

تأثیر شرایط تغلیظ و نگهداری بر رنگدانه های آب انار

مرتضی خان احمدی و محمد شاهی

عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات کشاورزی اصفهان و دانشیار

دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان

تاریخ پذیرش مقاله ۷۸/۲/۱

خلاصه

یکی از مهمترین فرایندهای تبدیلی انار تغلیظ آب آن به منظور تولید کنسانتره و رب می باشد. دما و اکسیژن در طی این فرایند و نیز در طول مدت نگهداری محصول از عوامل تعیین کننده میزان تخریب رنگدانه های قرمز (آنتوسیانین ها) و تولید رنگدانه های قهوه ای در محصول هستند. در این تحقیق تأثیر عوامل فوق بصورت کمی بررسی شده و مشخص گردید که تابع سرعت تجزیه آنتوسیانین ها درجه اول و تابع سرعت افزایش غلظت رنگدانه های قهوه ای درجه صفر (یا ثابت) می باشد، افزایش نقطه جوش در فشار محیط با افزایش درصد مواد جامد محلول آن در طی تغلیظ از یک چند جمله ای درجه ۲ پیروی می کند. همچنین بین ضرایب سرعت های مذکور و دما رابطه آرنیوس برقرار است. کلیه ضرائب این معادلات برای شرایط تحقیق محاسبه شده و یک مدل ریاضی جهت تعیین غلظت نسبی این دو رنگدانه ارائه شده است. نتیجه قابل توجه اینکه با کاهش مدت زمان تغلیظ می توان بدون نیاز به خلاء، قسمت اعظم آنتوسیانین ها را حفظ نمود.

واژه های کلیدی: آب انار، آنتوسیانین، رب، نقطه جوش، دما و اکسیژن

مقدمه

انار یکی از میوه های بومی آسیای جنوب غربی و از جمله ایران است که سابقه کشت آن به چهار هزار سال می رسد. در سال های اخیر سطح زیر کشت و میزان برداشت انار در کل کشور افزایش یافته و از تولید پانصد هزار تن در سال ۱۳۶۷ به بیش از ششصد و سی هزار تن در سال ۱۳۷۳ بالغ گردیده است.

همه ساله درصد قابل توجهی از محصول انار به دلیل ریز بودن، ترک خوردگی، آفتاب سوختگی، یا آفت زدگی از بین رفته یا به قیمت نازلی به بازار عرضه می شود و مقداری نیز به رب تبدیل می گردد.

رب انار تولیدی در سطح روستاها از کیفیت مناسبی برخوردار نبوده و به همین دلیل کاربرد محدودی داشته، بازار چندانی برای آن وجود ندارد. در صورت بهبود روش تولید رب انار می توان

مطلوبیت، موارد استفاده و نهایتاً بازار مصرف آنرا افزایش داده و حتی در کشورهای خارجی نیز بازار مناسبی برای آن تأمین نمود. در حال حاضر تعداد محدودی واحد صنعتی نیز به تولید رب انار اشتغال دارند که محصول برخی از آنها خوب بوده و صادر می گردد ولی نمونه های محصول موجود در بازار ایران اغلب، کیفیت بالایی ندارد. یکی از مهمترین جنبه های کیفیت رب انار رنگ آن می باشد که در این مقاله بررسی شده و یک مدل ریاضی برای روند تخریب رنگدانه های آب انار و ایجاد رنگ قهوه ای طی تغلیظ آن ارائه می شود.

رنگدانه های غالب قسمت های مختلف میوه انار آنتوسیانین ها هستند. دلفینیدین -۳ و ۵-دی گلوکزید، آنتوسیانین اصلی آب انار است (۱۲). سیانیدین -۳-گلوکزید، دلفینیدین -۳-گلوکزید، سیانیدین -۳ و ۵-دی گلوکزید در پرده های

داخلی^۱ و چهار آنتوسیانین از گلوکزیدهای پلارگونیدین و سیانیدین در پوسته خارجی انار موجودند (۲۱، ۱۷، ۶، ۳ و ۱).

توزیع بارهای الکتریکی در نقاط مختلف ملکول آنتوسیانین به چهار وضعیت متفاوت منجر می‌گردد که فقط بعضی از آنها رنگی هستند. چهار وضعیت مزبور در محلول در حال تعادل هستند علاوه بر نوع آنتوسیانین و pH، دما و ترکیباتی که به صورت برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر با آنها واکنش می‌دهند نیز بر غلظت‌های در حال تعادل این چهار وضعیت (و در نتیجه رنگ آنتوسیانین) مؤثرند (۱۵).

آنتوسیانین‌ها ترکیبات ناپایداری بوده و تحت تاثیر عوامل مختلف تجزیه و به محصولات مختلف قهوه‌ای رنگ تبدیل می‌گردند که درصدی از آنها به صورت رسوب از محلول جدا می‌شوند. رنگدانه‌های قهوه‌ای در اثر واکنش‌های کاراملیزاسیون، میلارد و ایجاد کمپلکس بین تانن‌ها و یون‌های فلزی نیز تولید می‌شوند.

بررسی‌های سینتیک تجزیه آنتوسیانین‌ها نشان داده که این سرعت از نوع درجه اول^۲ می‌باشد و کاهش غلظت آنها در طی زمان یک روند نمایی را طی می‌کند (۲۴). یکی از محققین سرعت مزبور را از نوع درجه صفر اعلام نموده‌است (۱۸).

عوامل مختلفی مانند دما، اکسیژن، pH، اسید آسکوربیک، یونهای فلزی و قندها و محصولات تجزیه آنها بر سرعت تخریب آنتوسیانین‌ها مؤثرند. تجزیه آنتوسیانین‌ها مانند اغلب واکنش‌ها با افزایش دما به میزان چشمگیری تسریع می‌گردد. بطوریکه نیمه عمر این ترکیبات در صفر درجه سانتیگراد یازده ماه، در ۲۴°C پنجاه و چهار روز، در ۳۸°C ده روز و در ۱۰۰°C کمتر از یک ساعت است. رابطه آرنیوس بیانگر تغییرات سرعت تجزیه با دما بوده و در این رابطه انرژی فعال سازی^۳ تجزیه حرارتی پلارگونیدین-۳-گلوکزید ۲۷ کیلوکالری به ازای هر مول رنگدانه برآورد شده‌است (۱۴). همچنین این مقدار برای آنتوسیانین‌های آب انار در دامنه دمایی بین ۷۰°C تا ۹۲°C حدود ۲۵ کیلوکالری بر مول تعیین شده است (۱۳).

اکسیژن نیز اثری مشابه دما دارد و حضور آن سرعت انهدام آنتوسیانین‌ها و به ویژه تشکیل رنگدانه‌های قهوه‌ای را افزایش

می‌دهد (۲۳، ۲۰، ۱۶، ۸ و ۵). بطوریکه نیمه عمر آنتوسیانین‌های آب یک نوع میوه^۴ در صورت وجود اکسیژن به یک سوم کاهش می‌یابد (۱۳).

pH علاوه بر اینکه با تاثیر بر توزیع تعادلی چهار وضعیت ملکولهای آنتوسیانین میزان رنگ مرئی آنها را در محلول تعیین می‌کند، بر پایداری این ملکول‌ها نیز موثر است بطوریکه آنتوسیانین‌ها در محیط‌های اسیدی نسبت به محیط‌های خنثی پایدارترند. حضور اکسیژن تاثیر pH بر این پایداری را تشدید می‌کند (۲۰، ۱۶، ۱۵ و ۵).

بعضی از ترکیبات حاصل از تجزیه قندها (بویژه فورفورال و دهیدروکسی متیل فورفورال) سرعت مورد بحث را بویژه در دماهای بالا افزایش می‌دهند (۵). ولی وجود ساکارز یک تاخیر دو ساعته را در آغاز تجزیه این ترکیبات موجب می‌گردد (۲۴).

حضور اسید آسکوربیک باعث بی رنگ شدن آنتوسیانین‌ها شده که ناشی از واکنش‌های تراکمی بین این دو ترکیب است (۲۰). یون‌های آهن، کلسیم، آلومینیم و قلع قادر به افزایش پایداری آنتوسیانین‌ها هستند. به هر حال این یون‌ها با تانن‌ها کمپلکس‌های قهوه‌ای رنگ ایجاد می‌کنند (۱۵ و ۱۳).

از بین عوامل متعدد بررسی شده فقط اسید سیتریک نقش محافظت کننده را برای رنگدانه‌های مورد بحث ایفاء می‌کند (۲۵) و (۱۴). غلظت مواد جامد محلول نیز در بعضی شرایط بر سرعت تجزیه موثر است بطوریکه در مورد آنتوسیانین‌های تمشک افزایش بریکس محیط از ۱ به ۲۵، سرعت مزبور را افزایش می‌دهد در حالیکه افزایش بریکس از ۲۵ به ۵۰ تاثیر قابل ملاحظه‌ای ندارد (۵).

آب انار حاوی انواع ترکیبات فوق‌الذکر است که بر پایداری و سرعت تجزیه آنتوسیانین‌ها مؤثرند: در هر یکصد گرم از آب انار ۶/۵ الی ۱۱/۳ میلی گرم اسید آسکوربیک گزارش شده است (۱۹، ۱۱ و ۲۰)، غلظت یونهای مس آب انار بین ۰/۹ ppm الی ۳/۰ ppm و غلظت یون‌های آهن حدود ۰/۳۱ ppm اعلام شده‌اند (۱۰ و ۱)، اسیدیته کل در آب انارهای مختلف بین ۰/۰۳ الی ۵/۶% بر حسب اسیدسیتریک گزارش گردیده است (۲۲)، ۴، ۷ و ۱). و درصد مواد جامد محلول آب انار نیز بسته به عوامل

مختلف بین ۱۵ تا ۱۹ درصد می باشد .

در اثر تغلیظ آب انار به بریکس حدود ۷۰، غلظت اغلب ترکیبات فوق‌الذکر تدریجاً افزایش یافته به حدود پنج برابر مقدار اولیه می رسد (به همین دلیل pH نیز کاهش می یابد). بدین ترتیب آثار توام این عوامل بر پایداری و سرعت تجزیه آنتوسیانین های آب انار وجود داشته و شدت این آثار در طی تغلیظ تغییر می کند بطوریکه از اطلاعات مربوط به آنتوسیانین ها در محیط غیر از آب انار نمی توان سرعت تجزیه آنها در طی تغلیظ آب انار را پیشگویی نمود و بنابراین لازم است این سرعت و نیز سرعت تولید رنگهای قهوه‌ای (که مجموعاً تعیین کننده رنگ محصول هستند) در طی تغلیظ و در شرایط مختلف، مستقلاً مطالعه و اندازه گیری شده و مدل ریاضی برای استفاده از این داده ها در طراحی سیستم های تغلیظ ارائه گردد.

مواد و روشها

- انار: بدلیل اینکه در صنعت و نیز در باغهای تولید این محصول، رب انار از مخلوط ارقام مختلف انار هر منطقه تهیه می شود در این تحقیق نیز مخلوطی از ارقام عمده انارهای منطقه اردستان مورد استفاده قرار گرفت. طی بررسی که در ارتباط با توزیع ارقام مختلف در نمونه های انار مورد استفاده به عمل آمد نتایج زیر حاصل گردید: بطور کلی pH متوسط و اسیدیته متوسط بر حسب اسید سیتریک در نمونه های آب انار مورد استفاده در آزمایشهای این پروژه به ترتیب حدود ۳/۵ و ۰/۹۵٪ بود. انارهای مورد نیاز پس از برداشت به محل آزمایشگاه منتقل و میوه های شکسته و معیوب آن جدا شده و تمام نمونه ها تاهنگام مصرف در سردخانه دردمای ۴°C در رطوبت تقریبی ۷۵٪ نگهداری

گردیدند .

- تهیه آب انار: انارها با استفاده از کارد از جنس فولاد زنگ نزن بریده شده و به کمک دست دانه های آنها جدا گردید. سپس با استفاده از یک پرس دستی دانه های محصول فشرده شده و آب آنها جدا گردید. آب انار حاصل به مدت ۲ ساعت در ظروف شیشه ای یا پلاستیکی بصورت ساکن قرارداد شد تا کلوئیدها و ذرات معلق آن ته نشین گردد. سپس لایه زلال بالایی (حدود ۸۰٪ از کل حجم آب انار اولیه) جهت انجام آزمایش های لازم به ظرف دیگری منتقل گردید. وزن هر نمونه از انارها بسته به میزان آب انار مورد نیاز برای آزمایش، دو تا ده کیلوگرم بود.

- تغلیظ: تغلیظ آب انار به رب (بریکس حدود هفتاد) در بشرهای یک لیتری روی هات پلیت، یا در ظروف آلومینیومی بر روی اجاق گاز انجام گرفت. تنظیم زمان تغلیظ با تغییر حجم آب انار اولیه یا تغییر شدت حرارت دهی امکان پذیر بود.

- حرارت دهی دردمای ۱۰۵°C: برای ثابت نگه داشتن دما در آزمایش هایی که به منظور تعیین سرعت تجزیه آنتوسیانین هادردمای ۱۰۵°C انجام می گرفت، از یک سیستم برگشت^۱ ساده استفاده گردید. بدین ترتیب بریکس نمونه در حال جوشش در مقدار ثابت (بریکس ۷۰) نگه داشته شد تا دما در ۱۰۵°C ثابت ماند.

- حرارت دهی در دمای کمتر از نقطه جوش: بررسی سرعت تخریب آنتوسیانین هادر دماهای ۶۰°C و ۸۴°C با قرار دادن ظروف شیشه ای در پوش دار حاوی آب انار داخل حمام آب داغ انجام گرفت. به منظور تعیین اثر اکسیژن بر سرعت مزبور تعدادی از ظروف شیشه ای کاملاً از آب انار پر شده و تعدادی دیگر به صورت نیمه پر در حمام آب داغ قرارداد شدند و در ظروف نیمه پر در طی آزمایش

رنگ دانه ها	قرمز روشن	سفید و قرمز کم رنگ	قرمز تیره
نسبت در مخلوط	۵۰٪	۲۵٪	۲۵٪
pH آب انار	۳/۴	۳/۵۴	۳/۰۸
شدت جذب در ۵۲۰ نانومتر (غلظت نسبی آنتوسیانین ها)	۲/۸۴	۲/۴۱	۶/۸

نتایج و بحث

به منظور تعیین سرعت تجزیه آنتوسیانین‌ها در شرایط مختلف، غلظت این ترکیبات بر حسب زمان اندازه‌گیری گردید. دو عامل مهم در این رابطه دما و اکسیژن می‌باشند. شکل ۱ نتایج حاصل از اندازه‌گیری غلظت آنتوسیانین‌های آب انار نگهداری شده در دماهای مختلف را در حضور اکسیژن و نیز در غیاب آن نشان می‌دهد. تاثیر مشخص دما در این نمودار بوضوح دیده می‌شود بطوریکه در دمای 60°C در غیاب اکسیژن نیمه عمر آنتوسیانین‌ها حدود ۷۵ ساعت و در 84°C تقریباً ۱۵ ساعت است. از طرف دیگر حضور اکسیژن سرعت تخریب را به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. در دمای 60°C وجود اکسیژن باعث کاهش نیمه عمر از ۷۵ ساعت به ۳۰ ساعت و در 84°C از ۱۵ ساعت به ۱۰ ساعت می‌شود. روند تجزیه آنتوسیانین‌ها در دامنه وسیعتر دما در حضور اکسیژن در شکل (۲) آمده است. همانطور که در این شکل نشان داده شده نیمه عمر آنتوسیانین‌ها در 101°C حدود یک ساعت و در 105°C نیم ساعت می‌باشد. بدین ترتیب افزایش 4°C دما موجب دو برابر شدن سرعت مزبور گردیده است.

سرعت تجزیه آنتوسیانین‌ها در دماهای مختلف نگهداری نیز اندازه‌گیری و نتایج نشان داد که در دمای 5°C در غیاب اکسیژن نیمه عمر آنتوسیانین‌ها حدود ۶ ماه، ولی در حضور اکسیژن به ۳ ماه تقلیل می‌یابد و اگر دمای محصول به دمای محیط برسد، این زمان در حضور اکسیژن به حدود یک ماه کاهش می‌یابد.

نکته قابل توجه اینکه تمام منحنی‌های ترسیم شده در شکل‌های مذکور نمایی هستند که با دقت بسیار خوب ($r^2 > 0.98$) بر داده‌ها منطبق می‌باشند. این امر نشان دهنده درجه یک بودن تابع سرعت تجزیه آنتوسیانین‌ها است.

وابستگی سرعت تجزیه به دما در ضریب سرعت (k) مستتر است. این وابستگی برای اغلب واکنش‌ها از رابطه آرنیوس پیروی می‌کند. (تاثیر سایر عوامل از جمله وجود اکسیژن بر سرعت تجزیه در ثابت آرنیوس (A) منظور گردیده است). مقادیر محاسبه شده ضرائب k برای هر یک از منحنی‌های ترسیم شده در شکل‌های ۱، ۲، و ۳ ارائه شده است.

خط ممتد و خط فاصله دار در این شکل وضعیت مطلوب تطبیق معادله آرنیوس بر یافته‌ها را نشان می‌دهد ($r^2 = 0.98$). بر

چندین بار و در هر بار به مدت پنج دقیقه جهت تبادل اکسیژن برداشته شد.

- نمونه‌برداری: به منظور اندازه‌گیری روند تغییرات غلظت آنتوسیانین‌ها، رنگدانه‌های قهوه‌ای، دافنیته، و بریکس در فواصل زمانی معین مقدار لازم از آب انار هر نمونه برداشته و تا هنگام اندازه‌گیری در یخچال نگهداری گردید.

- اندازه‌گیری آنتوسیانین‌ها: اندازه‌گیری مقدار کل آنتوسیانین در نمونه‌ها به روش فولکی و فرانسیس (۹) انجام گرفت. هر نمونه ابتدا با استفاده از آب مقطر بحدی رقیق شد که بریکس آن برابر با بریکس آب انار اولیه گردد. در مرحله بعد دو حجم یکسان از نمونه رقیق شده برداشته شد و با افزودن $\frac{1}{2}$ حجم بافرهای مختلف به هر حجم از آن، pH یکی از ایندو در حدود ۱ و دیگری در حدود $\frac{4}{5}$ تنظیم گردید. ترکیب بافرها برای آب انارهای مورد آزمایش شرح زیر بود: بافر برای حصول $\text{pH}=1$ یک حجم کلرید پتاسیم 0.2 / نرمال + یک حجم اسید کلریدریک 0.2 / نرمال

بافر برای حصول $\text{pH}=\frac{4}{5}$ ، ۱۲ حجم آب، ۱۰ حجم استات سدیم 0.1 / نرمال + ۳ حجم اسید کلریدریک 0.1 / نرمال

پس از تنظیم pH، نمونه‌ها به مدت دو ساعت در تاریکی قرار داده شدند تا چهار وضعیت مختلف ملکول آنتوسیانین در شرایط جدید بحال تعادل برسند. نهایتاً نمونه‌ها در 4000 دور در دقیقه به مدت ده دقیقه تحت تاثیر نیروی گریز از مرکز قرار گرفت و شدت جذب رنگ آنها در 510 نانومتر قرائت گردید. روشن است که تفاضل شدت جذب رنگ در دو pH، متناسب با غلظت کل آنتوسیانین می‌باشد.

- اندازه‌گیری غلظت رنگدانه‌های قهوه‌ای: برای تعیین میزان افزایش غلظت رنگدانه‌های قهوه‌ای در نمونه حرارت دهی شده نسبت به آب انار تازه، نمونه مورد نظر و نیز آب انار تازه با استفاده از بافر دارای $\text{pH}=\frac{4}{5}$ و شاهد ده بار رقیق شده و سپس شدت جذب نور هر یک در طول موج 410 نانومتر اندازه‌گیری شد. بدیهی است که تفاضل شدت جذب نمونه و آب انار تازه متناسب با غلظت رنگدانه‌های قهوه‌ای تولید شده در نمونه بود. دلیل انتخاب طول موج 410 نانومتر، داشتن بیشترین شدت جذب توسط رنگدانه‌های قهوه‌ای مورد نظر در اطراف این طول موج می‌باشد.

شکل ۶ روند افزایش شدت جذب رنگ قهوه‌ای آب انار را در طی تغلیظ در شرایط مختلف ارائه می‌دهد. تاثیر دما بر سرعت ایجاد رنگهای قهوه‌ای در این شکل کاملاً مشهود است. همانطور که دیده می‌شود در هر شرایط میزان جذب نور نسبت به زمان بصورت خطی افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر سرعت افزایش غلظت رنگدانه‌های قهوه‌ای در آب انار از درجه یک است و تغییرات ثابت سرعت با دما از رابطه آرنیوس پیروی می‌کند شکل ۷. در غیاب اکسیژن، ضریب سرعت حدود ۲۰٪ کاهش می‌یابد.

- مدل ریاضی:

بر مبنای نتایج فوق می‌توان تغییرات غلظت آنتوسیانین‌ها و نیز رنگدانه‌های قهوه‌ای آب انار را بر اثر گذشت زمان و با توجه به شرایط حرارت دهی و میزان حضور اکسیژن با استفاده از مدل زیر پیش‌گویی کرد.

$$Br = \frac{Br_0}{1 - [q/(\Delta h_{evp} \cdot M_0)]\theta} \quad (1)$$

$$T_b = a_0 + a_1 Br + a_2 Br^2 \quad (2)$$

$$\ln \frac{n_A}{n_{A0}} = -f k_A d\theta \quad (3)$$

$$k_A = A_A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4)$$

$$n_B = f V k_B d\theta \quad (5)$$

$$k_B = A_B \exp\left(-\frac{E_B}{RT}\right) \quad (6)$$

در این روابط Br_0 بریکس آب انار در لحظه شروع حرارت دهی و Br بریکس آن پس از گذشت زمان θ ، q شدت جریان انتقال گرما^۱ به آب انار، و M_0 وزن اولیه نمونه و V حجم آن در زمان θ است. Δh_{evp} گرمای نهان تبخیر آب، T_b نقطه جوش در فشار محیط، n تعداد مول، k ثابت سرعت، E انرژی فعال سازی و A ثابت آرنیوس است. اندیس A مربوط به آنتوسیانین‌ها، اندیس B مربوط به رنگدانه‌های قهوه‌ای، و اندیس 0 مربوط به لحظه شروع حرارت دهی می‌باشد.

برای نمونه‌های آب انار آزمایش شده مقادیر عددی ثابت‌های بکار

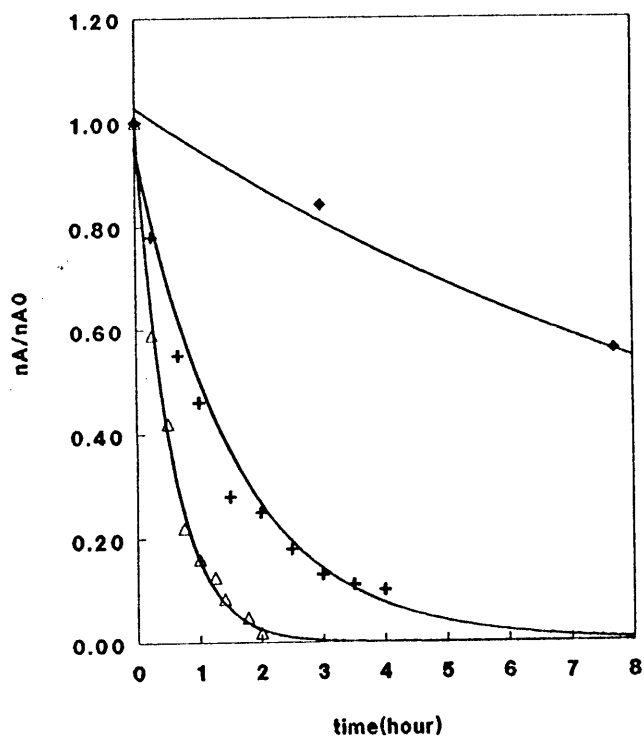
اساس تطبیق انجام گرفته در این شکل انرژی فعال سازی^۱ تجزیه آنتوسیانین‌ها ۲۳/۶ کیلوکالری به ازای هر مول آنتوسیانین است که با مقدار ۲۵ کیلوکالری به ازای فرمولی که توسط میشکین و ساگوی (۱۸) ارائه شده هماهنگی دارد در غیاب اکسیژن نیز این انرژی تقریباً همین مقدار بوده ولی ضریب A به نصف کاهش می‌یابد.

- تغییرات سرعت تجزیه آنتوسیانین‌ها طی تغلیظ آب انار در فشار محیط: آنچه تاکنون ارائه گردید در رابطه با حرارت دهی بدون تغییر حجم نمونه بود. در طی تغلیظ آب انار به منظور تهیه رب تغییر حجم چشمگیری بوقوع پیوسته و حجم نهایی آن به یک پنجم حجم اولیه کاهش می‌یابد. نظر به اینکه سرعت تجزیه آنتوسیانین‌ها در آب انار بصورت درجه اول می‌باشد لذا تغییر حجم، تغییری در سرعت تجزیه بوجود نیاورده و بنابراین با استفاده از روابط مربوطه باید بتوان در هر لحظه درصد مولی آنتوسیانین باقی مانده را محاسبه نمود. شکل ۴ تغییرات درصد مولی اندازه‌گیری شده آنتوسیانین باقی مانده در آب انار را طی تغلیظ نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود در اکثر مدت تغلیظ تغییرات از یک معادله نمایی پیروی می‌کند. البته در دقایق پایانی، روند تجزیه بنحو بارزی تسریع یافته و از منحنی مربوط به این معادله منحرف گردیده است. دلیل این امر افزایش نقطه جوش نمونه با افزایش بریکس آن است شکل ۵. روند تغییرات نقطه جوش با افزایش بریکس بخوبی از یک چند جمله‌ای درجه ۲ پیروی می‌کند.

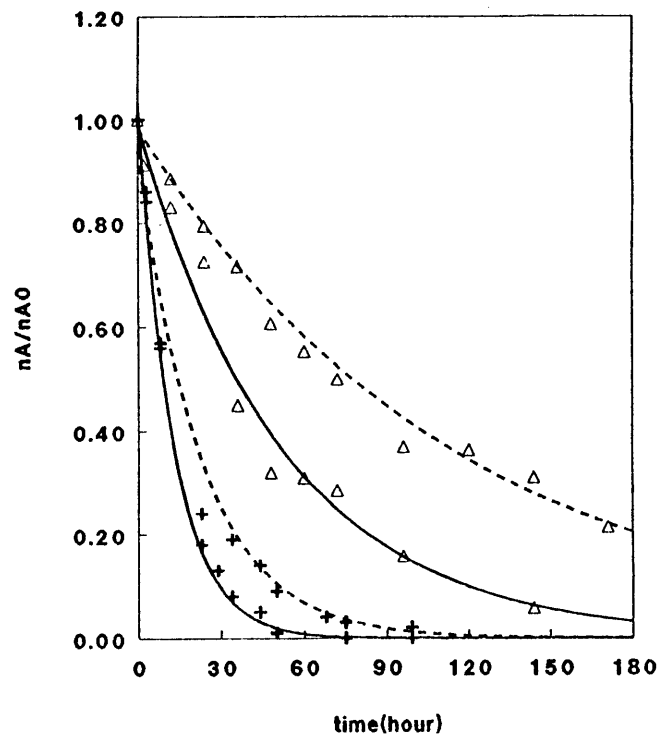
همانطور که در شکل ۵ دیده می‌شود در دامنه بریکس کمتر از ۵۰، نقطه جوش تغییر زیادی نمی‌کند ولی در بریکس‌های بالاتر به سرعت افزایش می‌یابد. نکته قابل توجه اینکه مدت زمان لازم برای افزایش بریکس از ۵۰ به ۷۰ در مقایسه با زمان کل تغلیظ اندک است و به همین دلیل انحراف حاصل در شکل ۴ مربوط به لحظات پایانی تغلیظ می‌باشد.

- روند افزایش غلظت رنگدانه‌های قهوه‌ای طی حرارت دهی:

رنگدانه‌های قهوه‌ای در اثر انجام چند واکنش مختلف از جمله تجزیه آنتوسیانین‌ها و واکنش‌های کاراملیزاسیون و میلارد تولید می‌شود که هر یک مکانیزم متفاوت و بعضاً ناشناخته‌ای دارند علاوه بر این بخشی از مواد قهوه‌ای رنگ تولید شده رسوب می‌کنند.

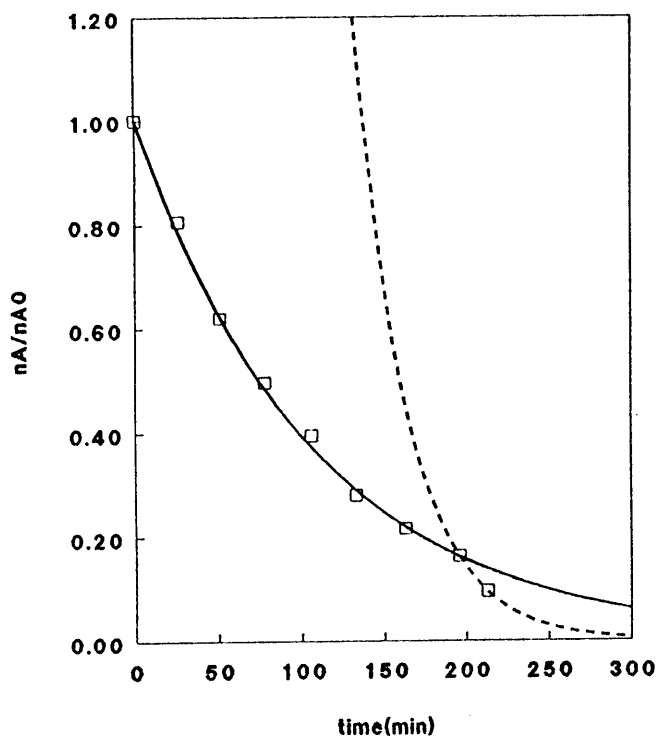


شکل (۲): روند کاهش غلظت رنگدانه‌های آنتوسیانین آب انار در طی نگهداری در دماهای مختلف
 ۱۰۵ °C : (Δ) ۱۰۱ °C : (+) ۸۴ °C : (◆)

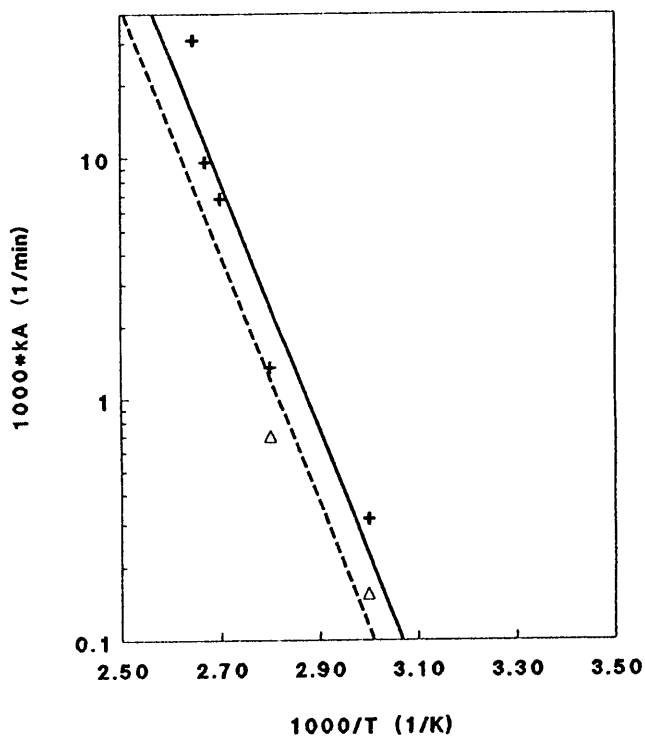


شکل (۱): تاثیر حضور اکسیژن بر روند کاهش غلظت رنگدانه‌های آنتوسیانین
 آب انار در دو دمای مختلف

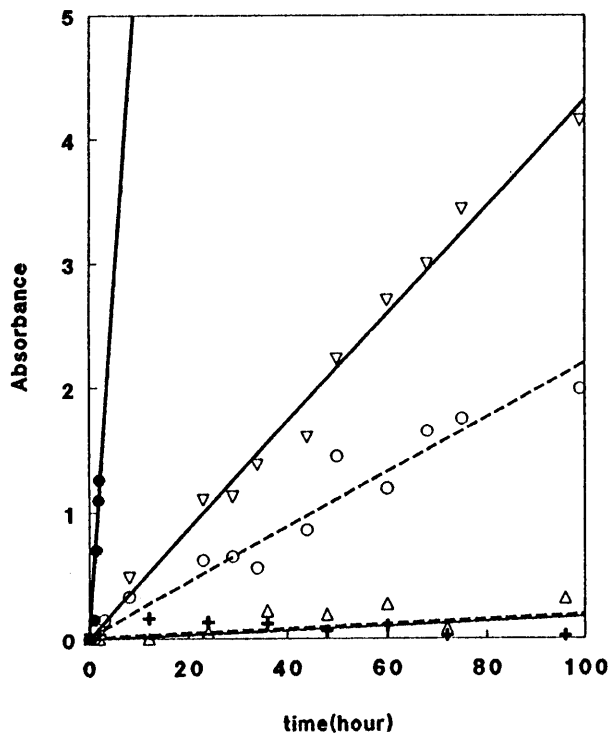
Δ---Δ: دمای ۶۰ °C در حضور اکسیژن ، +---+: دمای ۸۴ °C در حضور اکسیژن
 Δ: دمای ۶۰ °C در غیاب اکسیژن ، +: دمای ۸۴ °C در غیاب اکسیژن



شکل (۴): روند کاهش رنگدانه‌های آنتوسیانین آب انار طی تغلیظ در فشار محیط (□) ، و مقایسه آن با معادله سرعت درجه اول تجزیه آنتوسیانین های آب انار در دمای ۹۷°C (—) و دمای ۱۰۵°C (---)

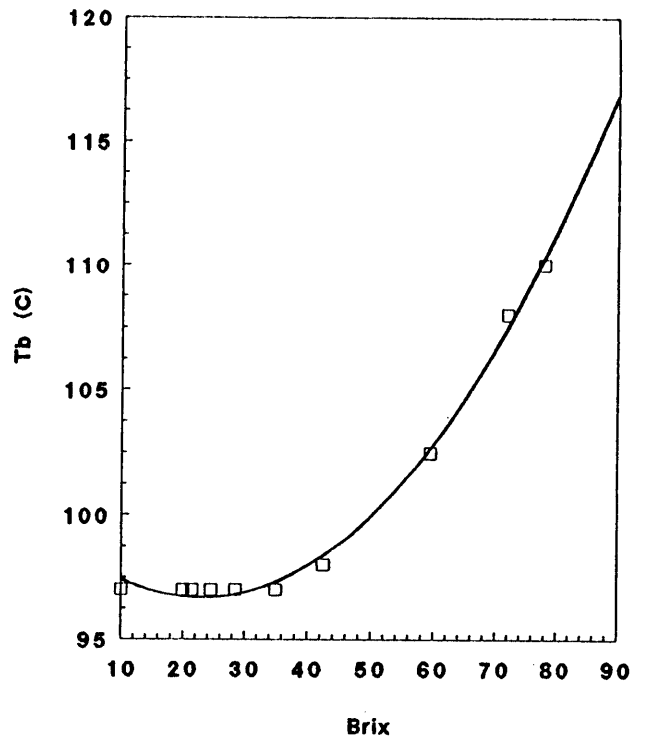


شکل (۳): وابستگی ضریب سرعت تخریب آنتوسیانین ها به دما
 (+): در حضور اکسیژن ، (Δ): در غیاب اکسیژن

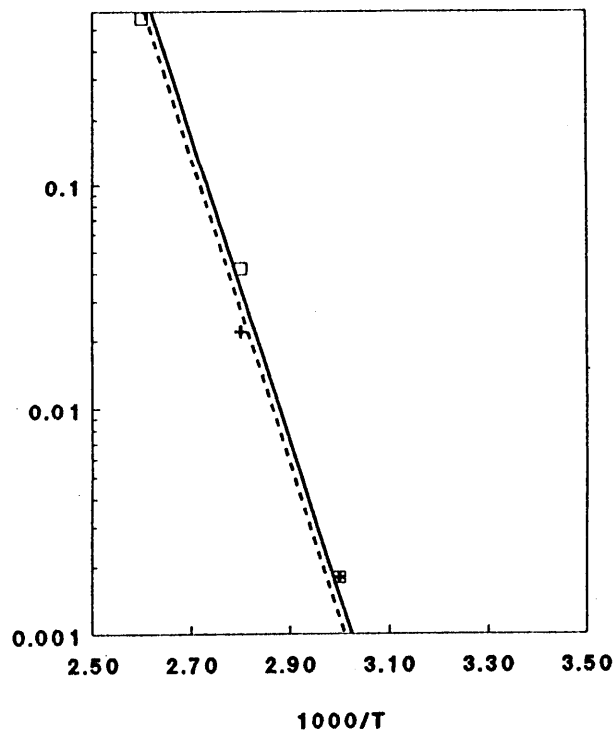


شکل (۴): روند افزایش رنگدانه های قهوه ای در آب انار در شرایط مختلف

(●): ۱۰۵ °C در حضور اکسیژن
 (○): ۸۴ °C در غیاب اکسیژن ،
 (∇): ۸۴ °C در حضور اکسیژن ،
 (Δ): ۶۰ °C در غیاب اکسیژن (+)



شکل (۵): اثر افزایش بریکس آب انار بر نقطه جوش آن



شکل (۷): وابستگی ضریب سرعت تولید رنگ های قهوه ای به دما

پژوهش حدود ۰/۲ بوده است و β ضریب تبدیل شدت جذب نمونه در ۴۱۰ نانومتر به غلظت رنگدانه های قهوه ای آن است. با توجه به عدم وجود نمونه های استاندارد این رنگدانه ها، بدست آوردن مقدار عددی β امکان پذیر نبود. به هر حال در صورت عدم وجود مقادیر عددی α_0 و β می توان ایندو را از رابطه A_B حذف نمود که در این صورت غلظت رنگدانه های قهوه ای بجای mol/lit، بر حسب شدت جذب بدست خواهد آمد.

سپاسگزاری

بدینوسیله از مدیریت محترم موسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی و مرکز تحقیقات کشاورزی اصفهان بدلیل فراهم آوردن امکانات لازم تشکر می شود همچنین از آقایان مجید زیدی و امرالله شاهین بخاطر همکاری در انجام آزمایشات و آقای محسن ترکی طباطبائی برای تایپ مقاله قدردانی می گردد.

رفته در مدل فوق بقرار زیرند

$$a_0 = 99/06 \text{ (}^\circ\text{C)} \quad a_1 = -0/207 \quad a_2 = 0/0045 \text{ (} \frac{1}{^\circ\text{C}} \text{)}$$

$$A_A = 6/9 \times 10^{11} \quad A_B = \left(\frac{1}{\text{min}} \right) 5 \times 10^{17} \times \alpha_0 \beta \text{ (mol/lit.hour)}$$

$$E_A = 23600 \text{ cal/mol} \quad E_B = 21500 \text{ cal/mol}$$

در غیاب اکسیژن مقدار A_A حدود ۵۰٪ و A_B حدود ۲۰٪ کاهش می یابد.

شکل انتگرالی روابط (۳) و (۵) برای مواردی استفاده می شود که تغییرات دما یا حجم در طی فرآیند حرارت دهی وجود داشته باشد. همچنین در مواردی که فرآیند تغلیظ به منظور تبدیل آب انار به رب صورت گیرد اثر افزایش نقطه جوش ناشی از افزایش بریکس با استفاده از روابط (۱) و (۲) منظور می گردد.

α_0 در رابطه A_B شدت جذب قرائت شده برای آب انار تازه رقیق شده در $\text{pH}=4.5$ و طول موج ۴۱۰ نانومتر می باشد که مقدار عددی α_0 برای نمونه های آب انار آزمایش شده در این

مراجع مورد استفاده

- ۱- شکرانی، ر، و م. رجایی. "مقایسه ترکیبات ارقام مختلف انار" سمینار بررسی مسائل انار ایران کرج، ۱۳۶۶، ص ۱۶۰ تا ۱۶۳
2. Agrawal, S. & A. Chandra. 1991. Note on physico-chemical characteristics of pomegranate fruit. Current-Agriculture 15(1/2) : 65-66.
3. Botrus, D. , T.F Zykina, L.I. Kostinskaya, & G.A. Golovchenko. 1984. Polyphenol compounds in pomegranates. Izvestiya-Vyssshikh- Uchebnykh - Zavedenii - Pishchevaya-Tekhnologiya (3) : 117-119. [In the World Leading Food Science Database 1990-1994 Silver Platter International/V.V.]
4. Cemeroglu, B. , N. Artik & S. Erbas. 1992. Extraction and composition of pomegranate juice. Fluessinges-obst. 59(6):335-340. [In the World Leading Food Science Database 1990-1994 Silver Platter International/V.V.]
5. Darvingas, G. & R.F. Cain. 1965. Changes in antocyanin pigment of raspberries during processing and storage. J. of Food Sci. 30 : 400-405.
6. Du, C.T. , P.L. Wang & F.J. Francis. 1975. Antocyanins of pomegranate, *Punica granatum*. J. of Food Sci. 40(2) : 417-418.
7. El-Nemr, S.E. , I.A. Ismail & M. Ragab. 1992. The chemical composition of the juice and seeds of pomegranate fruits. Fruit Processing 2(11) : 162-164. [In the World Leading Food Science Database 1990-1994 Silver Platter International/V.V.]
8. Erlandson, J.A. & R.E. Worlstad. 1972. Degradation of antocyanins at limited water concentration. J. of Food Sci. 37:592-595.

9. Fuleki, T. & J.F. Francis. 1968. Quantitative methods for antocyanins: 2. Determination of total antocyanin and degradation index for Cranberry juice . J. of Food Sci. 33:78-83.
10. Fuzailov, Yu. M. 1969. Cu and Fe contents of some fruits , vegetables, and vegetable juices from the Fergana valley. Voprosy Pitaniya 28(4):72-74. [In the World Leading Food Science Database 1990-1994 Silver Platter International/V.V.]
11. Grigor'eva, M.P. & E.N. Stepanova. 1970. Determination of ascorbic acid in foods. Voprosy Pitaniya 29(3): 32-37. [In the World Leading Food Science Database 1990-1994 Silver Platter International/V.V.]
12. Harborne 1967. Comparative Biochemistry of Flavonoids. Academic Press , New York.
13. Kallio, H. , S. Pallasaho , J. Karppa & R.R. Linko. 1986. Stability of anthocyanins 2 in crowberry juice. in The Shelf Life of Foods and Beverages , G. Charalambous (Ed.), Proceedings of 4th International Flavor conference, Rhodes, Greece, 23-26 July 1985 P.285-292. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
14. Main, J.H. , F.M. Clydesdale & F.J. Francis. 1978. Spray drying antocyanin concentrates for use as food colorants. J. of Food Sci. 43 : 1693-1697.
15. Markakis, P. 1982 Stability of antocyanins in foods. in Antocyanins as Food Colors , Markakis , P.(Ed.) P. 165-180 , Academic press Inc, New York.
16. Markakis, P. , G.E. Livingston & C.R. Fellers. 1957. Quantitative aspects of strawberry pigment degradation. Food Research 22:117-130.
17. Markh, A.T. & T.A. Lysogor. 1973 , Polyphenols in pomegranates. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Pishchevaya Tekhnologiya (2):36-38. [In the World Leading Food Science Database 1990-1994 Silver Platter International/V.V.]
18. Mishkin, M. & I. Saguy. 1982. Thermal stability of pomegranate juice. Zeitschrift fuer Lebensmittel Untersuchung and Forschung 175(6) : 410-412. [In the World Leading Food Science Database 1990-1994 Silver Platter International/V.V.]
19. Mudambi, S.R. & M.V. Rajagopal. 1977. Vitamin C content of some fruits grown in Nigeria. J. of Food Technol. 12(2):189-191.
20. Nebesky, E.A. , W.B. Esselen , J.E.W. McConnell & C.R. Feller. 1949. Stability of color in fruit juices . Food Research 14:261-274.
21. Pifferi, P.G. , R. Cultrara & L. Baldassari. 1972. Natural pigment studies VII. Pomegranate antocyanins. Scienza-e-Tecnologia degli Alimenti 2(5):307-310. [In the World Leading Food Science Database 1990-1994 Silver Platter International/V.V.]
22. Saxena, A.K. , J.K. Manan & S.K. Berry. 1987. Pomegranates postharvest technology, chemistry and processing. Indian Food Packer (July-Aug. 1987) : 43-59. [In the World Leading Food Science

Database 1990-1994 Cilver Platter International/V.V.]

23. Starr, M.S. & F.J. Francis. 1968. Oxygen and ascorbic acid effect on the relative stability of four antocyanin pigments in cranberry juice. Food Technol. 22(10):91-93
24. Tinsley, I.J. & A.H. Bockian. 1960. Some effects of sugar on the breakdown of plargonidin-3-glucoside in model Systems at 90 °C. Food Research 25:161-173.
25. Worlstad, R.E. , T.P. Putnam & G.W. Varsevell. 1970. Color quality of frozen straw berries : effect of antocyanin , pH , total acidity, and ascorbic acid variability. J. of Food Sci. 35:448-452.

Pomegranate Juice Pigments as Affected by Conditions of Concentration and Storage

M. KHAN-AHMADI AND M. SHAHEDI

**Instructor of Agricultural Research Center of Isfahan, Associate Prof., Department
of food Science, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology**

Accepted April 21, 1999

SUMMARY

Concentration of juice to paste with a long shelf life is the process that is most widely used for pomegranate in Iran. In this process temperature and oxygen have determining effects on the destruction of antocyanins and production of brown pigments. In this research the above mentioned factors were quantitatively investigated and it was demonstrated that:

- 1- Rate of antocyanin destruction is one of first order.
- 2- Rate of increase in concentration of soluble brown pigments follows an order of zero.
- 3- The above mentioned rate constants have Arrhenius relation with temperature.
- 4- Boiling point rise for pomegranate juice has a second order relation with the brix.

Keywords: Pomegranate juice, Antocyanins Paste, Boiling point, Temperature & Oxygen