ارزیابی تغییرات رنگ آب نارنج حاصل از مراحل مختلف تولید در طی نگهداری

زهرا منتظر[۱] ، مهرداد نیاکوثری[۲و۳*]

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد بخش علوم و صنایع غذایی دانشگاه شیراز (درحال حاضرمدرس تمام وقت دانشگاه آزاد اسلامی)
۲- بخش علوم و صنایع غذایی دانشگاه شیراز
۳- پژوهشکده نانوتکنولوژی دانشگاه شیراز

(تاریخ دریافت: ۸۸/۹/۶ تاریخ پذیرش: ۸۹/۳/۱۶)

چکیده

هدف از این پژوهش مقایسه اثر دو روش تولید سنتی و صنعتی تولید آب نارنج بر روی رنگ و انتخاب بهترین شرایط نگهداری آب نارنج پس از تولید، جهت حفظ این فاکتور کیفی می باشد. به این منظور آب نارنج حاصل از سه مرحله از فرایند جهت بررسی اثر پاستوریزاسیون و هموژنیزاسیون و افزودن متا بی سولفیت سدیم به عنوان عامل تثبیت رنگ فراورده، در شیشه های کهربایی و غیر قابل نفوذ به اکسیژن، به مدت ۱۶ هفته، در چهار دمای ۳۵°C ، ۲۰°C، ۴°C و۱۸°C- انبار گذاری گردید و مقدار فاکتورهای pH و مواد جامد محلول[۱] آب نارنج در کنار اندازه گیری میزان هیدروکسی متیل فورفورال[۲]، شاخص قهوه ای شدن[۳] و تعیین و بررسی تغییرات رنگ (ارزش های روشنایی[۴] ، قرمزی- سبزی[۵] ، آبی- زردی[۶] ، اشباعیت[۷] و اختلاف رنگ) و میزان ویتامین ث به صورت هفتگی اندازه گیری شد. نتایج حاصل توسط نرم افزار آماری SPSS در سطح اطمینان ۵٪ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و نشان داد، بریکس و pH آب نارنج در طی نگهداری تغییر معنا داری نیافت در حالیکه، رنگ آب نارنج نگهداری شده در دمای یخچال و دمای انجماد بدون کاهش چشمگیری حفظ شده بود. افزایش دما سبب تغییرات معنا دار رنگ محصول و قهوه ای شدن و تولید بالای HMF و کاهش ویتامین ث آن شد. اثر افزودن ترکیبات گوگردی، نیز تنها در هفته های نهایی نگهداری و در دماهای بالا مشاهده شد، به نحوی که افزودن متا بی سولفیت سدیم[۸] تنها در دماهای ۳۵°C و ۲۰°C باعث حفظ معنا دار رنگ گردید.

کلید واژگان: آب نارنج، تغییرات رنگ، متا بی سولفیت سدیم، سیستم رنگ سنجی هانتر، انبار گذاری.

* مسئول مکاتبات: niakosar@shirazu.ac.ir

1. Total soluble solids
2. HMF(Hydroxy methyl furfural)
3. Browning index
4. L-value (Lightness or luminosity)
5. a-value (Reddish)
6. b-value (Yellowish)
7. Saturation
8. Sodium metabisulfite

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

۱- مقدمه

یکی از محصولات باغی غنی از ویتامین ث (در حدود ۵۰-۴۵ میلی گرم در صد گرم) ، منحصر به فرد و پرکاربرد در مناطق جنوب غرب آسیا و خصوصا جنوب ایران، نارنج[۹] است که برداشت آن از اواسط مهرماه تا اسفند ماه صورت می گیرد. این میوه دارای پتانسیل بالایی برای مصرف در زمینه های متفاوت است[۱].

آب نارنج یکی از فراورده های پر مصرفِ نارنج، در جنوب ایران بوده و دارای ظاهری بسیار دلچسب و عطر و طعمی کم نظیر است. عوامل مؤثر بر کیفیت این فراورده نظیر رنگ، به علت میزان بالای ویتامین ث در طی دوره نگهداری به شدت متاثر از شرایط محیطی است و تاثیر بسزایی در مشتری پسندی محصول دارد. استان فارس نیز از مناطقی است که مردم آن تمایل بالایی جهت مصرف نارنج و آب نارنج داشته و این محصول را به صورت چاشنی در کنار وعده های غذایی و یا به صورت شربت مصرف می کنند. از این رو آب گیری از نارنج به صورت دستی در این استان بسیار متداول است و در اکثر موارد به علت عدم رعایت شرایط مناسب نگهداری در منازل، آب نارنج دارای رنگ قهوه ای بسیار نامطلوب می گردد که به نظر می رسد این تغییر با کاهش ارزش غذایی بالاخص کاهش میزان ویتامین ث همراه باشد. بنابراین از اهداف از این پژوهش، جستجوی بهترین شرایط نگهداری برای بهبود خواص ظاهری آب نارنج و بررسی میزان تغییرات ویتامین ث به عنوان شاخص ارزش تغذیه ای و یکی از عوامل ایجاد رنگ قهوه ای می باشد.

مقایسه و بررسی اثر شرایط مختلف فراوری آب نارنج (بدون پاستوریزاسیون(تولید سنتی)، پاستوریزاسیون و هموژنیزاسیون، پاستوریزاسیون و هموژنیزاسیون به همراه افزودن متا بی سولفیت سدیم (تولید صنعتی) نیز از اهداف دیگر پژوهش است. متاسفانه تنها یک کارخانه تولید کننده آب نارنج در ایران وجود دارد[۱۰] و در فراوری آن، از ترکیبات گوگرد دار جهت حفظ رنگ آب نارنج استفاده می شود. از آنجا که ترکیبات گوگرد علیرغم اثرات زیانبار بر بدن انسان به علت قیمت های پایین جهت پیشگیری از تغییرات رنگ به فراورده هایی نظیر آب نارنج افزوده می گردد، ارزیابی میزان اثر بخشی این ترکیبات در ممانعت از تغییرات رنگ آب نارنج در دماهای متفاوت، پس از فراوری در این بررسی مد نظر قرار گرفته است و با توجه به فرضیه های عنوان شده، تعیین و بررسی اثر مراحل مختلف فراورش محصول در کنار شرایط خاص نگهداری نظیر دما و مدت زمان انبارگذاری؛ بر روی رنگ آب نارنج ضروری به نظر می رسد.

در این تحقیق، بررسی تغییرات ویتامین ث از طریق تیتراسیون و مقدار تولید هیدروکسی متیل فورفورال به روش کروماتوگرافی با کارایی بالا تعیین گردید. ضمن اینکه تغییرات رنگ از طریق تحلیل تغییرات پارامترهای رنگ سنجی در نرم افزار فوتو شاپ بررسی شد.

برخی از دانشمندان رنگ آب مرکبات را با استفاده از پارامترهای رنگ سنجی در سیستم رنگ سنجی هانتر مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش ها اندازه گیری ابزاری مقادیر رنگی CIE L*,a*,b*[۱۱] با رنگ- سنج اسپکتروفوتومتریک Hunter lab scan برای ارزیابی تغییرات رنگی بصری در طی نگهداری روشی بود که برای نمایش رنگ سرم و محاسبه اختلاف رنگ میان آب مرکبات انبار شده با آب مرکبات قبل از انبار مانی اغلب استفاده می شد[۲-۴].

عده ای از محققین نیز رابطه تولید ترکیبات و پیش سازهای گوناگون را بر افزایش میزان قهوه ای شدن آب مرکبات بررسی نمودند[۵-۷].

در کنار این محققین برخی دیگر میزان تغییرات اسکوربیک اسید را در آب مرکبات اندازه گیری و رابطه آن را با میزان قهوه ای شدن مورد بررسی قرار دادند. در اکثر این تحقیقات اثر دمای نگهداری بر روی ویتامین ث بررسی گردید و نتایج نشان داد عمر ماندگاری آب مرکبات به صورت اولیه به دمای نگهداری و در برخی مواقع نوع میوه (هرچه درصد ویتامین ث بالاتر باشد، آب میوه بیشتر در معرض قهوه ای شدن قرار می گیرد) بستگی دارد. همچنین پایداری ویتامین ث در فراورده های حقیقی به علت محیط اسیدی بسیار بالاتر از نمونه های بافری شبیه سازی شده بود. این محققین دریافتند قهوه ای شدن غیر آنزیمی به صورت عمده ای با میزان آسکوربیک اسید در ارتباط است و در اثر تشکیل ترکیبات کربونیلی ناشی از تجزیه L-اسکوربیک اسید به وجود می آید. همچنین واکنش های قند-آمین به صورت بسیار جزئی مسوول واکنشهای قهو ای

9. Sour orange (*C.aurantium*)

10. کارخانه لیموندیس (مهرام)- شیراز، شهرک صنعتی بیضاء

11. Commission international de l'Eclairage

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

شدن غیر آنزیمی هستند. اما به هر صورت حضور اسیدهای آمینه و ترکیبات آمینی این واکنش ها را افزایش می دهد[۸-۱۳].

۲- مواد و روشها

۲-۱-تهیه، جمع آوری و انبار گذاری آب نارنج

سه نمونه از آب نارنج منطقه گرگان از کارخانه لیموندیس (مهرام) واقع در استان فارس، از مراحل مختلف فراوری، شامل آب نارنج قبل از پاستوریزاسیون یا آب نارنج بدون فراوری (Un.P[12])، آب نارنج پاستوریزه و هموژنیزه شده (PH[13])، بدون افزودن متا بی سولفیت سدیم و آب نارنج پاستوریزه و هموژنیزه شده، همراه با افزودن متا بی سولفیت سدیم به مقدار ۳۰۰ ppm (PHS[14])، جمع آوری و به صورت جداگانه داخل ۸۰ بطری استریل شده با بخار با ظرفیت ۲۴۰ سی سی، با درب بندی غیر قابل نفوذ به اکسیژن و با رنگ قهوه ای (انتخاب شیشه ها جهت ممانعت از ورود هوا و نور و ممانعت از تاثیر آنها بر رنگ) پر شده و تحت چهار شرایط دمایی مختلف دمای یخچال (۴±۲°C)، دمای محیط در فصول گرم سال (انکوباتور۳۵°C)، دمای محیط در فصول معتدل سال (انکوباتور ۲۰°C) و دمای انجماد (۱۸±۲°C-) و به مدت ۱۶ هفته در انبار قرار گرفتند.

۲-۲- اندازه گیری میزان مواد جامد محلول

مقدار مواد جامد محلول در آب نارنج بر حسب بریکس[۱۵] توسط دستگاه رفراکتومتر[۱۶] (مدل ABBE ساخت شرکت Centi Belgium و مجهز به دستگاه تصحیح دمایی در دمای ۲۵°C) اندازه گیری شد. چند قطره از محلول صاف شده را روی منشور رفراکتومتر قرار گرفته و آن به صورت یکنواخت پخش و غلظت آن برحسب درجه بریکس خوانده شد.

۲-۳- اندازه گیری میزان pH. این پارامتر به وسیله دستگاه pH متر(دیجیتال Schott مدل CG 824) پس از کالیبره شدن با محلول بافر ۷ و ۴ ، اندازه گیری گردید.

12. Un Pasteurized
13. Pasteurized and hemogenized
14. Pasteurized and hemogenized and contains sodium metabisulfit
15. Brix
16. Refractometer

۲-۴- اندازه گیری پارامترهای رنگ سنجی

جهت اندازه گیری رنگ از روش تفکیک پارامترهای رنگی در محیط فوتوشاپ استفاده شد. اساس کار بر مبنای تفکیک رنگهای بدست آمده از تصویر آب نارنج دردوربین دیجیتال Samsung وضوح تصویر ۸/۱ مگاپیکسل در برنامه فوتوشاپ ۸ و اندازه گیری پارامترهای L، a وb در این برنامه بود. به این صورت که ۲۰ نقطه به صورت تصادفی از عکس گرفته شده انتخاب شد و میانگین آنها به عنوان مقادیر ذکر شده بیان گردید. شرایط عکس برداری برای تمام نمونه ها یکسان و با لامپ ۹ وات کم مصرف در محیط بسته غیر قابل نفوذ به نور انجام شد و زاویه بین عدسی دوربین و محور منبع نوری حدود ۴۵ درجه بود تا نور منعکس شده به لنز دوربین تنها از ماده غذایی منعکس شود. علاوه بر این برای یکنواخت بودن شدت منبع نوری لامپ، نیم ساعت قبل از شروع کار روشن گذاشته شده و پارامترهای رنگ سنجی اندازه گیری شد. اشباعیت با استفاده از مقادیر *a و *b و *L و با استفاده از معادلات زیر محاسبه شد: [۲]، [۴]، [۱۳] و[۱۴].

$$C = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

۲-۵- اندازه گیری هیدروکسی متیل فورفورال:

این پارامتر با استفاده از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا[۱۷] و بر طبق روش Lee و همکاران (۱۹۸۶) و Mijares و همکاران (۱۹۸۶) تنها در دو دمای یخچال و دمای°C ۳۵ به عنوان دو شاخص و در سه مرحله از فرایند به منظور بررسی اثر سولفیت بر میزان قهوه ای شدن در سه زمان شروع هفته پانزدهم و پایان هفته بیستم اندازه گیری گردید. اساس کار بر پایه جداسازی هیدروکسی متیل فورفورال به عنوان شاخص تخریب کیفیت و بالا بودن دمای نگهداری، توسط ستون کروماتوگرافی C۱۸ - که ستونی غیرقطبی و مناسب جهت جداسازی ماده موردنظر بود- صورت گرفت. حلال کروماتوگرافی مخلوط استونیتریل -که جهت استفاده در دستگاه HPLC تهیه شده بود[۱۸]- و آب به نسبت حجمی ۱۵:۸۵ بود. قبل از تزریق نمونه ها، نمونه استاندارد هیدروکسی متیل فورفورال با غلظت ۱ppm برای تعیین محل و زمان خروج هیدروکسی متیل فورفورال به دستگاه تزریق شد[۱۵-۱۶].

17. High performance liquid chromatography
18. HPLC grade

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

۲-۶- اندازه گیری شاخص قهوه ای شدن:

تخمین میزان قهوه ای شدن که از طریق روش اسپکتروفوتومتری بر اساس روشی کهMeydav و همکاران در سال ۱۹۷۷ و بعد از آن، Roig و همکاران در سال ۱۹۹۹ به کار بردند، انجام شد. شاخص های قهوه ای شدن در نمونه ها از طریق خواندن جذب در اسپکتروفوتومتر در طول موج ۴۲۰ نانومتر با به کار گیری سل ۱ سانتی متری بود. به این صورت که آب نارنج با حجم مساوی با استون مخلوط شده و سپس در سانتریفوژ با دور rpm ۵۰۰۰ به مدت حدود ۵ دقیقه جهت جداسازی موادی که بر روی جذب رنگ قهوه ای در اسپکتروفوتومتر موثرند سانتریفوژ و بعد از عبور از کاغذ صافی از نوع واتمن شماره ۴۲ جهت جداسازی رنگهای کاروتنوئیدی، دانسیته نوری آن به عنوان شاخصی از میزان قهوه ای شدن در اسپکترو فوتومتر خوانده شد. در زمان فیلتراسیون ظرف حاوی محلول با شیشه ساعت یا پارافیلم جهت ممانعت از تبخیر حلال و کاهش حجم محلول و عدم تغییر جذب خوانده شده در دستگاه پوشیده شد [۱۷-۱۹].

۲-۷- اندازه گیری میزان ویتامین ث

جهت تعیین میزان این ماده در نمونه ها طبق روش پیشنهاد شده توسط AOAC[19] (۱۹۹۰) یعنی تیتراسیون با شناساگر رنگی ۲و۶ دی کلرو فنل ایندوفنل عمل شد[۲۰].

۲-۸- آنالیز آماری

تجزیه و تحلیل نتایج، توسط نرم افزارهای آماریSPSS در قالب طرح آماری کاملا تصادفی به صورت فاکتوریل جهت معنادار بودن اثر فاکتور دما، زمان و نوع فرایند بر روی رنگ درسطح اطمینان ۵٪انجام شد و تفاوت بین میانگینها با استفاده از آزمون چند دامنه ای دانکن صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تغییرات میزان مواد جامد محلول:

شکل (۱) میزان تغییرات مواد جامد محلول را در طی دوره نگهداری در آب نارنج حاصل از هر مرحله از فرایند نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود هیچکدام از پارامترهای دما، زمان و فرایند اثر معنا داری بر میزان بریکس نداشتند و در تمام طول مدت نگهداری میزان بریکس آب نارنج در فراورده حاصل از هر مرحله از فرایند و نگهداری شده در هر دما ثابت بود. نتایج بدست آمده با مطالعات انجام شده توسط برخی محققین مطابقت دارد[۱]،[۷]و[۱۳].

تنها با مقایسه میانگینها مشخص شد بریکس آب نارنج زمانی که در حالت منجمد نگهداری می شد، اندکی کمتر بود که به نظر می رسید به علت اثر انجماد بر روی تغییر حالت مواد، از حالت محلول به حالت کلوئیدی، خروج آنها از فاز مایع است که در حین خارج شدن از حالت منجمد رخ می دهد. این به این معنا بود که در حین فرایند انجماد مقادیری از مواد جامد محلول وارد فاز نامحلول می شوند و مقدار مواد جامد محلول کل یا بریکس کاهش می یابد. ضمن اینکه افزایش ظاهری اندک درصد بریکس پس از هموژنیزاسیون ممکن است به علت همگن شدن ذرات در طی فرایند مذکور باشد که در طی نگهداری مانع از تشکیل لرد، دو فاز شدگی و رسوب مواد جامد محلول می گردد.

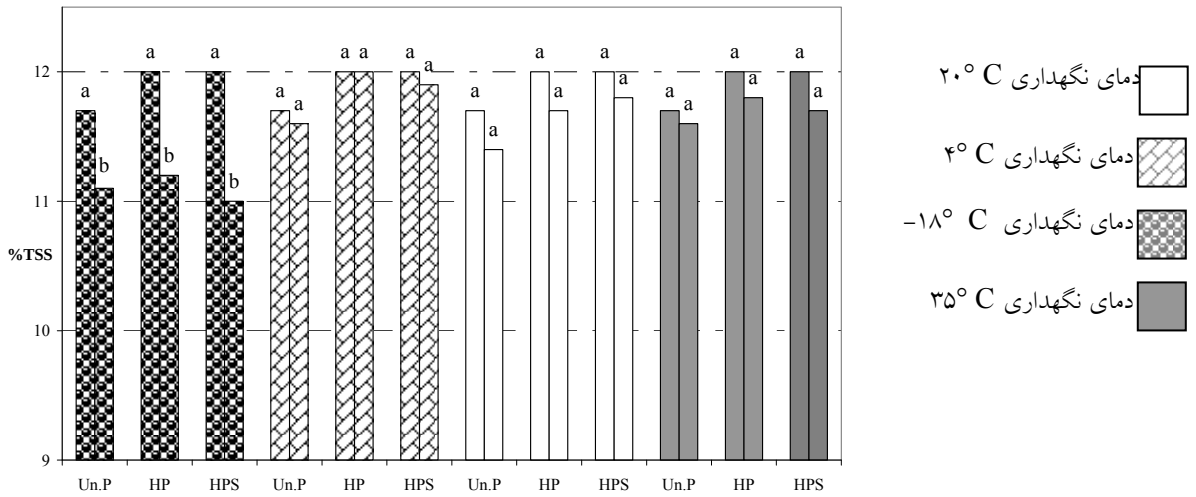
۳-۲- بررسی تغییرات میزان pH:

همانطور که در شکل (۲) مشاهده می شود pH در آب نارنج حاصل از سه مرحله از فرایند در طی بیست هفته دوره نگهداری از نظر آماری هیچگونه تغییر معنا داری نیافت و بین اعداد ۲/۶-۲/۴در نوسان بود. این اسیدیته بالا مرتبط با مقادیر بالای اسیدهای حاضر در بافت نارنج مانند اسید سیتریک و اسید مالیک می باشد. همچنین نتایج جداول آماری نشان دادند؛ دما، زمان و نوع فرایند هیچگونه اثری بر روی تغییر در میزان pH فراورده ندارد و حتی در دماهای متفاوت نگهداری، pH کاملا یکسان بدون تغییر باقی مانده است. افت ظاهری و بسیار ناچیز pH در فراورده دارای متا بی سولفیت سدیم که از نظر آماری معنا دار نمی باشد نیز به علت ترکیب گاز دی اکسید گوگرد با آب و تولید اسید سولفورو است[۱۳].

همچنین به نظر می رسد عدم تغییرات pH به علت حضور محیط بافری طبیعی در آب نارنج که به طور عمده به سیترات و مالات پتاسیم مربوط می شود، می باشد[۳]،[۷]و[۲۱].

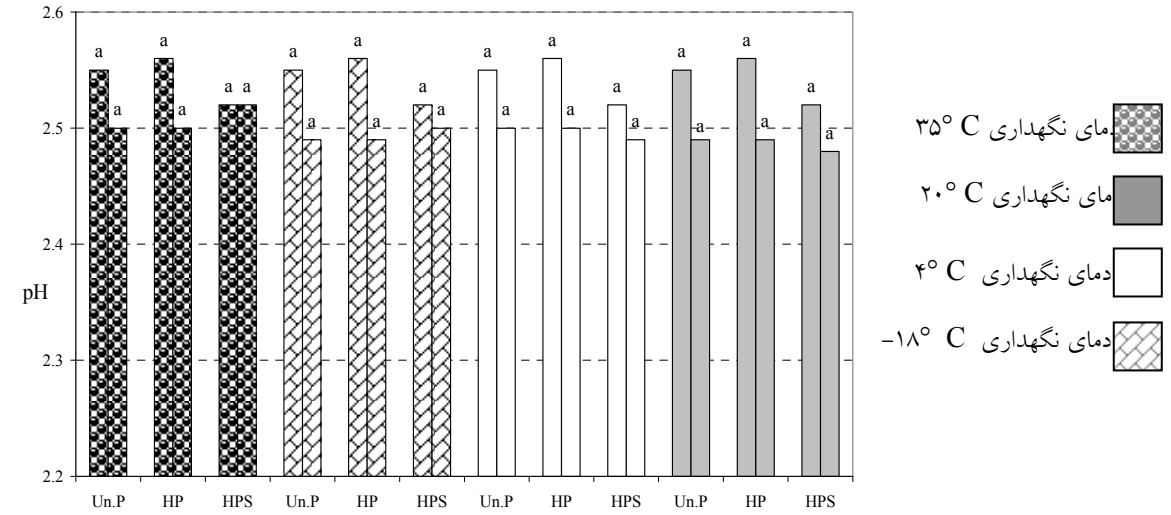
19.The Association of Official Analytical Chemists (AOAC)

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]



آب نارنج حاصل از سه مرحله فرایند در هفته اول و شانزدهم نگهداری

شکل۱ تغییرات میزان درصد مواد جامد محلول (ستونهای چپ: هفته اول نگهداری، ستونهای راست: هفته شانزدهم نگهداری)



آب نارنج حاصل از سه مرحله فرایند در هفته اول و شانزدهم نگهداری

شکل۲ تغییرات میزان pH (ستونهای چپ: هفته اول نگهداری، ستونهای راست: هفته شانزدهم نگهداری)

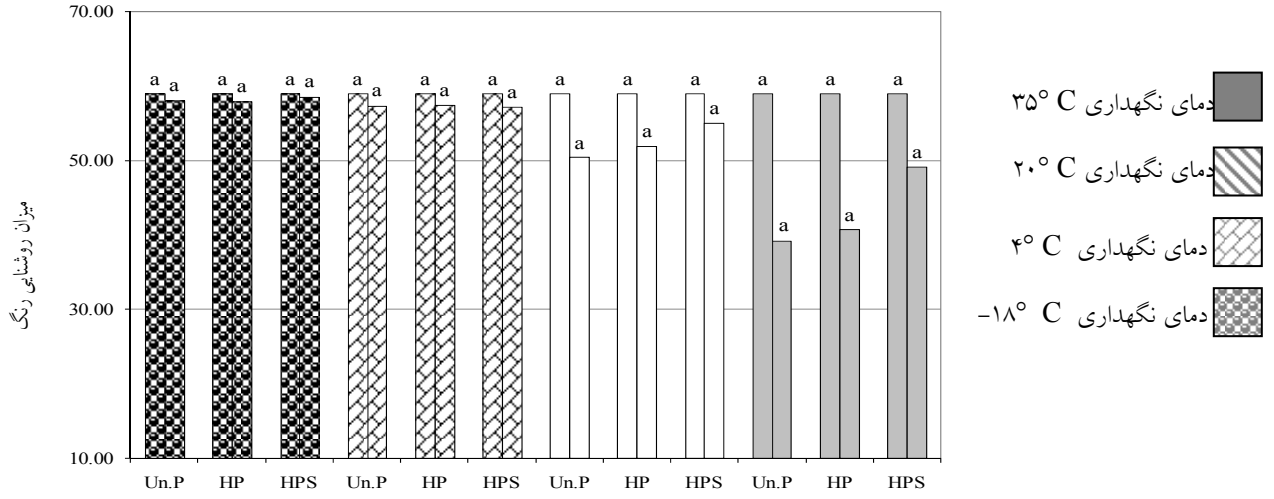
۳-۳- بررسی تغییرات رنگ

نتایج حاصل از آنالیز های آماری نشان داد دما، زمان و فرایند اثر کاملا معنا داری بر روی تمامی پارامترهای رنگ سنجی داشتند. مقادیر پارامترهای رنگ سنجی و تفاوت بین میانگینهای آنها در شکل های (۳)، (۴)، (۵) و(۶) ملاحظه می شود.

* اثر دما و زمان انبار گذاری بر پارامترهای رنگ سنجی: با افزایش دمای نگهداری و زمان انبار مانی از ارزش روشنایی و میزان ته رنگ زرد فراورده کاسته و مشخص شد اشباعیت رنگ به آهستگی در طی نگهداری کاهش یافته و بر میزان قرمزی رنگ افزوده می گردد. همانطور که انتظار می رفت با افزایش دما و زمان انبار گذاری فراورده بیشتر در معرض قهوه ای شدن قرار گرفت. همانطور که این اشکال نشان می دهند تغییرات پارامترهای رنگ سنجی در دماهای نگهداری یخچال و فریزر یکسان بوده و تغییر معنا داری نداشتند.

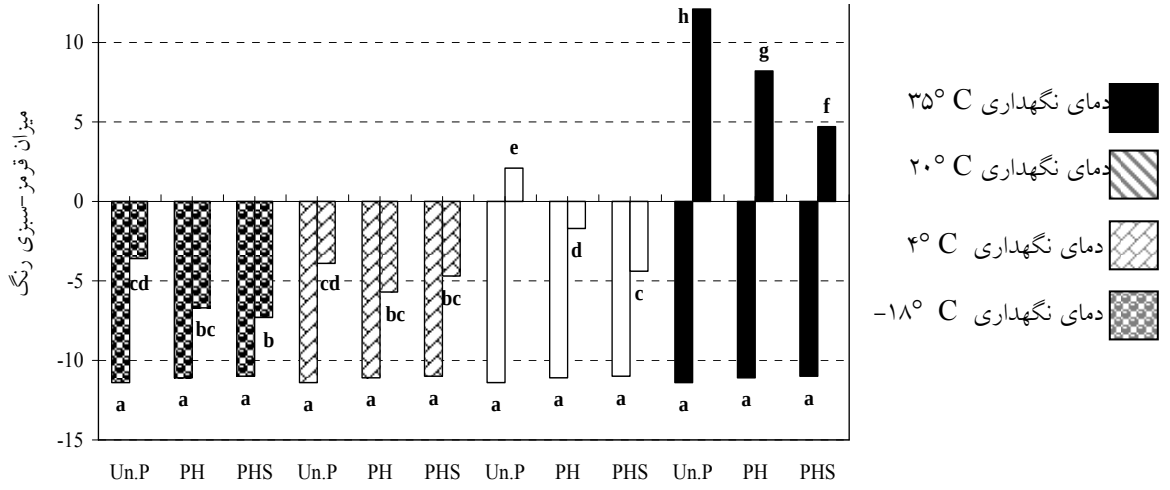
*اثر فراوری بر روی پارامترهای رنگ سنجی: اثر فرایند نیز بر روی رنگ آب نارنج در شکل ها ملاحظه می شود. این تغییرات در زمان صفر بی معنا بوده و با افزایش زمان نگهداری اثر فرایند ها بیشتر محسوس گردید به گونه ای که در انتهای زمان نگهداری فراورده های حاصل از مراحل مختلف فرایند نیز در تغییر پارامترهای رنگ با یکدیگر متفاوت بودند. نتایج نشان می دهد افزودن سولفیت در تثبیت رنگ تنها در دو دمای ۲۰°C و ۳۵ °C موثر بوده و باعث کاهش قهوه ای شدن فراورده ها گردید، اما در دو دمای پایین تر افزودن یا عدم افزودن متا بی سولفیت سدیم موثر نبود.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]



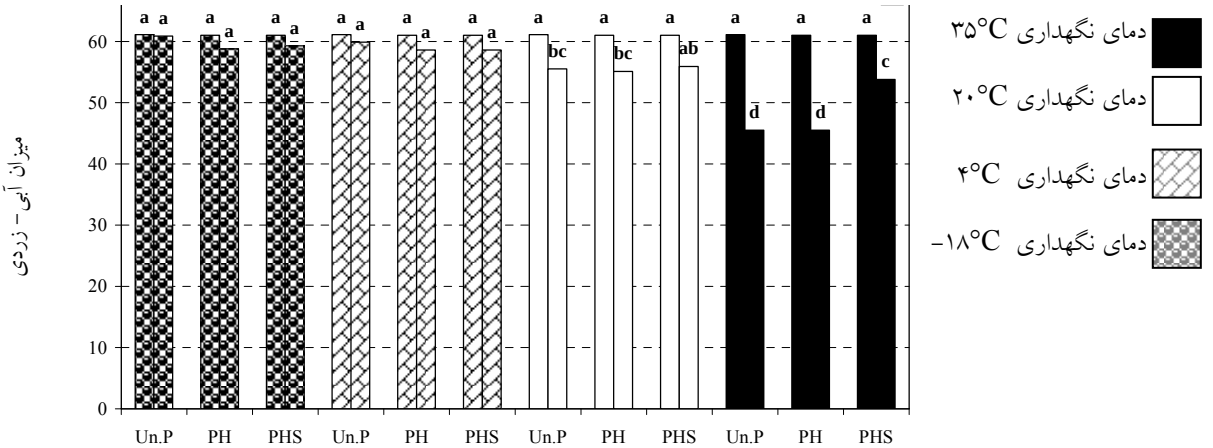
آب نارنج حاصل از سه مرحله فرایند در هفته اول و شانزدهم نگهداری

شکل ۳ تغییرات میزان روشتایی رنگ در طی نگهداری (ستونهای چپ: هفته اول نگهداری، ستونهای راست: هفته شانزدهم نگهداری)



آب نارنج حاصل از سه مرحله فرایند در هفته اول و شانزدهم نگهداری

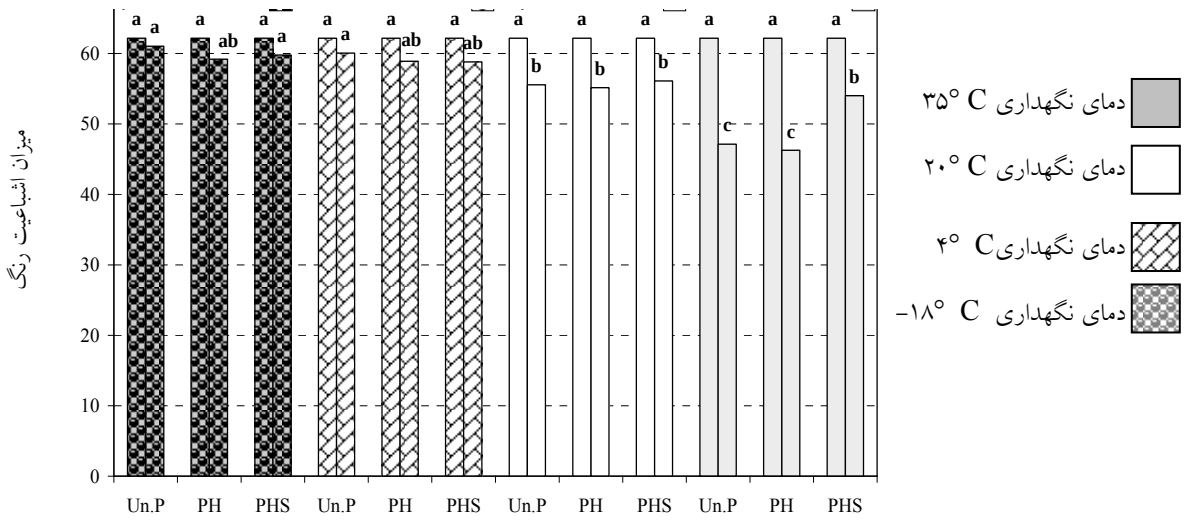
شکل ۴ تغییرات میزان قرمزی-سبزی رنگ در طی نگهداری (ستونهای چپ: هفته اول نگهداری، ستونهای راست: هفته شانزدهم نگهداری)



آب نارنج حاصل از سه مرحله فرایند در هفته اول و شانزدهم نگهداری

شکل ۵ تغییرات میزان زردی- آبی رنگ در طی نگهداری (ستونهای چپ: هفته اول نگهداری، ستونهای راست: هفته شانزدهم نگهداری)

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]



آب نارنج حاصل از سه مرحله فرایند در هفته اول و شانزدهم نگهداری

شکل ۶ تغییرات میزان اشباعیت رنگ در طی نگهداری(ستونهای چپ: هفته اول نگهداری، ستونهای راست: هفته شانزدهم نگهداری)

همچنین پاستوریزه کردن آب نارنج علیرغم اینکه به علت اعمال فراوری حرارتی باعث قهوه ای شدن اندک فراورده شد که از نظر آماری نیز معنا دار نبود، اما در انتهای انبار مانی از قهوه ای شدن بعدی فراورده کاسته بود.

در توجیه نتایج بالا می توان اینگونه بیان کرد که آب مرکبات در طی انبار مانی و فراوری حرارتی دستخوش قهوه ای شدن آنزیمی و غیر آنزیمی می گردند. در آب نارنج پاستوریزه، احتمالِ وقوع قهوه ای شدن آنزیمی که بر اثر فعالیت آنزیم پلی فنلاز و در حضور اکسیژن اتفاق می افتد، به علت اعمال حرارت در مرحله پاستوریزاسیون و غیر فعال سازی آنزیم پلی فنل اکسیداز و هواگیری بسیار ناچیز است و تخریب اسکوربیک اسید بیشتر از طریق غیر هوازی منجر به تولید رنگدانه های قهوه ای می شود. بنابراین اعمال پاستوریزاسیون باعث ممانعت از قهوه ای شدن آنزیمی آب نارنج در طولانی مدت می گردد. گرچه حضور اسید آسکوربیک نیز به علت جذب اکسیژن و اسیدی کردن محیط باعث کاهش قهوه ای شدن آنزیمی می گردد، همزمان با شرکت در واکنش های قهو ه ای شدن غیر آنزیمی باعث تخریب رنگ می شود[۱۹]،[۲۲و۲۳].

تجزیه اسکوربیک اسید و دهیدرو اسکوربیک اسید و شرکت آنها قهوه ای شدن غیر آنزیمی و تولید ترکیبات کربونیلی واکنش پذیر نظیر هیدروکسی متیل فورفورال که در طی بر هم کنش های بعدی منجر به تشکیل رنگدانه های قهوه ای می گردد از اصلی ترین واکنش های مخربی که در طی نگهداری مرکبات رخ می دهد که نه تنها به علت از دست رفتن ویتامین ث اهمیت تغذیه ای دارد، بلکه به نظر می رسد در ارتباط با تغییر طعم و مشکل تیره شدن آب مرکبات باشد. به طوری که در برخی منابع ذکر شده است، هنگامی که ۱۵٪ از ویتامین ث کاهش یابد آب میوه در معرض قهوه ای شدن غیر آنزیمی قرارمی گیرد[۷]،[۱۱]،[۱۹]و[۲۱].

بر هم کنش یون بی سولفیت حاصل از تجزیه متا بی سولفیت سدیم باحد واسط های قهوه ای شدن، شکل گیری L- دهیدرواسکوربیک اسید را به تعویق انداخته و در طی نگهداری از قهوه ای شدن آنزیمی و غیر آنزیمی ممانعت می کند[۶].

۳-۴- بررسی میزان تخریب آسکوربیک اسید (ویتامین ث)

همانطور که شکل (۷) ملاحظه می گردد، میزان ویتامین ث نیز همزمان با افزایش زمان ماندگاری و افزایش دمای نگهداری کاهش یافته است. به طوری که تنها استثنا در این مورد دمای $-18\pm2^{o}C$ بود که درصد ابقای ویتامین بر طبق اعداد آماری بدست آمده برخلاف آنچه به غلط تصور می شد،از دمای نگهداری یخچال کمتر بود. در برخی منابع ذکر شده است که در دماهای مرسوم برای نگهداری غذاهای منجمد ($-18^{o}C$)، کیفیت غذا به علت واکنشهای شیمیایی، و در برخی از غذاها به علت فعالیت آنزیمی به آهستگی تنزل می کند این دگرگونیها و بالخص کاهش ویتامین ث را در دمای انجماد میتوان به بالا

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

بودن غلظت حل شده هایی نسبت داد که بلورهای یخ را احاطه کرده اند. این حل شده ها شامل ویتامین ث و عواملی نظیر اندک اکسیژن محلول و آنزیم باقی مانده در آب نارنج می باشد که اثر مخرب بر روی ویتامین ث دارند. ضمن اینکه در برخی منابع ذکر شده است که شرایط انجماد باعث غیر فعال شدن چنین آنزیم هایی نمی شود و ممکن است پس از خروج از حالت انجماد به ویژه زمانی که نمونه های آب نارنج جهت انجام آزمایشات تیتراسیون آماده می شد به فعالیت خود ادامه دهند. دمان در سال ۱۹۹۰ بیان داشته است درصد ابقای ویتامین ث در اسفناج منجمد بستگی زیادی به دمای انجماد دارد به طوری که در دمای $-12^{o}C$ بیش از ۵۵٪ از ویتامین ث اولیه از بین می رود و ۴۵٪ باقی می ماند و انجماد اثر مخرب بر ویتامینهای محلول درآب دارد. همچنین این داده ها با نتایج امیری و نیاکوثری در سال ۲۰۰۷ که بر روی آب نارنج بدون پاستوریزه مطالعه کردند منطبق بود[۲]و[۱۳].

۳-۵- بررسی تجمع HMF

همانگونه که ذکر شد، دو ماده شیمیایی اصلی که در فرایند قهوه ای شدن در فراورده های مرکبات در سطوح به آسانی قابل تشخیص و توسط روش های شیمیایی تولید می شوند، فورفورال و ۵- هیدروکسی متیل فورفورال می باشند که توسط برخی از محققین به عنوان شاخص های قهوه ای شدن و پیش سازهای ترکیبات قهوه ای پیشنهاد شده اند. شکل (۸) میزان تجمع این دو ماده را در طی نگهداری در نمونه های متفاوت نشان می دهد. اعداد و مقادیر به دست آمده در نهایت با استفاده از روشهای آماری آنالیز گردید، که نشان می داد؛ دما، زمان و فرایند هر یک به تنهایی بر روی تشکیل و تجمع هیدروکسی متیل فورفورال موثرند و با افزایش دما و زمان نگهداری بر مقدار تجمع این ماده افزوده می گردد.

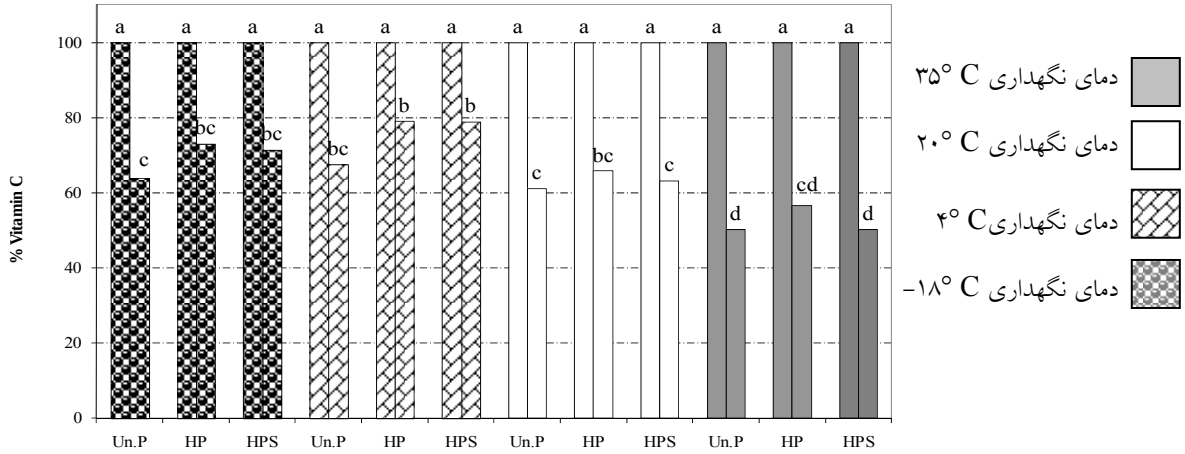
نتایج حاصل از تفاوت میانگینهای به دست آمده از سه فراورده حاصل از سه مرحله از فرایند نیز نشان داد میزان تجمع هیدروکسی متیل فورفورال در آب نارنج UP وHP تفاوت معنی داری نداشته و میزان تجمع آن در هر دو حالت یکسان بود اما مقدار تشکیل این ماده در آب نارنج حاوی متا بی سولفیت سدیم به مراتب کمتر بوده و تفاوت کاملاً معنی داری داشت. همچنین میزان تولید این ماده در دمای $35^{o}C$ به مراتب بیش تر از آب نارنج نگهداری شده در یخچال بود و میزان آن در سه زمان نگهداری با یکدیگر تفاوت معنا دار داشت به طوری که میتوان بیان کرد با گذشت زمان نگهداری و افزایش زمان ماندگاری، تولیدHMF به شدت افزایش یافته بود. این اطلاعات با نتایج برخی از محققین که بر روی تغییرات کیفی و حد واسطهای قهوه ای شدن مطالعه کردند مطابقت می کند[۱]،[۳]و[۶].

ضریب همبستگی بالای میان تجمع HMF با شاخص قهوه ای شدن (۰/۹۴) و برخی از فاکتورهای رنگ سنجی نظیر a* که اعداد مثبت در آن نشان دهنده افزایش میزان قهوه ای شدن بود (۰/۹) نشان می داد، حضور این ماده به عنوان یکی از فراورده های حاصل از تجزیه ویتامین ث و پیش ساز موثر در افزایش رنگ قهوه ای می تواند اثر منفی و مستقیمی بر کاهش کیفیت رنگ آب نارنج داشته باشد.

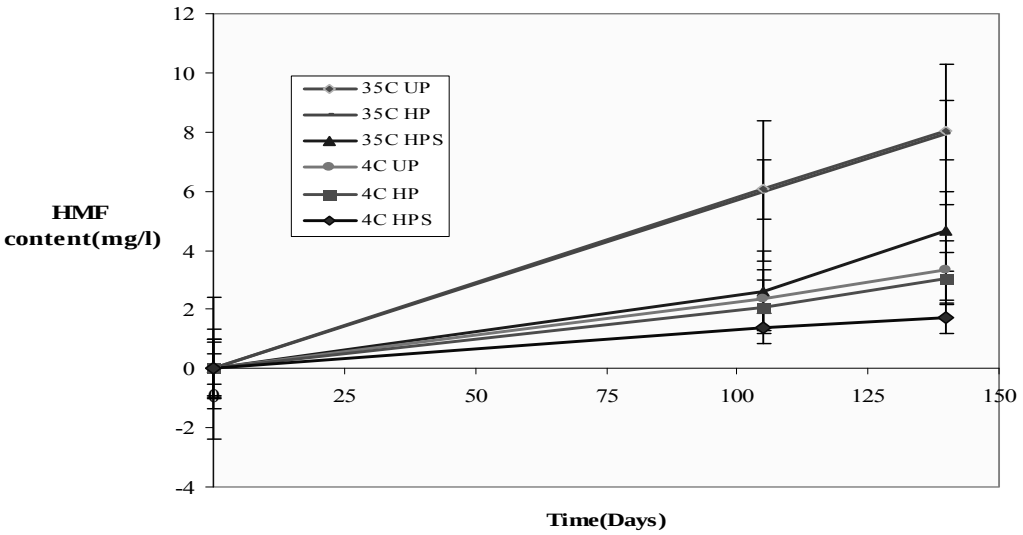
۳-۶- بررسی شاخص قهوه ای شدن

با توجه به آنالیزهای آماری انجام شده ملاحظه شد همانند پارامترهای کیفی پیشین، دما، زمان و فرایند هرسه دارای اثر بسیار معنا داری بر روی میزان قهوه ای شدن بودند. آزمون تفاوت میانگین ها نشان داد زمانی که فراورده حاصل از سه مرحله فرایند انبار مانی می گردد، میزان قهوه ای شدن فراورده پاستوریزه نشده به صورت محسوسی بسیار بیشتر از دو فراورده دیگر در معرض قهوه ای شدن قرار گرفته و تغییر رنگ داده است که به نظر می رسد به علت عدم غیر فعال شدن آنزیم های دخیل در قهوه ای شدن آنزیمی می باشد. در مقایسه میزان قهوه ای شدن تحت شرایط دمایی مختلف نیز همانگونه که در شکل (۹) نیز ملاحظه می شود مشخص شد، آب نارنج نگهداری شده در دمای یخچال تحت تاثیر کمترین میزان تغییر رنگ و آب نارنج انبار شده در ۳۵ درجه سانتیگراد دارای قهوه ای ترین رنگ در انتهای بیست هفته نگهداری بود در حالیکه، فراورده های نگهداری شده در شرایط منجمد و در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد به جز در حالت UP، به یک میزان تغییر رنگ یافتند و افزایش دما میزان قهوه ای شدن را افزایش داد. در شکل (۱۰) نیز توسط ارزیابی بصری می توان به راحتی به شدت قهوه ای شدن آب نارنج و میزان تغییرات رنگ آن در شرایط مختلف نگهداری پی برد و میزان اثر عوامل مختلف را مقایسه نمود. بالاتر بودن رنگ قهوه ای فراورده نگهداری شده در فریزر نسبت به یخچال- با توجه به اینکه دمای نگهداری بسیار پایین تر بود- به تغلیظ مواد در فاز غیر منجمد و ارتباط بیشتر آنزیم و سوبسترا نسبت داده شد.

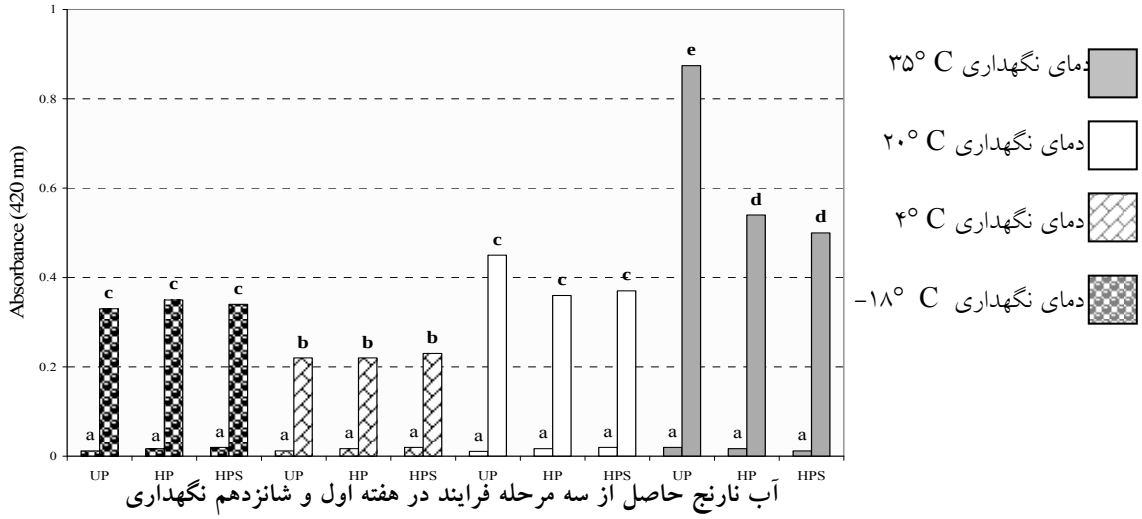
[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]



شکل۷ تغییرات میزان ویتامین ث در آب نارنج در طی نگهداری(ستونهای چپ: هفته اول نگهداری، ستونهای راست: هفته شانزدهم نگهداری)

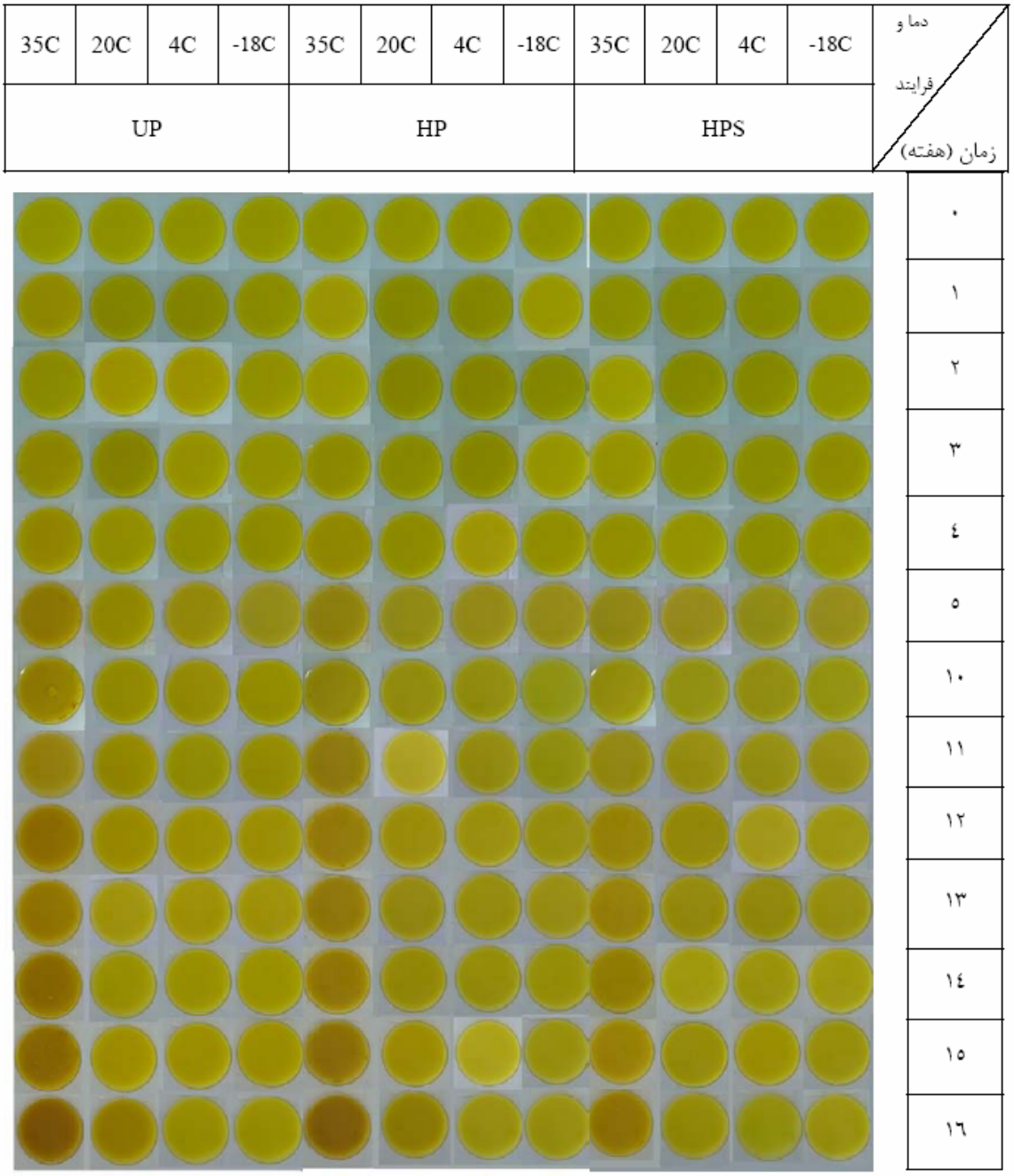


شکل۸ میزان تجمع هیدروکسی متیل فورفورال در طی دوره نگهداری در دو دمای ^{o}(۲±۴)و^{o}C۳۵.



شکل۹ تغییرات شاخص قهوه ای شدن در طی نگهداری(ستونهای چپ: هفته اول نگهداری، ستونهای راست: هفته شانزدهم نگهداری)

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]



شکل۱۰ نمایش تغییرات رنگ آب نارنج در طی ۱۶ هفته نگهداری

همانگونه که می دانیم سرعت واکنش میلارد در فعالیت آبی ۰/۷-۰/۶ به بیـــــشترین مقدار خود می رسد که در طی انجماد آب نارنج این فعالیت آبی حاصل می گردد. به طوری که در اواخر زمان ماندگاری افزایش غلظت حل شده ها در آن بالاخص واکنش گر هایی که در واکنش قهوه ای شدن آنزیمی و غیر آنزیمی دخیل بودند (مانند ویتامین ث ، آنزیم پلی فنلاز، قندها و آمینها) سرعت واکنشهای قهوه ای شدن را خیلی بیش از آنچه دما و aw (فعالیت آبی)[20] پایین بتواند مانع آن شود افزایش داد.

در طی فرایند قهوه ای شدن، فراورده های واکنشی ناشی از تجزیه اسید اسکوربیک ممکن است با اسیدهای آمینه ترکیب شده و تشکیل رنگدانه های قهوه ای بدهند. هیدروکسی متـیل فورفورال یکی از این فراورده های تجزیه ای است که ممکن اســـت پیش ساز رنگدانه های قـهوه ای باشد. اسید اسکوربیک

20.Water activity

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

و ترکیبات کربونیلی حاصل از تجزیه آن نقش اصلی را در قهوه ای شدن آب مرکبات ایفا می کند. این اطلاعات با نتایج برخی محققین مطابق بود[۷]،[۱۲]،[۱۷]،[۲۴]،[۲۵]و[۲۶].

۵- هیدروکسی متیل فورفورال و فورفورال نیز به صورت معنی داری در ارتباط با شاخص قهوه ای شدن هستند (ضریب همبستگی ۰/۹۴). به دنبال آن ویتامین ث ، قندهای احیاء کننده، اسیدهای آمینه و احتمالا دیگر ترکیبات کربونیلی می تواند به عنوان قسمت جدایی ناپذیر سیستم قهوه ای شدن در نظر گرفته شود و حضور اسیدهای آمینه و دیگر ترکیبات آمینی به هرصورت قهوه ای شدن را افزایش می دهد[۲۷].

از طرف دیگر ۵- هیدروکسی متیل فورفورال فراورده تجزیه ای اصـــــلی هیدرولیز قندها که توسط اسـید کاتالیز می شود نیز می باشد، که تشکیل آن مستقیما متناسب با زمان و دمای نگهداری است. قندهای احیاء کننده نیز از طریق کارامل شدن در دماهای بالا، شرکت در واکنش میلارد و ترکیب با آمین ها هر چند به صورت جزئی نیز در گسترش قهوه ای شـدن آب نارنج نقـــــش دارند[۳]،[۶]،[۷]و[۲۴].

۴- نتیجه گیری نهایی

به علت اینکه آب نارنج غنی از ویتامین ث می باشند و تخریب آن به صورت عمده بستگی به دما و زمان نگهداری بعد از فرایند دارد دماهای کم برای ابقا ویتامین ث و به تاخیر انداختن قهوه ای شدن در اثر تجزیه این ویتامین و کاهش اثرات منفی کلیه فرایندهای شیمیایی موثر در کیفیت در طی ذخیره سازی ضروری به نظر می رسد، گرچه تغییرات عوامل کیفی نظیر pH و مواد جامد محـلول تاثیر چندانی از عوامل مذکور نمی گیرند[۱۷].

به نظر میرسد انجماد سریع نیز در کنار دماهایی نظیر دمای نگهداری در یخچال (حدود $۴^{o}C$) خصوصا زمانی که عطر و طعم برای مصرف کننده دارای اهمیت بالایی باشد، روش مناسبی برای نگهداری می باشد.

همچنین یافته ها نـشان مـی دهنـد، چـون نگهـداری در دمـای انجمادی نسبت به دماهای نزدیک یخچال تـاثیر معنـا داری بـر کاهش قهوه ای شدن آب نارنج نـدارد و گاهـا اثـرات مخـرب تری بر آن می گذارد و همچنین افزودن متا بی سولفیت سـدیم تنها در دماهای بالا باعث ممانعت از تغییر رنگ آب نـارنج مـی گردد، زمانی که هدف از نگهداری آب نارنج تنهـا حفـظ رنـگ باشد، با توجه به اثرات متا بی سولفیت سدیم بر روی سـلامت و ایجاد آلرژی ، نگهداری آن در دمای یخچـال بـدون افـزودن متا بی سولفیت سدیم پیشنهاد می گردد.

۵- سپاسگزاری

از مدیریت محترم و کلیه پرسنل شرکت مهرام (لیموندیس) بویژه اقای مهندس عبادی و مهندس شیرازی که در تهیه نمونه های آب نارنج و ارائه اطلاعات سودمند در زمینه خط تولید از هیچ کمکی دریغ نورزیدند قدردانی و تشکر می گردد.

۶- منابع

[1]Kaanane, A., Kane, D., Labuza, T.P. . (1988). " Time and temprature effect on stability of moroccan processed orange juice durind storage". Journal of Food Science. Vol. 53, No. 5, pp. 1470-1473.

[2]Deman, J.M. (1990). " Principle of food chemistry". 2nd edition. Van Nostrand Reinhold, New York.

[3]Esteve, M.J., Frigola, A., Rodrigo, C., Rodrigo, D. . (2005). "Effect of storage period under variable conditions on the chemical and physical composition and colour of Spanish refrigerated orange juices". *Journal of Food and Chemical Toxicology.* Vol.43, pp. 1413-1422.

[4]Nagy, S.(1980). "Vitamin C content of citrus fruit and their product" . *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol.28, pp. 8-18.

[5]Kanner, j., Harel, S., Fishbein, Y., Shalom, P.(1981). "Furfural accumulation in stored orange juice concentrate". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 29, pp. 984-949.

[6]Lee, S.H. , Nagy, S. . (1988). " Quality changes and nonenzymatic browning intermediates in grapefruit juice during storage". *Journal of Food Science.* Vol. 57, pp. 380–384.

[7]Sanchez-Moreno, C., Plaza, L., De Ancos, B., Pilar Cano, M. (2003). "Vitamin C, provitamin a carotenoids, and other carotenoids in high-pressurized orange juice during refrigerated storage". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol.51, pp. 647-653.

[8]Kabasakalis, V., Siopidou, D., Moshatou, E. (2000). "Ascorbic acid content of commercial

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[18]Meydav, S., Saguy, I., Kopelman, J. I. (1977). "Browning determination in citrus products". Journal of Agricultural and Food Chemistry, Vol.25, pp. 602-604.

[19]Morton,J.(1987)."SourOrange".[Online].< http:www.hort.purdue.edu/newcrop/morton/sour_orange>.[23 Jan 2007]

[20]A.O.A.C. Official Methods Of Analysis . W. Horwitz , (editor) . 12th edition . Assiciation of Official Agriculture Chemists , Incorporated . Washington , D.C.U.S.A. (1990).

[21]Parish, M.E. .(1998). "Orange Juice Quality After Treatment by Thermal Pasteurization or Isostatic High Pressure ". ". Journal of Lebensm.-Wiss. u.-Technol.,Vol. 31, pp. 439–442.

[22]Roig, M.G., Bello, J.F., Rivera, Z.S., Lloyd, L.L., Kennedy J.F. .(1996). "Non-enzymatic Browning in Single-Strength Reconstituted Citrus Juice in TetraBrik Cartons". *Biotechnoical. Prog*, Vol. 12, No. 2, pp. 281-285..

[23]Polydera, A.C., Stoforos, N.G., Taoukis, P.S. (2005). "Quality degradation kinetics of pasteurised and high pressure processed fresh Navel orange juice: Nutritional parameters and shelf life ". *Journal of Innovative Food Science and Emerging Technologies*.Vol.6, pp.1-9.

[24]Burdurlu, H.S., Koca, N., Karadeniz, F. (2006). "Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage". *Journal of Food Engineering*. Vol. 74, pp. 211–216

[25]Koca, N., Burdurlu, H. S., Karadenüz, F. (2003). "Kinetics of nonenzymatic browning reaction in citrus juice concentrates during storage". *Journal of Turk Agricaltural*. Vol. 53, pp.168-180.

[26]Solomon, O., Svanberg, U., Sahlström, A. (1995). "Effect of oxygen and fluorescent light on the quality of orange juice during storage at 8°C". *Food chemistry*. Vol. 53, pp. 363-368

[27]Ziena, H.M.S. (2000). "Quality attributes of Bearss Seedless lime (Citrus latifolia Tan) juice during storage". *Food chemistry.* Vol. 71, pp. 167-172.

fruit juices and its rate of loss upon storage". *Food chemistry.* ,Vol. 70, pp. 325-328.

[9]Fellers, P. J. . (1988). "Shelf life and quality of freshly squeezed, unpasturized, polyethylene bottled citrus juice". *Journal of Food Science.* Vol. 53, No. 6, pp. 1699–1702.

[10]Van den Broeck, I. , Ludikhuyze, L., Weemaes, C. Van Loey, A., Hendrickx, M. .(1998). "Kinetics for Isobaric-Isothermal Degradation of L-Ascorbic Acid". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol.46, pp. 2001-2006.

[11]Lee, S.H. , Chen, C.H. . (1998). "Rates of vitamin C loss and discoloration in clear orange juice concentrate during storage at temperatures of 4-24 °C". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 46, pp.4723-4727.

[12]Roig, M.G., Bello, J.F., Rivera, Z.S., Kennedy, J.F.(1999)."Studies on the occurrence of non-enzymatic browning during storage of citrus juice". *Journal of Food Research International.* Vol.32, pp. 609-619.

[13]Amiri, S., Niakousari, M.. (2006)."Kinetics and shelf life stability of vitamin C in un-pasteurized sour orange juice ,Effect of storage condition and citric acid supplement".17th international congress of chemical and process engineering. pp.27-31.

[14]Ozkan, M., Kırca, A., Cemero_glu, B. (2004). "Effects of hydrogen peroxide on the stability of ascorbic acid during storage in various fruit juices". *Food chemistry* .Vol.88, pp. 591–597.

[15]Lee, S.H., Rouseff, L.L., Nagy, S. . (1986). " HPLC determination of furfural and 5-hydroxymethylfurfural in citrus juices". *Journal of Food Science.* Vol. 51, No. 4, pp.1075 -1076.

[16]Mijares, R.M., Park, G.L., Nelson, D.B., Mciver, R.C. .(1986). "HPLC analysis of HMF in orange juice". Journal of Food Science. Vol. 51, No.3. pp. 843–844.

[17]Choi, M.H., Kim, G.H., Lee, S.H. (2002)."Effects of ascorbic acid retention on juice color and pigment stability in blood orange (Citrus sinensis) juice during refrigerated storage". *Journal of Food Research International.* Vol. 35, pp. 753–759.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

Evaluation of color change of sour orange juice (from different stages of processing line) during storage

Montazer,Z.[1], Niakousari, M.[2,3*]

1. Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Shiraz University (Presently Invited Lecturer of Azad University)
2. Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Shiraz University
3. Nanotechnology Institute, Shiraz University

(Received:88/9/6 Accepted: 89/3/16)

The goal of this research is to compare the traditional and industrial methods in production of sour orange juice and to reach the optimum conditions for juice color maintenance. In the present study the juice was collected from three stages of sour orange juice production line namely prior to pasteurization process (UNP), following pasteurization and homogenization (PH) and after supplementing the juice with standard quantity of sodium metabisulfit (PHS). The juice from all three stages was poured into dark color air tight seal glass bottles. The samples were stored under ambient temperature (~ 20°C and 35°C), cold room temperature (~ 4°C) and freezing (-18°C). Various physicochemical characteristics including pH, total solid content (Bx), HMF and vitamin C contents and color parameters were assessed at one week intervals for 16 weeks. Results were analyzed with SPSS software in 95% confidence level. The analysis of the data indicates that the color quality decreased with time while HMF content shows an increasing trend. The vitamin C shows a decreasing trend with time and increasing temperature. The trend of color change in samples stored in refrigerated and freezing conditions were almost the same. Furthermore, sodium metabisulfit shows its color protecting effect only at higher storage temperatures (25 and 35°C) and during final weeks of storage. In the present study the changes on pH and total solid content of the samples regardless of storage temperature and condition was negligible.

Key words: Sour orange juice, Color change, Sodium metabisulfite, CIE lab, Storage, L-Ascorbic acid.

*Corresponding Author E-mail address: niakosar@shirazu.ac.ir

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]