نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۰، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۳، ص. ۱۳۵-۱۲۹

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 10, No. 2, Suumer 2014, p. 129-135

مطالعه اثرات غلظت‌های مختلف محلول ساکارز بر ویژگی‌های کمی وکیفی برش‌های خشک شده گلابی با محلول‌های باز تغلیظ شده اسمزی

حامد فاطمیان[۱*]- شادی گیاه چی[۲]- سید ابراهیم حسینی[۳]- عباس گرامی[٤]

تاریخ دریافت:۱۳۹۱/۱۲/۱۳
تاریخ پذیرش:۱۳۹۲/۷/۸

چکیده

فرایند خشک کردن به دلایل متعدد سبب افت ویژگی‌های کیفی محصول نهایی می‌شود. برای این منظور به کارگیری فرایندهای جایگزین و یاتیمارهای مقدماتی نظیرخشک کردن به روش اسمزی ضروری به نظر می‌رسد. دراین مطالعه درفرایند آبگیری اسمزی حلقه‌های گلابی رقم دوشس، اثرغلظت‌های ۵۰ و ۶۰ درصد وزنی- وزنی محلول ساکارز با دمای ثابت۳۰ درجه سانتیگراد، نسبت میوه به محلول ۱به۴، به همراه تعداد دفعات تغلیظ متوالی و استفاده‌های مجدد محلول (تا۵ بار)، برصفات کیفی شامل pH، درصد رطوبت، سختی وتغییرات رنگ بافت نمونه و pH ، کدورت و ویسکوزیته محلول مورد بررسی قرارگرفت. نتایج نشان دادکه با افزایش غلظت محلول اسمزی وطی دفعات تغلیظ متوالی، pH نمونه‌ها و محلول‌های اسمزی به ترتیب افزایش و کاهش یافت ($p<0.05$)، علت آن است که افزایش غلظت محلول سبب خروج بیشتر اسیدهای آلی از بافت نمونه‌های آبگیری شده، گردید. همچنین دفعات تغلیظ متوالی محلول، باعث افزایش کدورت محلول شد ($p<0.05$)، که دلیل آن ایجاد پیگمان‌های تولیدی دراثرتغلیظ‌های متوالی بود. نیز با افزایش غلظت محلول اسمزی میزان رنگ نمونه‌های اسمزی شده افزایش یافت ($p<0.01$) که علت آن خروج ترکیبات رنگی از بافت نمونه‌ها بود. همچنین بیشترین میزان سختی بافت، مربوط به نمونه‌های اسمزی شده بامحلولی است که پنج بار مورد تغلیظ متوالی قرارگرفت. از مجموع نتایج به دست آمده مشخص گردید، نمونه‌های آبگیری شده با محلول اسمزی ۵۰ درصدی که طی پنج بارمتوالی تغلیظ گردید، به‌عنوان نمونه برتر شناخته شد ($p<0.05$).

واژه‌های کلیدی : تغلیظ متوالی، محلول، آبگیری اسمزی، گلابی

مقدمه

اساس فرایند خشک کردن به روش اسمزی[۵]، قراردادن قطعات موادغذایی مانند میوه وسبزی دریک محلول هیپرتونیک است. این محلول‌ها دارای فشار اسمزی بالاو فعالیت آبی کمتری نسبت به سلول‌های موادغذایی هستند. باتوجه به اینکه دیواره سلول‌های موادغذایی می‌توانند به‌عنوان یک غشا نیمه تراوا عمل کنند، لذا یک نیروی محرکه موثر جهت حرکت آب بین ماده غذایی و محلول اسمزی ایجاد می‌شود و چون این دیواره کاملا" انتخابی عمل نمی‌کند، لذا همواره نفوذی از مواد حل شده محلول به درون ماده غذایی و بالعکس اتفاق می‌افتد. در طول فرآیند اسمزی سه جریان انتقال جرم به صورت ناهمسو اتفاق می‌افتند که شامل خروج آب از داخل بافت سلولی به درون محلول اسمزی (WL) [۶]، جذب مواد جامد ازمحلول به درون بافت ماده غذایی توسط غشا نیمه تراوای دیواره سلول (SG) [۷] و همچنین تراوش مقادیری از مواد محلول درون سلولی نظیر اسیدها، ویتامین‌ها، ساکاریدها و نمک‌های معدنی به درون محلول غلیظ ترصورت می گیرد. انتشار مواد جامد محلول به سمت فاز آبی به مراتب کمتراز انتشارآب است (Lazarides *et al.*, 1995., Helpin and Hosahalli, 2005., Mayor *et al.*, 2006). به منظور یافتن راه حل‌های مناسب جهت استفاده‌های مجدد

۱- استادیار گروه علوم صنایع غذایی، موسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی ، کرج
(*-نویسنده مسئول: (Email:hfatemian@yahoo.com
۲ و ۳- دانش آموخته کارشناسی ارشد و استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران
۴- دانشیار گروه آمار، دانشکده آمار، ریاضی و علوم کامپیوتر، دانشگاه تهران

5- Osmotic dehydration

6- Water loss
7- Solid gain

از محلول‌های بکار رفته در فرایند اسمز می‌توان، از تغلیظ‌های متوالی محلول‌های اسمزی نظیر افزودن ماده خشک محلول و یا استفاده توام از حرارت دهی و افزودن ماده خشک محلول استفاده کرد که این عمل در یک فرایند مداوم و پیوسته، اثر منفی بر کاهش کیفیت نهایی محصول تولید شده ندارد (Andrade *et al*., 2007).

طی فرایند اسمزی روی محلول‌های چند باراستفاده شده[1] درنمونه‌های کیوی نشان داده شدکه کاهش pH، در زمانی‌که محلول چندبارطی فرایند آبگیری اسمزی قرار می‌گیرد، می‌تواند عامل ممانعت کننده از رشد میکروارگانیسم‌ها باشد و نیز حضور اسیدها درمحلول اسمزی باعث جلوگیری از قهوه‌ای شدن آنزیمی است (Valdez-Fragoso *et al*., 1998., Garcıa-Martınez *et al*., 2002). مطالعات انجام شده نشان داد که استفاده‌های متعدد و متوالی از محلول‌های اسمزی سبب افزایش کدورت[2] وگاهی تغییرات منفی در رنگ این محلول‌ها می شود. در برخی موارد جدا شدن دانه‌ها، قطعات پالپ وپروتئین‌های ماده غذایی وورود آن‌ها به درون محلول اسمزی باعث کدورت وکف محلول می‌شود و همچنین گاهی موارد به علت واکنش اکسیداسیون آنزیمی یا بخاطر واکنش‌های قهوه‌ای شدن غیرآنزیمی می‌باشدکه خود مشکل مهمی برای ادامه فرایند و به‌کارگیری مجدد محلول است. بدون شک ارزیابی این ویژگی می‌تواند به‌عنوان یکی از فاکتورهای کیفی محلول‌های اسمزی در انتخاب و مدیریت مناسب به‌منظور استفاده‌های مجدد از آن‌ها مورد توجه قرار گیرد (Della Rosa *et al*., 2000) .

مواد و روش‌ها

آماده سازی نمونه‌های مورد آزمایش (آبگیری نمونه‌ها به روش اسمزی و عملیات تغلیظ مجدد)

این تحقیق بر روی گلابی واریته دوشس[3] با رطوبت اولیه ۸۷/۲۳ درصد، میزان قند کل ۷/۴ درصد و pH برابر ۴/۱۵ که یکی از باغات اطراف کرج خریداری گردید، انجام شد. عملیات آماده سازی به صورت شستشو، جدا کردن ابتدا و انتهای نمونه ها ودر نهایت حلقه کردن نمونه‌ها به ضخامت ۱۰ میلیمتر بود. در این تحقیق ازمحلول اسمزی ساکارز با غلظت‌های ۵۰ و۶۰ درصد وزنی–وزنی و نسبت میوه به محلول ۱ به ۴ استفاده شد. پس از آماده سازی اولیه، نمونه‌های حلقه شده توزین و سپس به بشر حاوی محلول‌های ساکارز انتقال داده شد. عملیات آبگیری برای مدت ۱۸۰ دقیقه انجام گردید و در این مدت هر ۳۰ دقیقه جرم مشخصی از نمونه‌ها حدود ۱۰۰ تا ۱۵۰ گرم، از محلول اسمزی خارج شده و با استفاده از کاغذ خشک کن لایه سطحی محلول ساکارز از روی نمونه ها جدا شد، تا خطایی در آزمایش‌ها صورت نگیرد و سپس مورد آزمایش‌های فیزیکی شامل pH ، درصد رطوبت، تغییر رنگ، سختی بافت و نیز در همین زمان محلول‌های اسمزی ازنظر pH ، کدورت، بریکس و ویسکوزیته مورد بررسی قرار گرفت. بعد از هر مرحله آبگیری به روش اسمزی ابتدا محلول به دست آمده را توسط فیلترهای مناسب آزمایشگاهی صاف کرده، سپس میزان غلظت محلول اسمزی با استفاده از روش تعادل جرمی پیرسون و بر مبنای اضافه کردن پودر ساکارز، مجددا به غلظت اولیه ۵۰ و۶۰ درصد وزنی/ وزنی رسانده شد (Walker, 2004).

اندازه گیری pH در نمونه‌ها و محلول‌های اسمزی

برای این منظور از دستگاه pH مترآنالیتیک مدل Metrohm 691 استفاده شد. ابتدا pH متر بااستفاده از بافرهای ۴ و ۷ کالیبره شد. سپس مقداری از نمونه و محلول به صورت مجزا در بشری ریخته شدو دردمای ثابت ۳۵ درجه سانتیگراد pH آن اندازه گیری شد (پروانه، ۱۳۸۵).

اندازه گیری میزان کدورت محلول اسمزی

برای این منظور ازدستگاه اسپکتوفتومتر مدل Novaspect استفاده شد. ابتدا درون یک سل تمیز مقداری آب مقطر ریخته و با آن دستگاه روی صفر تنظیم گردید، سپس مقداری از محلول را در دمای ثابت ۳۵ درجه سانتیگراد درون سل دیگری ریخته و با طول موج ۳۵۰ نانومتر عدد دستگاه خوانده شد (فاطمیان، ۱۳۷۵).

اندازه گیری میزان سختی بافت

برای این منظور دستگاه اندازه گیری ویژگی‌های رئولوژیکی مدل Hounsfild – H5KS مورد استفاده قرار گرفته شد. میزان سختی محصول بر اساس رابطه ذیل اندازه گیری گردید (Mohsenin, 1986):

$$SS = F / \pi.d.l \qquad (۱)$$

SS= مقاومت بافت درمقابل نیروی برش توسط پروب (N/mm^2)، F= نیروی عمودی وارد بر واحد سطح نمونه (برحسبN) ، d = قطر پروب (درشرایط ۰/۰۰۰۸ متر و نوع ته صاف)، l = ضخامت بافت نمونه در نقطه وارد آمدن نیرو (m)

اندازه گیری رنگ

میزان رنگ توسط دستگاه رنگ سنج مدل Hunterlab-D25-9000 و با استفاده از پارامترهای هانتر برحسب روشنی یا سفید (L*)،

1- Reused
2- Turbidity (Tr)
3- Duchess

قرمزی- سبزی (a*) و آبی- زردی (b*) بیان گردید. تغییر رنگ کلی (ΔE) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد (Mohsenin, 1986):

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2} \quad (۲)$$

تجزیه و تحلیل آماری

داده های بدست آمده از مجموع آزمایش‌های انجام شده بر مبنای آرایش فاکتوریل در قالب طرح کاملا" تصادفی به کمک نرم افزار Minitab-۱۶ مورد تجزیه و تحلیل قرارگرفت ومقایسه میانگین‌ها توسط آزمون دانکن صورت گرفت. همه آزمایش‌ها در ۳ تکرار انجام شد.

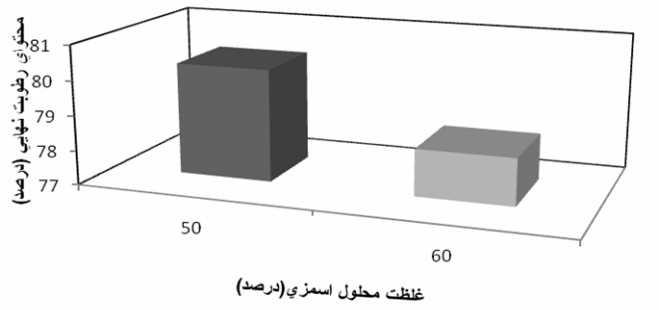
نتایج وبحث

اثرتغییرات غلظت محلول اسمزی برمحتوای رطوبت نهایی

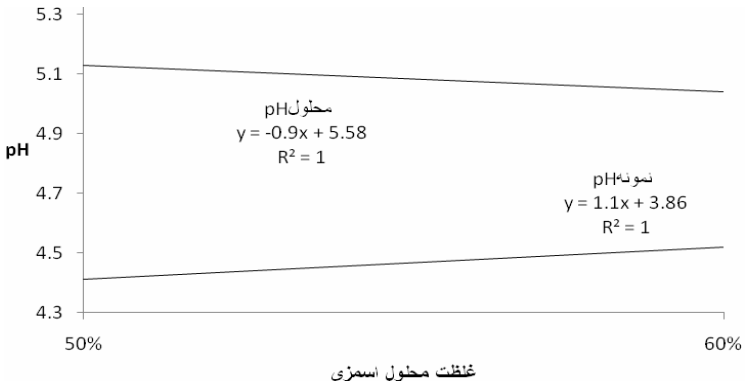
همان طورکه در شکل۱ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت محلول اسمزی، محتوای رطوبت نهایی بر مبنای وزن مرطوب درنمونه‌ها کاهش می‌یابد ($p<۰/۰۵$). این امربه این علت است که افزایش غلظت محلول، پتانسیل اسمزی و میزان رطوبت گیری نمونه‌ها را افزایش می‌دهد. به همین دلیل محتوای رطوبت نهایی در نمونه‌هایی که درمحلول غلیظتر مورد فرایند اسمز قرار گرفته اند کمتراست (Azoubel *et al*., 2003., Telis *et al*., 2003., Hussain *et al*., 2004., Mayor *et al*., 2006., Andrade *et al*., 2007).

اثرتغییرات غلظت محلول اسمزی بر میزان pH نمونه و محلول اسمزی

آن گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت محلول اسمزی pH نمونه‌های اسمزی شده افزایش می گردد ($p<۰/۰۵$). علت آن است که افزایش غلظت محلول اسمزی به همراه افزایش خروج آب سبب خروج بیشتر اسیدهای آلی از بافت نمونه‌های آبگیری شده نیز می‌شود. همچنین با افزایش غلظت محلول اسمزی، میزان pH محلول کاهش می‌یابد. علت آن است که افزایش غلظت باعث خروج بیشتر اسیدهای آلی از بافت نمونه‌ها به درون محلول شده و در نتیجه pH محلول کاهش می‌یابد (Farkas *et al*., 1969., Dixon *et al*.,1977., Hussain *et al*., 2004).



شکل ۱- اثرتغییرات غلظت محلول اسمزی برمحتوای رطوبت نهایی نمونه



شکل ۲- اثرتغییرات غلظت برمیزان pH نمونه و محلول اسمزی

اثرتغییرات غلظت محلول اسمزی برمیزان رنگ نمونه‌های اسمزی شده

مطابق شکل۳ مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت محلول اسمزی میزان رنگ نمونه‌های اسمزی شده افزایش می‌یابد (p<۰/۰۵). درحقیقت با افزایش غلظت محلول اسمزی میزان خروج رطوبت و به همراه آن ترکیبات رنگی و نیز پیگمان‌های خروجی از بافت نمونه‌های اسمزی شده افزایش یافته، لذا میزان شدت رنگ در نمونه‌های اسمزی شده افزایش می‌یابد Hussain *et al*., 2004., Corza *et al*., 2006., Falad *et al*., 2007., Osorio et al., 2007).

اثرتعداد دفعات تغلیظ متوالی محلول برمحتوای رطوبت نهایی نمونه‌های اسمزی شده

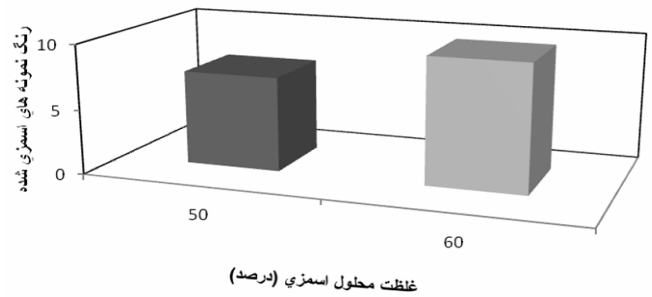
باتوجه به شکل۴، با افزایش تعداد دفعات تغلیظ متوالی، محتوای رطوبت باقی مانده بر مبنای وزن مرطوب در نمونه‌ها افزایش می‌یابد (p<۰/۰۵). به نظر می‌رسدکه با افزایش تعداد دفعات تغلیظ متوالی محلول‌های اسمزی، ظرفیت و پتانسیل رطوبت‌گیری آن‌ها کاهش یافته، لذا محتوای رطوبت نهایی نمونه‌های اسمزی شده به وسیله چنین محلول‌هایی افزایش می‌یابد.

اثرتعداد دفعات تغلیظ متوالی محلول برمیزان pH نمونه‌ها و محلول‌ها

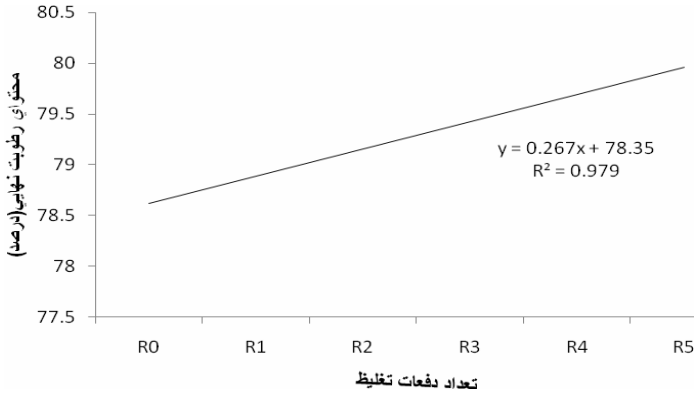
باتوجه به شکل۵، افزایش دفعات تغلیظ محلول، باعث افزایش pH نمونه وکاهش pH محلول درانتهای فرایند اسمزی می‌شود (p<۰/۰۵). ازآن جایی که با افزایش تعداد دفعات تغلیظ متوالی محتوای اسیدهای خوراکی محلول افزایش وpH آن کاهش می‌یابد، لذا ظرفیت محلول برای پذیرش اسیدهای خوراکی جدید کاهش می‌یابد به همین دلیل جذب اسید و خروج آن از بافت نمونه‌های اسمزی شده کاهش یافته و pH نمونه‌های اسمزی شده افزایش می‌یابد (Valdez- Fragoso *et al*., 1998., Garcıa-Martınez *et al*., 2002., Peiro *et al*., 2005).

اثرتعداد دفعات تغلیظ متوالی محلول برسختی بافت نمونه‌های اسمزی شده

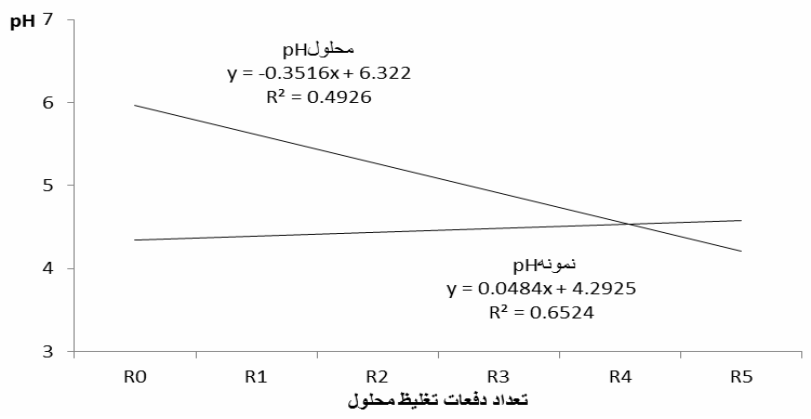
باتوجه به شکل۶، بیشترین میزان سختی بافت، مربوط به نمونه‌ای است که در محلول اسمزی که پنج بار متوالی تغلیظ شده است، مورد فرایند آبگیری اسمزی قرار گرفته است (p<۰/۰۵).



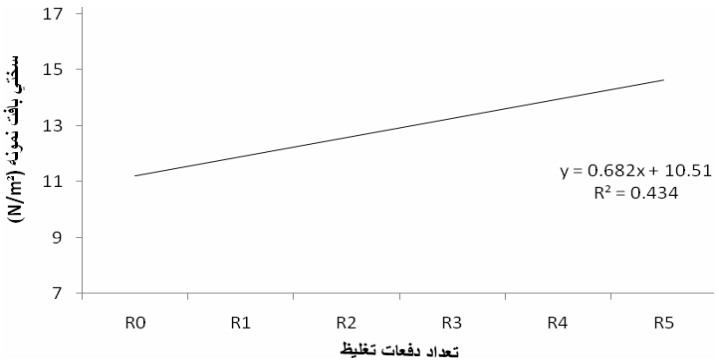
شکل ۳- اثرتغییرات غلظت محلول اسمزی برمیزان رنگ نمونه‌های اسمزی شده



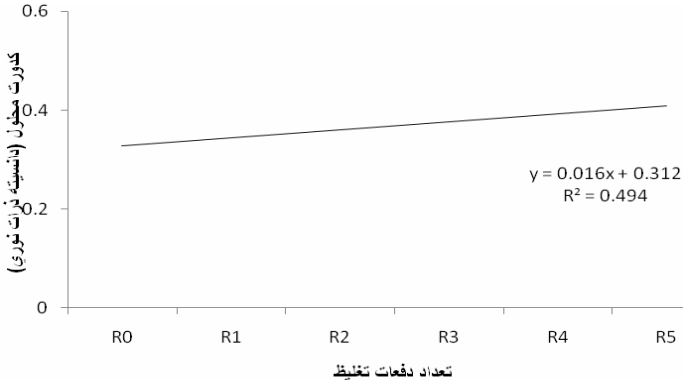
شکل ٤- اثرتعداد دفعات تغلیظ متوالی محلول برمحتوای رطوبت نهایی نمونه‌های اسمزی شده



شکل ۵- اثرتعداد دفعات تغلیظ متوالی محلول برمیزان pH نمونه‌ها ومحلول‌ها



شکل ٦- اثرتعداد دفعات تغلیظ متوالی محلول برسختی بافت نمونه ها



شکل ۷- اثرتعداد دفعات تغلیظ متوالی محلول برمیزان کدورت محلول

در حقیقت افزایش تعداد دفعات تغلیظ محلول اسمزی، سختی بافت نمونه‌های آبگیری شده با این محلول ها را افزایش می‌دهد. این امر می‌تواند به دلیل افزایش نفوذ مولکول‌های ساکارز به درون بافت نمونه‌های غوطه ور شده در محلول‌های باز تغلیظ شده باشد. زیرا با افزایش نفوذ مواد جامد محلول به درون بافت ماده غذایی، در خلال فرایند خشک کردن اسمزی، سختی بافت ماده غذایی افزایش می‌یابد (کلباسی و فاطمیان، ۱۳۸۰).

اثرتعداد دفعات تغلیظ متوالی محلول برمیزان کدورت محلول

با توجه به نتایج نمایش داده شده در شکل ۷ تعداد دفعات تغلیظ متوالی محلول، باعث افزایش کدورت محلول در انتهای فرایند اسمزی می‌شود ($p<۰/۰۵$) که دلیل آن، ایجاد پیگمان‌های تولیدی در اثر

تغلیظ‌های متوالی، مواد معلق خروجی ازبافت و پیگمان‌های خروجی ازنمونه به داخل محلول می‌باشد (Della Rosa *et al*., 2000).

نتیجه گیری

مطابق این تحقیق با افزایش غلظت محلول اسمزی، محتوای رطوبت باقی مانده برمبنای وزن مرطوب در نمونه‌ها کاهش یافت، که می‌توان علت را افزایش پتانسیل اسمزی و میزان رطوبت گیری طی فرایند آبگیری اسمزی دانست. همچنین افزایش غلظت باعث خروج بیشتر اسیدهای آلی از بافت نمونه‌ها به درون محلول شد و درنتیجه pH محلول کاهش یافت. به نظر می‌رسد که علاوه بر وجود ذرات بسیار ریز معلق باقیمانده از نمونه‌های اسمزی شده، افزایش غلظت محلول نیز درمیزان کدورت آن‌ها موثر است. همچنین خروج ترکیبات رنگی از بافت، باعث افزایش رنگ نمونه‌های اسمزی شده درغلظت بالاتر گردید. نیز طی دفعات تغلیظ متوالی محلول، محتوای اسیدهای خوراکی محلول افزایش وpH آن کاهش یافت. لذا ظرفیت محلول برای پذیرش اسیدهای خوراکی جدیدکم‌تر شد. از این رو جذب اسید و خروج آن از بافت نمونه‌های اسمزی شده کاهش یافته و pH نمونه‌ها افزایش یافت. همچنین به نظر می‌رسد بیشترین میزان سختی بافت، مربوط به نمونه ای است که درمحلول اسمزی که پنج بار متوالی تغلیظ شده است، مورد فرایند آبگیری اسمزی قرارگرفته است. این امر می‌تواند به دلیل افزایش نفوذ مولکول‌های ساکارز به درون بافت نمونه‌های غوطه ور شده در محلول‌های باز تغلیظ شده باشد. مجموع نتایج نشان داد، نمونه‌های آبگیری شده با محلول اسمزی ۵۰ درصدی که طی پنج بارمتوالی تغلیظ گردید، به‌عنوان نمونه برتر شناخته شد

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از موسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، که تمام امکانات لازم جهت انجام این مطالعه را فراهم نموده است، سپاسگزاری می‌شود.

منابع

پروانه، و.، ۱۳۸۶، کنترل کیفی و آزمایشهای شیمیایی مواد غذایی، انتشارات دانشگاه تهران، ۷۹.

کلباسی، ا. و فاطمیان، ح.، ۱۳۸۰، تأثیر ویژگیهای فرآیند اسمزی بر خصوصیات کیفی برگه های سیب زرد لبنانی، مجله علوم کشاورزی ایران، جلد۳۳ ، شماره ۴.

Andrade, S. A. C., Neto, B. B., Salgado, S. M. and Guerra, N. B., 2007, Influence of edible coatings in the reduction of solids uptake in osmotically dehydrated Jenipapos. Journal of Food Science and Technologies, 27, 39 – 43.

Azoubel, P. M. and Murr, F. E. X., 2003, Mass transfer kinetics of osmotic dehydration of cherry tomato. Journal of Food Engineering, 61, 291–295.

Corzo, O., Bracho, N. and Marval, J., 2006, Effects of brine concentration and temperature on color of vacuum pulse osmotically dehydrated sardine sheets. Journal of Food Science and Technology, 39, 665-670.

Della Rosa, M. D. and Giroux, F., 2000, Osmotic treatment (OT) and problem related to solution management. Journal of Food Engineering, 49, 223-236.

Dixon, G. M. and Jen J. J., 1977, Changes of sugars and acids of osmotic-dried apple slices. Journal of Food Science, 49, 1126-1127.

Falade, K. O., Igbeka, J. C. and Ayanwuyi, F. A., 2007, Kinetics of mass transfer and color changes during osmotic dehydration of watermelon. Journal of Food Engineering, 80, 979–985.

Farkas, D. F. and Lazar, M. E., 1969, Osmotic dehydration of apple pieces: Effects if temperature and syrup concentration on rate. Journal of Food Technology, 23, 90-92.

Garcıa-Martınez, E., Martınez–Monzo, J., Camacho, M. M. and Martınez-Navarret N., 2002, Characterisation of reused osmotic solution as ingredient in new product formulation. Journal of Food Research International, 35, 307–313.

Helpin, Hosahalli. "Osmotic dehydration" International Journal for Reviews in Postharvest Biology and Technology, spr 2005. [On line]. http://www.stewatpostharvest.com.stewatpostharvest/DOI:10.2212.

Hussain, I., Iqbal, M. and Ayub, N., 2004, Effect of Sucrose and Glucose Mixture on the Quality Characteristics of Osmotically Dehydrated Banana Slices. Pakistan Journal of Nutrition, 5, 282-284.

Lazarides, H. N., Katsanides, E. and Nicolaides, A., 1995a, Mass transfer kinetics during osmotic preconcentration aiming at minimal solute uptake. Journal of Food Engineering, 25(2), 151-166.

Mohsenin, N. N., 1986, Physical properties of plant and animal materials. Gordon and Breach Science Publ, New York, NY, USA, Vol. 1.

Mayor, L., Moreria, R., Chenlo, F. and Sereno, A. M., 2006, Kinetics of osmotic dehydration of pumpkin with sodium chloride solution. Journal of Food Engineering, 74, 253-262.

Osorio, C., Franco, M. S., Castaño, M. P., González-Miret, M. L., Heredia, F. J. and Morales, A. L., 2007, Colour

and 7 flavor changes during osmotic dehydration of fruit. Innovative Food science and Emerging Technologies, 8, 353–359.

Peiro, R., Dias, V. M. C., Camacho, M. M., and Martınez-Navarrete, N., 2005, Micronutrient flow to the osmotic solution during grapefruit osmotic dehydration. Journal of Food Engineering, 74, 299–307.

Telis, V. R. N., Murari, R. C. B. D. L. F. and Yamashita, B., 2003, Diffusion coefficients during osmotic dehydration of tomatoes in ternary solutions. Journal of Food Engineering, 61, 253–25.

Valdez-Fragoso, A., Welti-Chance, J. and Giroux, F., 1998, Properties of sucrose solution reused in osmotic dehydration of apples. Journal of Drying Technology, 6(7), 1429-1445.

Walker. "Introduction to Food Processing, Mass & Energy Balance" ,2004. [On line]. http://www.sst-web.tees.ac.uk