اثر روش‌های تغلیظ خلأ و مایکروویو بر حفظ رنگ و ویژگی‌های آنتی‌اکسیدانی آب تمشک سیاه و قرمز

عاطفه امیری ریگی[1]، قاسم یوسفی[2]، شیما یوسفی[3*]، زهرا امام جمعه[4]

١- دانشجوی دکتری، آزمایشگاه رئولوژی و کلوئیدها، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس
٢- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم، فناوری و مهندسی غذایی، دانشکده مهندسی و تکنولوژی کشاورزی، پردیس کشاورزی دانشگاه تهران
٣- دانشجوی دکتری، فناوری و مهندسی غذایی، دانشکده مهندسی و تکنولوژی کشاورزی، پردیس کشاورزی دانشگاه تهران
٤- استاد، فناوری و مهندسی غذایی، دانشکده مهندسی و تکنولوژی کشاورزی، پردیس کشاورزی دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت: ٩٣/٤/٢٥ تاریخ پذیرش: ٩٣/٧/٢٣)

چکیده

هدف از این پژوهش، تغلیظ آب دو گونه تمشک سیاه اصلاح شده و قرمز وحشی با استفاده از دو روش جدید خلأ و مایکروویو در سه سطح فشار ١٢، ٣٨/٥ و ١٠٠ و کیلو پاسکال، به‌منظور افزایش عمر نگهداری، بهبود دسترسی و کاهش هزینه‌های انبارداری و حمل و نقل، بود. اثر نوع فرایند تغلیظ و پارامترهای فرایند (زمان تغلیظ و فشار) بر فاکتورهای رنگ (a*، b* و L*) و فعالیت آنتی‌اکسیدانی محصول نهایی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه رنگ نمونه‌ها متأثر از وجود آنتوسیانین‌ها می‌باشد ارتباط بین این دو نیز در هر کدام از این روش‌ها با ضریب تبیین بالایی تعیین گردید (R^2= 1). نتایج نشان داد که در طی فرایند تغلیظ با گذشت زمان رنگ و آنتوسیانین‌ها تخریب می‌شوند. سرعت تخریب به نوع فرایند تغلیظ و زمان و فشار حین فرایند وابسته بود؛ به طوری‌که میزان تخریب رنگ و آنتوسیانین‌ها در روش تبخیرکننده چرخشی نسبت به روش مایکروویو و در فشارهای اتمسفری در مقایسه با فشارهای پایین‌تر بیشتر بود. همچنین نیمه عمر آنتوسیانین‌ها در فشارهای ١٠٠، ٣٨/٥ و ١٢ کیلو پاسکال به ترتیب برابر ٩٣/٧، ٩٧/٧ و ١٠٣ دقیقه با روش تبخیرکننده چرخشی و ١٤٦/٥، ٢٣٣ و ٤٨٠ دقیقه با روش مایکروویو برای تمشک سیاه سیاهکل و ٩٣/٥، ١١٥/٥ و ١١٧ دقیقه با روش تبخیرکننده چرخشی و ١١٨، ٤٨٠ و ٥١٥ دقیقه با روش مایکروویو برای تمشک قرمز آمل بود.

کلید واژگان: تمشک، خلاء، مایکروویو، رنگ، ویژگی‌های آنتی‌اکسیدانی

* مسئول مکاتبات: yousefi1415@yahoo.com

۱- مقدمه

تمشک *Rubus idaeus* درختچه‌ای از خانواده *Rosaceae* و تیره *Idaeobatus* است که به دو صورت وحشی و اصلاح شده در جنگل‌های شمال کشور، دامنه‌های شمالی و جنوبی البرز و نواحی غرب کشور به فراوانی یافت می‌شود. این میوه بومی آمریکا می‌باشد ولی امروزه در اکثر نقاط معتدل کشت و تولید می‌شود. تمشک حاوی مقادیر زیادی ترکیبات آنتی‌اکسیدان نظیر اسید آسکوربیک، آنتوسیانین‌ها، فلاونوئیدها و ترکیبات فنولی می‌باشد که می‌توانند رادیکال‌های آزاد را مهار کرده و نقش مهمی در کاهش خطر ابتلا به انواع سرطان، چاقی، کبد چرب، بیماری‌های قلبی-عروقی و بسیاری از بیماری‌های مزمن داشته باشند [۱، ۲].

زمان ماندگاری این میوه به علت بالا بودن سرعت تنفس بعد از رسیدن بسیار کوتاه می‌باشد. دما، رطوبت و حساسیت به عفونت‌های قارچی مانند *Botrytis Cinerea* و *Rhizopus* از مهم‌ترین عوامل موثر بر کاهش زمان ماندگاری این محصول می‌باشند. تحقیقات زیادی برای افزایش ماندگاری تمشک در زمینه‌های اصلاح ژنتیک و بسته‌بندی صورت گرفته، اما نتایج حاصل رضایت‌بخش نبوده است و در صنایع تبدیلی نیز اقدامات چندانی صورت نگرفته است [۳-٦]. این محصول بیشتر به صورت تازه‌خوری مصرف می‌شود، مقدار بسیار کمی از آن به مصرف تولید لیکور و مارمالاد می‌رسد و بیش از ٤٠٪ آن قبل از رسیدن به دست مصرف کننده از بین می‌رود [۷]. با توجه به موارد ذکر شده و ارزش تغذیه‌ای بالای تمشک، ارائه روشی که بتواند از تمشک محصولی تولید نماید که ضمن حفظ خواص با ارزش تغذیه‌ای، باعث بهبود دسترسی به آن در تمام فصول و در تمام مناطق شود، بسیار مفید می‌باشد [۸].

تغلیظ آب میوه‌ها یکی از روش‌های نگهداری طولانی مدت آنها می‌باشد. با تغلیظ آبمیوه‌ها امکان تولید محصول دارای کیفیت یکنواخت در فصول مختلف، با توجه به فصلی بودن تولید آبمیوه تازه، وجود دارد. همچنین ضمن افزایش ظرفیت تولید، میزان تولید در کلیه فصول یکنواخت می‌گردد که این یکنواختی تولید باعث کاهش نوسانات قیمت ناشی از فصلی بودن میوه می‌شود. با تغلیظ آبمیوه‌ها، هزینه‌های حمل و نقل بطور چشمگیری کاهش یافته و به دلیل کاهش فعالیت آبی و حجم محصول نهایی از هزینه‌های انبارداری، ذخیره سازی و نگهداری کاسته می‌شود. از طرف دیگر با توجه به هزینه بالای انرژی در صنایع تولید پودر آبمیوه، تمایل به استفاده از کنسانتره به جای آبمیوه تازه به علت درصد بالای مواد جامد آن بیشتر شده است [۹].

در تغلیظ آبمیوه‌ها هدف حذف قسمتی از محتوای آب بدون تغییر در ترکیباتی نظیر مواد معدنی و مواد آلی مانند قندها، ویتامین‌ها و اغلب ترکیبات محلول است. بدیهی است که شرایط انجام تغلیظ بر خصوصیات تغذیه‌ای محصول نهایی بسیار مؤثر است و تغلیظ آبمیوه‌ها یک نقطه بحرانی در واحدهای عملیاتی صنایع نوشیدنی است که تعیین کننده کیفیت نهایی محصول از لحاظ طعم، رنگ، عطر، ظاهر، احساس دهانی و غیره می‌باشد [۱۰].

حجت‌پناه و همکاران (۲۰۱۱) تغییرات ترکیبات آنتی‌اکسیدانی مانند آنتوسیانین‌ها و ترکیبات فنولی را در فرایند تولید کنسانتره توت سیاه با دو روش مایکروویو و تبخیرکننده بررسی کردند. نتایج نشان داد که تخریب این ترکیبات در روش تبخیرکننده بیشتر است [۱۱].

یوسفی و همکاران (۲۰۱۱) آب انار را با دو روش مایکروویو و تبخیرکننده چرخشی در سه فشار مختلف تغلیظ کرده و خصوصیات فیزیکوشیمیایی کنسانتره حاصل را بررسی کردند. نتایج این مطالعه نشان داد که کنسانتره تولیدی با روش مایکروویو در فشارهای کمتر از کیفیت بهتری برخوردار بود [۱۲].

با توجه به ویژگی‌های برجسته تغذیه‌ای آب تمشک، محتوای آب زیاد این محصول که منجر به دسترسی فصلی و طول عمر بسیار کوتاه این فراورده می‌شود و نبود مطالعات در زمینه بررسی اثر انواع فرایند تغلیظ و پارامترهای فرایند بر فاکتورهای رنگ و فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره تغلیظ شده، در این پژوهش هدف بررسی تأثیر مایکروویو و خلأ و فشارهای گوناگون فرایند بر فاکتورهای رنگ و فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره تغلیظ شده تمشک می‌باشد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه آب میوه تمشک

گونه‌های تمشک سیاه اصلاح شده و قرمز وحشی به ترتیب از دو منطقه سیاهکل گیلان و آمل مازندران تهیه شدند. در این تحقیق فقط از نمونه‌هایی که بطور کامل رسیده بودند استفاده گردید.

نمونه‌ها به دقت بازرسی و آنهایی که فاقد عیب و نقص بودند، برای انجام کار انتخاب گردیدند. سپس نمونه‌ها آبگیری و با استفاده از یک غربال ٥٠٠ میکرونی، دانه‌های تمشک جداشدند. در مرحله بعد عصاره بدست آمده به آرامی با یک ماشین پرس تجاری (Zhengzhou Azeus AZS-SJ5 0/150 , Co., Ltd, Zhengzhou, China) فیلتر و سپس با یک پارچه کتان با اندازه منافذ ٦٠ میکرومتر (٠/٠٠٢٣٦ اینچ) تا ٢٥٠ میکرومتر (٠/٠١ اینچ) صاف گردید. نمونه‌های آبمیوه حاصل داخل ظروف شیشه‌ای استریل شده با آب داغ ریخته و درب‌بندی شد. برای استریل کردن نمونه‌ها، ظروف شیشه‌ای درب‌بندی شده به درون ظرف محتوی آب داغ منتقل شد که روی هیتر قرار گرفته بود تا دمای نمونه به ^{o}C ٨٥ برسد و به مدت ١٥ ثانیه در این دما نگهداشته شد. نمونه‌های استریل شده با غوطه‌ورسازی در حمام آب صفر درجه تا دمای ^{o}C ٤ سرد شد و جهت استفاده‌های بعدی در همان ظروف در دمای ^{o}C ٢٥- نگهداری شد.

٢-٢- روش‌های تغلیظ

از آبمیوه صاف شده تمشک قرمز آمل و سیاه سیاهکل به ترتیب با بریکس ٧/٥ و ٦ برای تغلیظ با دو روش مایکروویو و تبخیرکننده چرخشی استفاده گردید. تغلیظ با هر کدام از این روش‌ها در سه فشار ١٢، ٣٨/٥ و ١٠٠ کیلوپاسکال انجام گردید که در این فشارها دمای نقطه جوش به ترتیب برابر ٤٤، ٧٤ و ^{o}C ١٠١ بود. در روش تبخیرکننده چرخشی غلظت نهایی بعد از ١٦٥ دقیقه در فشار اتمسفری، ٣٨/٥ و ١٢ کیلو پاسکال به ترتیب ١٥/٢، ٢٢/٩ و ٣١ درجه بریکس برای تمشک قرمز آمل و ١٤/٦، ١٩/٢ و ٢٣ درجه بریکس برای تمشک سیاه سیاهکل بود. در روش مایکروویو تغلیظ نهایی بعد از ١٦٥ دقیقه در فشارهای اتمسفری، ٣٨/٥ و ١٢ کیلو پاسکال به ترتیب ٢٢/١، ٣٣/٣ و ٣٨/٤ درجه بریکس برای تمشک قرمز آمل و ٢١/٨، ٣١/٤ و ٣٥ درجه بریکس برای تمشک سیاه سیاهکل بود.

٢-٢-١- روش حرارت‌دهی تابشی با مایکروویو[1] (MW)

در روش حرارت‌دهی تابشی از یک آون مایکروویو خانگی برنامه‌دار (Butane MR-1, Iran) قابل کنترل با توان خروجی ٩٠٠ وات برای تهیه سیستم تبخیرکننده-مایکروویو استفاده گردید. نمونه‌ها داخل یک بالن شیشه‌ای ریخته شده و در مرکز آون مایکروویو قرار داده شدند؛ به صورتی که با یک پمپ خلأ (Robin- air, USA) در ارتباط بودند و مایکروویو بر آن‌ها اعمال می‌شد. فشار ایجاد شده به‌وسیله پمپ، توسط یک دستگاه کنترل خلأ (Vacuum brand, CVC 2111, Little borough , UK) در داخل سیستم تنظیم شد. یک رابط سه راهی که بین لوله خروجی از آون و ورودی کندانسور قرار گرفته بود، فشار درون بالن شیشه‌ای را تنظیم می‌کرد. در واقع سه راهی شامل یک ورودی از بالن شیشه‌ای داخل آون و یک خروجی به کندانسور و یک خروجی به دستگاه کنترل خلاء بود. از آنجایی که در توان‌های بالاتر از ٣٠٠ وات (٣ ثانیه روشن و ٦ ثانیه خاموش) کف کردن و ایجاد حباب مشاهده می‌شد، برای انجام تغلیظ از توان ٣٠٠ وات استفاده گردید. پارامترهای عملیاتی مانند توان مایکروویو و فشار توسط کامپیوتر قابل کنترل و تنظیم بود و طی زمان انجام فرایند، دمای داخل سیستم توسط سنسور دمایی ثبت می‌گردید.

٢-٢-٢- روش حرارت‌دهی جابجایی با تبخیرکننده چرخشی

در روش حرارت‌دهی از نوع جابجایی[2] از یک تبخیرکننده چرخشی تحت خلأ (Heidolph, Heizbad HB Contr, Schwabach, Germany) برای فشارهای ١٢، ٣٨/٥ و ١٠٠ کیلوپاسکال استفاده شد و از روغن سویا به عنوان سیال تبخیرکننده استفاده گردید. کنترل فشار و ثبت داده‌ها مانند روش قبلی بود. به‌منظور انجام مؤثر فرایند تغلیظ با روش تبخیرکننده چرخشی و بر اساس آزمون‌های اولیه، دمای روغن در تمام مراحل انجام فرایند، ^{o}C ٢٠ بیشتر از دمای هر لحظه جوش محصول در نظر گرفته شد تا برای همه نمونه‌های تولید شده با این روش، یک اختلاف دمایی ثابت ^{o}C ٢٠ وجود داشته باشد.

٢-٣- آزمایش‌ها

٢-٣-١- تعیین رنگ

رنگ نمونه‌ها قبل و بعد از تغلیظ با فواصل زمانی معین به‌وسیله یک هانترلب مایع (A-60-101 0-615 Model Colorimeter, HunterLab, Reston, VA) اندازه‌گیری شد و مقادیر رنگ بصورت L* (میزان روشنی)، b* (میزان زردی) و a* (میزان قرمزی) بیان شدند. انتخاب فواصل زمانی بر

1. Microwave

2. Conventional

اساس سرعت تغییرات بریکس بود. در شروع فرایند تغلیظ به علت تغییرات آهسته بریکس، طی فواصل زمانی بیشتر و در انتهای فرایند به علت تغییرات سریع بریکس، طی فواصل زمانی کمتری نمونه‌برداری صورت گرفت. با توجه به متغیر بودن سرعت تغلیظ در روش‌های ذکر شده، امکان در نظر گرفتن یک زمان مشخص برای نمونه‌برداری وجود نداشت. برای توصیف تغییرات رنگ در طول فرایند تغلیظ از شاخص ΔE (اختلاف کلی رنگ نمونه‌ها از نمونه اول) استفاده شد که این شاخص بصورت زیر تعریف می‌شود [۱۳]:

معادله (۳)

$$\Delta E = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2}$$

۲-۳-۲- اندازه‌گیری آنتوسیانین

اندازه‌گیری آنتوسیانین توسط روش pH افتراقی در دو pH ۱ و ٤/٥ و در دو طول موج حداکثر جذب رنگ[3] ٥١٠ و ٧٠٠ توسط طیف‌سنج (Cecil, CE 2502, England) با استفاده از معادلات زیر صورت گرفت [١٤، ١٥].

معادله (٤)

$$A = \left(A_{510} - A_{700}\right)_{pH1.0} - \left(A_{510} - A_{700}\right)_{pH4.5}$$

معادله (٥)

$$Total\ anthocyanins\left(mg/L\right) = \left(A \times MW \times DF \times 1000\right)/\varepsilon$$

که در آن A جذب نمونه؛ MW وزن مولکولی (بر حسب سیانیدین- ۳- گلوکوزید =٤٤٩/٢)؛ DF فاکتور رقت و ε جذب مولار (٢٦٩٠٠) می‌باشد.

۲-٤- آنالیز آماری

اعداد گزارش شده میانگین سه تکرار با یک انحراف معیار می‌باشد. ارزیابی واریانس نتایج (ANOVA) به کمک نرم‌افزار SPSS (SPSS17 Inc., Armonk , NY, USA) انجام گرفت. میانگین‌های بدست آمده از هر تیمار با استفاده از روش دانکن به صورت تصادفی (در سطح احتمال ٥٪) مقایسه و گروه‌بندی شدند.

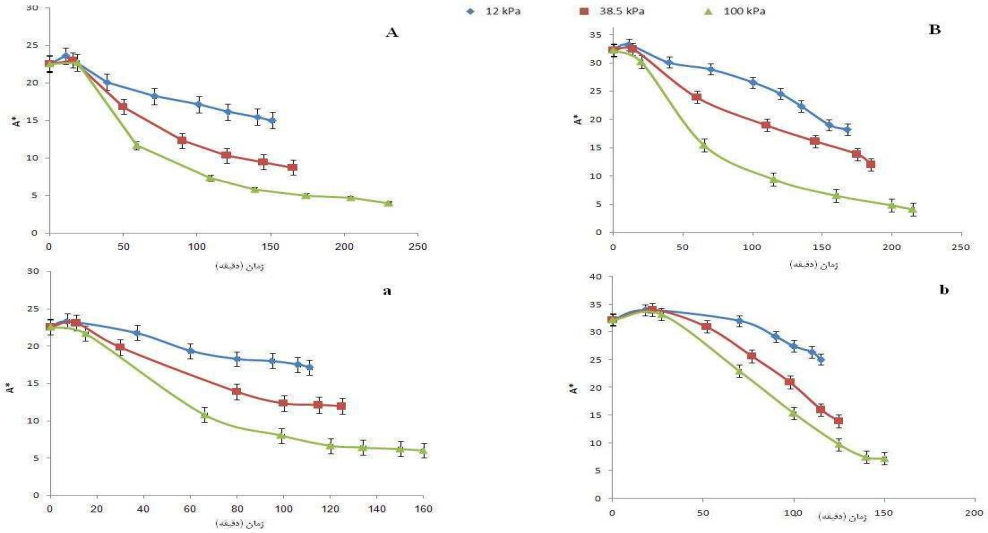
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تغییرات رنگ

نتایج حاصل از رنگ‌سنجی نمونه‌های تغلیظ شده با دو روش تبخیرکننده چرخشی و مایکروویو حاکی از تغییر معنی‌دار فاکتورهای رنگ (L*، a*، b* و ΔE) بود. نتایج مربوط به فاکتورهای رنگ L*، a*، b* و ΔE و روند تغییرات آنها در شکل‌های ١-٤ نشان داده شده است.

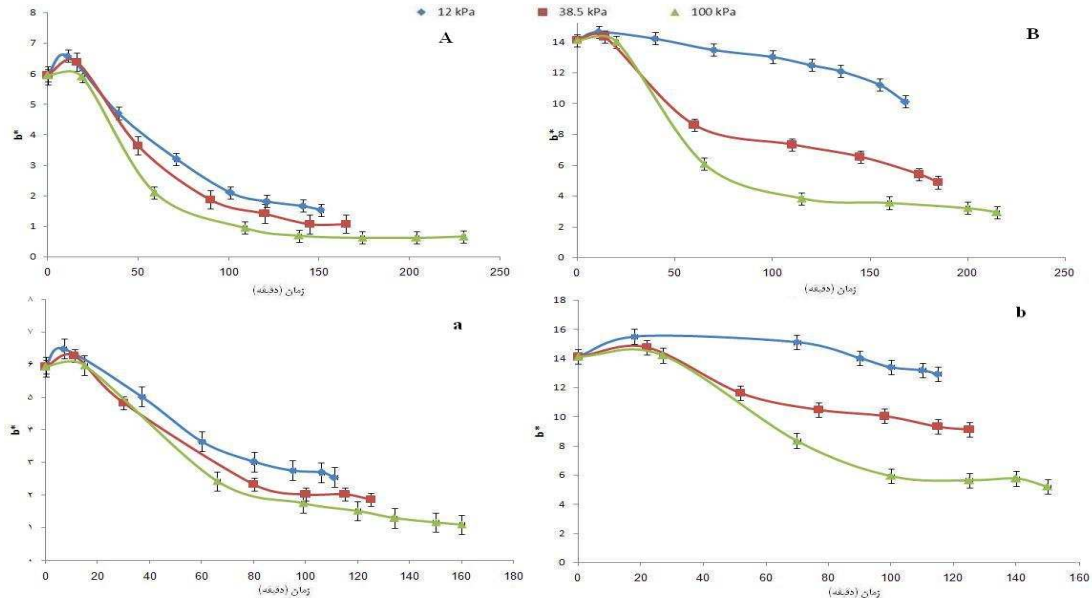
یکی از مهم‌ترین فاکتورهای رنگ محصولات، a* می‌باشد که بیانگر شدت قرمزی- سبزی است. رنگ قرمز تمشک مهم‌ترین شاخص کیفیت آن به‌صورت آب میوه تازه و کنسانتره‌های تولیدی است و هر گونه انحراف از رنگ قرمز به طور طبیعی می‌تواند از جذابیت و مقبولیت آن بکاهد. شکل ١ تغییرات a* عصاره دو نوع تمشک را طی فرایند تغلیظ تا بریکس برابر برای همه نمونه‌ها با دو روش تبخیرکننده چرخشی و مایکروویو نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود فاکتور a* در تمام نمونه‌ها کاهش یافت ولی روند تغییرات آنها با هم متفاوت بود. با وجود اینکه فاکتور a* در تمشک سیاه نسبت به تمشک قرمز به میزان قابل ملاحظه‌ای بالاتر بود ولی نوع تمشک در روند تغییرات آن تاثیرگذار نبود. میزان کاهش a* در فشارهای کمتر نسبت به فشار اتمسفری در هر دو روش و در هر دو نوع تمشک کمتر بود. همچنین استفاده از مایکروویو در فشارهای پایین، در کاهش روند نزولی فاکتور قرمزی محصول موثر بوده ولی در فشار اتمسفری تأثیرگذار نبود ($P < 0.05$). کاهش شدت قرمزی عصاره‌ها احتمالاً به دلیل تولید و شکل‌گیری ترکیبات سیاه و تیره طی فرایند حرارتی در دمای بالا، فشار بالا و مدت طولانی می‌باشد که در این شرایط آنتوسیانین‌ها (عامل رنگ قرمزی محصول) از بین رفته و یک‌سری ترکیبات تیره طی واکنش میلارد حاصل می‌شوند که از شدت قرمزی می‌کاهند [١٦]. رنگ قرمز تمشک متأثر از وجود آنتوسیانین‌ها بوده و عوامل موثر بر تخریب آنتوسیانین‌ها بر کاهش کیفیت رنگ نیز موثر هستند. تخریب آنتوسیانین‌ها بیشتر در مراحل نگهداری و فراوری صورت می‌گیرد و دما و اکسیژن از جمله مهم‌ترین عوامل موثر در تخریب آنها می‌باشند که در ادامه به تأثیر آنها بر روی رنگ و آنتوسیانین پرداخته می‌شود.

3. λ_{max}



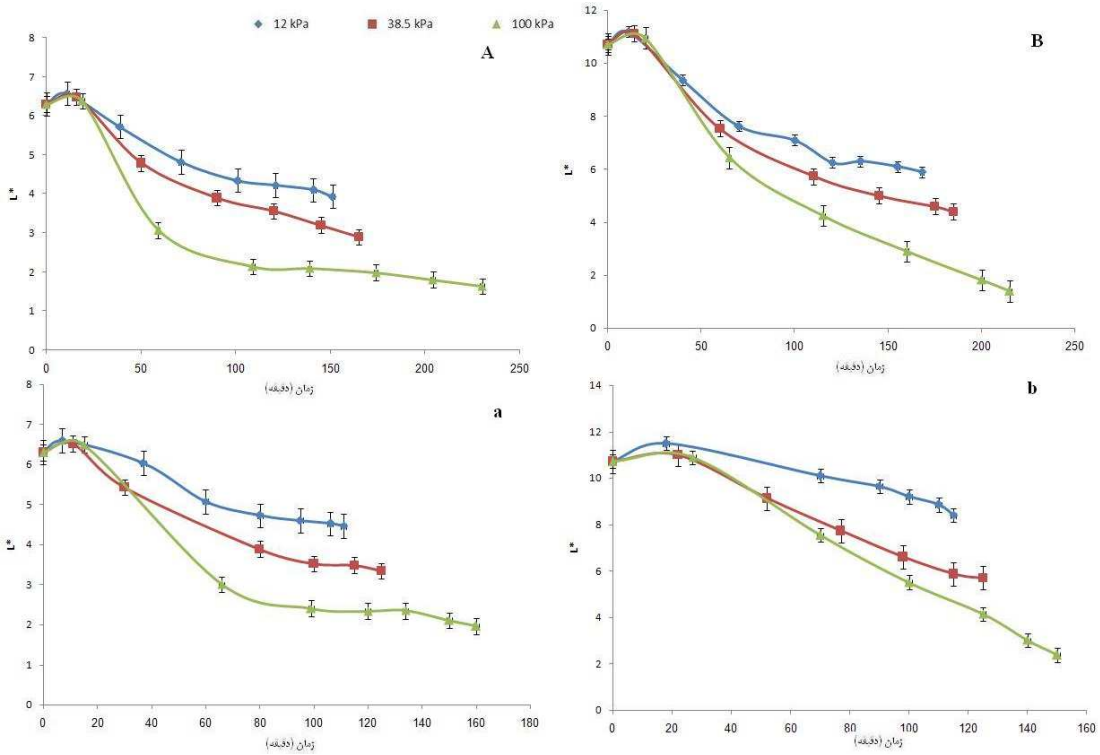
شکل ۱ نمودار تغییرات*a بر اساس زمان طی فرایند تغلیظ دو نوع تمشک. A (قرمز و روش تبخیرکننده چرخشی)، B (سیاه و روش تبخیرکننده چرخشی)، a (قرمز و روش مایکروویو) و b (سیاه و روش مایکروویو)

شکل ۲ تغییرات *b (فاکتور زردی- آبی) عصاره تمشک را طی فرایند تغلیظ تا بریکس ۳۰ نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که روند تغییرات *b همانند *a بود و طی فرایند تغلیظ کاهش یافت. نمودار تغییرات *b نشان می‌دهد که سرعت کاهش شاخص *b در ابتدای فرایند تغلیظ بیشتر بود ولی در ادامه از سرعت آن کم شد؛ بطوری‌که در مورد عصاره تمشک قرمز آمل سرعت کاهش تا زمان حدود ۱۰۰ دقیقه و در نمونه تمشک سیاه سیاهکل تا زمان حدود ۸۰ دقیقه بیشتر بود و بعد از این زمان سرعت تغییرات *b آهسته‌تر شد. نکته مهم در مورد این نمودارها این است که در نمونه سیاه سیاهکل تأثیر روش تغلیظ و فشار در کاهش شدت تغییرات *b نسبت به نمونه قرمز آمل مؤثرتر می‌باشد.



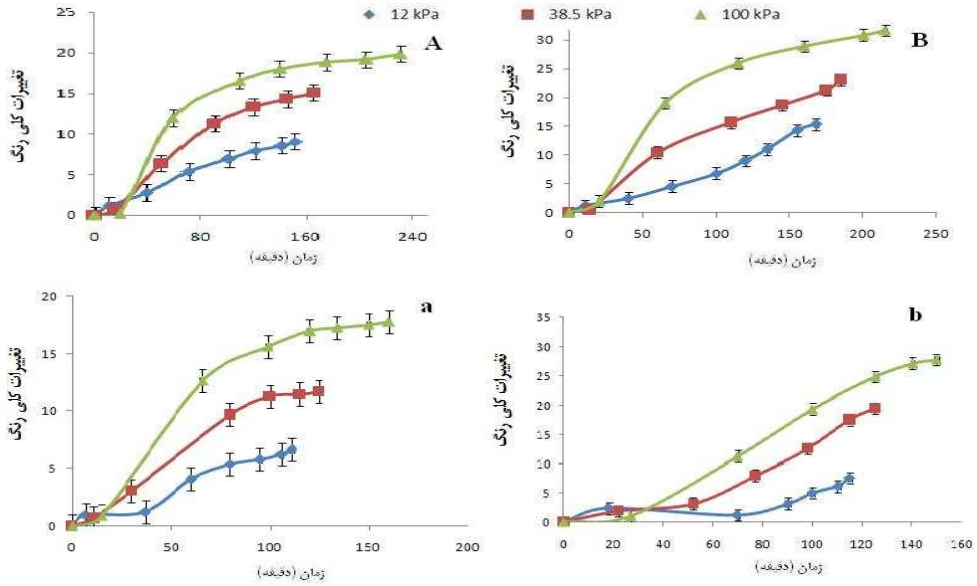
شکل ۲ نمودار تغییرات*b بر اساس زمان طی فرایند تغلیظ دو نوع تمشک. A (قرمز و روش تبخیرکننده چرخشی)، B (سیاه و روش تبخیرکننده چرخشی)، a (قرمز و روش مایکروویو) و b (سیاه و روش مایکروویو)

شکل ۳ تغییرات فاکتور شفافیت (L*) نمونه‌ها را طی زمان تغلیظ تا بریکس برابر برای همه نمونه‌ها نشان می‌دهد. شفافیت تمام نمونه‌ها طی تغلیظ کاهش یافت و از مقدار ٦/٥ و ١١ به‌ترتیب برای نمونه‌های قرمز آمل و سیاه سیاهکل در بدترین شرایط به حدود ١/٨ و ١/٥ رسید. تغییر فاکتور شفافیت همانند سایر فاکتورهای رنگ (a* و b*) در نمونه‌های بدست آمده با روش مایکروویو نسبت به روش تبخیرکننده چرخشی کمتر بود و تغییرات فاکتور شفافیت در نمونه‌هایی که در فشار اتمسفری فرایند شده بودند، بیشتر بود. روند افزایشی در نمودار تغییرات L* در ابتدای فرایند مربوط به سوسپانسیون و ذرات معلق در عصاره اولیه می‌باشد. در این رابطه نتایج مشابهی در فرایند تغلیظ عصاره گریپ‌فروت و سیب گزارش شده است [١٧، ١٨].



شکل ۳ نمودار تغییرات L* بر اساس زمان طی فرایند تغلیظ دو نوع تمشک. A (قرمز و روش تبخیرکننده چرخشی)، B (سیاه و روش تبخیرکننده چرخشی)، a (قرمز و روش مایکروویو) و b (سیاه و روش مایکروویو)

تغییرات کلی رنگ (ΔE) نشان‌دهنده تفاوت رنگ عصاره در هر مرحله از تغلیظ با نمونه تازه اولیه قبل از فرایند تغلیظ می‌باشد. تغییرات کلی رنگ تحت تأثیر فاکتورهای رنگ (a*، b* و L*) است و با توجه به تغییرات شدید در آنها انتظار می‌رود که تفاوت زیادی بین محتوای کلی رنگ نمونه‌های تغلیظ شده و اولیه وجود داشته باشد. همان‌گونه که در شکل ٤ مشاهده می‌شود تغییرات کلی رنگ طی فرایند تغلیظ و افزایش بریکس بیشتر شد و با افزایش فشار روند تغییرات آن شدیدتر بود. با کاهش فشار از ١٠٠ کیلوپاسکال به ٣٨/٥ و ١٢ کیلوپاسکال به ترتیب حدود ٢٥ و ٦٠ درصد از تغییرات رنگ کاسته شد که با اعمال مایکروویو حدود ٢٠ درصد کاهش بیشتر مشاهده شد. بررسی تاثیر نوع تمشک بر تغییرات کلی رنگ نشان داد که تغییرات کلی رنگ در نمونه تمشک سیاه بیشتر است که دلیل این پدیده بیشتر بودن مقدار هر سه فاکتور رنگ (a*، b* و L*) در نمونه تمشک سیاه نسبت به تمشک قرمز می‌باشد.



شکل ٤ نمودار تغییرات کلی رنگ ($E\Delta$) بر اساس زمان طی فرایند تغلیظ دو نوع تمشک. A (قرمز و روش تبخیرکننده چرخشی)، B (سیاه و روش تبخیرکننده چرخشی)، a (قرمز و روش مایکروویو) و b (سیاه و روش مایکروویو)

۳-۲- بررسی تغییرات آنتوسیانین و ارتباط آن با رنگ

ارتباط بین کاهش رنگ و محتوای آنتوسیانین‌ها طی زمان فرایند تغلیظ به صورت خطی بود و از سینتیک نوع یک پیروی می‌کرد. معادله تخریب آنتوسیانین‌ها طی زمان تغلیظ در محدوده دمایی ٤٤-١٠٥ ^{o}C با ضریب تبیین بالایی بدست آمد (جدول ١). گزارش‌ها در مورد نوع سینتیک تخریب آنتوسیانین متفاوت است به‌طوری‌که بعضی محققان آن را از نوع صفر و برخی دیگر آن را از نوع یک در محصول مورد مطالعه خود گزارش کرده‌اند [١١، ١٢، ١٩ ، ٢٠، ٢١].

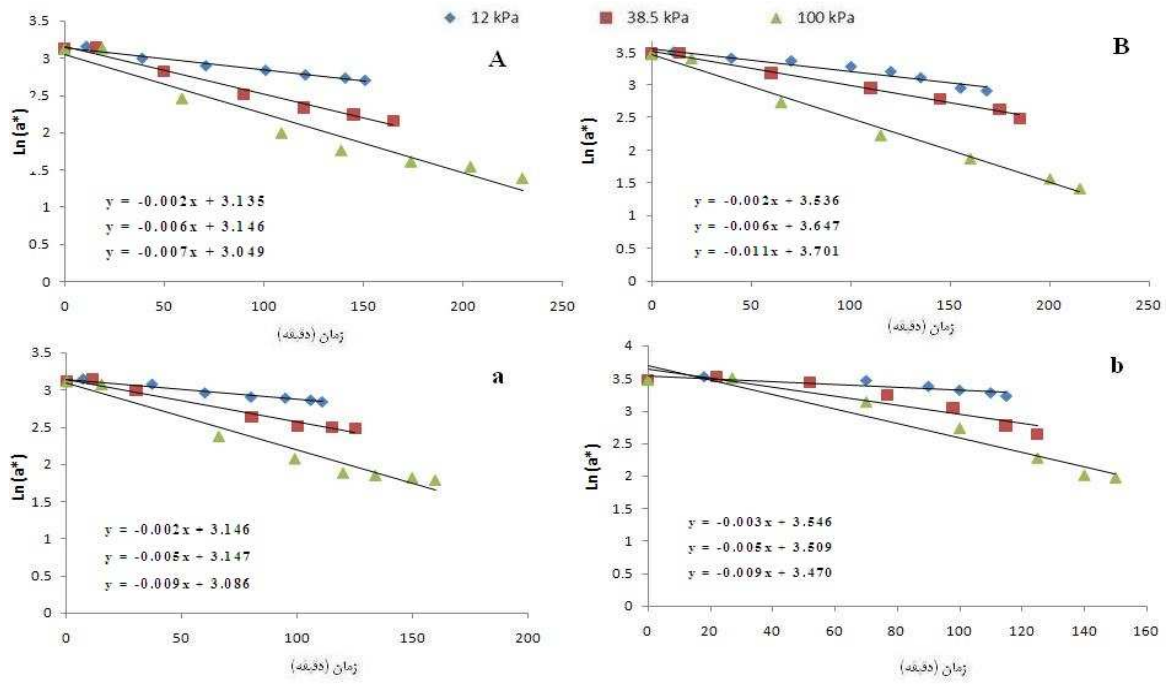
از طریق معادله‌های جدول ١، ضریب ثابت تخریب حرارتی (k) آنتوسیانین‌ها در سه فشار مختلف به‌دست آمد. همان‌گونه که در جدول ١ نشان داده شده است ضریب ثابت تخریب آنتوسیانین‌ها در فشار ١٠٠ کیلو پاسکال بیشتر از فشارهای ٣٨/٥ و ١٢ کیلو پاسکال بود ($K_{12}<K_{38.5}<K_{100}$). کاهش فشار از دو طریق باعث حفظ بهتر ترکیبات آنتوسیانین می‌شود که یکی کاهش دما و دیگری کاهش مقدار اکسیژن می‌باشد. سرعت تجزیه آنتوسیانین‌ها در طول نگهداری و فرایند با افزایش دما افزایش می‌یابد. افزایش دما باعث شکستن باند گلیکوزیلی به‌واسطه هیدرولیز از بخش آگلیکون می‌شود. تشکیل چالکون اولین مرحله از تجزیه توسط حرارت است. در نهایت تجزیه حرارتی منجر به تشکیل محصولات قهوه‌ای رنگ به‌ویژه در حضور اکسیژن می‌شود. اکسیژن اثر سایر عوامل تجزیه آنتوسیانین‌ها را شدت بخشیده و حذف اکسیژن باعث کاهش تجزیه حرارتی می‌شود. اثرات زیان‌بار اکسیژن بر روی آنتوسیانین‌ها می‌تواند از طریق مکانیسم اکسایش مستقیم یا غیر مستقیم صورت گیرد به‌طوری که ترکیبات اکسید شده در محیط می‌توانند وارد واکنش با آنتوسیانین‌ها شده و باعث افزایش بی رنگی و یا تولید محصولات قهوه‌ای رنگ شوند. همچنین آنتوسیانین‌ها با رادیکال اکسیژن واکنش می‌دهند و در واقع به عنوان ترکیبات ضداکسایش عمل می‌کنند که این امر عامل اثرات سلامت‌بخش آنتوسیانین‌ها در بیماری‌هایی نظیر بیماری‌های قلبی است [٢٢، ٢٣].

جدول ۱ معادلات سینتیک آنتوسیانین دو نوع آب تمشک تغلیظ شده با دو روش مایکروویو (MW) و تبخیرکننده چرخشی (CV)

تمشک سیاه سیاهکل				تمشک قرمز آمل			
روش مایکروویو		روش تبخیرکننده چرخشی		روش مایکروویو		روش تبخیرکننده چرخشی	
R^2	معادله	R^2	معادله	R^2	معادله	R^2	معادله*	فشار (kPa)
0.883	y = -0.001x + 0.958	0.955	y = -0.0050x + 0.936	0.884	y = -0.001x + 1.028	0.950	y = -0.004x + 0.936	۱۲
0.909	y = -0.002x + 0.930	0.990	y = -0.0053x + 0.976	0.859	y = -0.001x + 0.960	0.939	y = -0.004x + 0.924	۳۸/۵
0.922	y = -0.003x + 0.877	0.945	y = -0.0057x + 1.030	0.943	y = -0.004x + 0.952	0.977	y = -0.005x + 0.936	۱۰۰

*x= زمان، y= نسبت محتوای آنتوسیانین (C/C_0)

نمودار شکل ۵ رابطه نیمه لگاریتمی رنگ و زمان را نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که تغییرات فاکتور رنگ a* از سینتیک نوع یک پیروی می‌کند. معادلات آنها نیز در همین شکل آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که تخریب رنگ در دماهای بالاتر سریع‌تر بوده و به نوعی تابع تغییرات آنتوسیانین‌ها بود.



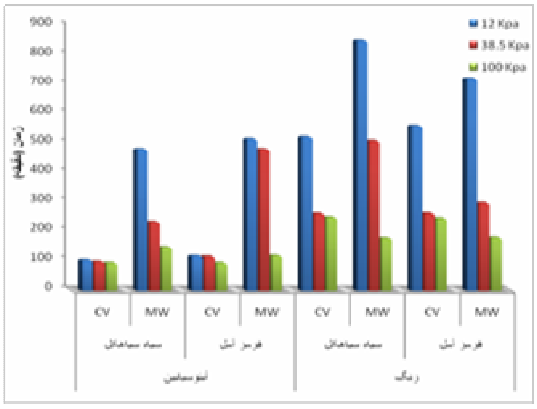
شکل ۵ نمودار نیمه لگاریتمی تغییرات شاخص قرمزی رنگ بر اساس زمان طی فرایند تغلیظ دو نوع تمشک. A (قرمز و روش تبخیرکننده چرخشی)، B (سیاه و روش تبخیرکننده چرخشی)، a (قرمز و روش مایکروویو) و b (سیاه و روش مایکروویو)

از طریق معادلات جدول ۱، نیمه عمر از بین رفتن آنتوسیانین‌ها نیز تعیین گردید. در نمودار شکل ٦ مقادیر نیمه عمر شاخص قرمزی رنگ و آنتوسیانین (زمان لازم برای کاهش ۵۰ درصدی شاخص قرمزی رنگ و آنتوسیانین) برای دو نوع تمشک با دو

روش تغلیظ نشان داده شده است. تخریب آنتوسیانین‌ها با افزایش فشار فرایند و طولانی شدن زمان فرایند افزایش یافت. زمان لازم برای کاهش ٥٠٪ آنتوسیانین‌ها در فشارهای ١٠٠، ٣٨/٥ و ١٢ کیلو پاسکال به ترتیب برابر ٩٣/٧، ٩٧/٧ و ١٠٣ دقیقه با روش تبخیرکننده چرخشی و ١٤٦/٥، ٢٣٣ و ٤٨٠ دقیقه با روش مایکروویو برای تمشک سیاه سیاهکل و ٩٣/٥، ١١٥/٥ و ١١٧ دقیقه با روش تبخیرکننده چرخشی و ١١٨، ٤٨٠ و ٥١٥ دقیقه با روش مایکروویو برای تمشک قرمز آمل بود. این نتایج نشان می‌دهد که حرارت در فشار بالا تأثیر زیادی در تخریب آنتوسیانین‌ها دارد. علاوه بر تأثیر دما و فشار، روش تغلیظ نیز بر نیمه عمر آنتوسیانین‌ها موثر است. تأثیر نوع روش تغلیظ به وضوح در شکل ٦ مشخص است بطوریکه در مقایسه روش مایکروویو با تبخیرکننده چرخشی، اختلاف زیادی در زمان نیمه عمر آنتوسیانین‌ها مشاهده شد. نتایج مشابهی برای توت سیاه و گیلاس به دست آمده است. وانگ و همکاران (٢٠٠٧) زمان نیمه عمر آنتوسیانین‌های عصاره توت سیاه را به ترتیب ١٦/٧، ٤/٨،٧/٧ و ٢/٩ ساعت در دماهای ٦٠، ٧٠، ٨٠ و ٩٠ درجه سانتی‌گراد گزارش کردند. همچنین، سمرونگ (١٩٩٤) زمان نیمه عمر آنتوسیانین‌های عصاره گیلاس را به ترتیب ٢٢/٤٥، ٨/١ و ٥/٣ ساعت در دماهای ٦٠، ٧٠ و ٨٠ درجه سانتی‌گراد گزارش کرده است.

در کل نتایج رنگ با نتایج آنتوسیانین همسو می‌باشد ولی نیمه عمر لازم برای تخریب رنگ بیشتر از آنتوسیانین است. بنابراین بایستی آنتوسیانین‌ها، به دلیل نیمه عمر کمتر نسبت به رنگ، به عنوان عامل محدود کننده در انتخاب زمان و سایر پارامترهای عملیاتی فرایند حین تغلیظ در نظر گرفته شوند.

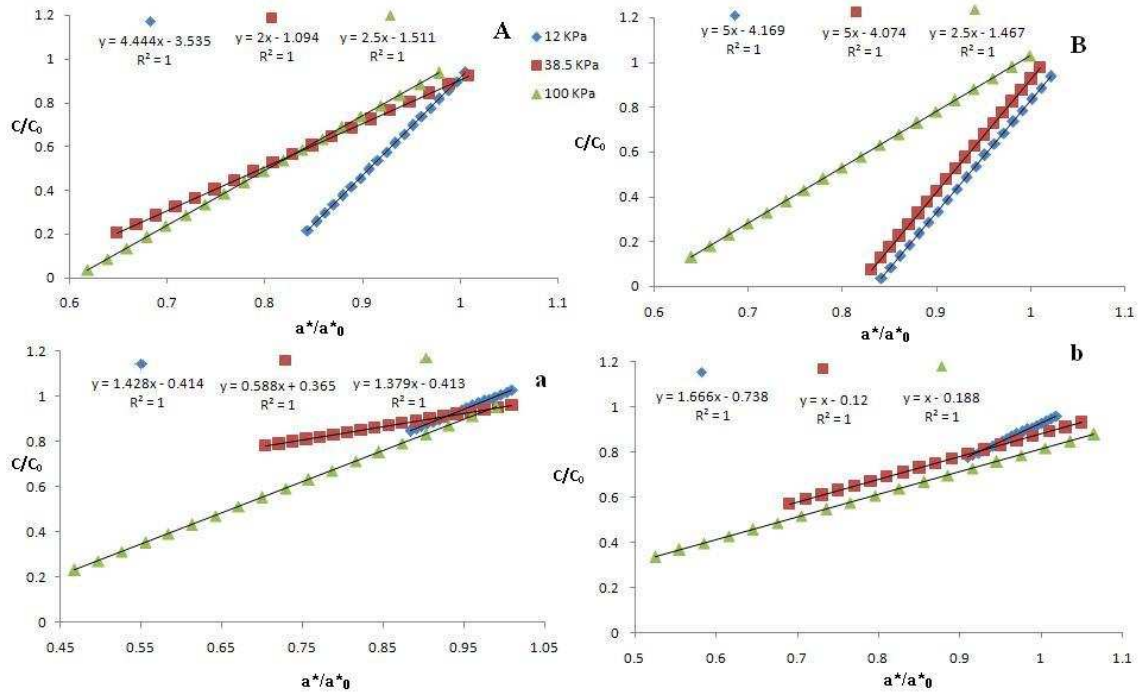
به‌دلیل وجود اختلاف بین ضریب ثابت K رنگ و آنتوسیانین، تغییر رنگ در خط کنترل نمی‌تواند به‌طور مستقیم بیانگر میزان تخریب آنتوسیانین باشد و باید رابطه‌ی بین این دو تعیین گردد.



شکل ٦ نمودار زمان نیمه عمر آنتوسیانین و شاخص قرمزی رنگ

٣-٣- رابطه بین رنگ و آنتوسیانین

مقدار a* با کاهش آنتوسیانین عصاره در حال تغلیظ کاهش یافت. برای تعیین رابطه تغییرات غلظت آنتوسیانین‌ها و رنگ در طی زمان فرایند، نمودار تغییرات آنها ترسیم شد و یک رابطه خطی بین a^*/a^*_0 و C/C_0 بدست آمد ($R^2=1$) (شکل ٧). طبق معادله $C/C_0= k(a^*/a^*_0)+ K_0$ ضریب بین تغییرات غلظت آنتوسیانین‌ها و رنگ تعیین گردید. بنابراین می‌توان با داشتن این ضریب و تعیین مقدار a* از طریق معادله بالا مقدار تخریب آنتوسیانین را با سرعت بالا در خط تولید تعیین کرد. تخریب سریع‌تر آنتوسیانین‌ها نسبت به رنگ حاکی از این است که آنتوسیانین‌ها نسبت به رنگ حساسیت بیشتری به حرارت دارند؛ بطوری‌که زمان نیمه عمر آنتوسیانین‌ها در فشار 100 kPa در تمشک سیاه و قرمز به ترتیب ٩/٣ و ١٥/٥ دقیقه در روش تبخیرکننده چرخشی و ٣٣٣/٥ و ٣٩٧/٠ دقیقه در روش مایکروویو بوده؛ درحالی‌که زمان نیمه عمر رنگ برای تمشک سیاه و قرمز به ترتیب ٢٧٣ و ٣١٥ در روش تبخیرکننده چرخشی و ٦٧٢ و ٥٤١ دقیقه در روش مایکروویو بود.



شکل ۷ نمودار تغییر محتوای آنتوسیانین با رنگ دو نوع تمشک. A (قرمز و روش تبخیرکننده چرخشی)، B (سیاه و روش تبخیرکننده چرخشی)، a (قرمز و روش مایکروویو) و b (سیاه و روش مایکروویو)

٤- نتیجه‌گیری

در این تحقیق عصاره دو نوع تمشک سیاه سیاهکل و قرمز آمل با دو روش حرارت‌دهی تابشی (مایکروویو) و جابجایی (تبخیرکننده چرخشی) در سه فشار ۱۲، ۳۸/۵ و ۱۰۰ کیلوپاسکال تغلیظ گردید و فاکتورهای رنگ و محتوای آنتوسیانین نمونه‌ها حین فرایند تعیین شد. نتایج حاصل از این بررسی‌ها نشان داد که طی فرایند تغلیظ، محتوای آنتوسیانین‌ها و فاکتورهای رنگ (a*، b* و L*) کاهش و تغییرات کلی رنگ (ΔE) افزایش می‌یابد و سرعت تغییرات آنها در فشار اتمسفری نسبت به فشارهای ۳۸/۵ و ۱۲ کیلوپاسکال بیشتر است. همچنین مقایسه دو روش تغلیظ مایکروویو و تبخیرکننده چرخشی نشان داد که از نظر حفظ رنگ و محتوای آنتی‌اکسیدان، روش حرارت‌دهی تابشی با مایکروویو بهتر از روش تبخیرکننده چرخشی می‌باشد.

٥- منابع

[1] Tulio, J.R., Reese, R.N., Wyzgoski, F.J., Rinaldi, P.L., Fu, R., Scheerens, J.C. and Miller, A.R. 2008. Cyanidin 3-rutinoside and cyanidin 3-xylosylrutinoside as primary phenolic antioxidants in black raspberry. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 56: 1880–1888.

[2] Kim, H.S., Park, S.J. and Hyun, S.H. 2011. Biochemical monitoring of black raspberry (Rubus coreanus Miquel) fruits according to maturation stage by 1H NMR using multiple solvent systems. Food Research International, 44: 1977 –1987.

[3] Perkins-Veazie, P., Collins, J.K. and Clark, J.R. 1999. Shelf-life and quality of Navaho and Shawnee blackberry fruit stored under retail storage conditions. Journal of Food Quality, 22: 535–544.

[4] Woodford, J.A.T., Williamson, B. and Gordon, S.C. 2002. Raspberry beetle damage

decreases shelf-life of raspberries also infected with Botrytis cinerea. Acta Horticulture, 585: 423–426.

[5] Bower, C. 2007. Postharvest handling, storage, and treatment of fresh market berries. In Y. Zhao Edition, New York: CRC Press LLC. 261–289.

[6] Joo, M., Lewandowski, N., Auras, R., Harte, J. and Almenar, E. 2011. Comparative shelf life study of blackberry fruit in bio-based and petroleum-based containers under retail storage conditions. Food Chemistry, 126: 1734–1740.

[7] Lako, J., Trenerry, V.C., Wahlqvist, M., Wattanapenpaiboon, N., Sotheeswaran, S. and Premier, R. 2007. Phytochemical flavonols, carotenoids and the antioxidant properties of a wide selection of Fijian fruit, vegetables and other readily available foods. Food Chemistry, 101: 1727 –1741.

[8] Fazaeli, M., Yousefi, S. and Emam-Djomeh, Z. 2013. Investigation on the effects of microwave and conventional heating methods on the phytochemicals of pomegranate (Punicagranatum L.) and black mulberry juices. Food Research International, 50: 568-573.

[9] Heldman K.D. 1981. Food process engineering , 2nd Ed., AVI Publishing Co., Connecticut , Chap. 5. 231-239.

[10] Maskan, M. 2006. Production of pomegranate (Punicagranatum L.) juice concentrate by various heating methods: colour degradation and kinetics. Journal of Food Engineering, 72: 218–224.

[11] Hojjatpanah, G., Fazaeli, M. and Emam-Djomeh, Z. 2011. Effects of heating method and conditions on the quality attributes of black mulberry (*Morus nigra*) juice concentrate. International Journal of Food Science and Technology, 46: 956-962.

[12] Yousefi, S., Emam-Djomeh, Z., Mousavi, S.M.A. and Askari, G.R. 2011. Comparing the effects of microwave and conventional heating methods on the evaporation rate and quality attributes of pomegranate (*Punica granatum* L.) juice concentrate. Food and Bioprocess Technology, 1-12.

[13] Maskan. M. 2001. Kinetics of color change of kiwifruits during hot air and microwave drying. Jornal of Food Engineering, 48: 169-175.

[14] Tibor, F. 1967. Development of quantitative methods for individual anthocyanins in cranberry and cranberry products. Thesis for degree of Doctor, university of Massachusetts.

[15] Stojanovic, J. and silva, J.L. 2006. Influence of osmotic concentration, continuous high frequency ultrasound and dehydration on antioxidants, colour and chemical properties of rabbiteye blueberries. Food chemistry, 101: 898-906.

[16] Lee, H.S. and Coates, G.A. 2003. Effect of thermal pasteurization on Valencia orange juice color and pigments.LWT–Food Science and Technology, 36: 153–156.

[17] Genovese, D.B., Elustondo, M.P. and Lozano, J.E. 1997. Color and cloud stabilization in cloudy apple juice by steam heating during crushing. Journal of Food Science, 62: 1171–1175.

[18] Lee, H.S. and Coates, G.A. 1999. Thermal pasteurization effects on color of red grapefruit juices. Journal of Food Science, 64: 663–666.

[19] Kirca, A., Ozkan, M. and Cemeroglu, B. 2007. Effects of temperature, solid content and pH on the stability of black carrot anthocyanins. Food Chemistry, 101: 212–218.

[20] Wang, W.D. and Xu, S.H.Y. 2007. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. Journal of Food Engineering, 82: 271-275.

[21] Scalzo, R., Genna, A., Branca, F., Chedin, M. and Chassaigne, H. 2008. Anthocyanin composition of cauliflower (*Brassica oleracea* L. var. *botrytis*) and cabbage (*B. oleracea* L. var. *capitata*) and its stability in relation to thermal treatments. Food Chemistry, 107: 136–144.

[22] Rein M. 2005. Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins (dissertation). University of Helsinki, Department of Applied Chemistry and Microbiology. EKT series 1331.

[23] Ngo, T. and Zhao, Y. 2009. Stabilization of anthocyanins on thermally processed red D'Anjou pears through complexation and polymerization. LWT - Food Science and Technology, 42: 1144–1152.

Effect of vacuum and microwave concentrating techniques on Color stability and antioxidant properties of black and red raspberry juice

Amiri-Rigi, A. [1], Yousefi, Gh. [2], Yousefi, Sh. [3*], Emam-Djomeh, Z. [4]

1. Department of Food Science and Technology, Faculty of agriculture, Tarbiat Modares University
2. Department of Food Science, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, Agricultural Campus of the University of Tehran, Karaj, Iran
3. Department of Food Science, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, Agricultural Campus of the University of Tehran, Karaj, Iran
4. Department of Food Science, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, Agricultural Campus of the University of Tehran, Karaj, Iran

(Received: 93/4/25 Accepted: 93/7/23)

In order to increase the shelf life, improve availability and reduce the storage and transportation costs, our study aimed at concentrating of two kinds of juices obtained from two raspberry cultivars (modified black and wild red) by two new techniques of vacuum and microwave in three pressure levels 12, 38/5 and 100 kPa. The influence of concentration process and operational parameters (concentrating duration and pressure) on color factors (a*, b* and L*) and antioxidant activity of the final product were assessed. Considering that the samples color is influenced by the presence of anthocyanins, relationship between color and antioxidant activity were determined by a high coefficient of determination (R^2= 1). Results suggest color and anthocyanins deteriorate over time. Deterioration rate depends on the kind of concentration process and process pressure, being higher in evaporator-rotary technique and atmospheric pressure. Moreover, anthocyanin half-life times in the pressures 100, 38.5 and 12 kPa were 93.7, 97.7 and 103 min in evaporator-rotary technique and 146.5, 233 and 480 min in microwave technique for modified black raspberry, respectively while being 93.5, 115.5 and 117 min in evaporator-rotary and 118, 480 and 515 min in microwave technique for wild red raspberry, respectively.

Keywords: Antioxidant properties, Color, Microwave, Raspberry, Vacuum

* Corresponding Author E-Mail Address: yousefi1415@yahoo.com