extrudates, including the

екструдатите, включващи влиянието на температурата, са двупараметричните модели на Chung-Pfost, Halsey, Oswin и Henderson (Petrova, 2011; Ruskova, 2014), които и ние сме приложили.

Получените коефициенти на моделите, средните относителни грешки и стандартните отклонения са представени в Таблица 4. Като краен модел, описващ задоволително получените сорбционни изотерми, може да се предложи моделът, чиито стойности на P и SEM са най-ниски (Petrova, 2011).

influence of temperature, are the two-parameter models of Chung-Pfost, Halsey, Oswin and Henderson (Petrova, 2011; Ruskova, 2014), which we have also applied.

The obtained coefficients of the models, the average relative errors and standard deviations are presented in Table 4. As a final model satisfactorily describing the obtained sorption isotherms, the model with the lowest P and SEM values can be proposed (Petrova, 2011).

Таблица 4. Коефициенти на моделите (A, B), средна относителна грешка (P, %) и стандартно отклонение (SEM) за процеса на адсорбция на контролната проба и на екструдатите от нахут при температура 25°C

Table 4. Coefficients of the models (A, B), mean relative error (P, %), and standard deviation (SEM) for the process adsorption of the control sample and chickpea extrudates at 25°C

Проба Sample№	Модели Models	A	B	P	SEM
Контрола Control	Oswin	12.4105253	0.430367521	6.5651784	0.993033872
	Henderson	0.0150267613	1.50009559	8.771198	1.033553
	Chung-Pfost	3.34636052	0.121783909	10.20318	1.3452817
	Halsey	24.3340551	1.44076463	8.888443	2.442686
1	Oswin	10.2307782	0.453310739	6.020905	0.511247
	Henderson	0.0214423883	1.46861541	4.421458	0.566047
	Chung-Pfost	3.27830641	0.144620504	5.879911	0.7834276
	Halsey	14.9197659	1.33966127	11.40879	2.483647
2	Oswin	10.4239822	0.442467764	5.434434047	0.771285257
	Henderson	0.0165306782	1.56835158	6.592011	1.062112
	Chung-Pfost	3.64158097	0.152966733	6.94743	1.2854143
	Halsey	19.4762128	1.4420529	9.89688	1.948816
3	Oswin	10.0214748	0.493469286	4.208491068	0.401553321
	Henderson	0.0267457064	1.38665084	5.772172	0.785187
	Chung-Pfost	3.08376426	0.141352734	7.794622	1.2157394
	Halsey	13.8680071	1.31875338	10.16609	1.978619
4	Oswin	10.0091109	0.477477192	6.834446	0.585414102
	Henderson	0.0282774262	1.36418959	5.256972	0.535953
	Chung-Pfost	2.97856816	0.137708549	8.188599	0.844076
	Halsey	11.5675127	1.24389257	12.17958	2.917252
5	Oswin	10.0633474	0.501207744	2.369391924	0.226211565
	Henderson	0.0278405088	1.36759767	5.186225	0.749601
	Chung-Pfost	3.03727671	0.139388364	7.947986	1.267105
	Halsey	13.5312548	1.30788795	8.149328	1.889063
6	Oswin	10.1508084	0.494937346	4.570114378	0.455281048
	Henderson	0.0275478697	1.36637149	6.553053	0.749301
	Chung-Pfost	3.01768235	0.137217671	9.048821	1.1870314

	Halsey	13.1684891	1.2894304	10.94212	2.249355
7	Oswin	9.87494902	0.517365939	5.638301971	0.423426235
	Henderson	0.0342388687	1.28894668	4.913015	0.6118336
	Chung-Pfost	2.80520019	0.132984987	8.580701	1.166501
	Halsey	10.21122	1.19613833	11.80867	2.72855
8	Oswin	9.45597734	0.514003015	5.293013017	0.470766948
	Henderson	0.0346846154	1.30740538	6.263971	0.720904
	Chung-Pfost	2.85904591	0.140991073	9.457913	1.215082
	Halsey	10.0201811	1.21046147	11.26048	2.513659
9	Oswin	10.24100746	0.5277000	8.098919	1.91818
	Henderson	0.0361738127	1.23619146	11.22778	1.454587
	Chung-Pfost	2.60977061	0.11796918	15.79984	1.715124
	Halsey	9.77214692	1.15711564	14.23219	4.086678

Анализирайки получените статистически данни и критериите за подбор на подходящ модел за описание на сорбционните изотерми, моделът на Oswin може да бъде препоръчан като най-подходящ за контролната проба и екструдатите от нахут – проби с №2, 3, 5, 6, 7, 8 и 9. За проби № 1 и 4 могат да се приложат моделите на Oswin и Henderson. Получените резултати съответстват на тези, установени от Petrova (2011) и Ruskova (2014), които екструдират грис от леща и ябълкови пресовки на едношнеков екструдер (“Brabender 20 DN”, Германия) при различни параметри на процеса. Те установяват, че за екструдатите от леща моделът на Oswin е най-подходящ за описание на сорбционните изотерми, снети при температура 25°C, а за екструдатите от ябълкови пресовки – моделът на Oswin, следван от този на Henderson.

Стойността на влажността, съответна на мономолекулната влажност е важна сорбционна характеристика на продукта, влияеща директно върху неговата стабилност и определянето ѝ е от значение за продукт, който подлежи на съхранение. Условиата (температура и относителна влажност на въздуха), при които продуктът е с мономолекулна

Analyzing the statistical data obtained and the criteria for selecting a suitable model for describing the sorption isotherms, the Oswin model can be recommended as the most suitable for the control sample and the chickpea extrudates – samples №2, 3, 5, 6, 7, 8, and 9.

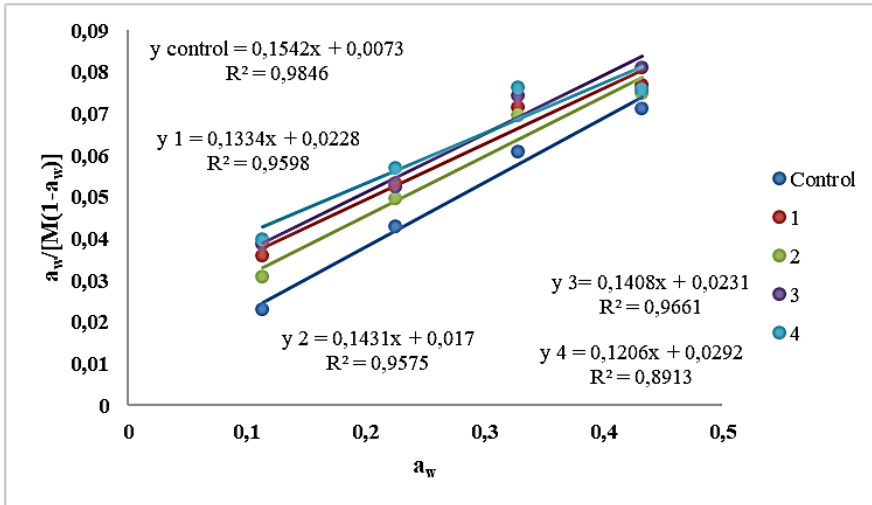
For samples № 1 and 4, the Oswin and Henderson models can be applied. The results obtained correspond to those established by Petrova (2011) and Ruskova (2014), who extruded lentil semolina and apple pomace in a single-screw extruder (“Brabender 20 DN”, Germany) at different process parameters. They found that for lentil extrudates the Oswin model was the most suitable for describing the sorption isotherms obtained at a temperature of 25°C, and for apple pomace extrudates the Oswin model was the most suitable for describing the sorption isotherms followed by Henderson's.

The relative humidity corresponding to the monolayer moisture content is important sorption characteristic of the product, directly affecting its stability, and its determination is important for a product subject to storage.

The conditions (temperature and relative air humidity) in which the product has monolayer moisture content can be considered optimal for

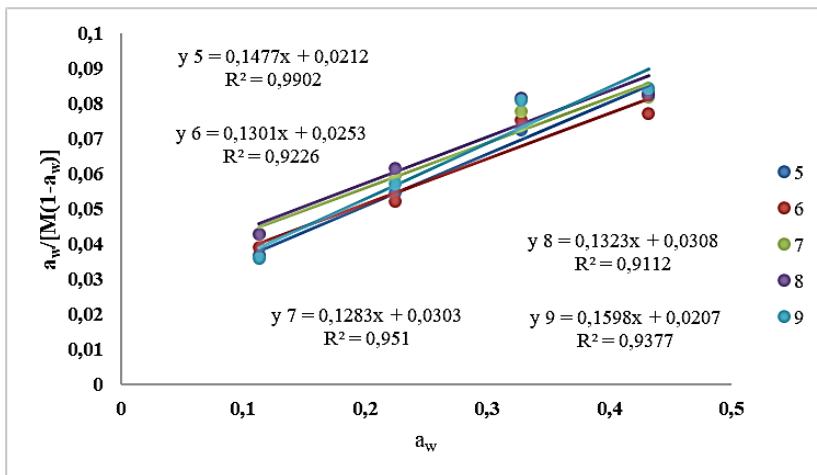
влажност могат да се считат за оптимални за съхранението му. На фигура 2 и 3 е показана зависимостта $a_w/[M(1-a_w)]=f(a_w)$.

its storage. Figures 2 and 3 show the dependence $a_w/[M(1-a_w)]=f(a_w)$.



Фиг. 2. Линеаризация на BET модела за процеса на адсорбция на контролната проба и на екструдати от нахут (проби № 1, 2, 3, 4)

Fig. 2. Linearization of BET model for adsorption process of the control sample and chickpea extrudates (sample № 1, 2, 3, 4)



Фиг. 3. Линеаризация на BET модела за процеса на адсорбция на екструдати от нахут (проби № 5, 6, 7, 8, 9)

Fig. 3. Linearization of BET model for adsorption process of chickpea extrudates (sample № 5, 6, 7, 8, 9)

На база на получените коефициенти при линеаризациите на модела на Brunauer-Emmett-Teller, представени на Фигура 2 и 3, са изчислени мономолекулните влажности на изследваните проби при 25°C (Таблица 5). Стойностите на показателя варират в диапазона от 5.54% с. м. до 7.11% с. м. и отговарят на водна активност в диапазона от 0.225 до 0.328.

Резултатите кореспондират с тези, получени от други авторски колективи. Мономолекулната влажност на екструдати от леща е от 4.37% с. м. до 5.24% с. м., а за да бъдат те с влажност, близка до мономолекулната, е необходимо да се съхраняват при водна активност 0.2-0.3 (Petrova, 2011).

Мономолекулната влажност на екструдирани храни за стопански видове риби е между 6.5% с. м. и 8.4% с. м. (Toshkov, 2011). На екструдати, получени от спаначно брашно с пшеничен грис тя е от 3.33% с. м. до 11.99% с. м. (Penov, 2000).

On the basis of the obtained coefficients in the linearizations of the Brunauer-Emmett-Teller model, presented in Figure 2 and 3, the monolayer moisture contents of the studied samples at 25°C were calculated (Table 5). The values of the indicator vary in the range from 5.54% d. b. to 7.11% d. b. and correspond to water activity in the range from 0.225 to 0.328.

The results correspond with those obtained by other author collectives. The monolayer moisture content of lentil extrudates is from 4.37% d. b. to 5.24% d. b., and in order for them to have moisture close to monomolecular, it is necessary to store them at a water activity of 0.2-0.3 (Petrova, 2011).

The monolayer moisture content of extruded feeds for commercial fish is between 6.5% d. b. and 8.4% d. b. (Toshkov, 2011). The monolayer moisture content of extrudates obtained from spinach flour with wheat semolina is from 3.33% d. b. to 11.99% d. b. (Penov, 2000).

Таблица 5. Мономолекулна влажност (MMC, % с.м.) за процеса на адсорбция на контролната проба и на екструдати от нахут за температура 25°C
Table 5. Monolayer moisture content (MMC, % d. b.) for adsorption process for adsorption process of the control sample and chickpea extrudates at 25°C

	Контрола Control	1	2	3	4	5	6	7	8	9
MMC, % с.м. MMC, % d. b.	6.19	7.11	6.25	6.10	6.68	5.92	6.44	6.31	6.13	5.54

Поддържането на условия на съхранение: температура 25°C и водна активност в границите 0.225-0.328 гарантира дълготрайно запазване на качествените показатели на изследваните екструдати от нахут.

Maintaining storage conditions: temperature 25°C and water activity in the range 0.225-0.328 guarantees long-term preservation of the quality indicators of the investigated chickpea extrudates.

ИЗВОДИ

Сорбционните характеристики – равновесна и

CONCLUSIONS

The sorption characteristics – equilibrium and monolayer moisture

мономолекулна влажност на екструдати от нахут, са експериментално получени при температура от 25°C и водна активност от 0.113 до 0.843 посредством статичен гравиметричен метод. Стойностите на равновесните влажности са в диапазона от 2.97% с. м. до 25.46% с. м., като контролната проба се отличава с по-високи стойности.

При $a_w=0.432$ равновесната влажност за екструдатите от нахут (проби с № 1, 3, 5, 6, 7, 8 и 9) варира в тесни граници (от 9.01% с. м. до 9.84% с. м.).

Построените при 25°C сорбционни изотерми на екструдатите от нахут имат S-образен характер, т.е. те са от II^{PII} тип според класификацията на Brunauer. На база на статистическото моделиране на получените данни и критериите за годност на двупараметричните модели (средна относителна грешка и стандартно отклонение) моделът на Oswin може да бъде препоръчан като най-подходящ за екструдатите от нахут – проби с № 2, 3, 5, 6, 7, 8 и 9. За проби № 1 и 4 могат да се приложат моделите на Oswin и Henderson.

Линеаризирайки модела на Brunauer-Emmett-Teller, са изчислени мономолекулните влажности на екструдатите от нахут (от 5.54% с. м. до 7.11% с. м.).

content of chickpea extrudates were experimentally obtained at a temperature of 25°C and relative humidity from 0.113 to 0.843 by static gravimetric method.

The values of the equilibrium moisture content are in the range from 2.97% d. b. to 25.46% d. b., with the control sample having higher values.

At $a_w=0.432$, the equilibrium moisture content for the chickpea extrudates (samples № 1, 3, 5, 6, 7, 8, and 9) varied within narrow limits (from 9.01% d. b. to 9.84% d. b.).

The sorption isotherms of the chickpea extrudates obtained at 25°C have S-shape profiles, i.e. they are type II according to Brunauer's classification.

Based on the statistical modeling of the obtained data and the fit criteria of the two-parameter models (mean relative error and standard deviation), the Oswin model can be recommended as the most suitable for the chickpea extrudates – samples №2, 3, 5, 6, 7, 8, and 9.

For samples № 1 and 4, the Oswin and Henderson models can be applied.

The monolayer moisture content of the chickpea extrudates (from 5.54% d. b. to 7.11% d. b.) were calculated by linearizing the Brunauer-Emmett-Teller model.

ЛИТЕРАТУРА/REFERENCES

1. **AOAC**, 1990. Official Methods of Analysis 960.39, 15th ed. Association of Official.
2. **Aviara, N.**, 2020. Moisture sorption isotherms and isotherm model performance evaluation for food and agricultural products. *Sorption in 2020s, IntechOpen*, 145.
3. **Bell, L. and T. Labuza**, 2000. Moisture sorption: practical aspects of isotherm measurement and use. *American Association of Cereal Chemists, Inc.*, St. Paul, 33–36.
4. **Bojňanská, T., H. Frančáková and M. Tokár**, 2012. Legumes – the alternative raw materials for bread production. *Journal of Microbiology*,

Biotechnology and Food Sciences, 1, 876–886.

5. **Brunauer, S., P. Emmett and E. Teller**, 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60 (2), 309–319.
6. **Durakova, A. and N. Menkov**, 2005. Moisture sorption characteristics of chickpea flour. *Journal of Food Engineering*, 68 (4), 535–539.
7. **Igathinathane, C., A. Womac, S. Sokhansanj and L. Pordesimo**, 2005. Sorption equilibrium moisture characteristics of selected corn stover components. *Transactions of the ASAE*, 48 (4), 1449–1460.
8. **Lee, D. and G. Robertson**, 2022. Shelf Life Estimation of Packaged Dried Foods as Affected by Choice of Moisture Sorption Isotherm Models. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46, 3, e16335.
9. **Malunga, L., S. Bar-El, E. Zinal, Z. Berkovich, S. Abbo and R. Reifen**, 2014. The potential use of chickpeas in development of infant follow-on formula. *Nutrition Journal*, 13 (1), 8.
10. **Muzaffar, K. and P. Kumar**, 2016. Moisture sorption isotherms and storage study of spray dried tamarind pulp powder. *Powder Technology*, 291, 322–327.
11. **Penov, N.**, 2000. Study the extrusion of spinach flour and semolina mixtures for instant food. PhD thesis, University of Food Technologies, Plovdiv, Bulgaria (Bg).
12. **Penov, N., M. Ruskova, T. Petrova and N. Toshkov**, 2013. Sorption characteristics of apple pomace-wheat semolina extrudates. *Food Industry*, 8, 33–36.
13. **Petrova, T.**, 2011. Study the extrusion process of lentil semolina. PhD thesis, University of Food Technologies, Plovdiv, Bulgaria (Bg).
14. **Ruskova, M.**, 2014. Study the extrusion technology for utilization of organic losses in the processing of fruit (apples). PhD thesis, Food Research and Development Institute-Plovdiv, Bulgaria (Bg).
15. **Sahu, C. and S. Patel**, 2020. Moisture sorption characteristics and quality changes during storage in defatted soy incorporated maize-millet based extruded product. *LWT*, 133, 110153.
16. **Stępień, A., M. Witczak and T. Witczak**, 2020. Moisture sorption characteristics of food powders containing freeze dried avocado, maltodextrin and inulin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 149, 256–261.
17. **Suppakul, P., B. Chalernsook, B. Ratisuthawat, S. Prapasitthi and N. Munchukangwan**, 2013. Empirical modeling of moisture sorption characteristics and mechanical and barrier properties of cassava flour film and their relation to plasticizing–antiplasticizing effects. *LWT-Food Science and Technology*, 50 (1), 290–297.
18. **Tharanathan, R. and S. Mahadevamma**, 2003. Grain legumes – a boon to human nutrition. *Trends in Food and Science Technology*, 14, 507–518.
19. **Toshkov, N.**, 2011. Study of extrusion process for the preparation of food for carp (*Cyprinus carpio* L.). PhD thesis, University of Food Technologies, Plovdiv, Bulgaria (Bg).
20. **Toshkov, N., N. Delchev and S. Kozludzhova**, 2014. Sorption characteristics of pectin isolated from Jerusalem artichoke tubers (*Helianthus tuberosus* L.). *Ukrainian Food Journal*, 3 (2), 185–192.
21. **Wani, S. and P. Kumar**, 2016. Moisture sorption isotherms and

evaluation of quality changes in extruded snacks during storage. *LWT*, 74, 448–455.

22. **Wolf, W., W. Spiess and G. Jung**, 1985. Standardization of isotherm measurements (COST-Project 90 and 90 bis). In: Stamatos, D. and Multon, J. (Eds.) *Properties of Water in Foods in Relation to Quality and Stability*. Martinus Nijhoff, Dordrech, 661–679.