نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۱، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۴، ص. ۱۱۵-۱۰۷

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 11, No. 2, Summer 2015, p. 107-115

بررسی اثر دما و ماده جامد بر سینتیک تخریب آنتوسیانین‌های زرشک بی‌دانه (Berberis Vulgaris var Asperma)

محمد فرهادی چیتگر[۱]، محمد جواد وریدی[۲]، مهدی وریدی[۳] و فخری شهیدی[٤]

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۹/۲۶
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۲/۲۶

چکیده:

زرشک بی‌دانه یکی از محصولات کشاورزی است که در دنیا فقط در ایران به صورت انبوه کشت می‌شود. تولید فرآورده‌های جانبی این محصول رو به گسترش است. یکی از کاربردهای این محصول می تواند استفاده از آنتوسیانین‌های موجود در آن به عنوان رنگ طبیعی در فرآورده‌های غذایی باشد. این ترکیبات در عین مفید بودن برای سلامتی انسان، ارزش افزوده‌ی بسیار بالایی نیز دارند. دما و زمان حرارت‌دهی تاثیر بسزایی بر پایداری آنتوسیانین‌ها دارد .ساختمان آنتوسیانین‌ها تحت تاثیر دما تخریب می‌شود و شدت تخریب به حضور اکسیژن، pH و ساختار شیمیایی آنها بستگی دارد. در این پژوهش اثر دما و ماده جامد بر سینتیک پایداری آنتوسیانین‌های زرشک بی‌دانه در دامنه دمایی ۹۰-۷۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تجزیه حرارتی آنتوسیانین‌ها در عصاره و کنسانتره زرشک از معادله سینتیکی درجه اول پیروی می‌کند. مقادیر نیمه عمر به دست آمده در دماهای۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۶/۰۲، ۳/۳۲ و ۱/۰۶ ساعت برای عصاره(حاوی ۱۸/۹۶درصد ماده جامد)، ۳/۳۲، ۱/۸۴ و ۰/۷۶ ساعت برای کنسانتره حاوی ۳۰ درصد ماده جامد و ۳/۱۹، ۱/۳۱، ۰/۴۹ساعت برای کنسانتره حاوی ۵۰ درصد ماده جامد بودند. وابستگی دمایی تجزیه آنتوسیانین‌ها در عصاره و کنسانتره زرشک با استفاده از معادله آرنیوس مدل سازی شد. با افزایش ماده جامد مقدار انرژی فعال‌سازی افزایش و مقادیر اندیس D و اندیس Z کاهش یافتند. این نتیجه موید این است که تخریب آنتوسیانین‌ها در کنسانتره زودتر از عصاره رخ می‌دهد.میزان تخریب آنتوسیانین‌ها در عصاره و کنسانتره‌ها با افزایش دما افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: آنتوسیانین، سینتیک پایداری، عصاره زرشک، کنسانتره

مقدمه:

زرشک بی‌دانه یکی از محصولات کشاورزی است که در دنیا فقط در ایران به صورت انبوه کشت می‌شود. این درختچه در ایران به صورت خودرو و کشت شده وجود دارد. لازم به ذکر است که تنها استان خراسان جنوبی حدود ۹۵ درصد از زرشک دنیا را تولید می‌نماید. سطح زیرکشت زرشک این استان درسال ۱۳۹۰ حدود ۱۳ هزار هکتار و تولید سالانه آن، رقمی بالغ بر۱۳ هزار تن بوده است. در هر هکتار ۱۰۰۰کیلوگرم زرشک تر، تولید می‌شود(آمارنامه کشاورزی،۱۳۹۰).

امروزه تکنولوژی تولید فراورده‌های جانبی این محصول رو به گسترش است و فرآورده‌هایی نظیر مربا، مارمالاد، آب‌میوه، نوشابه، سس و ژله به صورت محدود از آن تهیه می‌شود. با این وجود، ارزش افزوده این محصولات بسیار پایین است ومحققان باید به دنبال تولید فرآورده‌های جانبی مختلف از این محصول باشند(بالندری وهمکاران،۱۳۸۱).زرشک بی‌دانه حاوی ۴۵۰-۲۰۰ میلی گرم/لیترآنتوسیانین است(فلاحی، ۱۳۸۸). آنتوسیانین ها مشتقات گلیکوزیدی پلی هیدروکسیل و متوکسیل نمکهای ۲ -فنیل بنزوپیریلیوم، رنگدانه‌های غیر سمی و محلول در آب می باشند که بطور گسترده‌ای در طبیعت یافت می‌شوند. رنگ‌های قرمز، آبی، بنفش، ارغوانی و سیاه دربسیاری از میوه‌ها، سبزیجات و گل‌ها مربوط به آنها می‌باشد. این ترکیبات در عین مفید بودن برای سلامتی انسان، ارزش افزوده‌ی بسیار بالایی نیز دارند(Tzulker *et al*., 2007).

با توجه به اینکه رنگ از جنبه‌های کیفی مهم غذاهای فرآوری شده و خام می‌باشد و همراه با طعم و بافت نقش مهمی را در مقبولیت آنها ایفا می‌کند، لذا حفظ این رنگدانه‌ها طی فرایند و زمان نگهداری از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. پایداری رنگ آنتوسیانین‌ها تا حدود زیادی تحت تأثیر ساختمان شیمیایی، غلظت، دمای نگهداری، حضور

۱، ۲، ۳ و ۴- به ترتیب دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشیار، استادیار و استاد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
(* - نویسنده مسئول: (Email: m.varidi@um.ac.ir

اکسیژن، نور، قندها، آنزیمها، pH، اسیدآسکوربیک، دی اکسید گوگرد و حضور ترکیبات کمپلکس‌شونده(کوپیگمنت ها) و اکسیدکننده‌ها است(Malein *et al*., 2001). دما و زمان حرارت‌دهی تاثیر بسزایی بر پایداری آنتوسیانین‌ها دارد.ساختمان آنتوسیانین‌ها تحت تاثیر دما تخریب می‌شود و شدت تخریب به حضور اکسیژن، pH و ساختار شیمیایی آنها بستگی دارد. اطلاعات کمی در مورد مکانیسم‌های تخریب آنتوسیانین‌ها وجود دارد. Markakis(۱۹۵۷) پیشنهاد کرده است که باز شدن حلقه پیرولیوم وتشکیل چالکون اولین گام در تخریب آنتوسیانین‌ها است. Adames(۱۹۷۳) بیان کرده است که هیدرولیز بخش قندی و تشکیل آگلیکون (احتمالا به خاطر تشکیل حلقه اضافی) اولین مرحله تخریب است. همچنین این محقق گزارش کرده که آنتوسیانین‌ها می توانند به ساختارهای چالکونی و در اثر فرایند بیشتر با از دست دادن حلقه بتا به مشتقات گلوکوزیدی کومارین تبدیل شوند. برای بررسی واکنش تخریب رنگ، مدلهای سینتیکی پیشنهاد می‌شود. در مدل‌هایی که برای این واکنشها عنوان می‌گردد عموما مرتبه واکنش، ثابت سرعت واکنش و انرژی اکتیواسیون محاسبه می‌شود. از این فاکتورها برای پیشگویی افت کیفیت غذا طی انبارداری و فرآیند حرارتی استفاده می‌گردد. بیشتر مطالعات تخریب آنتوسیانین‌ها در شرایط ایزوترمال تا دماهای بالای ۱۰۰ درجه سانتی گراد بیان شده است (Stintzing *et al* .,2004).

Stintzing و همکاران (۲۰۰۴) مشاهده کردند که میزان آنتوسیانین‌های آقطی پس از ۳ ساعت حرارت‌دهی در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد ۵۰ درصد کاهش نشان داد. مطالعات مختلف نشان داده‌اند که یک ارتباط لگاریتمی بین نابودی آنتوسیانین‌ها با افزایش دما وجود دارد (Drdak & Daucik 1990; Rhim, 2002) .

Aysegul و همکاران(۲۰۰۳) سینتیک تخریب آنتوسیانین‌های عصاره وکنسانتره پرتقال خونی را در دمای ۹۰- ۷۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار دادند و معادله درجه اول را برای نابودی آنتوسیانین های آن پیشنهاد کردند. این محققان همچنین نیمه عمر ($t_{1/2}$) را برای عصاره، ۶/۳-۱/۵ ساعت و برای کنسانتره با ماده جامد ۴۵ و ۶۹ به ترتیب، ۳/۴-۲/۷ و ۲-۰/۴ ساعت به دست آوردند. Miller و همکاران (۲۰۰۸) نشان دادند که طی پاستوریزاسیون در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ دقیقه، ۴۳ درصد آنتوسیانین‌های منومری کاهش می‌یابد.

کسب اطلاعات دقیق در مورد پارامترهای سینتیکی برای پیش بینی تغییرات کیفی عصاره میوه‌ها طی فرایندهای حرارتی ضروری است. با توجه به بومی بودن میوه زرشک بی‌دانه و به منظور کاربرد بیشتر عصاره این میوه به عنوان رنگ طبیعی درصنایع غذایی در این مقاله، اثر دما و ماده جامد بر سینتیک پایداری آنتوسیانین‌های آن مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

زرشک بی دانه از باغات شهرستان بیرجند خریداری شد. پس از جداسازی برگ، خارها و میوه‌های صدمه‌دیده، نمونه‌ها در بسته‌های پلی‌اتیلنی ذخیره و تا زمان انجام آزمایش ها در ۱۸- درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند.کلیه موادشیمیایی با درجه تجزیه‌ای از شرکت‌های مرک و سیگما -آلدریچ خریداری شدند.

آماده سازی عصاره وکنسانتره

میوه‌ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد رفع انجماد شده سپس توسط دستگاه پرس دستی، عصاره‌گیری و با استفاده از صافی پارچه‌ای صاف شدند. تغلیظ عصاره توسط دستگاه روتاری اواپراتور تحت خلا مدل(Heidolph Laborot A4000) در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد تا ۳۰ و ۵۰ درصد ماده جامد انجام شد.

خصوصیات شیمیایی عصاره

بریکس عصاره توسط رفراکتومتردستی، pH توسط pH متر دیجیتالی (Metrohmlab) میزان قندهای احیاکننده و ماده خشک بر اساس روش ذکر شده برای آبمیوه‌جات، توسط موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به شماره ۲۶۸۵ اندازه‌گیری شدند.

اندازه‌گیری اسیدیته به روش پتانسیومتری و تیتراسیون با سود ۰/۱ نرمال تا pH= ۸/۱ بر اساس گرم اسید مالیک در لیتر عصاره انجام شد(AOAC, 1984).

اندازه گیری آنتوسیانین‌ها

برای اندازه گیری آنتوسیانین‌ها ابتدا طیف جذبی آنتوسیانین‌های عصاره زرشک در بافر۱ pH= در دامنه ۷۰۰-۳۰۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-160A مدل Shimadzu ترسیم گردید(شکل۱). با توجه به طیف جذبی بیشترین جذب در طول موج ۴۹۸ نانومتر به دست آمد.میزان آنتوسیانین‌های کل عصاره و کنسانتره ها بر اساس روش pH افتراقی توصیف شده توسط Lee(۲۰۰۵) بدین صورت محاسبه شدند که ابتدا عصاره و کنسانتره‌ها با بافرهای کلرید پتاسیم (pH=۱) و استات سدیم(pH=۴/۵) رقیق و جذب آنها در طول موج ماکزیمم و طول موج ۷۰۰ نانومتر قرائت شد، سپس از رابطه زیر میزان آنتوسیانین‌ها بر اساس سیانیدین ۳-گلیکوزید تعیین گردید.

$$\text{میزان آنتوسیانین کل} = A \times Mw \times DF \times 1000 / \epsilon \times L \quad (۱)$$

DF:فاکتور رقت

A:اختلاف بین دو جذب

$$A = (A_{510} - A_{700})pH_{1.0} - (A_{510} - A_{700})pH_{4.5}$$

Mw:جرم مولکولی سیانیدین ۳ -گلیکوزید

ϵ:جذب مولی

L:طول سل بر حسب سانتی‌متر

فرآیند حرارتی

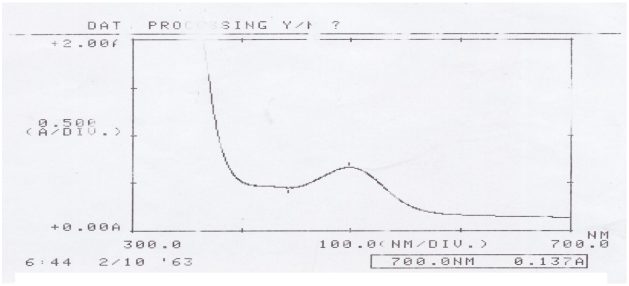
سینتیک پایداری حرارتی آنتوسیانین‌ها در عصاره وکنسانتره ۳۰ و۵۰ درصد ماده جامد زرشک در دماهای۷۰، ۸۰ و۹۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت، بدین ترتیب که ۲۵ سی سی از نمونه در لوله آزمایش پیرکس در بن‌ماری دیجیتالی(Memmert) دردماهای مذکور قرار گرفته و در فواصل زمانی معین مقداری از نمونه را برداشته و پس از شناورسازی در یخ میزان آنتوسیانین‌های آن اندازه گیری شد.

تجزیه وتحلیل آماری

کلیه آزمایش ها در سه تکرار انجام شد .برای برازش معادله مناسب سینتیکی از نرم افزار Slidewrite V7.0 استفاده گردید.برای توصیف وابستگی دمایی، داده‌ها با مدل آرنیوس مدل‌سازی شدند.ترسیم شکلها توسط نرم افزار Microsoft Excel 2007 انجام شد.

نتایج و بحث:

جدول ۱ نتایج حاصل از آنالیز خصوصیات شیمیایی زرشک را نشان می‌دهد.فلاحی و همکاران(۱۳۸۹) اثر ۴ تاریخ برداشت را برشاخص‌های کمی و کیفی زرشک بی دانه مورد بررسی قرار دادند .نتایج آنها نشان داد که میزان pH، ماده جامد و آنتوسیانین‌ها به ترتیب بین ۳/۱۴-۲/۹۳، ۱۹/۳-۱۵/۹۶ درصد ماده جامد و ۴۵۰-۲۰۰ میلی گرم/لیتر متغیر بودند. Mehmet وهمکاران(۲۰۰۷) میزان آنتوسیانین‌های *B.vulgaris* کشور ترکیه را ۹۳۱/۰۵ میلی گرم/لیتر به دست آوردند. تفاوت نتایج می‌تواند مربوط به متفاوت بودن رقم یا فصل برداشت باشد. زرشک به علت خاصیت هیبرید پذیری بین گونه ها دارای واریته های متفاوتی می باشد واریته مورد بررسی در این پژوهش زرشک پلویی(*Asperma*) بود. همچنین متفاوت بودن شرایط آب‌وهوایی نیز می‌تواند عامل موثری بر میزان آنتوسیانین‌ها باشد. Sood و همکاران(۲۰۱۰) میزان آنتوسیانین‌های زرشک وحشی کاسمال (*Berberis lycium*) را ۸۵/۴ میلی‌گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر عصاره به دست آوردند. این گونه هسته‌دار و دارای رنگ بنفش متمایل به تیره می‌باشد.



شکل۱- طیف جذبی عصاره زرشک در بافر pH=۱ و طول موج ۷۰۰-۳۰۰ نانومتر.

جدول ۱- خصوصیات شیمیایی عصاره زرشک

خصوصیت	مقدار
رطوبت	۷۹/۶±۰/۹۹[۱]
ماده‌خشک(گرم/۱۰۰گرم)	۲۰/۴ ± ۰/۰۰۱
pH	۲/۷۱ ± ۰/۰۱۴
بریکس	۱۸/۹۷ ±۰/۲۸۹
قندهای‌احیاکننده(گرم/۱۰۰گرم)	۱۱/۳۷±۰/۲۸۹
اسیدیته(گرم‌اسیدمالیک/۱۰۰گرم)	۳/۸۵ ± ۰/۰۱۴
آنتوسیانین (میلی‌گرم/لیتر)	۲۸۰/۹۶ ± ۲۱/۸۴

۱- اعداد جدول به صورت میانگین ± انحراف استاندارد داده‌ها

۲- بر اساس سیانیدین ۳-گلیکوزید

در مقایسه با سایر میوه‌ها مانند توت‌فرنگی۳۵۰- ۱۵۰میلی‌گرم در لیتر(Clifford.,2001)، توت سیاه ۴۰۰/۷۷ میلی‌گرم در لیتر(Wang.,2007)، آلو۲۵۰-۲۰ میلی‌گرم در لیتر(Clifford., 2001) و تمشک ۴۲۷۷-۱۷۰۰ میلی‌گرم/لیتر (Clifford., 2001)، زرشک بی‌دانه از نظر میزان آنتوسیانین‌ها در رده منابع متوسط قرار می‌گیرد.

سینتیک تجزیه آنتوسیانین‌ها

سینتیک تخریب بیشتر مواد مغذی و رنگدانه‌ها از معادله درجه اول(۱) یا معادله درجه صفر(۲) تبعیت می‌کند(Maskan, 2006).

$$Ct= C_0 +k_0 t \quad (۱)$$

$$Ct= C_0 \exp(-kt) \quad (۲)$$

در این معادلات Ct و C_0 میزان آنتوسیانین‌ها در زمان اولیه و بعد از حرات دادن به مدت t دقیقه و k و k_0 به ترتیب ثابت سرعت واکنش درجه اول و ثابت سرعت واکنش درجه صفر می‌باشند. برای انتخاب بهترین معادله داده‌ها با هر دو مدل برازش شد(جدول۲). ضریب تبیین بالا(۰/۹۸۱-۰/۹۰۰) در معادله درجه اول در مقایسه با ضریب تبیین معادله درجه صفر (۰/۹۷۰-۰/۸۶۷) و همچنین رابطه خطی در شکل‌های به دست آمده از معادله درجه اول (شکل۲،۳و۴) نشان می‌دهد که تجزیه حرارتی آنتوسیانین‌های عصاره و کنسانتره زرشک از معادله درجه اول پیروی می کند. مطالعات قبلی نیز موید این یافته است (Calvi&Francis, 1978; Cemeroglu *et al* .,1994; Garzo´n & Wrolstad,2002).

نیمه عمر ($t_{1/2}$) زمانی که لازم است تا آنتوسیانین‌ها به ۵۰ درصد مقدار اولیه برسند، براساس معادله زیر محاسبه شد.

$$t_{1/2}=-\ln 0.5/k \quad (۳)$$

پارامترهای سینتیکی برازش شده از معادلات فوق در جدول ۲ نشان داده شده است.

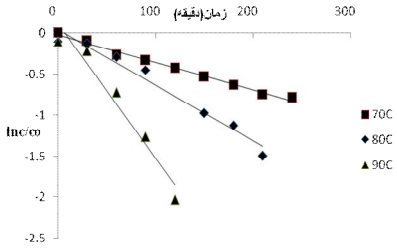
مطابق انتظار تجزیه آنتوسیانین‌های عصاره و کنسانتره زرشک با افزایش دما و زمان افزایش یافته است.اندیس k برای عصاره و کنسانتره‌های ۳۰ و ۵۰ درصد ماده جامد در بازه زمانی ۴ ساعت به ترتیب، ۱/۰۹۲-۱۰/۹۲، ۳/۴۸-۱۵/۱ و ۳/۶۲-۲۳/۴۵ به دست آمد. مقادیرنیمه عمر ($t_{1/2}$) نیز به ترتیب ۶/۰۲، ۳/۳۲ و ۱/۰۶ساعت برای عصاره،۳/۳۲، ۱/۸۴ و ۰/۷۶ ساعت برای کنسانتره ۳۰ درصد و۳/۱۹، ۱/۳۱ و ۰/۴۹ ساعت برای کنسانتره ۵۰ درصد ماده جامد در دماهای۷۰، ۸۰ و۹۰ درجه سانتی‌گراد محاسبه شدند (جدول۲). Aysegul و همکاران (۲۰۰۳) اثر دما و ماده جامد را بر سینتیک تخریب آنتوسیانین‌های پرتقال خونی بررسی کردند و مقادیر نیمه عمر را در دماهای ۷۰،۸۰ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۳/۶، ۶/۳ و ۱/۵ ساعت برای آنتوسیانین‌های عصاره ، ۳/۴، ۱/۳ و ۰/۷ برای کنسانتره ۴۵ درصد و ۲، ۰/۸ و۰/۴ ساعت برای کنسانتره ۶۹ درصد ماده جامد به دست آوردند. Wang و همکاران(۲۰۰۷) نیز مقادیر نیمه عمر را برای آنتوسیانین‌های عصاره توت سیاه به ترتیب ۱۶/۷، ۸/۷، ۴/۷ و ۲/۹ ساعت در دماهای ۶۰،۷۰،۸۰ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد محاسبه کردند. همچنین Cemeroglu و همکاران(۱۹۹۴) اثر دما و ماده جامد را بر سینتیک تخریب آنتوسیانین‌های عصاره گیلاس ترش مورد بررسی قرار دادند و مقادیر نیمه و کمتر از آنتوسیانین‌های توت سیاه و گیلاس می‌باشد.

بخشی از این تفاوت در مقاومت حرارتی، می تواند به نوع آنتوسیانین‌های موجود در عصاره این میوه‌ها مربوط باشد.Boyels و همکاران(۱۹۹۳) بالاتر بودن پایداری رنگ قرمز فرآورده‌های تمشک نسبت به توت‌فرنگی را به جانشین شدن قند سوفروز در ساختمان آنتوسیانین‌های تمشک نسبت دادند. Broennum و همکاران(۱۹۸۵) بیان کردند و کمتر از آنتوسیانین‌های توت سیاه و گیلاس می‌باشد. بخشی از این تفاوت در مقاومت حرارتی، می تواند به نوع آنتوسیانین های موجود در عصاره این میوه‌ها مربوط باشد. Boyels و همکاران(۱۹۹۳) بالاتر بودن پایداری رنگ قرمز فرآورده‌های تمشک نسبت به توت‌فرنگی را به جانشین شدن قند سوفروز در ساختمان آنتوسیانین‌های تمشک نسبت دادند.

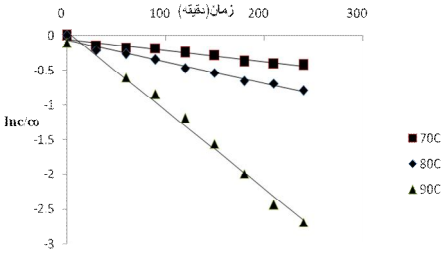
Broennum و همکاران(۱۹۸۵) بیان کردند عمر را در دمای ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب۵۴/۳ و۸/۱ ساعت برای عصاره، ۲۴ و ۴/۴ ساعت برای کنسانتره ۴۰ درصد ماده جامد و ۱۳/۱ و۲/۸ ساعت برای کنسانتره ۷۱ درصد ماده جامد، به دست آوردند. براین اساس با توجه به مقایسه مقادیر نیمه عمر عصاره‌ها، مقاومت حرارتی آنتوسیانین‌های زرشک مشابه آنتوسیانین‌های پرتقال خونی آنتوسیانین های حاوی دی ساکارید در مقایسه با آنتوسیانین‌های حاوی منوساکارید پایدارترند. بخش اعظم آنتوسیانین‌های پرتقال‌خونی(Mazza & Miniati, 1993)، توت‌سیاه (Fan-Chiang ,2005) و زرشک بی‌دانه (قنادی، 1375) را آنتوسیانین‌های حاوی منوساکارید (بیشتر سیانیدین ۳ گلیکوزید) تشکیل می‌دهند. در صورتی که آنتوسیانین‌های عمده گیلاس ترش را سیانیدین ۳-گلیکوزیل روتینوزید و سیانیدین ۳-روتینوزید تشکیل می‌دهند ((Dekazos, 1970; Simunic *et al*., 2005

جدول ۲-پارامترهای سینتیکی تجزیه آنتوسیانین‌ها در عصاره و کنسانتره زرشک

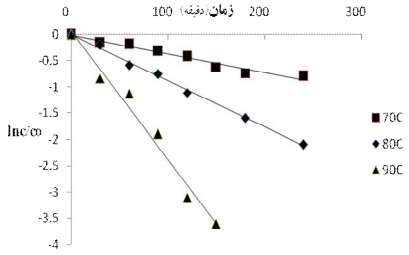
بریکس	دما (سانتی گراد)	k_0^1 (دقیقه.لیتر/میلی گرم)	R^2	k^3 ($\times 10^3$) (دقیقه/۱)	R^2	$t_{1/2}^5$ (ساعت)
۱۸/۹۷	۷۰	۰/۴۸±۰/۰۲۸	۰/۸۶۷	۱/۹۲±۰/۰۱۴	۰/۹۰۰	۶/۰۲±۰/۰۴۴
	۸۰	۰/۷۶±۰/۰۴۲	۰/۹۱۶	۳/۴۸±۰/۰۱۸	۰/۹۶۸	۳/۳۲±۰/۰۱۳
	۹۰	۱/۳۷ ±۰/۰۵۶	۰/۹۲۰	۱۰/۹۲ ±۰/۰۱۴	۰/۹۸۱	۱/۰۶±۰/۰۰۱
۳۰	۷۰	۰/۹۸±۰/۰۹۸	۰/۹۵۳	۳/۴۸±۰/۰۲۸	۰/۹۸۹	۳/۳۲±۰/۰۲۶
	۸۰	۱/۴۶±۰/۰۸۴	۰/۹۷۰	۶/۲۹±۰/۰۴۲	۰/۹۷۰	۱/۸۴±۰/۰۱۲
	۹۰	۲/۷۵±۰/۲۱۰	۰/۹۳۰	۱۵/۱±۰/۱۴۰	۰/۹۳۳	۰/۷۶±۰/۰۰۷
۵۰	۷۰	۱/۹۷±۰/۱۲۰	۰/۹۴۰	۳/۶۲±۰/۰۴۲	۰/۹۶۳	۳/۱۹±۰/۰۳۷
	۸۰	۳/۵۳±۰/۰۸۴	۰/۸۳۰	۸/۸۱±۰/۰۵۶	۰/۹۹۶	۱/۳۱±۰/۰۰۸
	۹۰	۵/۸۷±۰/۲۴۰	۰/۸۳۱	۲۳/۴۵±۰/۳۵۰	۰/۹۶۱	۰/۴۹±۰/۰۰۷



شکل۲- تجزیه‌حرارتی‌آنتوسیانین‌های عصاره‌زرشک (Bx=۱۸/۹۷) در دماهای ۷۰، ۸۰ و۹۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل۳- تجزیه‌حرارتی‌آنتوسیانین‌های کنسانتره زرشک (Bx=۳۰) در دماهای



شکل٤- تجزیه حرارتی آنتوسیانین‌های کنسانتره زرشک (Bx=۵۰) در دماهای ۷۰، ۸۰ و۹۰درجه سانتی‌گراد

با توجه به جدول ۲ نابودی آنتوسیانین‌ها در کنسانتره زرشک سریعتر از عصاره اتفاق می افتد به عبارت دیگر با افزایش ماده جامد سرعت نابودی آنتوسیانین‌ها بیشتر می‌شود، زیرا زمانی که عصاره تغلیظ می‌شود سطح تماس مواد واکنش دهنده (مانند اکسیژن) افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه سرعت تخریب افزایش می‌یابد (Nielsen,Marcy&Sadler, 1993). میزان تخریب آنتوسیانین‌ها در عصاره زرشک به ترتیب ۳۴/۰۸، ۴۹/۳۷، ۹۳/۲۴ درصد در دماهای ۷۰ ،۸۰، و۹۰ درجه سانتی‌گراد طی ۴ ساعت بود. در صورتی که میزان تخریب، ۳۲/۵۸، ۴۳/۴۵ و ۸۶/۹ در کنسانتره حاوی ۳۰ درصد و در کنسانتره حاوی ۵۰ درصد ماده جامد، ۳۳/۷۸، ۶۷/۱۲، ۹۵/۲۴ درصد طی ۲ ساعت حرارت‌دهی در دماهای فوق محاسبه شد. نتایج مشابهی برای آنتوسیانینهای توت فرنگی (Garzon, 2002)، گیلاس(Cemeroglu, 1994) و پرتقال خونی(Aysegul Kırca, 2003) گزارش شده است.

وابستگی دمایی

از مدل آرنیوس برای توصیف وابستگی دمایی تجزیه آنتوسیانین ها در عصاره و کنسانتره زرشک استفاده شد.

$$k=k_0 \times e^{-Ea/RT} \quad (۵)$$

که در آن Ea انرژی فعال سازی بر حسب کیلوژول/مول k_0 ثابت آرنیوس بر حسب عکس زمان، R ثابت جهانی گازها(۸/۴۵۳۱ ژول/مول درجه کلوین)،T دمای مطلق بر حسب کلوین. جهانی گازها(۸/۴۵۳۱ ژول/مول درجه کلوین)،T دمای مطلق بر حسب کلوین.

زمان کاهش اعشاری (D-Value)، اندیس Z (دمای مورد نیاز برای کاهش D-Value به اندازه یک سیکل لگاریتمی) و ضریب دمایی Q_{10} از معادلات ذیل محاسبه شدند.

$$D=\ln 10/k \quad (۶)$$

$$Ln(D_1/D_2)=(T_2-T_1)/Z \quad (۷)$$

$$Q_{10}=(k_2/k_1)^{10/T_2-T_1} \quad (۸)$$

پارامترهای برازش شده از معادلات فوق در جدول ۳ بیان شده است.

برای محاسبه انرژی فعال سازی، نمودار lnK- بر 1/T را برای عصاره و کنسانتره‌ها ترسیم شد.(شکل۴) با استفاده از شیب خط راست به دست آمده انرژی فعال سازی به ترتیب ۸۹/۶۷، ۸۱/۶۹ و ۱۰۳/۱۱کیلوژول/مول برای عصاره و کنسانتره ۳۰ و ۵۰ درصد ماده جامد محاسبه شد.

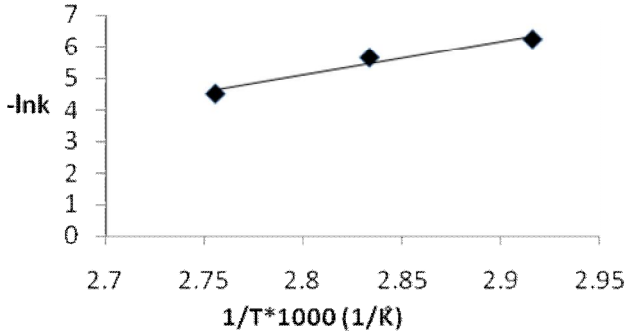
همان طور که در جدول ۳ مشاهده می شود با افزایش ماده جامد مقدار انرژی فعال سازی افزایش ولی مقادیر اندیسD، اندیسZ وQ_{10} به طور کلی کاهش یافته است.که این خود موید تخریب سریعتر آنتوسیانین‌ها در کنسانتره در مقایسه با عصاره می‌باشد.انرژی فعال سازی بالا وZ پایین نشان‌دهنده این موضوع است که نابودی آنتوسیانین‌ها وابسته به افزایش دما است. به عبارت دیگر هر چه انرژی فعال‌سازی بیشتر باشد تغییر دمای کمتری مورد نیاز است تا یک ترکیب خاص با سرعت بالاتری تخریب گردد. مقادیر انرژی فعال سازی محاسبه شده برای عصاره وکنسانتره زرشک مشابه مقادیر گزارش شده توسط

جدول ۳- پارامترهای حرارتی تجزیه آنتوسیانین‌ها در عصاره و کنسانتره زرشک

بریکس	دما	اندیسD (ساعت)	اندیس Z (درجه سانتی گراد)	اندیس Q_{10}		Ea (کیلوژول/مول)
				۷۰-۸۰	۸۰-۹۰	
۱۸/۹۶	۷۰	۱۹/۹۹±۰/۱۴۷	۲۷/۰۳±۰/۰۱۴	۱/۸۱±۰/۰۲۱	۳/۱۴±۰/۰۰۹	۸۹/۶۷(۰/۹۶۱)[۲]
	۸۰	۱۱/۰۳ ±۰/۰۴۴				
	۹۰	۳/۵۱±۰/۰۰۴				
۳۰	۷۰	۱۱/۰۳±۰/۰۸۹	۲۹/۴۱±۰/۰۴۲	۱/۸۱±۰/۰۲۷	۲/۴۱±۰/۰۵۶	۸۱/۶۹(۰/۹۷۴)
	۸۰	۶/۱ ± ۰/۰۴۱				
	۹۰	۲/۵۴±۰/۰۲۳				
۵۰	۷۰	۱۰/۶۰ ±۰/۱۲۴	۲۴/۳۹ ±۰/۰۸۴	۲/۴۳±۰/۰۱۳	۲/۶۶±۰/۰۲۳	۱۰۱/۸۸(۰/۹۹۴)
	۸۰	۴/۳۶±۰/۰۲۸				
	۹۰	۱/۶۳ ± ۰/۰۲۴				

۱- اعداد جدول به صورت میانگین ± انحراف استاندارد داده‌ها

۲- اعداد داخل پرانتز ضریب تبیین را نشان می دهد.



شکل٤- نمودار آرنیوس آنتوسیانین‌های عصاره زرشک(Bx=۱۸/۹٦)

تانچو(۱۹۷۲) برای آنتوسیانین‌های تمشک (۹۷/۱ کیلوژول/مول) وبرای سیانیدین ۳-روتینوزید و پئونیدین ۳-روتینوزید (۱۱۸-۹۹/۲ کیلوژول/مول) دریک سیستم مدل ومشابه انرژی فعال‌سازی گزارش شده برای زغال اخته(۸۰/۴۲) توسط‌کچنیسکی (۲۰۰۹) بود. اما مقادیر انرژی فعال‌سازی محاسبه شده در این پژوهش بالاتر از مقادیر گزارش شده توسط آیزگل(۲۰۰۳) برای آنتوسیانین‌های عصاره وکنسانتره ۴۵ و ۶۹ پرتقال خونی(۷۳/۶، ۸۴/۵ و ۸۹/۵) و همچنین بیشتر از مقادیر گزارش شده برای عصاره و کنسانتره ۴۵ و ۷۱ گیلاس برای عصاره و کنسانتره ۴۵ و ۷۱ آلبالو(۷۵/۵۶۸/۵و۸۰/۱ کیلوژول/مول) توسط سموراگلو بود.پایین‌ترین انرژی فعال سازی گزارش شده برای نوشیدنی شلغم (۴۶/۵کیلوژول/مول) توسط تارکر و همکاران(۲۰۰۴) در دمای ۴۰-۴ درجه سانتی‌گراد بوده است. که علت پایین بودن انرژی فعال‌سازی را مربوط به پایین بودن ماده جامد نسبت داده‌اند.

بالا بودن Q_{10} نشان می‌دهد که دماهای پایین‌تری برای نگهداری و جلوگیری از تخریب آنتوسیانین‌ها مورد نیاز است.پایین بودن Q_{10} نشان دهنده وجود پیوستگی مولکولی است که می تواند میزان تخریب آنتوسیانین‌ها را کاهش دهد(Al-Zubaidy,2007).

با توجه به جدول ۳ بیشترین مقدار Q_{10} برای عصاره و کنسانتره ها مربوط به دمای ۹۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد است. کچنیسکی و همکاران(۲۰۰۹) مقادیر را Q_{10} را در دامنه دمایی ۸۰-۴۰ درجه سانتی گراد برای عصاره زغال اخته محاسبه کردند، بیشترین مقدار برای دمای ۵۰-۴۰ درجه سانتی‌گراد(۴/۲۷) به دست آمد.

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه، جزئیات مربوط به سینتیک پایداری آنتوسیانین‌های عصاره وکنسانتره زرشک، طی فرایند حرارتی را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن بود که تجزیه حرارتی آنتوسیانین‌های عصاره و کنسانتره زرشک از معادله درجه اول پیروی می‌کند، همچنین تغییر در ثابت سرعت واکنش مطابق با معادله آرنیوس بود. افزایش انرژی فعال سازی و کاهش مقادیر D و Z با افزایش ماده جامد موید این یافته است که افزایش ماده جامد سرعت تخریب آنتوسیانین‌های زرشک را به دلیل نزدیک شدن مولکولهای واکنش دهنده افزایش می‌دهد. آنتوسیانین‌های زرشک در مقابل حرارت حساس هستند و تجزیه آنها با افزایش دما افزایش می‌یابد. فرایندهای تجاری تولید کنسانتره در دمای بالا برای زرشک توصیه نمی‌شود. لذا برای فرآوری آن باید از دمای پایین و زمان کوتاه استفاده کرد یا به وسیله کوپیگمنتاسیون آنها را پایدار کرد. با توجه به تولید بالای زرشک در کشورمان و قابلیت استفاده از این فرآورده به عنوان رنگ خوراکی لازم است در زمینه پایداری آنتوسیانین‌های حاصل از این محصول در سیستمهای مدل غذایی مطالعات بیشتری صورت گیرد.

منابع

Agriculture Statistics, Season 90-91, Department of Planning and Economic.

Balandari,A., Kafi, M. Barberry Production and processing technology. Publisher Nasher Zaban and Adab,37-51.

Fallahi, J., Rezvani moghadam,P., Nasiri mahallati, M. Effects of harvest date on quantitative and qualitative traits in seedless barberry (Berberis vulgaris L.). Iran Agricultural Research Journal. 8, 225-234.

Ghannadi, A.R. Barberry fruit anthocyanins - a valuable resource to supply natural colors. Research and development, 36-41

Adams, J.B., 1973, Thermal degradation of anthocyanin with particularreference on 3 glucosides of cyanidin In acidified aqueoussolution at 100 C. Journal of the Science of Food and Agriculture, 24. 747-762.

Akbulut, M., Çalışır, S., Marakoğlu, T., Çoklar, H.,2009, Some physicomechanical and nutritional properties of barberry (Berberis vulgaris L.) fruits. Journal of Food Process Engineering, 32 :497-511.

Al-Zubaidy, MMI., Khalil, RA., 2007, Kinetic and prediction studies of ascorbic acid degradation in normal and concentrate local lemon juice during storage. Food Chemistry, 101: 747-762.

AOAC, 1984. Official Methods of Analysis,14thed.Association of Official AnalyticalChemists, VA, USA..

Boyles, M., & Wrolstad, R. E., 1993, Anthocyanin composition of red raspberry juice: influences of cultivar, processing and environmental factors. Journal of Food Science, 58: 1135–1141.

Broennum-Hansen, K., Flink, J M., 1985, Anthocyanin colorants from elderberry (Sambucus nigra L.). 3. storage stability ofthe freeze dried product. Journal of Food Technology, 20:725-733.

Brownmiller, C., Howard, L. R., & Prior, R. L. 2008, Processing and storage effects on monomeric anthocyanins, percent polymeric colour, and antioxidant capacity of processed blueberry products. Journal of Food Science, 5: 72-79.

Calvi, J. P., & Francis, F. J., 1978, Stability of Concord grape (V.Labrusca) anthocyanins in model systems. Journal of Food Science, 43: 1448–1456.

Cemerog˘ lu, B., Veliog˘ lu, S., & Is, ık, S. 1994, Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate. Journal of Food Science, 59: 1216–1217.

Clifford, M. N., 2000, Anthocyanins nature, occurrence and dietary burden. Journal of Science Food Agriculture, 80: 1063–1072.

Daravingas, G., & Cain, R. F., 1968, Thermal degradation of black raspberry anthocyanin pigments in model systems. Journal of Food Science, 33: 138–142.

Drdak, M., & Daucik, P., 1990, Changes of elderberry (Sambucus nigra) pigments during the production of pigment concentrates. Acta Aliment, 19: 3-7.

Dekazos, E. D., 1970, Anthocyanin pigments in red tart cherries. Journal of Food Science, 35: 237–241.

Dyrby, M., Westergaard, N., & Stapelfeldt, H., 2001, Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems. Food Chemistry,72: 431–437.

Fan-Chiang, H. J., & Wrolstad, R.E., 2005, Anthocyanin pigment composition of blackberries. Journal of Food Science, 70: 198–202.

Garzo´n, G. A., & Wrolstad, R. E., 2002, Comparision of the stability of pelargonidin-based anthocyanins in strawberry juice and concentrate. Journal of Food Science, 67: 1288–1299.

Kırca, A., Cemerog B., 2003, Degradation kinetics of anthocyanins in blood orange juice and concentrate. Food Chemistry, 81: 583-587.

Laleh, G. H.; Frydoonfar, H.; Heidary, R.; Jameei, R.; Zare,S., 2006, The effect of light, temperature, pH and species on stability of anthocyanin pigments in four Berberis species. Pak. J. Nutr, 5: 90–92.

Lee, J., Durst, R. W., & Wrolstad, R. E., 2002, Impact of juice processing on bluberry anthocyanins and polyphenolics: comparison of two pretreatments. Journal of Food Science, 67: 1660–1667.

Lee, J., Durst, R. W., & Wrolstad, R. E., 2005, Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study. Journal of AOAC International, 88: 1269–1278.

Malien-Aubert, C., Dangles, O., Amiot, M.,2001, Color stability of commercial anthocyanin-based extracts in relation to the phenolic composition. Protective effects byintra and intermolecular copigmentation. .JAgric Food Chem, 49: 170-176.

Markakis, P., Livingstone, G. E., & Fillers, G. R., 1957. Quantitative aspects of strawberry pigment degradation. Food Research, 22:117-130.

Maskan, M., 2006, Production of pomegranate (Punica granatum L.) juice concentrate by various heating methods: color degradation and kinetics.Journal of Food Engineering, 72: 218‑224.

Mazza, G., & Brouillard, R., 1987, Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. Food Chemistry, 25:207–225.

Min-Sheng ,S., Chien, P., 2007, Antioxidant activity, anthocyanins, and phenolics of rabbiteye blueberry(Vaccinium ashei) fluid products as affected by fermentation. Food Chemistry, 104: 182-187.

Nielsen, S. S., Marcy, J. E., & Sadler, G. D., 1993,. Principles of aseptic processing and packaging ,Washington DC: Food Processors Institute, 87–111.

Rhim, J. W., 2002, Kinetics of thermal degradation of anthocyanin pigment solutions driven from red flower cabbage. Food Science and Biotechnology, 11: 361-364.

Simunic´, V., Kovacˇ, S., Gasˇo-Sokacˇ, D., Pfannhauser, W., & Murkovic,M., 2005, Determination of anthocyanins in four Croatian cultivars of sour cherries (Prunus cerasus). European Food Research andTechnology, 220: 575–578.

Standard Institute and Industrial Researches of Iran. 1991, Fruit juice- Specifications.Standard No: 2685.

Stintzing, F. C., & Carle, R., 2004, Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition. Trends in Food Science and Technology, 15: 19-38.

Tanchev, S. S., 1972, Kinetics of the thermal degradation of anthocyanins of the raspberry. Zeitschrift fu¨r Lebensmittel Untersuchungund Forschung, 150: 28–30.

Turker, N., Aksay, S., & Ekiz, H. Y., 2004, Effect of storage temperature on the stability of anthocyanins of a fermented black carrot (Daucus carota var. L.) beverage: shalgam. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52:3807–3813.

Tzulker, R., Glazer, I., Bar-Ilan, I., Holland,D., Aviram, M., Amir, R., 2007, Antioxidantactivity, polyphenol content and relatedcompounds in different fruit juices and homogenates prepared from 29 different pomegranate accessions. J. Agric. Food Chem,55: 9559-957.

Wang, W. and S. Xu., 2007, "Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. Food Engineering, 82:271–275.

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 11, No. 2, Summer 2015, p. 107-115

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۱، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۴، ص. ۱۱۵-۱۰۷

Effects of temperature and solid content on degradation kinetics of anthocyanins in barberry *(Berberis vulgaris var asperma)*

M. Farhadi chitgar[1]- M.J. Varidi[2]- M. Varidi[3]& F. shahidi[4]

Received: 26-12-2012
Accepted: 16-03-2013

Abstract:

Barberry is an agricultural product, which is cultivated in large amounts, only in Iran. Its popularity as an ingredient has grown recently. It contains anthocyanins which can be used as natural food colorants. These compounds are useful for human health and have high economic value. Magnitude and duration of heating affect on anthocyanin stability. High temperatures degrade the anthocyanins and the rates of degradation depend on the presence of oxygen, pH and their chemical structures. In this study the effect of temperature and solid content on degradation kinetic of anthocyanins in *Berberis vulgaris var asperma* were determined over a temperature range of 70-90°C. Analysis of kinetic data suggested a first-order reaction for the degradation of barberry juice and concentrate anthocyanins. The half-life values were calculated 6.02, 3.32 and 1.06h for juice, 3.32, 1.84 and 0.76h for concentrate of 30 Brix and 3.19, 1.31 and 0.49h for concentrate of 50 Brix between 70 and 90°C, respectively.The temperature-dependent degradation was modeled using Arrhenius equation. By increasing solid content, the activation energy value was increased but D-value and Z-values were reduced. The results shows that the degradation of anthocyanins in concentrates occurred at a faster rate than in juice. By increasing the temperature degradation rates were increased both in juice and concentate.

Keywords: Anthocyanins, Degradation kinetics, Berberis juice , Concentrate

1, 2, 3 And 4- Former MSc Student , Associate Professor, Assistant Professor and Professor , Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Iran
(* - Corresponding Author Email: m.varidi@um.ac.ir)