



## مقایسه اثر پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک در حالت تیمار سطحی و حجمی بر خواص شیمیایی و فیزیکی زعفران

محسن خواجهوند صالحان<sup>۱</sup>، فرشاد صحبت زاده<sup>۱،۲\*</sup>، ایمان حاجی زاده<sup>۱</sup>، فهیم شافعی<sup>۱</sup>، احسان شاکری نسب<sup>۱</sup>، تقی محسن پور<sup>۱،۲</sup>، اباصلت حسین زاده کلاگر<sup>۳</sup> و<sup>۴</sup>

- ۱- گروه فیزیک اتمی و مولکولی، دانشکده علوم پایه دانشگاه مازندران، بابلسر.
- ۲- هسته پژوهشی فناوری پلاسما، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر.
- ۳- گروه پژوهشی نانو و بیوتکنولوژی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر.
- ۴- گروه زیست شناسی سلولی و مولکولی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر.

### چکیده

### اطلاعات مقاله

امروزه پلاسمای سرد فشار اتمسفری به عنوان یک روش کارآمد در صنایع غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از جمله مزیت‌های این روش نسبت به روش‌های غیر پلاسمایی بهره‌وری بالا، به صرفه بودن اقتصادی و همچنین کاهش آلاینده‌های مواد شیمیایی زیان بار می‌باشد. در این تحقیق پلاسمای سرد فشار اتمسفری هوا با روش تخلیه سد دی الکتریک در حالت تیمار سطحی و حجمی تولید شده و اثر آن بر روی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی زعفران مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور بعد از تولید و مشخصه‌یابی ساختارهای پلاسمای تولید شده شامل ساختار الکترودی، خصوصیات الکتریکی و طیف سنجی نشر نوری، تاثیر این ساختارها بر خواص فیزیکی و شیمیایی زعفران مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا تاثیر تیمار سطحی و حجمی پلاسما بر باکتری زدایی *اشرشیاکلی* تلقیح شده از زعفران مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک در حالت تیمار سطحی با زمان تیمار ۱۵ دقیقه، منجر به غیرفعالسازی باکتریایی *اشرشیاکلی* می‌شود. در ادامه تاثیر تیمارهای سطحی و حجمی پلاسما بر خواص اصلی زعفران شامل کروسین، پیکروکروسین و سافرانال مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد در هر دو تیمار سطحی و حجمی پردازش بوسیله پلاسما نه تنها باعث کاهش خواص زعفران نمی‌شود بلکه افزایش نسبی آنها را نیز به همراه دارد. در نهایت تاثیر تیمار سطحی و حجمی پلاسما بر روی افزایش غلظت مواد شیمیایی مضر در زعفران شامل نیترات و آمونیوم بررسی شد که نتایج نشان داد تیمار حجمی پلاسما به دلیل پردازش مستقیم باعث افزایش غلظت نیترات و آمونیوم تا دو برابر می‌شود. در حالت کلی با توجه به نتایج تحقیق می‌توان بیان کرد پردازش سطحی بدلیل پردازش غیر مستقیم، اثر باکتری زدایی بیشتر، تاثیر مثبت بر روی خواص فیزیکی زعفران و عدم افزایش غلظت مواد شیمیایی مضر مانند نیترات و آمونیوم روش مناسب‌تری برای پردازش زعفران می‌باشد.

تاریخ های مقاله :

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۱۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۲/۲۳

کلمات کلیدی:

پلاسما،

تیمار سطحی،

تیمار حجمی،

تخلیه سد دی الکتریک،

زعفران.

DOI: 10.52547/fsct.18.120.2

DOI: 20.1001.1.20088787.1400.18.120.2.4

\* مسئول مکاتبات:

F.Sohbat@umz.ac.ir

## ۱- مقدمه

زعفران یک گیاه باستانی است که به دلیل روش‌های سخت تولید و نگهداری به عنوان گران‌ترین ادویه در جهان شناخته می‌شود و به طلای قرمز معروف است (هر ۷۸ کیلوگرم گل تازه معادل یک کیلوگرم ادویه خشک) [۱-۴]. این گیاه علاوه بر طعم و رنگی که به غذا می‌دهد و کاربرد در صنعت غذایی، خواص دارویی نیز دارد. از جمله خواص دارویی این گیاه در طب سنتی می‌توان به درمان افسردگی و در طب مدرن می‌توان به عملکرد آنتی‌اکسیدانی، ضد سرطانی، ضد التهاب و توموری می‌باشد [۲،۵]. زعفران دارای ترکیباتی زیستی فعالی زیادی می‌باشد که از جمله مهم‌ترین آنها می‌توان به کروسین (مسئول رنگ)، پیکروکروسین (مسئول طعم)، سافرانال (مسئول عطر)، روغن‌های فرار، مواد معدنی و ویتامین‌های  $B_1$  و  $B_2$  اشاره کرد [۶،۷]. قیمت این ادویه بسیار وابسته به کشور مبدا است. ۹۰٪ از زعفران جهان در کشورهای ایران، اسپانیا، هند، ایتالیا، آذربایجان، یونان، مراکش و افغانستان تولید می‌شود و وابسته به شرایط جغرافیایی خاصی می‌باشد. با کیفیت‌ترین نوع زعفران در خراسان (ایران)، لامانچا (اسپانیا) و کشمیر (هند) کشت و بهره‌برداری می‌گردد [۶،۸،۹]. این گیاه به شدت مستعد آلودگی‌های میکروبی است که منشاء آن جمع‌آوری، فرآوری و همچنین آلودگی‌های محیطی (گردوغبار، پساب، و میکروارگانیسم‌های موجود در خاک) می‌باشد. برای پاکسازی این آلودگی‌ها از روش‌های مختلفی از جمله روش‌های شیمیایی، روش‌های پرتویی و روش‌های پلاسمایی استفاده می‌شود. در روش‌های شیمیایی ترکیبات سمی پس از تیمار ممکن است در ماده غذایی باقی بماند و سلامت مصرف‌کننده را به مخاطره اندازد. بدین منظور روش‌های نوین مانند تیمار با پرتوهای یونیزه مورد توجه قرار گرفته‌اند و می‌توانند جایگزین مناسبی برای این روش‌های شیمیایی باشند [۸].

بسته‌بندی تأثیر مهمی در حفظ کیفیت مواد غذایی را دارد و ایمنی مواد غذایی یک مسئله بهداشت عمومی است. بسته بندی به عنوان عاملی جداکننده است که خوراکی را از عوامل تخریب‌کننده محیطی و میکروارگانیسم‌ها تفکیک می‌کند که این جداکننده‌ها در صورتی مناسب است که غیر قابل نفوذ در برابر باکتری‌ها و میکروارگانیسم‌های غیر سمی و مقاوم در برابر پارگی باشد. روش‌های سنتی حفظ مواد غذایی که مورد استفاده قرار می‌گرفت شامل تخیر، خشک کردن، افزودن مواد ضد میکروبی (اسیدهای آلی، گیاهان و نمک)، فرآوری حرارتی و انجماد بودند که معمولاً به صورت مستقیم به مواد غذایی

اضافه می‌شدند که ممکن است توسط بسیاری از مواد موجود در خود مواد غذایی مهار شوند یا از اثر بخشی آنها کاسته شود. از طرفی پلاستیک که عمدتاً از آن به عنوان بسته‌بندی استفاده می‌شود از مشتقات نفت خام است که مشکلات زیست محیطی دارد؛ به این منظور باید به دنبال راه جایگزین برای بسته‌بندی مواد غذایی بود [۹-۱۱].

فناوری پلاسمای سرد یک فرآیند نوظهور در بسته‌بندی مواد غذایی است. که اخیراً به عنوان ابزاری قدرتمند برای از بین بردن آلودگی‌های سطح مواد غذایی اعم از میکروارگانیسم‌ها، باکتری‌ها، قارچ‌ها، اسپورها و مخمرهاست. تیمار سطحی بسته‌بندی به منظور اهداف مختلفی از قبیل عملکردپذیری سطح، تمیز کردن و رسوب‌گذاری روی سطح انجام می‌شود. از طرفی تیمار سطحی مواد غذایی برای جلوگیری از آلودگی، کاهش وزن ماده و تمدید ماندگاری آن صورت می‌پذیرد [۱۲-۱۴]. در تحقیقات فعلی مواد غذایی، پلاسما که یک روش ضدعفونی‌کننده غیر حرارتی می‌باشد، بسیار مورد آزمایش قرار گرفته و برای طیف وسیعی از مواد غذایی بکار گرفته شده است که نتایج نشان داده این فناوری علاوه بر اینکه به ساختار مواد آسیب نمی‌زند و در برخی بهبود نیز می‌بخشد، غلظت میکروارگانیسم‌ها و سایر عوامل آلودگی را نیز به طور قابل توجهی کاهش می‌دهد [۱۵-۲۰].

حسینی و همکاران در سال ۲۰۱۸ تأثیر پلاسمای سرد کم فشار گاز اکسیژن در فرکانس رادیویی بر روی زعفران را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که در زمان ۱۵ دقیقه بیشتر گونه‌های قارچی حذف و فعالیت آنتی‌اکسیدانی پس از تیمار در آن کاهش یافته است. همچنین تغییر محسوسی در خصوصیات فیزیکی زعفران شامل رنگ، عطر و عظم صورت پذیرفته است [۵].

امینی و همکاران در سال ۲۰۱۷ تأثیر پلاسمای سرد بر استرهای کروسین و روغن‌های فرار زعفران را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد ولتاژ ورودی و نوع گاز از جمله پارامترهایی می‌باشد که بر کیفیت زعفران تأثیر می‌گذارند [۸].

در سال ۲۰۱۸ طلوعی و همکاران به بررسی اثر پلاسماس سرد فشار اتمسفری بر باکتری زدایی لیپاز و لیپوکسیژناز از جوانه گندم پرداختند. نتایج نشان داد اثر باکتری زدایی پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک با افزایش زمان تیمار پلاسما و ولتاژ اعمالی افزایش می‌یابد. نتایج به طور کلی نشان داد پلاسمای سرد فشار اتمسفری می‌تواند به عنوان یک روش کارآمد در باکتری زدایی از جوانه گندم مورد استفاده قرار گیرد [۲۱].

در پژوهش گذشته ما از پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک هوا در حالت تیمار حجمی به منظور باکتری زدایی اسپرژیلوس فلاووس از پسته استفاده کردیم. در این بررسی اثر مدت زمان تیمار پلاسمای بر باکتری زدایی بررسی شد. نتایج نشان داد تیمار پلاسمای هوا در مدت زمان ۱۸ دقیقه باعث حذف باکتری اسپرژیلوس فلاووس از سطح پسته می‌شود [۲۲].

از آنجایی که پردازش زعفران بوسیله پلاسمای باعث تغییر در خواص فیزیکی مانند رنگ، عطر، طعم و خواص شیمیایی زعفران مانند غلظت مواد شیمیایی موجود در آن می‌شود [۲۳، ۲۴] در این پژوهش سعی بر آن شده تا تاثیر پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک هوا در حالت تیمار سطحی و حجمی بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی زعفران مورد مقایسه قرار بگیرد و با معرفی و توسعه یک مدل، ساختاری بهینه برای پردازش زعفران معرفی شود. بدین منظور در ابتدا ساخت دو دستگاه پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی و حجمی گزارش شده و مشخصه‌یابی این ساختارها شامل ساختار الکترودی، مشخصه الکتریکی و طیف سنجی نشر نوری، انجام می‌شود. در ادامه تاثیر این ساختار بر روی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی زعفران بررسی شده و مورد مقایسه قرار می‌گیرد.

## ۲- مواد و روش ها

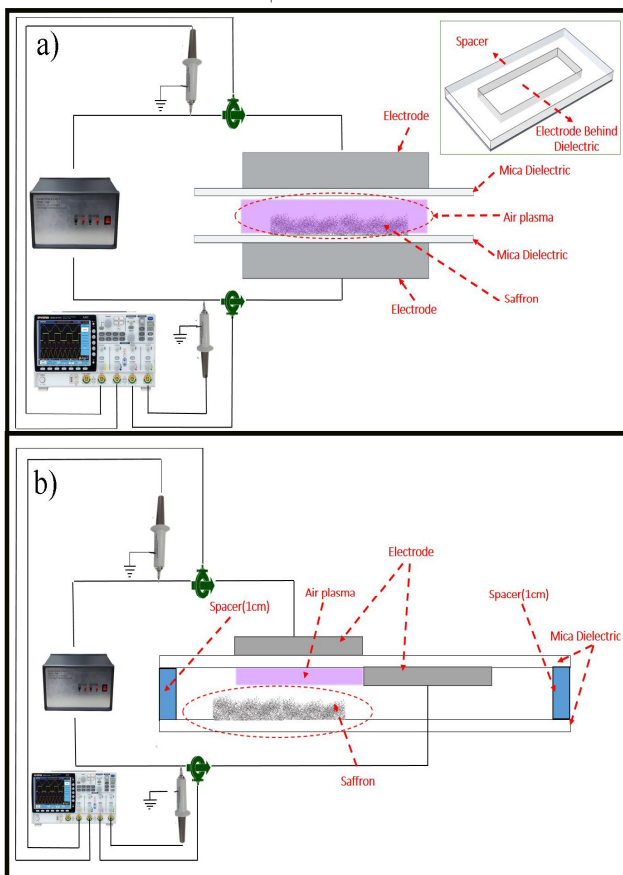
### ۲-۱- گلبرگ زعفران

به منظور اطمینان از تازگی و مرغوب بودن گلبرگ زعفران، گل کامل زعفران از کشاورزان ایران که محصول خود را به صورت سنتی کشت و برداشت کرده‌اند تهیه گردید.

### ۲-۲- ساختار الکترودی پلاسمای تخلیه سد دی

#### الکتریک سطحی و حجمی

در این پژوهش دو ساختار پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی و حجمی مورد استفاده قرار گرفته است. شکل ۱-الف ساختار پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک حجمی را نشان می‌دهد. به منظور ساخت این دستگاه از دو الکترود تخت از جنس آلومینیوم به طول ۵۵cm، عرض ۶.۵cm و ضخامت ۲mm استفاده شده است. این دو الکترود به عنوان الکترود توان به یک منبع تغذیه ولتاژ بالای پالسی به فرکانس ۳۷۵ هرتز متصل شده‌اند. پلاسمای در بین دو الکترود ایجاد شده و به منظور جلوگیری از ایجاد جرقه بین دو الکترود هر دو الکترود بوسیله یک ورقه دی الکتریک از جنس میکا به طول ۶۰cm



**Fig 1** Schematics diagram of plasma dielectric barrier discharge in a) (Volumetric mode b) surface mode

بر مبنای ثبت تغییرات چگالی نوری عصاره آبی زعفران در طول موج بین ۲۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر در دمای محیط می‌باشد که در این پژوهش اندازه گیری جذب نوری برای کروستین، پیکروکروسین و سافرانال در طول موج های ۴۴۰، ۲۵۷ و ۳۳۰ نانومتر بر طبق استاندارد ISO 3632/TS-2 صورت گرفته است [۲۹]. همچنین اندازه‌گیری میزان رطوبت و مواد فرار با استفاده از آون الکتریکی (۱۰۳ °C) انجام شده است.

همچنین به منظور بررسی تغییر رنگ زعفران از فضای رنگی CIE Lab HunterLab استفاده شده است. بدین منظور تغییر رنگ بین نمونه شاهد با نمونه‌ی پردازش شده بوسیله پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی به مدت ۱۵ دقیقه و همچنین نمونه پردازش شده بوسیله پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک حجمی به مدت ۲۵ ثانیه مورد بررسی قرار گرفته است. در فضای CIE Lab شاخص L نشان دهنده روشنایی می‌باشد که دارای بازه ۰ تا ۱۰۰ قرار دارد. شاخص a سبزی و قرمزی نمونه را نشان می‌دهد که دارای بازه ۱۲۰- تا ۱۲۰ می‌باشد (مقدار ۱۲۰- قرمزی و ۱۲۰ سبزی را نشان می‌دهد و شاخص b نشان دهنده زردی و آبی بودن نمونه می‌باشد که دارای بازه ۱۲۰- تا ۱۲۰ می‌باشد) (مقدار ۱۲۰- نشان دهنده آبی و ۱۲۰ نشان دهنده زرد می‌باشد). در پژوهش حاضر به منظور بررسی تغییر رنگ زعفران ۳۰ نقطه بصورت رندوم در هریک از نمونه های شاهد و تیمار شده بوسیله پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی و حجمی انتخاب شده و تغییر رنگ بوسیله آزمون T دونمونه مستقل مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین از رابطه زیر به منظور بررسی تغییر رنگ نمونه ها استفاده شده است [۳۰، ۳۱].

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

$$(\Delta L^*)^2 = L_{untreated\ sample}^* - L_{treated\ sample}^*$$

$$(\Delta a^*)^2 = a_{untreated\ sample}^* - a_{treated\ sample}^*$$

$$(\Delta b^*)^2 = b_{untreated\ sample}^* - b_{treated\ sample}^*$$

همچنین میزان نیترات و آمونیوم موجود در نمونه زعفران بوسیله آنالیز کروماتوگرافی یونی IC مورد بررسی قرار گرفته است (Metrohm, 881 Compact IC pro 1). لازم به ذکر است نیترات ( $NO_3^-$ ) آنیون و آمونیوم ( $NH_4^+$ ) کاتیون بوده و نوع ستون آنیون و کاتیون به ترتیب Metrosep A Supp و Metrosep C 4 - 250/4.0 و 10 - 250/4.0 می‌باشد.

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- منحنی مشخصه ولتاژ جریان

#### ۲-۳- مشخصه یابی الکتریکی و اپتیکی پلاسمای

یکی از مشخصات الکتریکی اصلی پلاسمای منحنی ولتاژ-جریان می‌باشد. به منظور اندازه گیری ولتاژ جریان پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی و حجمی از یک دستگاه اسیلوسکوپ دیجیتال (GW Instek GDS-3354)، پروپ ولتاژ (Tektronix-A6015P) و همچنین پروپ جریان (Pearson Electronics, Inc. model 3972) استفاده شده است.

به منظور تعیین گونه های فعال موجود در پلاسمای از دستگاه طیف سنج نشر نوری استفاده شده است. در این آزمایش از طیف سنج (Ocean optic) مدل HR2000-CG با بازه فرکانسی ۱۰۰-۱۱۰۰ استفاده شده است.

#### ۲-۴- کشت و آماده سازی نمونه

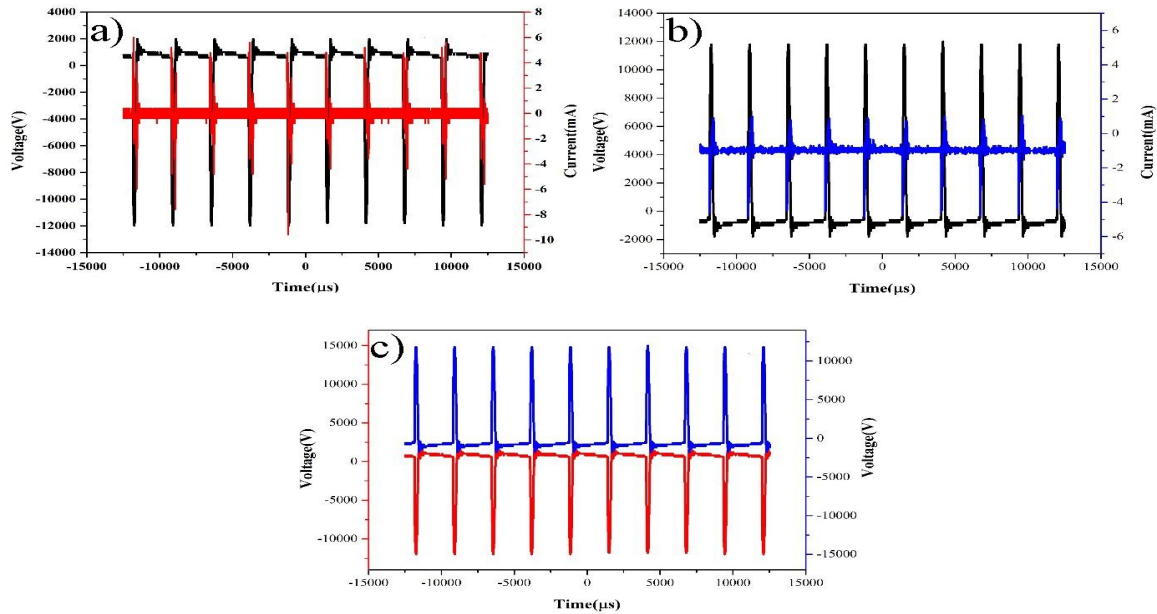
در این پژوهش فعالیت‌های ضد باکتری پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک در حالت تیمار سطحی و حجمی بر روی نمونه زعفران با استفاده از باکتری اشرشیاکلی (*Escherichia coli DH5a*) تهیه شده از آزمایشگاه زیست شناسی سلولی و مولکولی دانشگاه مازندران) مورد ارزیابی گرفته است. این باکتری به عنوان یکی از مهمترین آلودگی های موجود در گیاه زعفران بشمار رفته و مطابق با استاندارد ISIRI 5689 نباید در گیاه زعفران وجود داشته باشد. این باکتری‌ها در ابتدا به لوریا برتانی (LB) مایع مغذی (۱٪ پپتون، ۰/۵٪ عصاره مخمر، ۰/۵٪ NaCl، pH 7.0) و در انکوباتور در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد نگهداری شده و در ادامه کشت باکتری‌ها بر روی ظروف آزمایشگاهی استریل ۹ سانتی‌متری با مراقبت مناسب جهت اطمینان از رشد یکنواخت در سراسر ظرف صورت گرفته است. نمونه‌های زعفران به صورت میانگین هرکدام دارای ابعاد ۲۰ میلی‌متر × ۲ میلی‌متر هستند که پس از انتقال آلودگی به آن‌ها و انکوباسیون (کشت) در یک اجاق باکتریولوژیک در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت کشت داده شدند. پس از انجام کشت، نمونه آلوده توسط پلاسمای سد دی الکتریک سطحی و حجمی مورد پردازش قرار گرفت. این آزمایش برای کلیه نمونه ها سه بار تکرار شده است.

#### ۲-۵- بررسی خواص اصلی زعفران

برای اندازه‌گیری خصوصیات اصلی زعفران که مرتبط با مقادیر کروستین، پیکروکروسین، سافرانال می‌باشد از طیف نورسنجی فرابنفش مرئی (اسپکتروفتومتر) استفاده شده است (PerkinElmer, Lambda 25). اساس کار این طیف سنج

جریان با دامنه متغیر وجود دارد. شکل ۲-پ اختلاف فاز بین دو الکترود را نشان می‌دهد. همانطور قابل مشاهده می‌باشد، این دو الکترود دارای اختلاف فاز ۱۸۰ درجه می‌باشند که موجب ولتاژ اعمالی بین الکترود بالا و پایین افزایش یافته و توان پلاسما بیشتر شود.

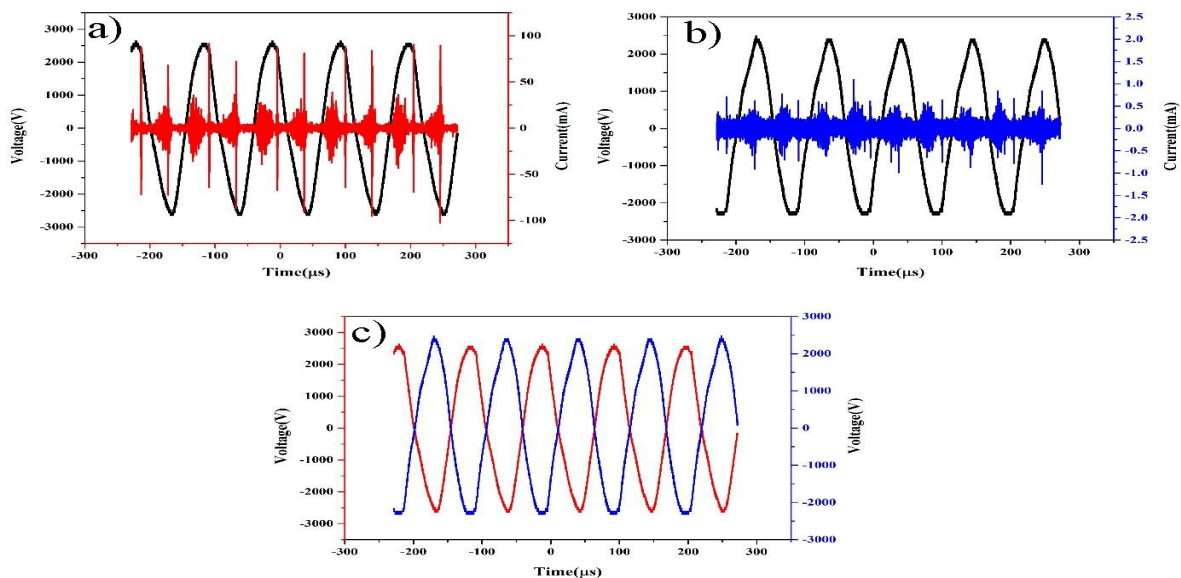
منحنی ولتاژ جریان برای پلاسما تخلیه سد دی الکتریک حجمی در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۲-الف و ۲-ب منحنی ولتاژ-جریان بر حسب زمان برای الکترود های بالا و پایین را نشان می‌دهد. هر دو الکترود دارای ولتاژ با شکل موج پالسی و فرکانس ۳۷۵ هرتز می‌باشند. در هر پالس ولتاژ یک



**Fig 2** Voltage-Current diagram of dielectric barrier discharge plasma in volumetric mode a)top electrode b)bottom electrode c)phase different between two electrode

اختلاف فاز بین دو الکترود را نشان می‌دهد. همانطور قابل مشاهده می‌باشد، این دو الکترود دارای اختلاف فاز ۱۸۰ درجه می‌باشند که موجب ولتاژ اعمالی بین الکترود بالا و پایین افزایش یافته و توان پلاسما بیشتر شود.

منحنی ولتاژ جریان برای پلاسما تخلیه سد دی الکتریک سطحی در شکل ۳ نشان داده شده است. شکل ۳-الف و ۳-ب منحنی ولتاژ-جریان بر حسب زمان برای الکترود های بالا و پایین را نشان می‌دهد. هر دو الکترود دارای ولتاژ با شکل موج سینوسی و فرکانس ۹٫۲ کیلوهرتز می‌باشند. شکل ۳-پ

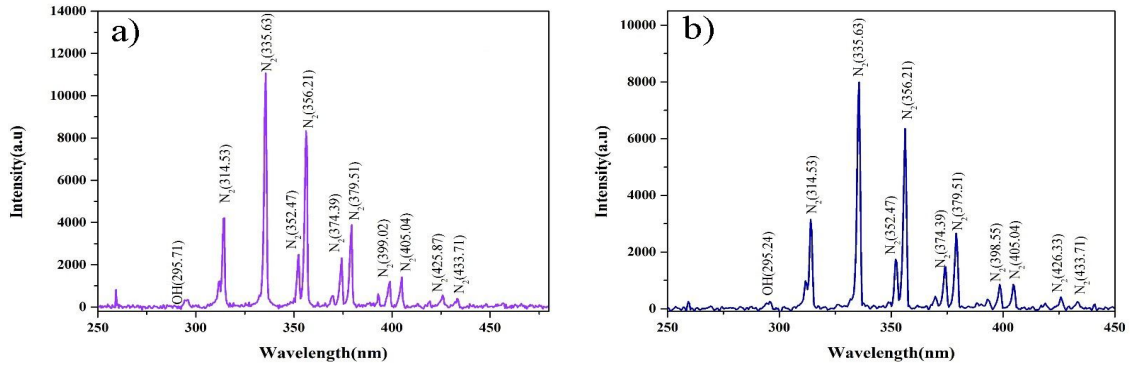


**Fig 3** Voltage-Current diagram of dielectric barrier discharge plasma in surface mode a)top electrode b)bottom electrode c)phase different between two electrode

که قابل مشاهده می باشد، طیف موجود شامل گونه های فعال  $N_2$  در طول موج های  $314.53$ ،  $335.63$ ،  $352.47$ ،  $374.39$ ،  $398.55$ ،  $405.04$  و همچنین  $OH$  در طول موج  $295.24$  می باشد. لازم به ذکر است گونه های فعال موجود در هر دو ساختار پلاسمای تخلیه سطح دی الکتریک سطحی و حجمی یکسان می باشند.

### ۳-۲-طیف سنجی نشر نوری

به منظور تعیین گونه های فعال موجود در پلازما از طیف سنجی نشر نوری استفاده شده است. نتایج برای پلاسمای سطحی و حجمی در شکل ۴ قابل مشاهده می باشد. شکل ۴-الف و ۴-ب به ترتیب طیف نشر نوری پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی و حجمی هوا را نشان می دهد. همانطور



**Fig 4** Optical emission spectrum of dielectric barrier discharge plasma in a) surface mode b) volumetric mode

پردازش قرار گرفت. نتایج برای تخلیه سد دی الکتریک سطحی در شکل های ۵ نشان داده شده است. همانطور که در شکل قابل مشاهده می باشد پردازش پلاسمایی موجب کاهش کولنی های موجود در سطح می شود. پردازش به مدت ۱۵ دقیقه موجب حذف کامل کولنی ها شده است.

### ۳-۳- تست میکروبی

در این بخش به بررسی تاثیر پلازما بر حذف باکتری اشرشیاکلی پرداخته شده است. بدین منظور نمونه زعفران به وسیله باکتری اشرشیاکلی آلوده گردید و سپس بوسیله پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی و حجمی هوا مورد



**Fig 5** Bacterial disinfection effects of dielectric barrier discharge plasma in surface mode for a) control and b) 5 min c) 15 min plasma treated sample

شکل قابل مشاهده می باشد، پردازش بوسیله پلازما موجب کاهش کولنی های موجود در سطح می شود.

نتایج برای پردازش بوسیله پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک حجمی در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که در



**Fig 6** Bacterial disinfection effects of dielectric barrier discharge plasma in surface mode for a) control and b) 15 second c) 15 second plasma treated sample

نتایج نشان می‌دهد، میزان کروسین موجود نمونه‌های پردازش شده بوسیله پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی برای نمونه ۵ و ۱۰ دقیقه افزایش و برای نمونه ۲۰ دقیقه کاهش یافته است. همچنین میزان کروسین موجود در نمونه های پردازش شده بوسیله پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک حجمی برای نمونه‌های ۳۰ و ۶۰ ثانیه افزایش و همچنین برای نمونه ۱۲۰ ثانیه کاهش یافته است.

از دیگر خواص اصلی زعفران طعم آن می‌باشد که مربوط به گلوکوزیدی به نام پیکروکروسین است. این پیکرو کروسین دارای فرمول شیمیایی  $C_{16}H_{26}O_6$  می‌باشد که یک منوترپن آلدئید فاقد رنگ است [۲۶، ۲۵].

### ۳-۴- بررسی خواص زعفران

در این بخش به بررسی تاثیر پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی و حجمی بر خواص اصلی زعفران شامل رنگ، عطر و طعم پرداخته شده است. عامل اصلی ایجاد رنگ در زعفران کاروتنوئیدی به نام کروسین می‌باشد. کروسین ها انواع مختلفی دارند که بیشترین غلظت آن را استر دی جنتیویویزیولکروسستین با فرمول شیمیایی  $C_{40}H_{64}O_{26}$  تشکیل می دهد کروسین استرها ترکیباتی آبدوست هستند که به عنوان عامل اصلی رنگ شناخته می شوند [۵۸، ۲۵، ۲۶] نتایج بررسی کروسین موجود در نمونه زعفران برای تحقیق حاضر بصورت شکل ۷ می باشد.

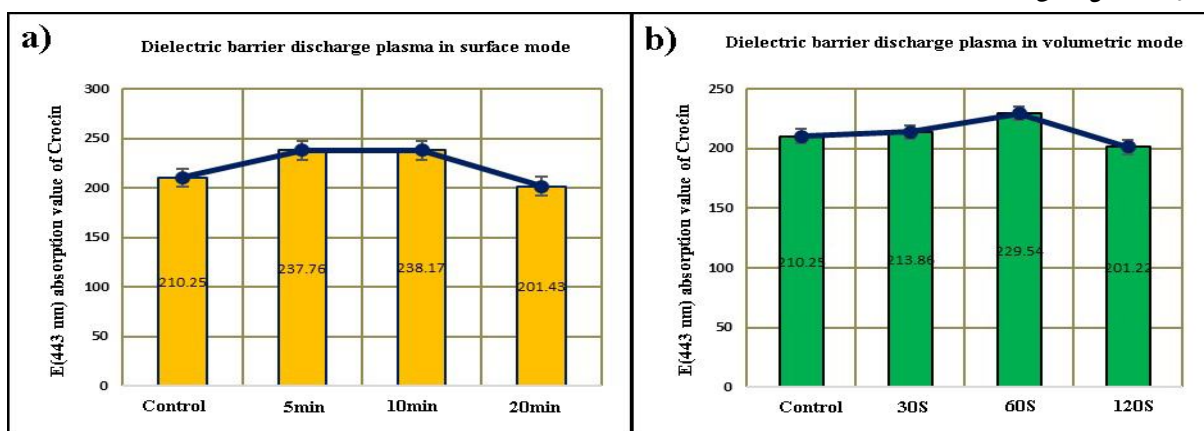


Fig 7 Percentage of the crocin in a)control sample and plasma treated by dielectric barrier discharge plasma in a) surface mode and b) volumetric mode in different plasma treatment time

مطابق شکل ۸ می‌باشد.

نتایج بررسی پیکروکروسین برای نمونه شاهد و تیمار شده بوسیله پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی و حجمی

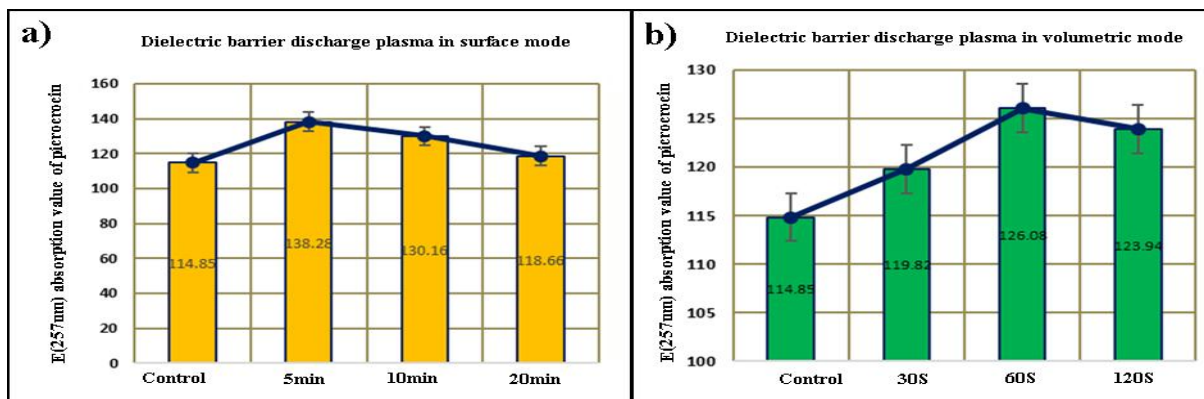


Fig 8 Percentage of the picrocrocin in a)control sample and plasma treated by dielectric barrier discharge plasma in a) surface mode and b) volumetric mode in different plasma treatment time

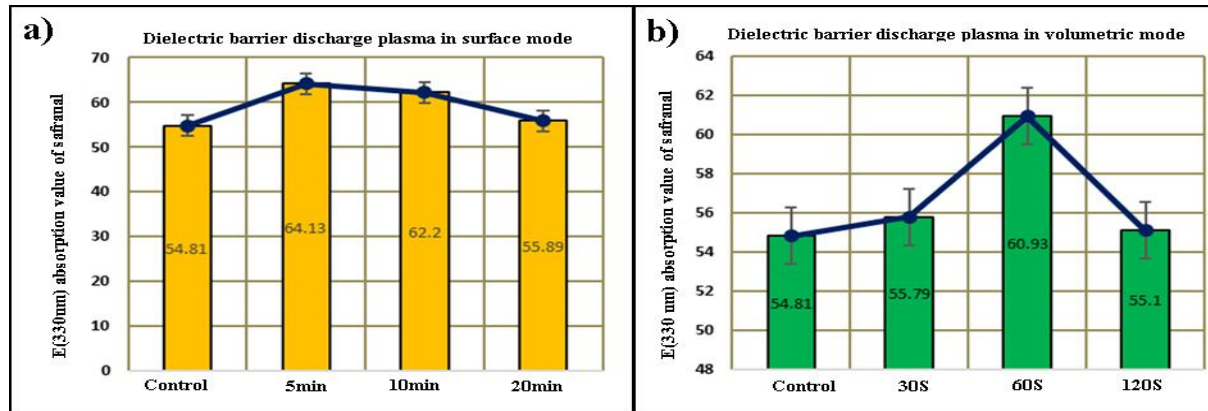
سپس کاهش آن تا میزان پیروکروسین اولیه موجود در زعفران می‌شود.

سافرانال اسانس فراری است که مسئول بو و عطر زعفران می‌باشد. این عنصر دارای فرمول شیمیایی  $C_{10}H_{14}O$  بوده که در اثر جدا شدن قند از پیروکروسین تولید می‌شود [۲۵، ۲۶].

با توجه به نتایج شکل ۸ می‌توان بیان کرد پردازش بوسیله پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی باعث افزایش میزان پیروکروسین موجود در نمونه زعفران در بعد از پردازش می‌شود. همچنین پردازش بوسیله پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک حجمی باعث افزایش پیروکروسین تا ۵ دقیقه و

می‌دهد.

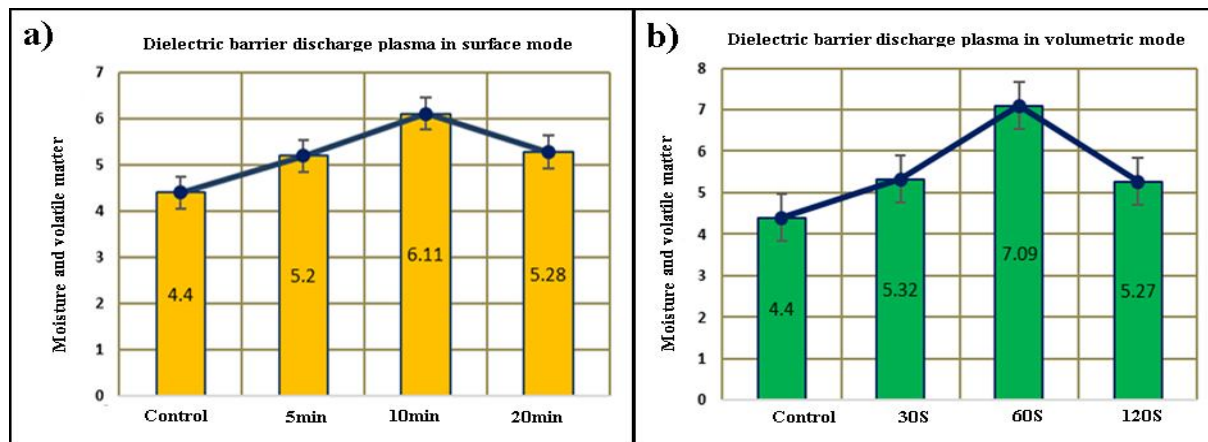
شکل ۹ نتایج حاصل از بررسی میزان سافرانال موجود در نمونه زعفران شاهد و تیمار شده بوسیله پلاسمای نشان



**Fig 9** Percentage of the safranal in a) control sample and plasma treated by dielectric barrier discharge plasma in a) surface mode and b) volumetric mode in different plasma treatment time

دی الکتریک حجمی تا میزان ۶۴/۱۳ برای نمونه پردازش شده به مدت ۵ دقیقه افزایش و سپس تا میزان اولیه سافرانال در ۲۰ دقیقه کاهش یافته است همچنین درصد رطوبت و مواد فرار موجود در زعفران در بعد از پردازش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطابق شکل ۱۰ می باشد.

همانطور که در شکل ۹ قابل مشاهده می باشد، میزان سافرانال موجود در نمونه های پردازش شده بوسیله پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک حجمی تا میزان ۶۰/۹۳ برای نمونه ۶۰ ثانیه افزایش یافته و سپس به میزان سافرانال اولیه موجود در زعفران در نمونه ۱۲۰ ثانیه کاهش یافته است. همچنین میزان سافرانال موجود در نمونه های پردازش شده بوسیله پلاسمای تخلیه سد



**Fig 10** Percentage of the moisture in a) control sample and plasma treated by dielectric barrier discharge plasma in a) surface mode and b) volumetric mode in different plasma treatment time

نشان می دهد. همانطور که قابل مشاهده می باشد با برخورد الکترون های پرانرژی موجود در پلاسمای به پیوندهای زناگراتین در ابتدا پیوند C-C شکسته می شود. در ادامه با واکنش گونه های تولید شده با اکسیژن موجود در پلاسمای هوا پیوند C=O تشکیل شده و منجر به تولید رنگدانه های آپوکارتونوئید و پیکروکروسین می شود. در ادامه تغییر شکل پیکروکروسین منجر به تولید سافرانال فرار می شود، که مهمترین ترکیب فرار گیاه زعفران و مسئول عطر آن می باشد [۲۷،۲۸].

با توجه به نتایج حاصل از جدول فوق می توان بیان کرد درصد رطوبت و مواد فرار موجود در زعفران پردازش شده بوسیله پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی و حجمی افزایش داشته است.

کارتونوئید زناگراتین جزء طبیعی یافت شده در گیاه زعفران می باشد. در این گیاه ترکیبات مسئول رنگ، عطر و مزه تلخ زعفران از طریق واکنش بیواکسیداتیو کارتونوئید زناگراتین تولید می شوند. شکل ۱۰ روند تجزیه کارتونوئید زناگراتین بوسیله پلاسمای و تولید کروسین، پیکروکروسین و سافرانال را

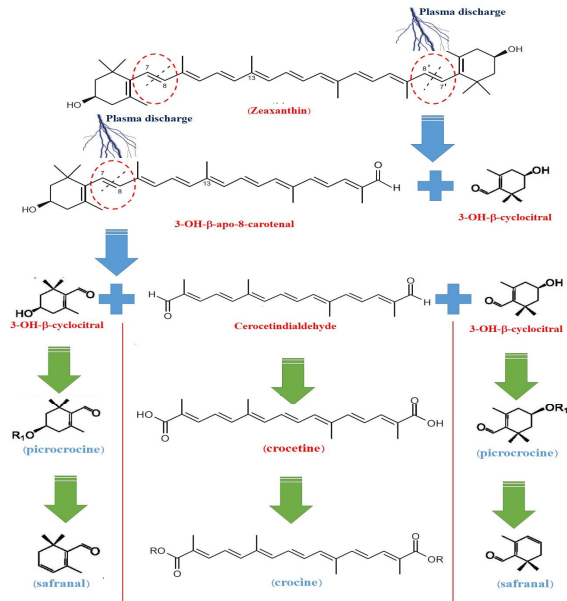


بطورکلی در این پژوهش فرآوری گیاه زعفران بوسیله پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک در حالت تیمار سطحی تا مدت زمان پردازش ۱۰ دقیقه و در حالت تیمار حجمی تا مدت زمان ۶۰ ثانیه، منجر به شکسته شدن پیوندهای کربنی کارتونئید زئاگزانتین موجود در زعفران می‌شود و تولید و در نتیجه افزایش نسبی گونه‌های سافراناال، کروسین و پیکروکروسین را به همراه دارد.

با افزایش بیشتر زمان پردازش در این دو سیستم گونه‌های سافراناال کروسین و پیکروکروسین تولید شده تجزیه شده و منجر به کاهش دوباره این گونه‌ها در تیمار می‌شود.

### ۳-۵ تست رنگ

در ادامه به بررسی تغییر رنگ در نمونه های مورد بررسی پرداخته شده است. نتایج مطابق با جدول ۱ می باشد.



**Fig 11** Mechanism for the production of crocin, picrocrocin, and safranal by decomposition of the zeaxanthin in plasma

**Table 1** color analysis for the plasma treated sample by dielectric barrier discharge plasma in surface and volumetric mode

		Number	Mean	Std. deviation	T value	P value	
Surface mode dilectric barrier discharge plasma	L*	Control sapmple	30	43.56	5.51	3.8	0.472
		Plasma treated sample	30	37.84	6.11		
	a*	Control sapmple	30	14.59	3.40	-3.15	0.872
		Plasma treated sample	30	17.43	3.57		
b*	Control sapmple	30	13.78	6.82	-5.401	0.855	
	Plasma treated sample	30	24.32	6.20			
volumetric mode dilectric barrier discharge plasma	L*	Control sapmple	30	43.78	6.85	3.55	0.530
		Plasma treated sample	30	35.70	10.4		
	a*	Control sapmple	30	13.05	4.4	4.14	0.709
		Plasma treated sample	30	17.79	4.52		
b*	Control sapmple	30	14.52	6.14	5.405	0.110	
	Plasma treated sample	30	24.67	8.24			

که ماده ای سرطان زا برای بدن محسوب می‌شود. همچنین از جمله عوامل تاثیر گذار بر روی غلظت نیترات در مواد غذایی، غلظت آمونیوم موجود در آن می باشد. بدین منظور در این پژوهش درصد نیترات و آمونیوم موجود در گیاه زعفران برای نمونه تیمار شده بوسیله پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک حجمی با مدت زمان تیمار ۲۵ ثانیه بوسیله آنالیز کروماتوگرافی یونی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بصورت شکل ۱۱ می‌باشد.

همانطور که قابل مشاهده می‌باشد تیمار حجمی زعفران بوسیله پلاسمای هوا بدلیل پردازش مستقیم و همچنین

همانطور که از جدول ۱ قابل مشاهده می‌باشد. برای پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی و حجمی تفاوت معنی‌داری در رنگ زعفران وجود ندارد، که تایید کننده‌ی نتایج ارائه شده در شکل ۷ می‌باشد.

### ۳-۶- غلظت نیترات و آمونیوم

امروزه بدلیل استفاده از کودهای شیمیایی برای رشد گیاهان مختلف از جمله گیاه زعفران، این گیاهان دارای مقداری زیادی نیترات هستند البته نیترات (NO<sub>3</sub>) جزو مواد سمی برای انسان به حساب نمی آید، ولی نیتريت (NO<sub>2</sub>) حاصل از احیاء آن می‌تواند با آمین‌ها ترکیب شده و تشکیل نیتروزآمین را بدهد

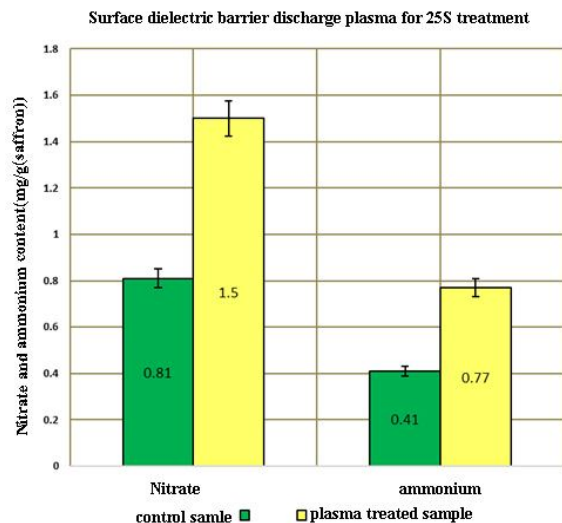
مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور در ابتدا زعفران در محیط کشت LB مایع بوسیله باکتری *اشرشیاکلی* آلوده گردیده و در ادامه از پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی و حجمی به منظور پردازش سطح زعفران به منظور از بین بردن این آلودگی‌ها استفاده شد. نتایج نشان داد، پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی در مدت زمان ۱۵ دقیقه موجب حذف کامل باکتری‌های *اشرشیاکلی* موجود در سطح زعفران می‌شود. همچنین پردازش بوسیله پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک حجمی در مدت زمان ۲۵ ثانیه موجب کاهش چشم گیر کولنی‌های سطح می‌شود. به منظور بررسی خواص طبیعی زعفران از طیف سنجی فرابنفش-مرئی استفاده شد. بدین منظور خواص طبیعی زعفران شامل کرووسین(رنگ زعفران)، پیکروکروسین(طعم زعفران)، سافرانال(عطر زعفران) و رطوبت و مواد فرار زعفران مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد پردازش بوسیله پلاسمای نه تنها موجب کاهش خصوصیات فیزیکی زعفران نمی‌شود بلکه افزایش نسبی آنها را نیز به همراه دارد. تغییر رنگ نمونه زعفران بعد از پردازش بوسیله فضای رنگی  $CIE L^*a^*b^*$  مورد بررسی قرار گرفت نتایج نشان داد، تغییر معناداری بین نمونه پردازش شده بوسیله پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی و حجمی با نمونه شاهد وجود ندارد. در نهایت تغییر در غلظت مواد نیترات و آمونیوم موجود در زعفران که از جمله ترکیبات مضر زعفران می‌باشند بوسیله آنالیز کروماتوگرافی یونی برای تیمار حجمی و سطحی پلاسمای مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد تیمار حجمی باعث افزایش نیترات و آمونیوم تا دو برابر می‌شود.

بطور کلی در تحقیق حاضر به مقایسه پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک هوا در حالت تیمار سطحی و حجمی بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی زعفران پرداخته شد. نتایج حاصل از تحقیق نشان داد تیمار سطحی پلاسمای علیرغم پردازش مدت زمان پردازش بالاتر بدلیل باکتری زدایی بهتر، عدم افزایش مواد شیمیایی مضر مانند نیترات و آمونیوم گزینه مناسب تری برای پردازش گیاه زعفران می‌باشد.

## ۵- منابع

[1] Wakefield, J., McComb, K., Ehtesham, E., Van Hale, R., Barr, D., Hoogewerff, J., & Frew, R. (2019). Chemical profiling of

وجود گونه‌های فعال نیتروژن و اکسیژن باعث افزایش میزان نیترات و آمونیوم موجود در زعفران تا میزان دو برابر می‌شود.



**Fig 11** Nitrate and ammonium content of the saffron for the 25s treatment in surface dielectric barrier discharge plasma

نتایج حاصل از بررسی برای نمونه پردازش شده بوسیله تیمار سطحی پلاسمای نشان داد، این تیمار باعث افزایش بسیار کمتری در نیترات و آمونیوم نسبت به پردازش حجمی خواهد شد. این بیان می‌کند که این نوع تیمار پردازش بهتری برای زعفران می‌باشد.

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش مقایسه اثر پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک هوا در حالت تیمار سطحی و حجمی بر خواص شیمیایی و فیزیکی زعفران پرداخته شده است. بدین منظور دو ساختار پلاسمایی تخلیه سد دی الکتریک سطحی و حجمی طراحی و در ادامه تاثیر این ساختارها بر خواص فیزیکی و شیمیایی زعفران مورد بررسی قرار گرفت. به منظور مشخصه‌یابی پلاسمای تولید شده از منحنی ولتاژ جریان و همچنین طیف سنجی نشر نوری استفاده شد. نتایج حاصل از طیف سنجی نشر نوری نشان داد پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی و حجمی هوا شامل گونه‌های فعال نیتروژن در طول موج های ۳۱۴,۵۳، ۳۳۵,۶۳، ۳۵۲,۴۷، ۳۶۵,۲۱، ۳۷۴,۳۹، ۳۷۹,۵۱، ۳۹۸,۵۵، ۴۰۵,۰۴ و ۴۲۶,۳۳ و همچنین OH در طول موج ۲۹۵,۲۴ می‌باشد. به منظور بررسی تاثیر پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک سطحی و حجمی بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی زعفران در ابتدا آزمایش میکروپزدایی از زعفران

- coatings for active food packaging. *Trends in food science & technology*, 48, 51-62.
- [12] Peng, P., Chen, P., Zhou, N., Schiappacasse, C., Cheng, Y., Chen, D., ... & Hatzenbeller, R. (2020). Packed food and packaging materials disinfected by cold plasma. In *Advances in Cold Plasma Applications for Food Safety and Preservation*, 269-286
- [13] Misra, N. N., Yopez, X., Xu, L., & Keener, K. (2019). In-package cold plasma technologies. *Journal of Food Engineering*, 244, 21-31
- [14] Pankaj, S. K., Bueno-Ferrer, C., Misra, N. N., Milosavljević, V., O'donnell, C. P., Bourke, P., ... & Cullen, P. J. (2014). Applications of cold plasma technology in food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 35, 5-17.
- [15] Ekezie, F. G. C., Sun, D. W., & Cheng, J. H. (2017). A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry: Current applications and future trends. *Trends in Food Science & Technology*, 69, 46-58.
- [16] Amirabadi, S., Milani, J. M., & Sohbatzadeh, F. (2020). Application of dielectric barrier discharge plasma to hydrophobically modification of gum arabic with enhanced surface properties. *Food Hydrocolloids*, 104, 105724.
- [17] Sakudo, A., Misawa, T., & Yagyū, Y. (2020). Equipment design for cold plasma disinfection of food products. In *Advances in Cold Plasma Applications for Food Safety and Preservation*, 289-307
- [18] Rashid, F., Bao, Y., Ahmed, Z., & Huang, J. Y. (2020). Effect of high voltage atmospheric cold plasma on extraction of fenugreek galactomannan and its physicochemical properties. *Food Research International*, 138, 109776.
- [19] Chen, Y., Chen, G., Wei, R., Zhang, Y., Li, S., & Chen, Y. (2019). Quality characteristics of fresh wet noodles treated with nonthermal plasma sterilization. *Food chemistry*, 297, 124900.
- [20] Misra, N. N., Yadav, B., Roopesh, M. S., & Jo, C. (2019). Cold plasma for effective fungal and mycotoxin control in foods: mechanisms, inactivation effects, and applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 18, 106-120.
- [21] Tolouie, H., Mohammadifar, M. A., Ghomi, H., Yaghoubi, A. S., & Hashemi, M. saffron for authentication of origin. *Food Control*, 106, 106699.
- [2] Garavand, F., Rahaeae, S., Vahedikia, N., & Jafari, S. M. (2019). Different techniques for extraction and micro/nanoencapsulation of saffron bioactive ingredients. *Trends in Food Science & Technology*, 89, 26-44.
- [3] Asimopoulos, N., Parisses, C., Smyrniaios, A., & Germanidis, N. (2013). Autonomous vehicle for saffron harvesting. *Procedia Technology*, 8, 175-182.
- [4] Carmona, M., Martinez, J., Zalacain, A., Rodriguez-Mendez, M. L., de Saja, J. A., & Alonso, G. L. (2006). Analysis of saffron volatile fraction by TD-GC-MS and e-nose. *European Food Research and Technology*, 223(1), 96-101.
- [5] Hosseini, S. I., Farrokhi, N., Shokri, K., Khani, M. R., & Shokri, B. (2018). Cold low pressure O<sub>2</sub> plasma treatment of *Crocus sativus*: An efficient way to eliminate toxicogenic fungi with minor effect on molecular and cellular properties of saffron. *Food chemistry*, 257, 310-315.
- [6] Maggi, L., Carmona, M., Kelly, S. D., Marigheto, N., & Alonso, G. L. (2011). Geographical origin differentiation of saffron spice (*Crocus sativus* L. stigmas)—preliminary investigation using chemical and multi-element (H, C, N) stable isotope analysis. *Food Chemistry*, 128(2), 543-548.
- [7] Moghaddam, A. D., Garavand, F., Razavi, S. H., & Talatappe, H. D. (2018). Production of saffron-based probiotic beverage by lactic acid bacteria. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 12(4), 2708-2717.
- [8] Amini, M., Ghoranneviss, M., & Abdijadid, S. (2017). Effect of cold plasma on crocin esters and volatile compounds of saffron. *Food chemistry*, 235, 290-293.
- [9] Sung, S. Y., Sin, L. T., Tee, T. T., Bee, S. T., Rahmat, A. R., Rahman, W. A. W. A., ... & Vikhraman, M. (2013). Antimicrobial agents for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 33(2), 110-123.
- [10] Mastromatteo, M., Danza, A., Conte, A., Muratore, G., & Del Nobile, M. A. (2010). Shelf life of ready to use peeled shrimps as affected by thymol essential oil and modified atmosphere packaging. *International journal of food microbiology*, 144(2), 250-256.
- [11] Atarés, L., & Chiralt, A. (2016). Essential oils as additives in biodegradable films and

- retinal function. *Journal of ocular pharmacology and therapeutics*, 15, 143-152.
- [27] Gresta, F., Lombardo, G. M., Siracusa, L., & Ruberto, G. (2008). Saffron, an alternative crop for sustainable agricultural systems. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 28, 95-112.
- [28] Frusciante, S., Diretto, G., Bruno, M., Ferrante, P., Pietrella, M., Prado-Cabrero, A., ... & Giuliano, G. (2014). Novel carotenoid cleavage dioxygenase catalyzes the first dedicated step in saffron crocin biosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111, 12246-12251.
- [29] ISO 3632/TS-1, 2 Saffron (*Crocus sativus* L.) Part 1: Specifications, Part 2: Test Methods; ISO: Geneva, Switzerland, 2003.
- [30] Sohbatzadeh, F., Shafei, F., Shakerinasab, E., Salehan, M. K., & Ghasemi, M. (2020). Roll-to-roll treatment of silk thread by a compact, single-step cold atmospheric plasma: hydrophobicity and mechanical properties. *Applied Physics A*, 126, 1-13.
- [31] Sohbatzadeh, F., Farhadi, M., & Shakerinasab, E. (2019). A new DBD apparatus for super-hydrophobic coating deposition on cotton fabric. *Surface and Coatings Technology*, 374, 944-956.
- (2018). The impact of atmospheric cold plasma treatment on inactivation of lipase and lipoxygenase of wheat germs. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 47, 346-352.
- [22] Sohbatzadeh, F., Mirzanejhad, S., Shokri, H., & Nikpour, M. (2016). Inactivation of *Aspergillus flavus* spores in a sealed package by cold plasma streamers. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 10, 99-106
- [23] Hijzadeh chenari, Iman, 2018, effect of the atmospheric pressure plasma in physical and chemical properties of the saffron, Msc thesis, university of mazandaran, babolsar, Supervisor: Dr. Farshad sohbatzadeh
- [24] Khajvan salehan, mohsen, 2019, Investigation of chemical Residues in saffron due to cold atmospheric plasma treatment, Msc thesis, university of mazandaran, babolsar, Supervisor: Dr. Farshad sohbatzadeh
- [25] Nair, S. C., Kurumboor, S. K., & Hasegawa, J. H. (1995). Saffron chemoprevention in biology and medicine: a review. *Cancer Biotherapy & Radiopharmaceuticals*, 10, 257-264.
- [26] Xuan, B., ZHOU, Y. H., Li, N. A., MIN, Z. D., & CHIOU, G. C. (1999). Effects of crocin analogs on ocular blood flow and



## Comparison of the effect of dielectric barrier discharge plasma in surface and volume mode of treatment on physical and chemical properties of saffron

Khajvand Salehan, M.<sup>1</sup>, Sohbatzadeh, F.<sup>1,2\*</sup>, Hajizadeh Chenari, I.<sup>1</sup>, Shafei, F.<sup>1</sup>, Shakerinasab, E.<sup>1</sup>, Mohsenpour, T.<sup>1,2</sup>, Hosseinzadeh Colagar, A.<sup>3,4</sup>

1. Atomic and Molecular Physics Department, Faculty of Basic Sciences, University of Mazandaran, Babolsar.
2. Plasma Technology Research Center, Faculty of Basic Sciences, University of Mazandaran, Babolsar.
3. Molecular and Cell Biology Department, Faculty of Sciences, University of Mazandaran, Babolsar.
4. Nano and Biotechnology Research Group, University of Mazandaran, Babolsar.

### ARTICLE INFO

#### Article History:

Received 2019/ 09/ 02  
Accepted 2021/ 03/ 13

#### Keywords:

Dielectric barrier discharge,  
Plasma, Saffron,  
Surface mode plasma treatment,  
Volume mode plasma treatment.

DOI: 10.52547/fsct.18.120.2

DOI: 20.1001.1.20088787.1400.18.120.2.4

\*Corresponding Author E-Mail:  
F.Sohbat@umz.ac.ir

### ABSTRACT

Nowadays, cold atmospheric pressure plasmas are used as an efficient method in food industries. The advantage of plasma method compared to other method are high productivity, cost-effectiveness and reduction of harmful chemical pollutants. In this study, cold atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma in surface and volumetric treatment mode was produced, and its effect on the physical and chemical properties of saffron was investigated. For this purpose, after the production and characterization of plasma structures including electrode structure, electrical properties and optical emission spectroscopy, the influence of these structures on the physical and chemical properties of saffron was investigated. At first, the effect of surface and volumetric plasma treatment on degradation of *Escherichia coli* bacteria was investigated. The results showed that surface dielectric barrier discharge plasma treatment with high treatment time has a great effect on inactivation of *Escherichia coli*. Then, the effect of surface and volume treatments on the main properties of saffron including crocin, picrocrocin and safranal were investigated. The results showed that surface and volumetric plasma treatment increase the main properties of saffron, surprisingly. Finally, the effect of surface and volumetric plasma treatments on increasing harmful substance in saffron including nitrate and ammonium was investigated. The results showed that volumetric treatment of plasma due to direct processing increase the harmful substances in saffron, including nitrate and ammonium. According to the results of this research, it can be concluded that the dielectric barrier discharge in surface treatment mode has advantages against volumetric treatment. The latter suffers from harmful by-products. In this regard, the surface treatment of saffron is preferable to volumetric.