

بررسی تأثیر فرآیند غشایی اولترافیلتراسیون بر خصوصیات کیفی آب نارنج

محمد مهدی سیدآبادی^{۱*}، مهدی کاشانی نژاد^۲، علیرضا صادقی ماهونک^۲،

یحیی مقصودلو^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۲- دانشیار دانشکده علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

(تاریخ دریافت: ۹۳/۴/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۷)

چکیده

شفاف‌سازی آبمیوه‌ها یک عملیات مهم در صنعت فرآوری میوه‌جات می‌باشد. نارنج یکی از محصولات باغی غنی از ویتامین C در شمال ایران می‌باشد. با توجه به اینکه کدورت این میوه پس از آگیری کیفیت، ماندگاری و تغلیظ آن را با مشکل مواجه می‌کند، شفاف‌سازی و حذف عوامل کدورت‌زا اهمیت پیدا کرده است. در این پژوهش تأثیر پارامترهای غشایی شامل فشار (در دامنه ۲/۲-۱/۲ بار) و دمای خوراک (در دامنه ۳۵-۲۰ درجه سانتی‌گراد) بر خصوصیات کیفی آب نارنج (محتوای ویتامین C، خاصیت آنتی‌اکسیدانی کل، شفافیت، اندیس قهوه‌ای شدن) در طول فرآیند شفاف‌سازی به کمک اولترافیلتراسیون بررسی شد. جهت انتخاب شرایط بهینه از روش سطح پاسخ (RSM) و به کمک نرم‌افزار Design-Expert استفاده شد. نتایج نشان داد که افزایش دما باعث افزایش اندیس قهوه‌ای شدن و کاهش محتوای ویتامین C، خاصیت آنتی‌اکسیدانی کل و شفافیت شد. افزایش فشار اندیس قهوه‌ای شدن را کاهش داد ولی بر سایر خصوصیات تأثیر محسوسی نداشت. شرایط بهینه به منظور دستیابی به بیشترین محتوای ویتامین C، خاصیت آنتی‌اکسیدانی کل و شفافیت و کمترین اندیس قهوه‌ای شدن در فرآیند شفاف‌سازی آب نارنج در دمای ۲۵ °C و فشار ۱/۷ bar حصول گردید که در این شرایط محتوای ویتامین C: ۲۴/۹ (میلی‌گرم در ۱۰۰ CC آبمیوه)، اندیس قهوه‌ای شدن: ۰/۱۰۶، شفافیت: ۹۷/۱٪ و خاصیت آنتی‌اکسیدانی کل: ۸۷/۹۷٪ بود.

کلید واژه‌گان: شفاف‌سازی، نارنج، غشا، خواص کیفی

* مسئول مکاتبات: mahdi.seyedabadi@gmail.com

۱- مقدمه

نارنج با نام علمی *Citrus aurantium* (sour orange) یکی از محصولات باغی غنی از ویتامین C، منحصربه فرد و پرکاربرد در مناطق جنوب غرب آسیا و خصوصاً ایران می باشد که به پرتقال تلخ و یا سویل شهرت دارد. این میوه دارای پتانسیل بالایی برای مصرف در زمینه های متفاوت است (۱). آبمیوه ها ارزش تغذیه ای بالایی دارند، زیرا غنی از مواد معدنی، ویتامین ها و دیگر ترکیبات مفید برای سلامتی انسان هستند و معمولاً دارای خواص آنتی اکسیدانی می باشند. متأسفانه در طول عملیات صنعتی ویژگی هایی که مربوط به کیفیت آبمیوه تازه است تغییر می کند. صدمه حرارتی و اکسیداسیون شیمیایی باعث تجزیه ترکیبات حساس شده و کیفیت محصول نهایی را کاهش می دهد. آب نارنج یکی از فرآورده های پر مصرف نارنج، در شمال ایران بوده و دارای ظاهری بسیار دل چسب و عطر و طعمی کم نظیر است. شفاف سازی آبمیوه یک عملیات مهم در صنعت فرآوری میوه جات است که دارای اهمیت ویژه ای می باشد؛ زیرا کیفیت محصول نهایی مثل رنگ، طعم، آروما، ظاهر و احساس دهانی محصول را تحت تأثیر قرار می دهد. شفافیت یا کدورت در یک سیستم مایع مثل آبمیوه حاصل از انتشار مواد جامد در مایع، عبور یا شکست نور می باشد. عملیات شفاف سازی عبارت است از تبدیل یک سیستم کدر به محلول حقیقی و یا جدا کردن ترکیبات پخش شده به صورت پراکنده و کلوئیدی از سیستم و حفظ ترکیباتی که به صورت حقیقی در سیستم حل شده اند (۲). با توجه به اینکه کدورت میوه نارنج پس از آگیری کیفیت، ماندگاری و تغلیظ آن را با مشکل مواجه می کند، شفاف سازی و حذف عوامل کدورت از اهمیت پیدا کرده است. در روش های قدیمی (کلاسیک)، عملیات شفاف سازی آبمیوه طی چهار مرحله تجزیه آنزیمی (پکتیناز، آمیلاز، پروتئاز)، تشکیل فلوک به وسیله ماده کمکی (ژلاتین، بنتونیت، سیلیکاژل یا ترکیبی از این ها)، جداسازی رسوب (ته نشین کردن و سانتریفوژ کردن) و فیلتراسیون صورت می گیرد. روش های کلاسیک گران و وقت گیر (۳۶-۲۴ ساعت) هستند و عملیات دفع مواد ذکر شده مشکل می باشد. استفاده از صافی های غشایی نیز یک روش مناسب است که مشکلات ناشی از کدورت را تا حد زیادی حل کرده است. غشاء به عنوان یک فاز که اجزای خوراک به صورت

انتخابی از آن عبور می کنند، تعریف می گردد. به عبارت بهتر، غشاء به صورت فازی که اجزای جداشونده خوراک با سرعت های متفاوت از آن عبور می کنند، عمل می کند. در فرآیندهای غشایی، جزئی از خوراک که از غشاء عبور می کند به نام تراوه^۱ و بخشی که نتواند از غشاء عبور کند، ناتراوه^۲ نامیده می شود که بر اساس هدف جداسازی، هر کدام از آن ها می توانند به عنوان محصول در نظر گرفته شوند. از تکنیک های غشایی عموماً به منظور تغلیظ یا شفاف سازی عصاره استفاده می شود. استفاده از تکنیک های غشایی برای فرآوری آبمیوه ها باعث کاهش زمان شفاف سازی، افزایش حجم آبمیوه شفاف، امکان انجام عملیات در دمای اتاق، حفظ تازگی آبمیوه، آروما و ارزش تغذیه ای، ساده شدن فرآیند شفاف سازی، بهبود کیفیت و به دنبال آن خارج شدن مواد اضافی می باشد. شفاف سازی می تواند پیش تیماری جهت تغلیظ باشد که هدف به دست آوردن محصولی روشن و شفاف با ویسکوزیته کمتر است تا فرآیند تغلیظ راحت تر صورت گیرد و گرفتگی کمتر و غلظت بیشتر حاصل شود (۳).

منتظر و همکاران (۲۰۱۲) اثر دو روش تولید سنتی و صنعتی را بر روی رنگ آب نارنج بررسی نمودند (۱). رای و همکاران (۲۰۰۴) از روش RSM برای بهینه سازی شفاف سازی کلاسیک آب نارنج استفاده کردند. بررسی تأثیر دما (۴۹-۳۲) و غلظت آنزیم ($0.004-0.014 \text{ w/v} \%$) نشان داد که افزایش دما و غلظت آنزیم باعث افزایش شفافیت محصول و کاهش محتوای پکتین شد. (۴). کاسانو و همکاران (۲۰۰۷) شفاف سازی آب پرتقال خونی با استفاده از غشای اولترافیلتراسیون (UF) و تحت شرایط عملیاتی مختلف شامل فشار، سرعت جریان و دما را مورد مطالعه قرار دادند. آبمیوه شفاف حاصل بسار شبیه به نمونه اولیه بود. فقط اندکی تغییر در بریکس (0.06%) و فعالیت آنتی-اکسیدانی ($1/5 \%$) در تراوه نسبت به خوراک مشاهده شد (۵). کاسانو و همکاران (۲۰۰۸) اثر سطوح مختلفی دما و فشار و سرعت جریان را بر خواص عملکردی غشاء و خصوصیات کیفی آب انگور بررسی نمودند. کاهش شدت رنگ با افزایش شفافیت در فشارهای بسیار بالا مشاهده شد. اسیدیته و pH با افزایش فشار تغییری نکردند (۶). ایچاواریا و همکاران (۲۰۱۲) از

1. permeate
2. retentate

در این تحقیق از یک سیستم پیلوت غشایی UF با پیکربندی ۵ کاناله استفاده گردید. مشخصات فنی سیستم غشایی در جدول (۱) به صورت خلاصه آورده شده است.

جدول ۱ مشخصات فنی سیستم پیلوتی غشاء UF	
F01740	نوع غشاء
پلی وینیلیدین دی فلوراید (PVDF)	جنس غشاء
0.1 m^2	سطح موثر غشاء
۱/۵-۱۰/۵	دامنه تحمل pH
۶۰ درجه سانتی گراد	دامنه دمای قابل تحمل
۱۰ بار	حداکثر فشار قابل تحمل
۲۰۰ KDa	قابلیت عبور مولکولی (MWCO)
لوله‌ای	نوع مدول

اجزاء دستگاه شامل مخزن خوراک، پمپ سانتریفوژی فشار بالا با پرها و قاب تمام استیل، دماسنج عقربه‌ای، فشارسنج عقربه‌ای قبل و بعد از مدول غشایی جهت تنظیم فشار، گرم کن استیل برقی مجهز به ترموستات، شیر کنترل جریان و ترازوی دیجیتال بود. جنس تمام لوله‌ها، شیرها و اتصالات از استیل L ۳۱۶ بود. دمای خوراک با استفاده از گردش آب در مخزن دو جداره تنظیم گردید. به منظور کنترل بهتر سرعت جریان موقع آزمون و همچنین شستشوی پیلوت غشایی، از یک فرستنده (تغییردهنده فرکانس^۲) استفاده گردید. تراوه در یک ظرف جمع‌آوری شده و ناتراوه به منبع تغذیه برگشت داده می‌شد.

آزمون‌های فیزیکوشیمیایی

آزمون اسیدیته به روش عیارسنجی انجام شد و میزان اسیدیته بر حسب گرم اسید غالب موجود در آب نارنج (اسیدسیتریک) در ۱۰۰ گرم آبمیوه بیان گردید (۹). pH نمونه‌ها توسط pH متر دیجیتال (PHS-3BW MICROPROCESSOR PH/Mv) ساخت کشور ایتالیا قبل و بعد از فرآیند اندازه‌گیری (pH meter) شد (۹). مواد جامد محلول (Brix) با استفاده از دستگاه رفاکتمتر دیجیتالی (CETI, ABBE.Belgium) ساخت

تکنیک اولترافیلتراسیون به منظور شفاف‌سازی آب هلو، سیب و گلابی و به دنبال آن تغلیظ به روش اسمز معکوس (RO) در مقیاس پیلوتی استفاده کردند. آبمیوه حاصل از UF دارای بریکس ۱۲ بوده و پس از تغلیظ با RO به بریکس ۲۱/۵۲ تا ۳۰/۵ رسانده شد. افزایش فشار در مرحله تغلیظ باعث افزایش تغلیظ شد. (۷). دومینگوس و همکاران (۲۰۱۴) اثر پیش تیمارهای مختلف (تیمار آنزیمی، سانتریفوژ و کوآگولاسیون با ژلاتین) به منظور شفاف‌سازی میوه پاسیون^۱ به روش میکروفیلتراسیون و همچنین اثر آن روی گرفتگی را بررسی نمودند. تیمار آنزیمی باعث کاهش ویسکوزیته، سانتریفوژ و استفاده از ژلاتین باعث کاهش کدورت و رنگ شد (۸). امروزه کاربرد سیستم‌های غشایی با توجه به مزیت‌های فراوانی که نسبت به روش‌های قدیمی دارند، جهت شفاف‌سازی آبمیوه‌ها متداول شده است؛ اما در مورد آب نارنج در این زمینه هیچ تحقیقی صورت نگرفته است.

هدف از این پژوهش بررسی اثر پارامترهای عملیاتی دما (در دامنه ۳۵-۲۵ درجه سانتی‌گراد) و فشار (در دامنه ۱/۲-۲/۲ بار) بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی آب نارنج (ویتامین C، خصوصیات آنتی‌اکسیدانی، رنگ، شفافیت) و همچنین تعیین شرایط بهینه اولترافیلتراسیون جهت تولید آب نارنج شفاف می‌باشد.

۲- مواد و روش‌ها

آماده‌سازی آبمیوه

میوه نارنج از بازار میوه و تره‌بار گرگان خریداری شد و برای انجام تیمارها به صورت تصادفی از میان جعبه‌ها نمونه‌برداری - شد. ابتدا نارنج‌ها را شسته و عمل آب‌گیری توسط آبمیوه‌گیر خانگی (Vidas VI-3107) انجام شد. به منظور حذف هسته، لرد و مواد اضافی نمونه آب نارنج با استفاده از یک سری الک (با مش‌های ۳۰، ۶۰، ۱۰۰)، صاف گردید. آبمیوه حاصل بلافاصله وارد فرآیند اولترافیلتراسیون شد. در صورت ایجاد فاصله زمانی در یخچال با دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد.

سیستم غشایی

1. passion

2. frequency changer

محتوای TAA آب نارنج با روش مهار فعالیت رادیکال $\text{DPPH}^\bullet$ اندازه‌گیری شد. TAA در نمونه‌های آب نارنج با احیای محلول DPPH در متانول و از طریق بی‌رنگ شدن محلول بنفش رنگ آن، مورد بررسی قرار گرفت. محلول متانولی رادیکال‌های DPPH به صورت تازه و در غلظت 10^{-4} M تهیه شد. $200 \mu\text{L}$ از هر نمونه با $1000 \mu\text{L}$ محلول متانولی DPPH، مخلوط شد. سپس مخلوط به مدت ۱۰ ثانیه در دمای محیط هم زده شد. جذب نمونه‌ها در طول موج 515 nm بعد از یک ساعت توسط اسپکتروفوتومتر دو پرتویی ($\text{T80} + \text{UV/VIS}$) ساخت آمریکا اندازه‌گیری شد. (محلول متانولی DPPH + متانول) به عنوان بلانک استفاده شد و درصد ممانعت طبق معادله (۱) محاسبه شد.

معادله (۱)
 $100 \times (\text{جذب بلانک} - \text{جذب نمونه}) / \text{جذب بلانک} = \text{درصد ممانعت}$
 قبل از اندازه‌گیری TAA، جهت کاهش مواد جامد معلق، خوراک در 5000 دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شد (۱۲).

اندازه‌گیری ویتامین C

در این بررسی جهت اندازه‌گیری محتوای ویتامین C از روش تیتراسیون با ید استفاده شد. به منظور انجام این آزمون ابتدا 20 میلی‌لیتر از آب نارنج را به یک فلاسک حجمی 250 میلی‌لیتر انتقال داده و با 150 میلی‌لیتر آب مقطر آن را مخلوط می‌نماییم. سپس 1 میلی‌لیتر معرف نشاسته 1% می‌افزاییم. محلول حاصل را با محلول ید تا ظهور رنگ آبی سیاه تیترو می‌نماییم. میزان ویتامین C طبق معادله (۲) محاسبه می‌شود:

معادله (۲)
 $\text{میزان معرف مصرفی} \times 0.88 = \text{میزان ویتامین C (میلی‌گرم در } 100 \text{ میلی‌لیتر آبمیه)}$
 جهت آماده کردن محلول ید ابتدا 5 گرم پتاسیم یدید و 0.268 گرم پتاسیم‌یدات را درون بالن 500 میلی‌تر با 200 میلی‌لیتر آب مقطر به خوبی حل می‌کنیم، سپس به محلول تهیه‌شده 30 میلی‌لیتر اسیدسولفوریک 3 مولار اضافه کرده و با آب مقطر به حجم می‌رسانیم (۱۳). همه آزمون‌ها قبل (برای نمونه خوراک) و بعد فرآیند غشایی (تراوه) و در 2 تکرار انجام شدند.

ژاپن اندازه‌گیری شده و با درجه بریکس بیان شد (۹). مواد جامد معلق به روش کاسانو و همکاران 2007 اندازه‌گیری شد و به صورت گرم در 100 گرم آبمیوه گزارش شد (۵۶). مقدار پکتین نمونه‌ها قبل و بعد از فرآیند اولترافیلتراسیون به روش رای و همکاران (۲۰۰۶) اندازه‌گیری شد. مقدار مواد جامد نامحلول در الکل (AIS) به عنوان مواد پکتینی در نظر گرفته می‌شود. برای اندازه‌گیری ابتدا کاغذ صافی در آون 100 درجه سانتی‌گراد به وزن ثابت رسانده شد. 20 گرم آب نارنج با 300 ml اتانول 80% مخلوط شده و به مدت 30 دقیقه جوشانده شده و سپس نمونه از کاغذ صافی (واتمن ۴۲) عبور داده شد. مواد باقی‌مانده بر روی کاغذ صافی مجدداً با الکل مذکور شستشو داده شد. سپس کاغذ صافی محتوی مواد باقی‌مانده به مدت 2 ساعت در آون 100 درجه گذاشته شد و پس از خنک شدن در دسیکاتور توزین گردید و مقدار پکتین به صورت درصد وزنی نسبت به وزن آب نارنج بیان شد (۱۰).

اندیس قهوه‌ای شدن^۲ (رنگ)

ترکیبات قهوه‌ای بیش‌ترین جذب را در طول موج 420 nm دارند. رنگ آبمیوه در طول موج 420 nm با استفاده از اسپکتروفوتومتر دو پرتویی ($\text{T80} + \text{UV/VIS}$) ساخت آمریکا بر اساس جذب نوری (Abs) اندازه‌گیری شد. قبل از اندازه‌گیری شدت رنگ خوراک، محلول در 4500 دور در دقیقه به مدت 5 دقیقه سانتریفیوژ شد (۶).

شفافیت

یکی از تغییراتی که هنگام شفاف‌سازی در آبمیوه‌ها به وجود می‌آید، افزایش میزان عبور^۳ می‌باشد. میزان شفافیت آبمیوه در طول موج 660 nm با استفاده از اسپکتروفوتومتر دو پرتویی ($\text{T80} + \text{UV/VIS}$) ساخت آمریکا بر اساس عبور نوری ($T\%$) اندازه‌گیری شد. قبل از اندازه‌گیری میزان شفافیت خوراک، محلول در 4500 دور در دقیقه به مدت 5 دقیقه سانتریفیوژ شد. از آب دیونیزه به عنوان بلانک ($T = 100\%$) استفاده شد (۱۱).

اندازه‌گیری فعالیت آنتی‌اکسیدانی کل^۴ (TAA)

1. Alcohol Insoluble Solid
2. Browning Index (BI)
3. Transmittance
4. Total antioxidant activity

5. 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl

تجزیه و تحلیل آماری

در این پژوهش روش سطح پاسخ (RSM^1) در قالب طرح مرکب مرکزی (CCD^2) چرخش پذیر^۳ برای پیش بینی تأثیر متغیرهای فرآیند شفاف سازی غشایی بر خصوصیات کیفی آب نارنج به کار برده شد. تیمارها در ۱۳ آزمایش بر اساس طرح CCD شامل ۵ تکرار در نقطه مرکزی چیده شد. متغیرهای مستقل مورد استفاده شامل دما (محدوده ۳۵-۲۵ درجه) و اختلاف فشار (محدوده ۲/۲-۱/۲ بار) و پاسخ های اندازه گیری شده شامل اسیدیته، pH، ویتامین C، فعالیت آنتی اکسیدانی، پکتین، مواد جامد معلق، بریکس، رنگ و شفافیت بودند. سه سطح کد بندی شده برای دو متغیر مستقل به صورت -۱، ۰ و ۱ بود. سطوح متغیرهای مستقل ورودی در جدول (۲) نشان داده شده است. آنالیز داده ها و رسم نمودارها با استفاده از نرم افزار Design-Expert 9.0.0.7 صورت پذیرفت.

جدول ۲ مقادیر کد بندی و غیر کد بندی شده متغیرها و سطوح آنها

متغیرهای مستقل	سطوح کد بندی شده	-۱	صفر	+۱
دما	X_1	۲۵	۳۰	۳۵
فشار	X_2	۱/۲	۱/۷	۲/۲

۳- نتایج و بحث

بررسی اثر متغیرهای فرآیند بر خصوصیات کیفی

آب نارنج به روش RSM

تجزیه واریانس برای ارزیابی اثرات معنی دار متغیرهای فرآیند بر روی هر یک از پاسخ ها انجام شد. با انجام آنالیز رگرسیون چند متغیره، مدل های مختلف بر اساس R^2 و R^2 پیش بینی شونده^۴ مقایسه شد. به صورتی که مدلی که دارای بیش ترین مقادیر این

فاکتورها باشد دارای قدرت پیش بینی بالا و دقت بیشتری خواهد بود. آنالیز واریانس برای تعیین عدم برازش^۵ و معنی دار بودن اثرات خطی، درجه دوم و برهمکنش متغیرهای مستقل بر متغیرهای وابسته صورت گرفت. اگر مقدار P برای آزمون عدم برازش در ANOVA بزرگ تر مساوی ۰/۰۵ بود به معنای کافی بودن مدل برای پیش بینی پاسخ مورد نظر می باشد. بی معنی بودن مقدار F در ANOVA برای عدم برازش خوب است و به معنای مناسب بودن مدل برای داده های مشاهده شده است (۱۴).

تأثیر پارامترهای غشایی بر میزان اسیدیته، pH و

بریکس

جدول (۳) خصوصیات فیزیکوشیمیایی آب نارنج اولیه (خوراک) و میانگین خصوصیات تراوه را در تیمارهای انجام شده، نشان می دهد. بررسی نتایج آنالیز واریانس (AVONA) و نیز مقایسه میانگین اسیدیته تراوه حاصل از تیمارهای غشایی مختلف نشان داد که سطوح مختلف پارامترهای عملیاتی فشار و دمای اعمال شده تأثیری بر میزان اسیدیته، pH و بریکس تراوه نداشت. میانگین مقدار اسیدیته از مقدار (g/۱۰۰ g) ۴/۸۶۴ در خوراک به ۴/۶۰۸ در نمونه های تراوه کاهش یافت. میرسعیدقاسمی و همکاران (۲۰۱۰) علت کاهش اسیدیته را حذف ترکیبات مؤثر در اسیدیته اعلام کردند (۱۵). در مورد pH اختلاف معنی داری بین تیمارهای غشایی و خوراک وجود نداشت. عدم تغییر pH به معنای این است که اسیدهای ارگانیک که بر pH اثر می گذارند، توسط غشاء پس زده نمی شوند. یاسان و همکاران (۲۰۰۷) در مورد شفاف سازی غشایی آب سیب بدون پیش تیمار آنزیمی، عدم تغییر pH را در سطوح مختلف فشار و سرعت جریان مشاهده نمودند. (۱۶). عزت زادگان و همکاران (۲۰۱۲) در طی شفاف سازی مخلوط آب سبزیجات، عدم تغییر اسیدیته و pH را در تراوه نسبت به خوراک گزارش نمودند (۱۴). مقایسه میانگین بریکس نمونه های تراوه با خوراک نشان داد که مقادیر مواد جامد محلول به طور معنی داری در مقایسه با خوراک و به میزان ۱۰/۷٪

5. lack of fit

1. Response Surface Methodology
2. Central Composite Design
3. Rotatable
4. Predicted R-Squared

کاهش می‌یابد. علت کاهش مواد جامد محلول در تراوه عدم حضور مواد جامد معلق و پکتین محلول است؛ زیرا این مواد بر ضریب شکست اندازه‌گیری شده توسط رفاکتومتر اثر می‌گذارند. لارکو و همکاران (۲۰۱۰) کاهش ۸/۵۲ درصدی در بریکس را طی شفاف‌سازی آب آناناس مشاهده نمودند (۱۷). بدبدک و همکاران (۲۰۱۱) در مورد شفاف‌سازی آب انار به روش اولترافیلتراسیون، کاهش ۶/۶۲ درصدی در بریکس تراوه نسبت به خوراک را گزارش نمودند (۲).

جدول ۳ خصوصیات فیزیکوشیمیایی آب نارنج قبل و بعد از فرآیند غشایی

شاخص	خوراک	تراوه*
PH	۲/۶۳	۲/۶۲
اسیدیته (گرم اسیدسیتریک در ۱۰۰ گرم آبمیوه)	۴/۸۶۴	۴/۶۰۸
مواد جامد معلق (گرم در ۱۰۰ گرم آبمیوه)	۵/۶۸	-
بریکس	۹/۸	۸/۷
اندیس قهوه‌ای شدن	۰/۹۲۷	۰/۱۱۷
شفافیت (%)	۴۵/۴	۹۶/۲۸
پکتین (گرم در ۱۰۰ گرم آبمیوه)	۰/۶۵	ناچیز
TAA (%)	۸۴/۷	۷۸/۸
ویتامین C (mg در ۱۰۰ cc آبمیوه)	۲۸/۱۶	۲۳/۶۵

* میانگین خصوصیات تراوه را در تیمارهای انجام‌شده، نشان می‌دهد.

تأثیر پارامترهای غشایی بر مواد جامد معلق و

پکتین

بررسی نتایج آنالیز واریانس (AVONA) و مقایسه میانگین کل مواد جامد معلق و پکتین نمونه‌ها نشان داد که در همه تیمارهای اعمال‌شده غشایی برای شفاف‌سازی آب نارنج، تمام مواد جامد معلق (۵/۶۸٪) خارج شده و میزان آن‌ها در تراوه به صفر می‌رسد و مقدار پکتین در نمونه‌های تراوه بسیار ناچیز می‌باشد. کاسانو و

همکاران (۲۰۱۰) طی شفاف‌سازی عصاره میوه کاکتوس، کاهش TSS از ۵/۱۳٪ در خوراک به مقدار صفر در تراوه را گزارش

کردند (۱۱). کاهش پکتین و سایر ترکیبات عامل کدورت مانند تانن‌ها و رنگدانه‌های پلیمری توسط فرآیند شفاف‌سازی باعث بهبود و پایداری حالت شفاف آب نارنج می‌شود. رای و همکاران (۲۰۰۷) در تحقیقی که بر روی تأثیر پیش‌تیمارهای مختلف (سانتریفیوژ، آنزیم و بتونیت) بر روی آب نارنگی داشتند حذف کامل مواد پکتینی را مشاهده نمودند (۱۸).

تأثیر پارامترهای غشایی بر اندیس قهوه‌ای شدن

(BI)

بررسی نتایج آنالیز واریانس (AVONA) و نیز مقایسه میانگین شاخص رنگ یا BI تراوه تیمارهای غشایی مختلف نشان داد که اثر سطوح مختلف پارامترهای عملیاتی فشار و دما بر BI معنی‌دار بود. مقایسه میانگین BI تراوه تیمارهای غشایی مختلف با خوراک نیز نشان داد که فرآیند شفاف‌سازی غشایی، باعث کاهش BI یا بهبود رنگ آب نارنج می‌گردد. بیش‌ترین و کمترین کاهش در BI به ترتیب مربوط به تیمارهای C ۲۵، ۲/۲ بار و C ۳۷، ۱/۷ بار بود. بر اساس نتایج به دست آمده بیش‌ترین مقدار R² برای مدل چندجمله‌ای درجه دوم و برابر ۹۳٪ بود که نشان می‌دهد مدل ۹۳٪ قابلیت پیشگویی رنگ را دارد. مقدار P برای آزمون فقدان برازش بزرگ‌تر یا مساوی ۰/۰۵ (۰/۰۸۵۵) و مقدار F برابر ۴/۶۶ بود. معادله (۳) اثرات متغیرهای مستقل دما و فشار را بر روی BI نشان می‌دهد.

معادله (۳)

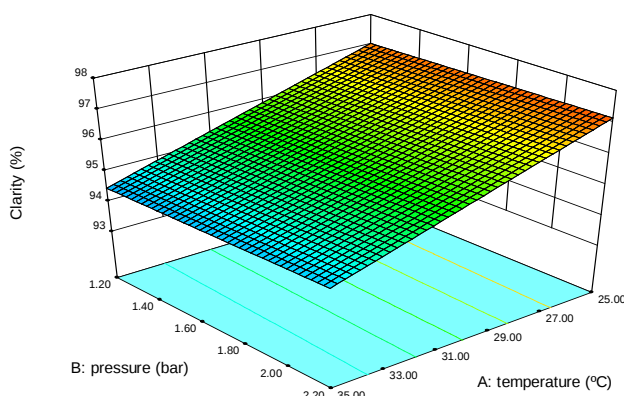
$$\begin{aligned} \text{Browning Index} &= 0.23180 + \\ &- 0.009.75 \times \text{temperature} - 0.00825 \times \text{pressure} \\ &+ 0.0001 \times \text{temperature} \times \text{pressure} \\ &+ 0.00021 \times \text{temperature}^2 + 0.0019 \times \text{pressure}^2 \end{aligned}$$

میزان شفافیت نداشت. بیشترین و کمترین کاهش در مقدار شفافیت به ترتیب مربوط به تیمارهای ۳۰ C، ۲/۴۱ بار و ۳۵ C، ۱/۲ بار بود. بر اساس نتایج به دست آمده بیشترین مقدار R^2 برای مدل خطی و برابر ۸۲٪ بود که نشان می‌دهد مدل ۸۲٪ قابلیت پیشگویی مقدار شفافیت را دارد. مقدار P برای آزمون فقدان برازش بزرگتر یا مساوی ۰/۰۵ (۰/۴۶۸۲) و مقدار F برابر ۱/۱۵ بود. معادله (۴) اثرات متغیرهای مستقل دما و فشار را بر روی میزان شفافیت نشان می‌دهد.

معادله (۴)

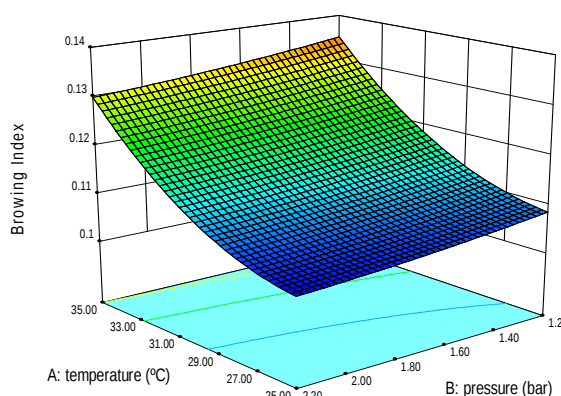
$$\text{Clarity} = +103.3180 - 0.2566 \times \text{temperature} + 0.1207 \times \text{pressure}$$

از این معادله می‌توان دریافت که اثر خطی دما در کاهش مقدار شفافیت مؤثرتر از اثر خطی فشار می‌باشد. شکل (۲) اثرات متغیرهای مورد بررسی را بر میزان شفافیت تراوه نشان می‌دهد. با افزایش دما میزان تجزیه ترکیبات فنلی افزایش یافته و میزان شفافیت کاهش می‌یابد. بدبدک و همکاران (۲۰۱۱) طی شفاف سازی آب انار به روش اولترافیلتراسیون، افزایش شفافیت با افزایش فشار (از ۱/۵ به ۲ بار) و کاهش شفافیت با افزایش دما (از ۲۰ به ۳۰ درجه سانتی‌گراد) را گزارش نمودند (۲). کاسانو و همکاران (۲۰۰۸) طی شفاف‌سازی آب انگور افزایش شفافیت (از ۷۱٪ در خوراک به ۸۴/۱۳٪ در تراوه) را مشاهده نموده و اثر فشار در محدوده (۱۲۰-۳۰ kPa) را بی‌معنی گزارش نمودند (۶).



شکل ۲ نمودار سه بعدی اثر متغیرهای دما و فشار بر میزان شفافیت تراوه

از این معادله می‌توان دریافت که اثر خطی افزایش فشار در کاهش BI بیشتر از اثر خطی دما می‌باشد. همچنین اثر درجه دوم فشار بیشتر از اثر درجه دوم دما در کاهش BI می‌باشد. اثرات متقابل این دو پارامتر باعث کمترین BI می‌شود. شکل (۱) اثرات متغیرهای مورد بررسی را بر BI نشان می‌دهد.

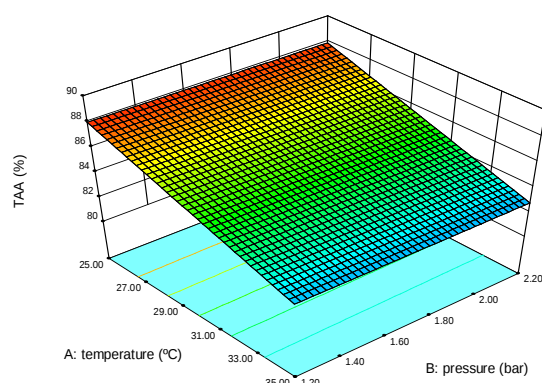


شکل ۱ نمودار سه بعدی اثر متغیرهای دما و فشار بر رنگ تراوه

با افزایش دما، مقدار BI افزایش یافت. همچنین با افزایش فشار به دلیل متراکم و ضخیم‌تر شدن لایه ذرات انباشته‌شده بر سطح غشاء و در نتیجه کاهش اندازه موثر منافذ غشاء، میزان عبور ترکیبات قهوه‌ای رنگ از غشاء کمتر شده و BI کاهش یافت (۱۹). میرسعیدقازی و همکاران طی شفاف‌سازی آب انار به روش میکروفیلتراسیون کاهش میزان رنگ را در تراوه نسبت به خوراک مشاهده نمودند و متذکر شدند این رنگ بازپسندی خوبی دارد (۱۵). کاسانو و همکاران (۲۰۰۸) با بررسی تأثیر فرآیند غشایی اولترافیلتراسیون بر شفاف‌سازی آب انگور به نتایج مشابهی دست یافتند. افزایش فشار باعث کاهش BI (از ۰/۳۰۱ در خوراک به ۰/۱۶۰ در تراوه) شد (۶).

تأثیر پارامترهای غشایی بر شفافیت آبمیوه

بررسی نتایج آنالیز واریانس (AVONA) و مقایسه میانگین نمونه‌ها نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین شفافیت تیمارهای مختلف غشایی وجود دارد. تیمارهای فرآیند غشایی به طور معنی‌داری باعث شفافیت آب نارنج در مقایسه با خوراک شدند. افزایش دما سبب کاهش شفافیت شد ولی افزایش فشار تأثیری بر



شکل ۳ نمودار سه بعدی اثر متغیرهای دما و فشار بر فعالیت آنتی

اکسیدانی کل تراوه

با افزایش دما میزان تجزیه ترکیبات فنلی افزایش یافته و در نتیجه TAA کاهش می‌یابد. کاهش پلی‌فنل‌ها به علت فعالیت پیوسته‌ی پلی‌فنل‌اکسیدازها می‌باشد که بخشی از آن‌ها در ناتراوه همچنان فعال باقی می‌مانند (۲۰).

تأثیر پارامترهای غشایی بر محتوای ویتامین C آب میوه

آنالیز واریانس (AVONA) و نیز مقایسه میانگین محتوای ویتامین C تراوه تیمارهای غشایی مختلف نشان داد که اثر سطوح مختلف پارامترهای عملیاتی دما و فشار بر محتوای ویتامین C معنی‌دار بود. مقایسه میانگین محتوای ویتامین C نمونه‌های تیمار با خوراک کاهش ۱۵/۴٪ را نشان داد. بیش‌ترین و کمترین کاهش در محتوای ویتامین C به ترتیب مربوط به تیمارهای C ۲/۲، ۳۵ و C ۱/۷، ۲۳ بار بود. کاسانو و همکاران (۲۰۰۷) طی شفاف-سازی آب پرتقال خونی به روش اولترافیلتراسیون کاهش ۸/۴۱ درصدی ویتامین C در تراوه نسبت به خوراک را گزارش کردند (۵). کاسانو و همکاران (۲۰۰۷) طی شفاف‌سازی آب کاکتوس به روش UF کاهش ۵/۶ درصدی و طی تغلیط به روش RO کاهش ۱۳ درصدی در مقدار ویتامین C را گزارش نمودند (۲۱). کاهش ویتامین C ممکن است به علت در معرض اکسیژن قرار گرفتن آن‌ها، طی فرآیند باشد. این کاهش ویتامین C می‌تواند به طور چشمگیری با انجام عمل هواگیری قبل از فرآیند غشایی کاهش یابد (۲۰).

تأثیر پارامترهای غشایی بر فعالیت آنتی اکسیدانی کل (TAA) آب میوه

بررسی نتایج آنالیز واریانس (AVONA) و نیز مقایسه میانگین TAA تراوه، تیمارهای غشایی مختلف نشان داد که اثر سطوح مختلف پارامترهای عملیاتی دما بر میزان TAA معنی‌دار و اثر فشار غیر معنی‌دار بود. بیش‌ترین و کمترین کاهش در TAA به ترتیب مربوط به تیمارهای C ۲/۲، ۳۵ بار و C ۰/۹۹، ۳۰ بار بود. مقایسه میانگین TAA نمونه‌های تیمار با خوراک کاهش ۶/۹٪ را نشان داد. این کاهش احتمالاً به علت چرخش خوراک، در مجاورت هوا قرار گرفتن و اتصال بودن برخی مواد دارای خواص آنتی اکسیدانی به ذرات درشت جداشده، می‌باشد (۱۵). کاسانو و همکاران کاهش ۱/۵ درصدی TAA در تراوه نسبت به خوراک را در مورد آب پرتقال خونی گزارش کردند (۳). عزت زادگان و همکاران (۲۰۱۲) در طی شفاف‌سازی مخلوط آب سبزیجات، کاهش ۶/۳۲ درصدی TAA در تراوه نسبت به خوراک را گزارش نمودند (۱۴). لاورکو و همکاران (۲۰۱۰) میزان کاهش TAA طی شفاف‌سازی آب آناناس با غشاهای فرایالایش kDa ۱۰۰ و ۳۰ را به ترتیب ۸ و ۲۵ درصد و با غشاهای میکروفلتراسیون ۰/۱ و ۰/۲ را به ترتیب ۷/۰ و ۴/۰ درصد بیان نمودند (۱۷). بر اساس نتایج به دست آمده بیش‌ترین مقدار R^2 برای مدل خطی و برابر ۸۰٪ بود که نشان می‌دهد مدل ۸۰٪ قابلیت پیشگویی مقدار TAA را دارد. مقدار P برای آزمون فقدان برازش بزرگ‌تر یا مساوی ۰/۰۵ (۰/۶۵۹۶) و مقدار F برابر ۰/۲۳ بود. معادله (۵) اثرات متغیرهای مستقل دما و فشار را بر روی TAA نشان می‌دهد.

معادله (۵)

$$TAA = +100.8880 - 0.5099 \times \text{temperature} - 0.0956 \times \text{pressure}$$

از این معادله می‌توان دریافت که اثر خطی دما در کاهش مقدار TAA موثرتر از اثر خطی فشار می‌باشد. شکل (۳) اثرات متغیرهای مورد بررسی را بر مقدار TAA نشان می‌دهد.

جدول ۴ شاخص‌ها و محدوده‌های بهینه‌سازی

متغیرها/پاسخ	هدف	حد پایین	حد بالا	درجه اهمیت
دما (°C)	داخل محدوده	۲۵	۳۵	-
فشار (bar)	داخل محدوده	۱/۲	۲/۲	-
اندیس قهوه‌ای شدن	حداقل	۰/۱۰۴	۰/۱۳۹	+++++
شفافیت (%)	حداکثر	۹۳/۹	۹۷/۵	+++++
TAA (%)	حداکثر	۸۱/۷۶	۸۸/۳۷	+++++
ویتامین C	حداکثر	۲۰/۸۸	۲۶/۴	+++++

۴- نتیجه‌گیری

استفاده از فرآیندهای غشایی جهت شفاف‌سازی آبمیوه‌هایی مثل نارنج باعث حفظ کیفیت محصول نهایی می‌شود و در این روش می‌توان از تراوه که آبمیوه شفاف و ناتراوه که آب پالپی می‌باشد، استفاده‌های گوناگون به عمل آورد. فرآوری آبمیوه‌ها باعث کاهش ضایعات می‌شود و با توجه به تقاضا برای افزایش کیفیت آبمیوه‌ها باید از تکنولوژی‌های جدید جهت تولید صنعتی آن‌ها استفاده نمود. کنترل آلودگی میکروبی راحت‌تر می‌باشد. با افزایش دما، محتوای ویتامین C، TAA و میزان شفافیت به صورت خطی کاهش پیدا کرد ولی اندیس قهوه‌ای شدن افزایش پیدا کرد. افزایش فشار باعث بهبود رنگ (اندیس قهوه‌ای شدن) شد ولی بر سایر خصوصیات کیفی تأثیر نداشت. نتایج نشان می‌دهد که فیلتراسیون غشایی آب نارنج بدون استفاده از هر گونه پیش‌تیمار آنزیمی، کارایی مطلوبی در شفاف‌سازی آن دارد. آبمیوه شفاف-شده دارای رنگ مناسبی بوده و خصوصیات تغذیه‌ای آن در حد مطلوب حفظ شده است.

۵- منابع

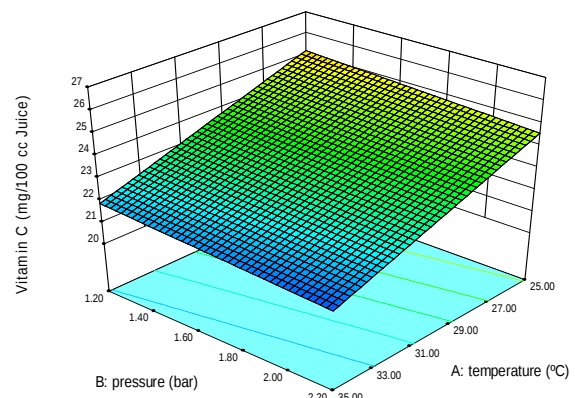
[1] Montazer, Z., & Niakousari, M. 2012. Evaluation of color change of sour orange juice (from different stages of processing line) during storage. *Journal of food science and technology*, 9(4), 109-121.

بر اساس نتایج به دست آمده بیش‌ترین مقدار R^2 برای مدل خطی و برابر ۰/۷۷ بود که نشان می‌دهد مدل ۰/۷۷ قابلیت پیشگویی مقدار ویتامین C را دارد. مقدار P برای آزمون فقدان برازش بزرگ‌تر یا مساوی ۰/۰۵ (۰/۵۷۶۹) و مقدار F برابر ۰/۸۸ بود. معادله (۶) اثرات متغیرهای مستقل دما و فشار را بر روی ویتامین C نشان می‌دهد.

معادله (۶)

$$\text{Vitamin C} = +34.2321 - 0.3314 \times \text{temperature} - 0.6093 \times \text{pressure}$$

از این معادله می‌توان دریافت که اثر خطی دما در کاهش مقدار ویتامین C مؤثرتر از اثر خطی فشار می‌باشد. شکل (۴) اثرات متغیرهای مورد بررسی را بر مقدار ویتامین C نشان می‌دهد.



شکل ۴- نمودار سه بعدی اثر متغیرهای دما و فشار بر محتوای ویتامین C تراوه

بهینه‌یابی

شرایط بهینه شفاف‌سازی آب نارنج برای دستیابی به حداقل BI و حداکثر محتوای ویتامین C و شفافیت و TAA مورد بررسی قرار گرفت. شاخص‌ها و محدوده‌های مورد بررسی برای بهینه‌سازی در جدول (۴) آورده شده است. بر این اساس، شرایط فرآیند در نقطه بهینه به صورت دمای ۲۵ و فشار ۱/۷ بار به دست آمد. در این شرایط مقادیر به دست آمده برای هر یک از پاسخ‌ها عبارت بودند از: ویتامین C (۲۴/۹ mg در ۱۰۰ cc آبمیوه)، رنگ (۰/۱۰۶)، شفافیت (۰/۹۷/۱)، TAA (۰/۸۷/۹۷)٪.

- concentration of the cactus pear juice. *Journal of Food Engineering*, 80, 914-921.
- [12] Fawzy, M. 2008. Total antioxidant potential of juices, beverages and hot drinks consumed in Egypt screened by DPPH in vitro assay. *Grasas y Aceites*, 59, 254-259.
- [13] Kashyap, G., & Gautam, M. D. 2012. Analysis of vitamin c in commercial and natural substances by iodometric titration found in nimar and malwa region. *Journal of Scientific Research in Pharmacy*. 1(2), 77-78.
- [14] Ezzatzadegan, S., 2012. The effect of ultrafiltration membrane parameters on quality characteristics parameters of mixed vegetable juices. M. Sc Dissertation, Faculty of Food Science & Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.
- [15] Mirsaeed Ghazi, H., Emam-Djomeh, Z., Mousavi, M., Aroujalian, A., & Nvavidbakhsh, M. 2010. Clarification of pomegranate juice by microfiltration with PVDF membranes. *Journal of Desalination*, 264, 243-248.
- [16] Yasan, H., Zhijuan, J., & Shunxin, L. 2007. Effective clarification of Apple juice using membrane filtration without enzyme and pasteurization pretreatment, *Journal of Separation Purification Technology*, 57, 366-373
- [17] Laorko, A., Li, Zh., Tongchitpakdee, S., Chantachum, S., & Youravong, W. 2010. Effect of membrane property and operating conditions on phytochemical properties and permeate flux during clarification of pineapple juice. *Journal of Food Engineering*, 100, 514-521.
- [18] Rai, P., Majumdar, G.C, Gupta, S., & De, S. 2007. Effect of various pretreatment methods on permeate flux and quality during ultrafiltration of mosambi juice. *Journal of Food Engineering*, 78, 561-568.
- [19] McLellan, M.R., & Padilla-Zakour, O.I. 2005. Juice Processing. In: Processing Fruits, Science & Technology, Eds: Barrett, D. M., Somogyi, L., and Ramaswamy, H., Second edition, Florida. USA., CRC Press LLC, 71-95.
- [20] Vaillant, F., Cisse, M., Chaverri, M., Perez, A., Viquez, F., & Dhuque-Mayer, C. 2005. Clarification and concentration of melon juice using membrane processes. *Innovative Food Science and Emerging Technology*, 6, 213-220.
- [21] Cassano, A., Conidi, C., Timpone, R., D'avella, M., & Drioli, E. (2007). A membrane-based process for the clarification and the concentration of the cactus pear juice. *Journal of food engineering*, 80(3), 914-921.
- [2] Bodbodak, s. 2009. Effects of membrane clarifying process operational parameters and enzymatic-filter aid pre-treatment on pomegranate juice (*Punica Granatum L.*) quality. M. Sc Dissertation, Faculty of Food Science & Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.
- [3] Cassano, A., Drioli, E., Galaverna, G., Marchelli, R., Di Silvestro, G., & Cagnasso, P. 2003. Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes. *Journal of Food Engineering*, 53, 153-163.
- [4] Rai, P., Majumdar, G.C., DasGupta, S., & De, S. 2004. Optimizing pectinase usage in pretreatment of mosambi juice for clarification by response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 64, 397-403.
- [5] Cassano, A., Marchio, M., & Drioli, E. 2007. Clarification of blood orange juice by ultrafiltration: analyses of operating parameters, membrane fouling and juice quality. *Journal of Desalination*, 212, 15-27.
- [6] Cassano, A., Mucchia, A., & Drioli, E. 2008. Analyses of hydrodynamic resistance and operating parameters in the ultrafiltration of grape must. *Journal of Food Engineering*, 89, 171-177.
- [7] Echavarria, A.P., Falgueraa, V., Torrasb, C., Berdunc, C., Pagán, J., & Ibarza, A. 2012. Ultrafiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of fruit juices at pilot plant scale. *Journal of LWT - Food Science and Technology*, 46, 189-195.
- [8] Dominguesa, R.C.C., Ramosb, A.A., Cardosob, V.L., & Miranda Reis, M.H. 2014. Microfiltration of passion fruit juice using hollow fibre membranes and evaluation of fouling mechanisms, *Journal of Food Engineering*, 121, 73-79.
- [9] Institute of Standards and Industrial Research of Iran, juice and experimental method, ISIRI 2685, 1st.revision.
- [10] Rai, P., Majumdar, G.C., Sharma, S., Das Gupta, S., & De, S., 2006. Effect of various cutoff membrane on permeate flux and quality during filtration of mosambi (*Citrus sinensis* (L) osbeck) juice. *Trans I Chem E Part C, Journal of Food and Bioproduct Processing*, 84(3), 213-219.
- [11] Cassano, A., Conidi, C., Timpone, R., DAvella, M., & Drioli, E. 2010. A membrane-based process for the clarification and the

Effect of ultrafiltration process on quality characteristics of sour orange juice

Seyedabadi, M. M.^{1*}, Kashaninejad, M.², Sadeghi Mahoonak, A. R.²,
Maghsoudlou, Y.²

1. M. Sc. Student, Faculty of Food Science & Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.

2. Associate Professor, Faculty of Food Science & Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.

(Received: 93/4/23 Accepted: 93/8/7)

The Juice clarification is an important operation in the fruit processing industry. Sour Orange is a source of vitamin C that is cultivated in the north of Iran. Since turbidity of this fruit after juice extraction affects on quality, shelf-life and concentration of juice; clarification and removing of turbidity-causing factors is important. In this study, the effect of membrane parameters including pressure (1.2-2.2 bar) and temperature (25-35 °C) on the quality characteristics of sour orange during membrane clarification was investigated. The response surface methodology (RSM) by Design-Expert Software was used to optimize the clarification conditions. Results of the experiments showed that the Browning index was raised by increasing of temperature, but vitamin C content, Total antioxidant activity value and clarity was decreased in this condition. The Browning index was decreased by increasing of pressure; however, no significant effect was observed on the other quality characteristics. Results of process optimization indicated that the best condition to maximize of vitamin C content, total antioxidant and clarity and to minimize of Browning index achieved at 25 °C and 1.7 bar. In this condition the vitamin C content, Browning index, Total antioxidant activity and clarity was 24.9 (mg/100 cc juice), 0.106, 87.97% and 97.1%, respectively.

Keywords: Clarification, Sour orange, Membrane, RSM, Quality characteristics.

* Corresponding Author E-Mail Address: mahdi.seyedabadi@gmail.com