



نقش فرآیند اولترافیلتراسیون در شفاف‌سازی آب انار: تاثیر بر ترکیبات زیست‌فعال و تشکیل ترکیبات زیست‌رنگی

بیوک آقا فرمانی^۱، صمد بدبدک^{*۱}

۱-استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی اهر، دانشگاه تبریز، ایران.

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>تاریخ های مقاله :</p> <p>تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۹/۱۳</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۱۹</p>	<p>هدف از این تحقیق بررسی تاثیر شفاف‌سازی آب انار به وسیله فرآیند اولترافیلتراسیون بر ترکیبات زیست‌فعال و تخریب ترکیبات زیست‌رنگی طی فرآوری بود. برای این منظور، تاثیر دما (۲۰ و ۳۰°C) و فشار (۱/۵، ۲ و ۳/۵ bar) بر آنتوسیانین، فنول، تانن و شاخص‌های رنگ بررسی شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که تیمارهای اعمال شده به‌طور معنی‌دار آنتوسیانین آب انار را کاهش داد. تیمار ۲ bar-۲۰°C و ۲ bar-۳۰°C به ترتیب با ۲/۸ و ۱۴/۳۴٪ کمترین و بیشترین کاهش در مقدار آنتوسیانین را نشان دادند. تیمارهای اعمال شده به‌طور معنی‌دار مقدار فنول کل آب انار را ۲۷-۱۵/۸٪ کاهش دادند. تیمار ۲ bar-۲۰°C و ۲ bar-۳۰°C به ترتیب با ۶۵۶۳/۶ و ۵۶۹۶/۹ mg/L بیشترین و کمترین فنول را دارا بودند. مقدار تانن کل برای ۲۰°C و ۳۰°C به ترتیب برابر با ۷۰۰/۶ و ۷۶۴/۷ mg/L بود. میزان کاهش بین ۳۹/۳۴٪ برای تیمار ۳۰°C-۱/۵ bar و ۴۹/۷٪ برای تیمار ۲۰°C-۲/۵ bar بود. مقدار دانسیته رنگ کل در دماهای ۲۰°C و ۳۰°C به ترتیب برابر با ۱/۰۹ و ۱/۱۷ بود. به دلیل تخریب سریع آنتوسیانین‌ها و تانن‌ها در دمای بالا و تولید رنگ‌دانه‌های قهوه‌ای تیره، دانسیته رنگ کل افزایش یافت. میزان کاهش رنگ تاننی بین ۳۹/۳۴٪ برای تیمار ۳۰°C-۱/۵ bar و ۴۹/۷٪ برای تیمار ۲۰°C-۲/۵ bar بود. نتیجه‌گیری شد که تاثیر فرآیند غشایی بر کاهش رنگ تاننی (۴۵٪) بیشتر از رنگ آنتوسیانینی (۲۳٪) بود. در مورد شاخص قهوه‌ای شدن تراوه، بیشترین و کمترین کاهش برابر با ۳۴/۴۵ و ۱۹/۸۸٪ به ترتیب مربوط به تیمارهای ۲۰°C-۲/۵ bar و ۳۰°C-۲ bar بود.</p>
<p>کلمات کلیدی:</p> <p>شفاف‌سازی آب انار،</p> <p>شار تراوه،</p> <p>تخریب ترکیبات زیست‌رنگی،</p> <p>شاخص قهوه‌ای شدن.</p> <p>DOI: 10.22034/FSCT.19.128.1</p> <p>DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.128.8.3</p>	
<p>* مسئول مکاتبات:</p> <p>s.bodbodak@tabrizu.ac.ir</p>	

۱- مقدمه

میوه‌ها منابع غنی از ترکیبات زیست‌فعال هستند که پتانسیل آنتی‌اکسیدانی آن‌ها و فرآورده‌های حاصل از آن‌ها در این محصولات خاصیت درمانی و اثرات سلامت‌بخش ایجاد می‌کند. امروزه انار به عنوان میوه‌ای بی‌نظیر با خاصیت آنتی‌اکسیدانی بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده‌است. انار دارای دو گونه *protopunica* (گونه وحشی) و *granatum* است که گونه *granatum* در کشورهای گرمسیر و نیمه‌گرمسیری مثل ایران، ترکیه، آمریکا و کشورهای خاورمیانه‌ای و مدیترانه‌ای کشت می‌شود [۱]. سطح زیر کشت انار در ایران در حدود ۶۰ هزار هکتار و میزان محصول تولیدی حدود ۶۸۰ هزار تن است که کشور ما بزرگ‌ترین تولیدکننده انار در سطح جهان است [۱]. قسمت خوراکی میوه انار شامل ۵۲٪ وزن کل میوه می‌باشد. این قسمت خود از ۷۸٪ آبمیوه و ۲۲٪ هسته تشکیل شده است. آبمیوه تازه حاوی ۸۵/۴٪ آب، مقدار قابل‌توجهی مواد جامد محلولکل نظیر قندها، آنتوسیانین‌ها، فنول‌ها، اسکوربیک اسید و پروتئین‌ها می‌باشد [۲]. کالایسوگلی و ایریم (۲۰۱۷) گزارش کردند که فعالیت آنتی‌اکسیدانی آب انار استخراج شده از میوه کامل ۳ برابر بیشتر از چای سبز است و فعالیت آنتی‌اکسیدانی به حضور ترکیبات آنتوسیانینی، فنولی و تانن‌های قابل‌هیدرولیز مانند پانی‌کالاگین ارتباط دارد [۱]. فو و همکاران (۲۰۱۱) با مقایسه فعالیت آنتی‌اکسیدانی و محتوی فنولی در ۶۲ نوع میوه مختلف، گزارش کردند که میوه انار جزء ۷ میوه برتر از نظر فعالیت آنتی‌اکسیدانی است [۳]. آزمایش‌های *in vitro* و *in vivo* توسط رحیمی و همکاران (۲۰۱۲) نشان داد که آب انار خاصیت ضدباکتریایی، ضدویروسی، ضدالتهابی و ضدسرطانی دارد [۴]. همچنین مطالعات دیگری نشان داد که آب انار دارای اثر درمانی و بازدارندگی بر انواع سرطان مانند سرطان پروستات، بیماری‌های التهابی و گرفتگی قلبی عروقی و چاقی است [۵].

در صنعت آبمیوه شفاف‌سازی یک عملیات واحد است که شامل حذف رنگ نامطلوب، کدورت، تلخی، گسی، عطر و طعم نامطلوب می‌باشد [۶]. ترکیبات پکتینی، نشاسته، آرابان، پروتئین‌ها، ترکیبات پلی‌فنولی، یون‌های فلزی و سلولز عامل کدورت طبیعی در آبمیوه هستند. شفاف‌سازی پس از عمل آنزیم‌زنی و با افزودن مواد کمک صافی مانند بتونیت، ژلاتین و

سیلیکاسل در دمای آنزیم‌زنی و یا °C ۲۵-۲۰ انجام می‌شود. بدبک و همکاران (۱۳۸۸) شفاف‌سازی آب انار را با روش کلاسیک مورد بررسی قرار دادند. این محققان نتیجه‌گیری کردند که بهترین روش شفاف‌سازی آب انار استفاده از روش ترکیبی شامل آنزیم پکتیناز (۱۲۰ ppm) - ژلاتین (۳۰۰ ppm) - بتونیت (۲۰۰ ppm) - سیلیکاسل (۵۰۰ ppm) می‌باشد [۷]. آراک (۲۰۰۷) با بررسی تغییرات فعالیت آنتی‌اکسیدانی، ترکیبات فنولی و رنگ آب سیب انواع واریته‌ها طی روش شفاف‌سازی به روش کلاسیک دریافتند که افزودن ژلاتین و کیتوزان به آب سیب واریته شامپیون میزان پروسیانیدین‌های پلیمری را کاهش می‌دهد [۸]. همچنین بتونیت هنگام استفاده با کیتوزان اثر حفاظتی بر پروسیانیدین‌های پلیمری آب سیب واریته شامپیون دارد. بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی نمونه‌های آب سیب توسط این محققان نشان داد که استفاده از مواد کمک صافی تأثیری بر فعالیت آنتی‌اکسیدانی ندارد. این محققان در نهایت استفاده از کیتوزان را به دلیل عدم تأثیر بر پارامترهای بیوشیمیایی آب سیب برای شفاف‌سازی آب سیب توصیه کردند [۹].

شفاف‌سازی و تغلیظ با غشای دو کاربرد عمده فیلتراسیون غشایی در فرآوری‌های پس از برداشت می‌باشد. به‌طور کلی مزایا و ویژگی‌های فرآیندهای غشایی شامل: ساده و مدولی، شرایط عملیاتی انعطاف‌پذیر، مناسب برای مواد حساس به حرارت، صرفه جویی در انرژی، کاهش قیمت تمام شده محصول و وابستگی هزینه‌های عملیاتی با مقیاس کار به دلیل ماهیت مدولی در مقابل معایب شامل کاهش کارایی غشاء با گذشت زمان و در اثر پدیده‌های گرفتگی سطحی منافذ و پلاریزاسیون غلظت و حساس بودن مواد سازنده غشاء به شرایط pH، دما، مواد شوینده سیستم غشایی مانند کلرین و حلال‌های آلی می‌باشند [۱۰].

با بررسی شفاف‌سازی آب انار توسط غشاء میکروفیلتراسیون پلی‌مری صفحه‌ای مشخص شد که کاهش شار تراوه در غشاء با اندازه منافذ ۰/۲۲ میکرومتر نسبت به غشاء ۰/۴۵ میکرومتر بیشتر بوده و افزایش مقاومت گرفتگی غشاء در زمان شروع فرآیند غشایی بیشتر بود. آنها با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اظهار کردند که لایه کیک بیشترین تأثیر را بر گرفتگی غشاء داشت که در مرحله شستشو غشاء حذف شده و غشاء مجدداً کارایی اولیه خود را برای استفاده مجدد بدست

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه مواد اولیه

انار وارسته ملس (*Punicagranatum L.*) از بازار محلی ساوه تهیه شدند و مواد شیمیایی مورد استفاده اغلب از شرکت مرک آلمان بودند.

۲-۲- پایلوت سیستم اولترافیلتراسیون

سیستم مجهز به مخزن خوراک با ظرفیت ۷۰ L، پمپ سانتریفوژی، دماسنج و فشارسنج، گرم‌کن استیل برقی مجهز به ترمواستات، دبی‌سنج، شیر کنترل دبی و ترازوی دیجیتال بود. سیستم دارای مسیر فرعی برای انجام سیرکولاسیون بدون عبور از غشا و مسیر مجزا برای شستشو معکوس بود. غشای پلیمری اولترافیلتراسیون (UF) لوله‌ای از جنس پلی‌وینیلیدن دی‌فلوراید (PVDF)، سطح موثر 0.1 m^2 ، ۵ کاناله با Aquious- PCI ۲۰ MWCokDa (ساخت شرکت Membrane, USA) بود.

۲-۳- آماده‌سازی آب انار

انارهای با ظاهر تقریباً هم اندازه و با رنگ یکنواخت به طور تصادفی انتخاب شدند. ابتدا انارها شسته شده و به صورت دستی پوست‌گیری و دانه‌ها جدا گردیدند. عمل آب‌گیری توسط آبمیوه‌گیر خانگی (Toshiba, Ltd., Japan) انجام شد.

۲-۴- مراحل انجام عملیات غشایی

در این تحقیق آب انار پیش‌تیمار شده [۷] به عنوان خوراک غشای اولترافیلتراسیون برای فرآیند شفاف‌سازی استفاده شد. پس از انتقال آب انار پیش‌تیمار شده به مخزن تغذیه، شفاف‌سازی در دو سطح دما (۲۰ و 30°C) و سه سطح اختلاف فشار عرض غشای (۲، ۱/۵، و ۲/۵ bar) به مدت ۴۵ min انجام گرفت. همه آزمایشات غشایی با الگوی تغلیظ تک مرحله‌ای انجام و مقدار شار تراوه با ترازوی دیجیتالی وزن و محاسبه شد.

۲-۵- شاخص‌های مورد اندازه‌گیری

آورد. همچنین آنها گزارش کردند که شفاف‌سازی غشایی باعث کاهش کدورت، اسیدیته و ترکیبات فنولی و فعالیت آنتی‌اکسیدانی آب انار می‌شود و اندازه منافذ غشاء تأثیری بر این شاخص‌ها ندارد [۱۱]. بررسی اثر فشار در عرض غشاء و سرعت جریان عرضی بر شار تراوه، گرفتگی غشاء و کیفیت آب انار شفاف‌شده با غشاهای فیبرتوخالی پلی‌اتر-اترکتونی و پلی‌سولفونی نشان داد که افزایش سرعت جریان عرضی غشاء باعث کاهش پلاریزاسیون غلظت و افزایش شار تراوه شد و افزایش فشار تأثیر قابل توجهی بر شار تراوه نداشت که دلیل آن ضخیم و فشرده شدن لایه کیک تشکیل شده بر سطح غشاء است. آنها همچنین گزارش کردند که غشاء پلی‌سولفونی، گرفتگی و پس‌زنی ترکیبات زیست فعال کم‌تری نسبت به غشاء پلی‌اتر-اترکتونی داشت [۱۲]. گزارش شد که غشاء فیبرتوخالی از جنس پلی‌وینیلیدن دی‌فلوراید در مقایسه با غشاء پلی‌سولفونی با اندازه منافذ $0.13 \mu\text{m}$ ، شار تراوه بیشتر و پس‌زنی ترکیبات زیست فعال کم‌تری داشت و در نتیجه در آب انار شفاف‌شده با این غشاء فعالیت آنتی‌اکسیدانی بالاتری گزارش شد [۱۳]. علاوه بر این ماهیت هیدروفوبی غشاء پلی‌وینیلیدن دی‌فلوراید باعث می‌شود که امکان تشکیل پیوندهای هیدروژنی و واندروالاسی بین غشاء و گروه‌های هیدروکسیل ترکیبات پلی‌فنولی، آنتوسیانینی و فلاونوئیدی کاهش یافته و در نتیجه جذب آنها در سطح غشاء و گرفتگی غشاء کم‌تر شده و در مقابل مقدار این ترکیبات در تراوه افزایش یابد [۱۴]. نتایج آزمایشات نشان داد که با متراکم و ضخیم‌تر شدن لایه کیک سطحی غشاء به عنوان غشاء ثانوی، میزان عبور مقدار کمی ترکیبات آنتوسیانینی، فنولی و تاننی کاهش و درصد دفع آنها با گذشت زمان فرآوری افزایش یافت [۱۵].

این تحقیقاً هدف یافتن روش تلفیقی مناسب و انتخاب شرایط عملیاتی مناسب برای شفاف‌سازی آب انار در مقیاس نیمه صنعتی انجام گرفت تا تعمیم نتایج در مقیاس صنعتی تا حد زیادی امکان‌پذیر باشد. در این طرح برای اولین بار شفاف‌سازی آب انار از روش تلفیقی و غشاء پلی‌وینیلیدن دی‌فلوراید لوله‌ای با MWCO برابر با ۲۰ kDa در مقیاس نیمه صنعتی استفاده شد.

و پادیلای-زاکور (۲۰۰۵) هم با بررسی اثر شفاف‌سازی و تغلیظ آب پرتقال به روش غشایی بر مقدار بریکس هیچ تغییری را در مقدار بریکس گزارش نکردند [۲۰].

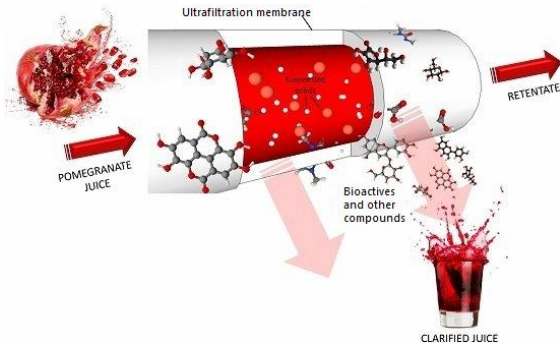


Fig 1 Treatment of pomegranate juice by Ultrafiltration process.

۳-۱-۱-۱-۳ pH

بررسی مقایسه میانگین pH تراوه تیمارهای مختلف غشایی نشان داد که سطوح مختلف پارامترهای عملیاتی فشار و دما تاثیری بر pH نداشتند. همچنین مقایسه میانگین pH تراوه تیمارهای غشایی با خوراک (جدول ۱) نشان داد که اختلاف معنی‌دار بین تیمارها و خوراک وجود نداشت. نتایج با یافته‌های کمپس و همکاران (۲۰۰۱) در مورد تاثیر فرآیند شفاف‌سازی آب میوه به روش غشایی مطابقت داشت [۲۱].

۳-۱-۲-۱-۳ اسیدپتیه کل

بررسی مقایسه میانگین اسیدپتیه تراوه تیمارهای مختلف غشایی نشان داد که سطوح مختلف پارامترهای عملیاتی فشار و دمای اعمال شده تاثیری بر اسیدپتیه قابل تیتراسیون تراوه نداشتند. همچنین مقایسه میانگین اسیدپتیه تراوه تیمارهای غشایی با خوراک (جدول ۱) نشان داد که اختلاف معنی‌دار بین این تیمارها و خوراک وجود داشت ($P < 0/05$). دلیل کاهش اسیدپتیه تراوه نسبت به خوراک را می‌توان به افزایش انتخاب‌گری غشایی به خاطر بروز پدیده گرفتگی و پلاریزاسیون غلظت نسبت داد. کاسانو و همکاران (۲۰۰۶) هم در بررسی اثرات فرآیند شفاف‌سازی اولترافیلتراسیون بر کیفیت آب گلایی به این نتیجه رسیدند که اسیدپتیه تراوه نسبت به خوراک ۵٪ کاهش نشان داد [۲۲]. رای و همکاران (۲۰۰۷) نیز در مورد شفاف‌سازی آب پرتقال با روش اولترافیلتراسیون به نتایج مشابهی دست یافتند [۲۳].

شاخص‌های کیفی مانند اسیدپتیه کل [۱۶]، مواد جامد محلول کل [۱۷]، [pH ۱۶]، تانن [۱۸]، فنول کل [۹]، آنتوسیانین کل [۱۸]، ثابت تجزیه [۱۸]، شفافیت [۹]، شاخص‌های رنگ [۱۹]، دانسیته رنگ کل [۱۹]، رنگ پلی‌مری [۱۹]، رنگ تاننی [۱۹]، رنگ آنتوسیانینی [۱۹]، شدت رنگ [۱۹]، درجه قهوه‌ای شدن [۱۹] و اندیس قهوه‌ای شدن [۹] در آب انار قبل و بعد از فرآیند غشایی مورد بررسی قرار گرفتند.

۲-۶- تجزیه آماری

در این مطالعه اثر فاکتورهای دما (دو سطح)، اختلاف فشار در عرض غشای (سه سطح) بر شاخص‌های رنگی و ترکیبات زیست‌فعال طی شفاف‌سازی آب انار به وسیله اولترافیلتراسیون در قالب طرح کاملاً تصادفی مورد تجزیه قرار گرفت. همه تیمارها در سه تکرار انجام شده و داده‌های آزمایشی بدست آمده با روش آنالیز واریانس (ANOVA) در سطح احتمال ($P < 0/05$) و مقایسه میانگین‌ها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن و مقایسه میانگین اثرات متقابل فاکتورهای اعمال شده با روش حداقل میانگین مربعات در سطح احتمال ($P < 0/05$) انجام گرفت. آنالیزهای آماری با نرم‌افزارهای SAS نسخه ۹/۱ و نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel رسم شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- پارامترهای کیفی فرآیند اولترافیلتراسیون

مواد جامد محلول کل

مقایسه میانگین‌ها نشان داد که پارامترهای عملیاتی دما و فشار تاثیری بر بریکس آب انار نداشتند و بین تیمارهای مختلف اختلاف معنی‌دار نداشت. همچنین مقایسه میانگین بریکس نمونه‌های تراوه با خوراک نشان داد که مقدار بریکس به‌طور معنی‌دار ($P < 0/05$) کاهش یافته بود (جدول ۱). علت کاهش هم تاثیر ذرات معلق موجود در خوراک بر شاخص رفراکتیو اندازه‌گیری شده توسط رفراکتومتر است. مککلان

۳-۱-۳-چگالی

ممانعتی آن در برابر عبور مواد کمتر می‌گردد و مواد با وزن مولکولی بزرگ‌تر نسبت به دمای ۲۰°C نیز قادر به عبور از غشاء شدند و در نتیجه باعث افزایش چگالی می‌شد [۲۰]. همچنین مقایسه میانگین چگالی تراوه تیمارهای غشایی با خوراک (جدول ۱) نشان داد که مقدار چگالی آب انار به‌طور معنی‌دار نسبت به خوراک کاهش می‌یابد. این نتایج با یافته‌های وایلانت و همکاران (۲۰۰۵) در مورد اثر شفاف‌سازی و تغلیظ آب خربزه به روش غشایی بر چگالی آب خربزه مطابقت دارد [۲۴].

مقایسه میانگین چگالی تراوه تیمارهای مختلف غشایی نشان داد که اثر سطوح مختلف پارامتر عملیاتی دما بر میزان چگالی معنی‌دار ($P < 0.05$)، اما اثر فشار غیرمعنی‌دار بود. به‌طور کلی چگالی نمونه‌های تیمار شده در دمای ۳۰°C بیشتر از ۲۰°C بود. بدیهی است که با افزایش دما ویسکوزیته خوراک کاهش یافته، ضریب نفوذپذیری اجزای محلول و نیز ضریب انتشار مواد کلونیدی انباشته شده از سطح غشاء به توده تراوه افزایش یافته و لذا ضخامت غشاء ثانویه ناشی از این مواد و اثر

Table 1 Physicochemical properties of pomegranate juice after ultrafiltration clarification.

Factors		Measured parameters			
Temperature (°C)	Pressure (bar)	pH	TSS(°Brix)	Total acidity (%)	Density (gr/cm ³)
20	1.5	3.29±0.04 ^{ns}	14.5±0.1 ^b	0.76±0.09 ^b	1.057±0.003 ^{cde}
	2	3.28±0.09 ^{ns}	14.4±0.1 ^b	0.76±0.07 ^b	1.056±0.004 ^{cd}
	2.5	3.29±0.03 ^{ns}	14.4±0.1 ^b	0.77±0.06 ^b	1.054±0.007 ^e
30	1.5	3.29±0.03 ^{ns}	14.6±0.1 ^b	0.76±0.09 ^b	1.061±0.009 ^b
	2	3.20±0.03 ^{ns}	14.6±0.1 ^b	0.75±0.09 ^b	1.058±0.001 ^{bcd}
	2.5	3.29±0.03 ^{ns}	14.6±0.1 ^b	0.75±0.03 ^b	1.060±0.006 ^b
Feed		3.30±0.09 ^{ns}	15.3±0.1 ^a	0.86±0.07 ^a	1.066±0.009 ^a

*Different letters in same column represent significant differences ($P < 0.05$).

TSS: Total soluble solids

۳-۲- ترکیبات زیست فعال و تشکیل

زیست‌رنگی آنتوسیانین

بررسی مقایسه میانگین مقدار فنول کل تراوه تیمارهای مختلف غشایی مشاهده شد که اثر متقابل پارامتر عملیاتی فشار و دما به‌طور معنی‌دار باعث کاهش مقدار فنول شده است ($P < 0.05$). تیمار ۲۰°C-۲ bar و تیمار ۳۰°C-۲ bar به ترتیب با ۶۵۶۳/۶ و ۵۶۹۶/۹ بیشترین و کمترین فنول کل داشتند (شکل ۲).

مقایسه میانگین فنول کل تراوه تیمارها با نمونه شاهد نشان داد که همه تیمارهای اعمال شده به‌طور معنی‌دار مقدار فنول کل آب انار را به مقدار ۲۷-۱۵/۸٪ کاهش داده‌اند. این کاهش احتمالاً به دلیل کندانس شدن و یا پلیمریزه شده ترکیبات تاننی با ترکیباتی مانند پروتئین‌ها باشد که نمی‌توانند از غشاء عبور کنند و با تاثیر بر مقدار فنول کل نمونه‌های تیمار شده باعث کاهش مقدار آن شده‌است [۲۶]. سیرکولاسیون خوراک و تخریب اکسیداسیونی ترکیبات فنولی در مجاورت اکسیژن هوا نیز می‌تواند به عنوان یکی از عوامل کاهش محتوی فنول کل باشد [۱۵].

نتایج مقایسه میانگین مقدار آنتوسیانین کل تراوه تیمارهای مختلف غشایی نشان داد که فقط اثر اصلی سطوح مختلف دما به‌طور معنی‌دار باعث کاهش میزان آنتوسیانین کل شده است ($P < 0.05$). احتمالاً با افزایش دما، سرعت واکنش‌های تجزیه‌ای و پلیمریزه شدن آنتوسیانین‌ها افزایش و در نتیجه مقدار آنتوسیانین‌ها کاهش یافت [۲۵]. تیمار دمای ۲۰°C و فشار ۲ bar و تیمار دمای ۳۰°C و فشار ۲ bar به ترتیب با ۲/۸ و ۱۴/۳٪ کم‌ترین و بیشترین کاهش را در مقدار آنتوسیانین کل داشتند (شکل ۲).

مقدار آنتوسیانین کل تراوه تیمارها درمقایسه با نمونه خوراک کاهش معنی‌داری داشت ($P < 0.05$). البته مقدار این کاهش زیاد نبوده و در حدود ۸/۹ درصد بود. این کاهش احتمالاً به دلیل سیرکوله شدن خوراک در طی زمان شفاف‌سازی و تخریب اکسیداسیونی آنتوسیانین‌ها در مجاورت اکسیژن هوا بود [۱۵].

غشاه کم‌تر شود. نتایج حاصل با یافته‌های یوان و همکاران (۲۰۰۴) در مورد شفاف‌سازی آب سیب به روش غشایی و با پیش‌تیمار مواد کمک صافی در مورد شفاف‌سازی غشایی آب سیب مطابقت دارد [۲۵]. مقایسه میانگین تانن کل تراوه تیمارهای غشایی با خوراک هم نشان داد که تیمارهای غشایی کاهش معنی‌دار در مقدار تانن کل ایجاد کرده‌اند. میزان این کاهش بین ۳۹/۳۴٪ برای تیمار ۳۰°C-۱/۵ bar و ۴۹/۷٪ برای تیمار ۲۰°C-۲/۵ bar بود (جدول ۳). کاهش در میزان تانن کل نمونه‌های تیمار شده را می‌توان به پس‌زنی کمپلکس‌های تانن- آنتوسیانین و پلیمرهای رنگی توسط غشاه نسبت داد [۱۴].

۳-۳- شاخص‌های رنگ

۳-۳-۱- ثابت تجزیه

مقایسه میانگین مقدار ثابت تجزیه تراوه تیمارهای مختلف غشایی نشان داد که تنها اثر اصلی سطوح مختلف پارامتر عملیاتی، دما بر میزان ثابت تجزیه معنی‌دار بود ($P < 0/05$). افزایش دما باعث افزایش مقدار ثابت تجزیه شد. اما افزایش فشار تاثیر معنی‌دار بر آن نداشت. همان‌طور که قبلاً نیز ذکر شد افزایش دما باعث افزایش تخریب و تجزیه آنتوسیانین‌های آب انار شده و در نتیجه ثابت تجزیه افزایش یافته بود. نتایج مقایسه میانگین ثابت تجزیه تراوه تیمارهای مختلف با خوراک نشان می‌دهد که همه تیمارها به‌طور معنی‌دار باعث کاهش مقدار ثابت تجزیه شدند (شکل ۲). این کاهش به دلیل پس‌زنی رنگ‌دانه‌های تجزیه شده آنتوسیانینی و سایر مواد در اثر برهم‌کنش با مواد مانند پروتئین‌ها و تانن‌ها و پس‌زنی توسط غشای است [۱۸].

۳-۳-۲- دانسیته رنگ کل

نتایج مقایسه میانگین دانسیته رنگ کل تراوه تیمارهای مختلف غشایی نشان داد که تنها دما بر میزان دانسیته رنگ کل معنی‌دار بود ($P < 0/05$). مقدار دانسیته رنگ کل در دماهای ۲۰°C و ۳۰°C به ترتیب برابر با ۱/۰۹ و ۱/۱۷ بود. دانسیته رنگ کل با افزایش دما افزایش یافت. دلیل این امر تخریب سریع آنتوسیانین‌ها و تانن‌های بی‌رنگ در اثر دمای بالا و تولید رنگ‌دانه‌های قهوه‌ای تیره است [۱۹]. همچنین مقایسه میانگین نمونه‌های تراوه حاصل با خوراک نیز کاهش معنی‌دار ($P < 0/05$) در دانسیته رنگ کل را نشان داد (جدول ۳). به خاطر این که رنگ‌دانه‌های آنتوسیانینی تیره و ترکیبات قهوه‌ای

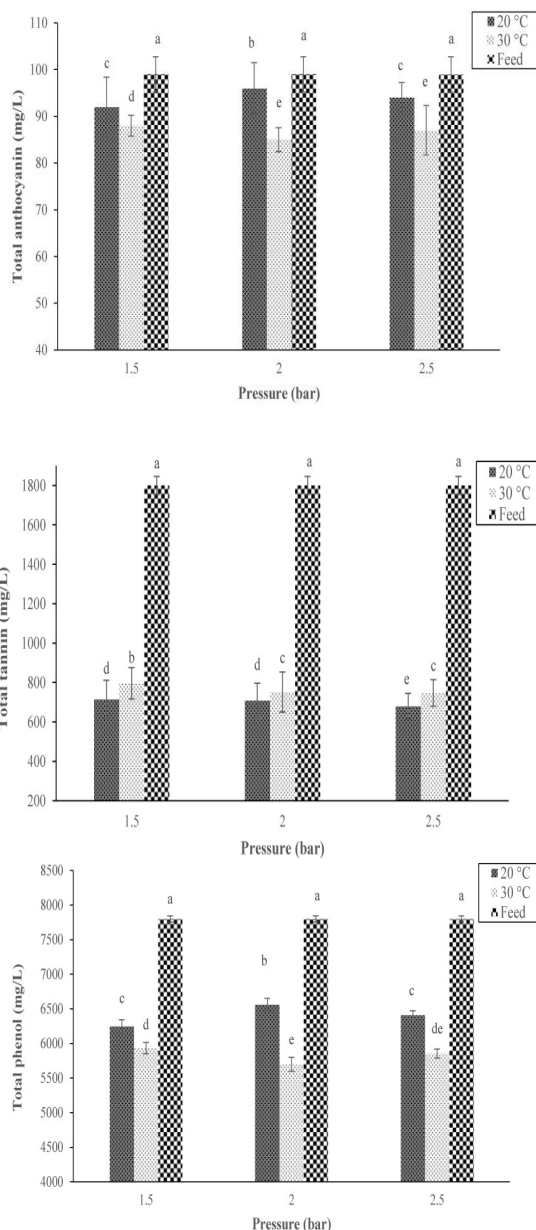


Fig 2 Bio-actives of pomegranate juice after ultrafiltration process.

۳-۳-۲- تانن کل

نتایج مقایسه میانگین مقدار تانن کل تراوه تیمارهای مختلف غشایی نشان داد که اثر سطوح مختلف پارامترهای عملیاتی دما و فشار بر میزان تانن کل معنی‌دار بود ($P < 0/05$). میانگین مقدار تانن کل برای ۲۰°C و ۳۰°C به ترتیب برابر با ۷۰۰/۶ و ۷۶۴/۷ بود (شکل ۲). کاهش تانن با افزایش فشار را می‌توان به متراکم و ضخیم‌تر شدن لایه ذرات انباشته شده بر سطح غشای و در نتیجه کاهش اندازه موثر منافذ غشاه نسبت داد [۲۷] که موجب می‌گردد عبور این ترکیبات پلی‌مری از

تیره شده بود. همان‌طور که قبلاً هم ذکر شد، این ترکیبات برخلاف آنتوسیانین‌ها در مقابل اثر بی‌رنگ‌کنندگی بی‌سولفیت مقاوم هستند. میزان رنگ پلی‌مری برای فشارهای ۱/۵، ۲ و ۲/۵ به ترتیب برابر با ۰/۲۳، ۰/۲۳ و ۰/۲۲ بود. لذا مشاهده می‌شود که با وجود معنی‌دار بودن اثر فشار از لحاظ آماری تفاوت کمی بین این مقادیر وجود داشت. مقایسه میانگین رنگ پلی‌مری تیمارها با خوراک نیز نشان داد که تیمارهای غشایی کاهش معنی‌دار ($P < 0/05$) بر رنگ پلی‌مری داشتند (جدول ۳). این کاهش به‌طور متوسط در حدود ۷۶٪ بود. این کاهش به خاطر پس‌زنی کمپلکس‌های تانن-آنتوسیانین، پلی‌مرهای رنگی و ملانوئیدین‌ها به غشاء نسبت داده می‌شود [۱۹].

رنگ تاننی هنگام شفاف‌سازی توسط غشاء اولترافیلتراسیون پس زده می‌شوند. این نتایج با یافته‌های تحقیقات کاسانو و همکاران (۲۰۰۷) در مورد شفاف‌سازی آب پرتقال خونی مشابهت دارد [۲۲].

۳-۲-۳- رنگ پلی‌مری

نتایج مقایسه میانگین رنگ پلی‌مری تراوه تیمارهای مختلف غشایی نشان داد که دما و فشار بر میزان دانسیته کل رنگ معنی‌دار بود ($P < 0/05$). میانگین رنگ پلی‌مری در دماهای ۲۰°C و ۳۰°C به ترتیب برابر با ۰/۲۱ و ۰/۲۵ بود. دلیل افزایش رنگ پلی‌مری در دمای ۳۰°C، افزایش سرعت واکنش‌های تخریبی ترکیبات فنولی به‌ویژه آنتوسیانین‌ها و تانن‌ها بود که موجب تغییر رنگ قرمز آبیوم به رنگ قهوه‌ای

Table 3 Quality attributes of pomegranate juice permeate after ultrafiltration process.

Factors		Measured parameters					
Temperature (°C)	Pressure (bar)	Constant of decomposition	Total color density	Polymeric color (%)	Tannin color (%)	Anthocyanin color (%)	Browning index (A420)
20	1.5	1.04±0.01 ^c	1.08±0.02 ^c	0.21±0.02 ^d	19.69±0.26 ^d	0.75±0.04 ^d	0.87±0.03 ^d
	2	1.04±0.01 ^c	1.07±0.01 ^c	0.21±0.02 ^{cd}	19.50±0.19 ^d	0.77±0.03 ^c	0.82±0.01 ^e
	2.5	1.04±0.02 ^c	1.11±0.01 ^c	0.21±0.01 ^e	18.55±0.14 ^e	0.79±0.05 ^b	0.78±0.01 ^f
30	1.5	1.05±0.01 ^b	1.15±0.02 ^b	0.26±0.01 ^b	22.31±0.47 ^b	0.61±0.03 ^e	0.92±0.04 ^{bc}
	2	1.06±0.02 ^b	1.18±0.01 ^b	0.25±0.02 ^c	20.88±0.10 ^c	0.60±0.02 ^e	0.95±0.02 ^b
	2.5	1.05±0.01 ^b	1.18±0.02 ^b	0.24±0.02 ^c	20.72±0.22 ^c	0.60±0.03 ^f	0.91±0.03 ^c
Feed		1.07±0.02 ^a	1.63±0.02 ^a	0.95±0.01 ^a	57.70±0.21 ^a	0.89±0.01 ^a	1.19±0.02 ^a

*Different letters in same column represent significant differences ($P < 0.05$).

مواد کمک صافی در مورد شفاف‌سازی غشایی آب سیب مطابقت دارد [۲۵]. مقایسه میانگین رنگ تاننی تراوه تیمارهای غشایی با خوراک هم نشان داد که تیمارهای غشایی کاهش معنی‌دار ($P < 0/05$) بر میزان رنگ ناشی از تانن ایجاد کرده‌اند. این کاهش بین ۳۹/۳۴٪ برای تیمار ۳۰°C-۱/۵bar و ۴۹/۷٪ برای تیمار ۲۰°C-۲/۵bar بود (جدول ۳).

۳-۲-۳-۵- رنگ آنتوسیانینی

بررسی مقایسه میانگین رنگ آنتوسیانینی تراوه تیمارهای مختلف غشایی نشان داد که اثر دما بر میزان رنگ آنتوسیانینی معنی‌دار بود ($P < 0/05$). به‌طوری که میزان رنگ آنتوسیانینی در دمای ۲۰°C و ۳۰°C به ترتیب برابر با ۰/۷۷ و ۰/۶ بود. پارامتر فشار تاثیر معنی‌دار بر میزان رنگ آنتوسیانینی نداشت. بررسی‌های انجام شده توسط سایر محققان هم نشان می‌دهد که رنگ‌دانه‌های آنتوسیانینی در اثر حرارت طی فرآوری و در مدت نگهداری تخریب می‌شوند و به محصول بی‌رنگ یا قهوه‌ای رنگ تبدیل می‌گردند. مکانیسم این واکنش کاملاً مشخص نیست، اما احتمالاً این تخریب با باز شدن حلقه

۳-۲-۳-۴- رنگ تاننی

مقایسه میانگین رنگ ناشی از تانن تراوه تیمارهای مختلف غشایی نشان داد که اثر سطوح مختلف پارامترهای عملیاتی دما و فشار بر میزان رنگ تانن معنی‌دار بود ($P < 0/05$). میانگین میزان رنگ تاننی برای ۲۰°C و ۳۰°C به ترتیب برابر با ۱۹/۱۵ و ۲۱/۳٪ بود. دلایل ذکر شده برای افزایش رنگ پلی‌مری برای این پارامتر هم صحیح است. همچنین در مورد رنگ تاننی هم مانند رنگ پلی‌مری با وجود معنی‌دار بودن اثر فشار از نظر آماری تفاوت اندکی بین میانگین مقادیر رنگ ناشی از تانن در فشارهای مختلف وجود داشت. مقدار رنگ تاننی برای فشارهای ۱/۵، ۲ و ۲/۵ به ترتیب برابر با ۲۰/۱، ۲۱ و ۲۰/۱۹ بود. کاهش میزان رنگ تاننی با افزایش فشار می‌تواند به متراکم و ضخیم‌تر شدن لایه ذرات انباشته شده بر سطح غشاء و در نتیجه کاهش اندازه موثر منافذ غشاء نسبت داده که موجب می‌گردد عبور این ترکیبات پلی‌مری از غشاء کم‌تر شود. نتایج حاصل با یافته‌های یوان و همکاران (۲۰۰۴) در مورد شفاف‌سازی آب سیب به روش غشایی و با پیش‌تیمار

تیمارها با خوراکی نشان داد که تیمارهای غشایی کاهش معنی‌دار بر رنگ پلی‌مری داشتند. این کاهش به خاطر پس‌زنی کمپلکس‌های تانن-آنتوسیانین، پلی‌مرهای رنگی و ملانویئیدین‌ها به غشاء نسبت داده می‌شود. نتیجه‌گیری شد که کل تاثیر فرآیند غشایی بر کاهش رنگ تاننی بیشتر از رنگ آنتوسیانینی بود. مقایسه میانگین شاخص قهوه‌ای شدن تراوه تیمارهای مختلف غشایی با خوراکی هم نشان داد که در کل فرآیند شفاف‌سازی غشایی باعث کاهش شاخص قهوه‌ای شدن آب انار شده بود.

۵- منابع

- [1] Kalaycıoğlu, Z. and Erim, F.B. (2017). Total phenolic contents, antioxidant activities, and bioactive ingredients of juices from pomegranate cultivars worldwide. *Food chemistry*, 22: 496-507.
- [2] El-Nemr, S.E., Ismail, I.A. and Ragab, M. (1990). Chemical composition of juice and seeds of pomegranate fruit. *Die Nahrung*, 34: 601-606.
- [3] Fu, L., Xu, B.T., Xu, X.R., Gan, R.Y., Zhang, Y., Xia, E.Q. and Li, H.B. (2011). Antioxidant capacities and total phenolic contents of 62 fruits. *Food Chemistry*, 129: 345-350.
- [4] Rahimi, H.R., Arastoo, M. and Ostad, S.N. (2012). A comprehensive review of *Punicagranatum* (Pomegranate) properties in toxicological, pharmacological, cellular and molecular biology researches. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 11: 385-400.
- [5] Turrini, E., Ferruzzi, L. and Fimognari, C. (2015). Potential effects of pomegranate polyphenols in cancer prevention and therapy. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2015: 1-19.
- [6] Prouzifard, M.Kh. (2000). Fruit juice clarification (Translate). University Press: 173. (In Farsi)
- [7] Bodbodak, S., Kashaninejad, M., Hesari, J. and Razavi, S.M.A. (2009). Effect of different classical clarification methods on physicochemical and rheological properties of pomegranate juice. *Journal of Food Proc Preserv.*, 1(2): 1-16. (In Persian).
- [8] Orak, H. (2007). Total antioxidant activities, phenolics, anthocyanins, polyphenoloxidase activities of selected red grape

هتروسیکلیک و تشکیل چالکون شروع می‌شود [۲۵]. مقایسه میانگین رنگ آنتوسیانینی تراوه تیمارهای غشایی با خوراکی نیز نشان داد که تیمارهای غشایی کاهش معنی‌دار بر رنگ آنتوسیانینی داشتند (جدول ۳). این کاهش بین ۱۰/۸۲٪ برای تیمار ۲۰°C-۵bar و ۲۳/۵۶٪ برای تیمار ۳۰°C-۵bar بود. با دقت در نتایج ذکر شده می‌توان نتیجه گرفت که کل تاثیر فرآیند غشایی بر کاهش رنگ تاننی (به‌طور متوسط ۴۵٪) بیشتر از رنگ آنتوسیانینی (۲۳٪) بود.

۳-۲-۶- شاخص قهوه‌ای شدن

از مقایسه میانگین اندیس قهوه‌ای شدن تراوه تیمارهای مختلف غشایی مشاهده شد که اثر سطوح مختلف پارامترهای عملیاتی فشار و دما بر اندیس قهوه‌ای شدن معنی‌دار بود ($P < 0.05$). با توجه به دلایل ذکر شده برای شاخص‌های قبلی با افزایش دما از ۲۰°C و ۳۰°C مقدار شاخص قهوه‌ای شدن از ۰/۸۲ به ۰/۹۵ افزایش یافته بود. همچنین با افزایش فشار به دلیل متراکم و ضخیم‌تر شدن لایه ذرات انباشته شده بر سطح غشاء و در نتیجه کاهش اندازه موثر منافذ غشایی، میزان عبور ترکیبات قهوه‌ای رنگ از غشاء کم‌تر می‌شود [۲۰]. مقایسه میانگین شاخص قهوه‌ای شدن تراوه تیمارهای مختلف غشایی با خوراکی هم نشان داد که در کل فرآیند شفاف‌سازی غشایی باعث کاهش شاخص قهوه‌ای شدن آب انار شد. بیشترین و کمترین کاهش برابر با ۳۴/۴۵ و ۱۹/۸۸٪ به ترتیب مربوط به تیمارهای ۲۰°C-۵bar و ۳۰°C-۲bar بود (جدول ۳).

۴- نتیجه‌گیری

با بررسی مقایسه میانگین مقدار آنتوسیانین کل تراوه تیمارهای مختلف غشایی مشاهده شد از سطوح مختلف پارامترهای عملیاتی، تنها دما به‌طور معنی‌دار باعث کاهش میزان آنتوسیانین شده است. این کاهش احتمالاً به دلیل سیرکولاسیون آب انار و تخریب اکسیداسیونی آنتوسیانین‌ها و همچنین فنول در مجاورت اکسیژن هوا باشد. اثر سطوح مختلف پارامترهای عملیاتی دما و فشار بر میزان تانن کل معنی‌دار بود که این کاهش را می‌توان به پس‌زنی کمپلکس‌های تانن-آنتوسیانین و پلی‌مرهای رنگی توسط غشای نسبت داد. دانسیته رنگ کل با افزایش دما در تراوه آب انار افزایش یافت. دلیل مورد تخریب سریع آنتوسیانین‌ها و تانن‌ها در اثر دمای بالا و تولید رنگ‌دانه‌های قهوه‌ای تیره است. مقایسه میانگین رنگ پلی‌مری

- and its relationship with phenolic composition and processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 4581-4589.
- [19] Vural, G., Zandrie, B. and Herry, H.N. (1998). Improved ultrafiltration for color reduction and stabilization of apple juice. *Journal of Food Sciences*, 63: 504.
- [20] McLellan, M. R. and Padilla-Zakour, O.I. (2005). Juice Processing. In: *Processing Fruits, Science and Technology*, Eds: Barrett, D. M., Somogyi, L., and Ramaswamy, H., Second edition, Florida, USA. CRC Press LLC, P: 71-95.
- [21] Campos, D. C. P., Santos, A. S., Wolkoff, D. B., Matta, V. M., and Cabral, L. M. C. 2002. Cashew apple juice stabilization by microfiltration. *Desalination*, 148: 61-65.
- [22] Cassano, A., Marchio, M. and Drioli, E. (2007). Clarification of blood orange juice by ultrafiltration: analyses of operating parameters, membrane fouling and juice quality. *Desalination*, 212: 15-27.
- [23] Rai, P., Majumdar, G.C., Das Gupta, S. and De, S. (2007). Effect of various pretreatment methods on permeate flux and quality during ultrafiltration of mosambi juice. *Journal of Food Eng.*, 78: 561-568.
- [24] Vaillanta, F., Cissea, M., Chaverrib, M., Dorniera, A.P.M., Viquezb, F., and Dhuique-Mayera, C. (2005). Clarification and concentration of melon juice using membrane processes. *Innovative Food Sci. and Emerging Tech.*, 6: 213-220.
- [25] Youn, K.S., Hong, J.H., Bae, D.H., Kim, S.J. and Kim, S.D. (2004). Effective clarifying process of reconstituted apple juice using membrane filtration with filter-aid pretreatment. *Journal of Membrane Sciences*, 228(2): 179-186.
- [26] Davarcı, A., Kadiroğlu, P., Dıblan, S., Selli, S., and Kelebek, H. (2019). Influence of processing steps on phenolic composition of clarified and unclarified pomegranate juices as characterized by LC - DAD-ESI-MS/MS. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43(8): 14018.
- [27] Farmani, B., Hesari, J., Haddadkhodaparast, M. H., and Aharizad, S. (2008). Determining optimum conditions for sugarcane juice refinement by pilot plant dead-end ceramic micro-filtration. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 10(4): 351-357.
- cultivars and their correlations. *Scientia Horticulturae*, 111: 235-241.
- [9] Gökmen, V. and Çetinkaya, Ö. (2007). Effect of pretreatment with gelatin and bentonite on permeate flux and fouling layer resistance during apple juice ultrafiltration. *Journal of Food Engineering*, 80: 300-305.
- [10] Mondal, M., Biswas, P.P. and De, S. (2016). Clarification and storage study of bottle gourd (*Lagenaria siceraria*) juice by hollow fiber ultrafiltration. *Food and Bioproducts Processing*, 100: 1-15.
- [11] Mirsaeedghazi, H., Emam-Djomeh, Z., Mousavi, S.M., Aroujalian, A., and Navidbakhsh, M. (2010). Clarification of pomegranate juice by microfiltration with PVDF membranes. *Desalination*, 264 (3): 243-248.
- [12] Cassano, A., Conidi, C. and Tasselli, F. (2015). Clarification of pomegranate juice (*Punica Granatum L.*) by hollow fibre membranes: Analyses of membrane fouling and performance. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 90: 859-866.
- [13] Galiano, F., Figoli, A., Conidi, C., Menichini, F., Bonesi, M., Loizzo, M.R., Cassano, A. and Tundis, R. (2016). Functional properties of *Punica granatum L.* juice clarified by hollow fiber membranes. *Processes*, 4 (3): 21. 68.
- [14] Conidi, C., Drioli, E., and Cassano, A. (2020). Perspective of membrane technology in pomegranate juice processing: A review. *Foods*, 9(7): 889.
- [15] Bodbodak, S., Farmani, B. and Nejatian, M. (2021). Effect of operating parameters on permeate flux and fouling behavior during clarification of pomegranate juice using ultrafiltration polymeric membrane. *Journal of Food Research*, 31 (1): 185-197. (In Persian).
- [16] He, Y., Ji, Z. and Li, S. (2007). Effective clarification of apple juice using membrane filtration without enzyme and pasteurization pretreatment. *Journal of Separation and Purification Tech.*, 57: 366-373.
- [17] Gökmen, V., Çetinkaya, A., Serpen, A. and Süğüt, I. (2008). Modeling dead-end ultrafiltration of apple juice using artificial neural network. *Journal of Food Process Eng.*, 21: 124-138.
- [18] Gil, M.I., Francisco, A.T.B., Betty, H.P., Deirdre, M.H. and Kader, A. (2000). Antioxidant activity of pomegranate juice



Role of ultrafiltration process in pomegranate juice clarification: effect on bioactive compounds and formation of bio-colorants

Farmani, B. ¹, Bodbodak, S. ^{1*}

1. Assistant Professor of Department of Food Science and Technology, Ahar Faculty of Agriculture and Natural Resources, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

ABSTRACT

The purpose of clarification pomegranate juice by ultrafiltration process was its effect on bioactive compounds and degradation of bio-colorants during processing. For this aim, the effect of temperatures (20 and 30°C) and pressures (1.5, 2 and 2.5 bar) on anthocyanin, phenol, tannin and color indices were investigated. The results showed that the applied treatments significantly reduced anthocyanin in pomegranate juice. Treatments of 20°C-2 bar and 30°C-2 bar with 2.8 and 14.34% had the lowest and highest decrease in anthocyanin content, respectively. All treatments applied significantly reduced the total phenol content of pomegranate juice by 15-28-27%. Treatments of 20°C-2 bar and 30°C-2 bar with 6563.6 and 5696.9 mg/L had the highest and lowest phenols, respectively. The total tannin content for 20°C and 30°C was 700.6 and 746.7 mg/L, respectively. The rate of reduction was between 39.34% for 1.5 bar-30°C treatment and 49.7% for 2.5 bar-20°C treatment. The total color density at 20°C and 30°C was 1.09 and 1.17, respectively. Due to the rapid degradation of anthocyanins and tannins at high temperatures and generation of dark brown pigments, the total color density increased. The rate of tannin color reduction was between 39.34% for 1.5 bar-30°C treatment and 49.7% for 2.5-bar-20°C treatment. It was concluded that the effect of membrane process on tannin color reduction (45%) was more than anthocyanin color (23%). Regarding the browning index of permeation, the highest and lowest decreases equal to 34.45 and 19.88% were related to 2.5 bar-20°C and 2 bar-30°C, respectively.

ARTICLE INFO

Article History:

Received 2021/ 12/ 04

Accepted 2022/ 02/ 08

Keywords:

Pomegranate juice clarification,
Permeation flux,
Degradation of biocolor compounds,
Browning index.

DOI: 10.22034/FSCT.19.128.1

DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.128.8.3

*Corresponding Author E-Mail:
s.bodbodak@tabrizu.ac.ir