نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۸، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۱، ص. ۳۳۶-۳۲۷

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 8, No. 3, Fall 2012, p. 327-336

بررسی عوامل موثر بر فرآیند استخراج شیره از خرمای واریته کلوته و بهینه یابی آن با استفاده از متدولوژی سطح پاسخ

مهدی جلالی[۱]- اسماعیل عطای صالحی[۲*]- محمد حسین حداد خداپرست[۳]

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۰/۲۶
تاریخ پذیرش: ۹۱/۶/۲۳

چکیده

با وجود سطح وسیع کشت خرما در ایران تنها ۱۱ تا ۱۲ درصد خرمای تولیدی، جذب صنایع فرآوری و بسته بندی می شود و به دلیل میزان بالای ضایعات و عدم مرغوبیت خرما، به ناچار بخش زیادی از خرمای تولید شده به مصرف خوراک دام می رسد. بنابراین، بهبود فرآیند های تولید شیره خرما و قند مایع یکی از روشهای جدید در صنایع تبدیلی جهت تبدیل خرماهای ضایعاتی به فرآورده های با ارزش افزوده بالاتر به منظور تامین نیازهای داخلی و نیز صادرات بخشی از این فرآورده ها در راه تحصیل ارز و همچنین در راستای کاهش واردات فرآورده های مشابه می باشد. در این تحقیق، از متدولوژی رویه پاسخ و طرح مرکب مرکزی صاف به منظور بررسی تاثیر دما (۶۰-۸۰ °C)، pH (۴-۷)، زمان (۵-۱ ساعت) و نسبت اختلاط (۱:۵، ۱:۴ و ۱:۳) بر راندمان استخراج و میزان جذب شیره (عسل خرما) از خرمای درجه دوم واریته کلوته و بهینه سازی عملیاتی فرآیند استخراج بهره گرفته شد. بر اساس نتایج به دست آمده در این تحقیق، هر چهار متغیر مستقل تاثیر معنی داری بر فرآیند استخراج عصاره از خرما داشتند، ولی تاثیر زمان بر میزان جذب معنی دار نبود. بر اساس نتایج بدست آمده مشخص شد که نسبت اختلاط آب و خرما بیشترین تاثیر را بر فرآیند استخراج داشت. نتایج نشان داد که افزایش دما، زمان و نسبت اختلاط و همچنین کاهش pH موجب افزایش راندمان استخراج عصاره می شود، در حالی که افزایش دما و کاهش pH تاثیر منفی بر شفافیت شربت داشت. شرایط عملیاتی بهینه که برای فرآیند استخراج به دست آمد شامل دمای ۷۷/۴۵°C، pH=۴، زمان ۵ ساعت و نسبت اختلاط ۱:۴ بود که در این شرایط بهینه راندمان و میزان جذب به ترتیب برابر ۶۲/۵ درصد و ۰/۲۸ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: خرمای کلوته، بهینه سازی استخراج عصاره خرما، متدولوژی سطح پاسخ

مقدمه

خرما یک میوۀ هسته دار است که از درخت نخل از خانواده *Palmaceae* به دست می آید و در مقایسه با بسیاری از میو ه ها در وزن مساوی، مقادیر بیشتری انرژی، املاح و ویتامین های ضروری بدن را تامین می کند (زارع و همکاران، ۱۳۸۴).

بر اساس آمار و اطلاعات سازمان خواروبار و کشاورزی جهانی (FAO) در سال ۲۰۰۹ ، ایران با دارا بودن شرایط مناسب برای کشت خرما، از نظر سطح زیرکشت (۱۶۳۴۵۳ هکتار) و میزان تولید (۱۰۸۸۰۴۰ تن) دارای مقام دوم جهان و از نظر مقدار صادرات (۶۸۸۳۷ تن) مقام چهارم جهان را دارا می باشد.

خرما علاوه بر نقش تغذیه ای و درآمدی که براستانهای جنوبی کشور دارد به عنوان یک محصول عمده صادرات غیرنفتی کشور محسوب می شود و صادرات آن دارای قدمت طولانی است. صادرات خرمای ایران در طی سنوات گذشته همواره در نوسان بوده، به طوریکه در اکثر سالها دارای رشد منفی بوده است. موانع بهداشتی از اصلی ترین موانع صادراتی خرما محسوب می شود که برای از بین بردن این موانع راهی جز برنامه ریزی در راستای قانونمند کردن و به روز کردن اصول بهداشتی و روش صادراتی وجود ندارد (ایران منش، ۱۳۷۹؛ حداد خداپرست و همکاران، ۱۳۸۹). با وجود سطح وسیع کشت خرما در ایران تنها ۱۱ تا ۱۲ درصد خرمای تولیدی، جذب صنایع فراوری و بسته بندی می شود و به دلیل میزان بالای ضایعات و عدم مرغوبیت خرما، به ناچار بخش زیادی از خرمای تولید شده به مصرف خوراک دام می رسد. بنابراین، بهبود فرایند های تولید شیره

۱ و ۲ – دانشجوی کارشناسی ارشد و استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قوچان، گروه علوم و صنایع غذایی، قوچان، ایران
(*- نویسنده مسئول: Email: esmail49@yahoo.com)
۳- استاد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

خرما و قند مایع خرما با هدف افزایش تولید این فـراورده هـا و رونـق بیشتر اقتصاد کشور در خور توجـه اسـت (حـق نظـری، ۱۳۸۳؛ زارع و همکاران، ۱۳۸۵).

استخراج شیره خرما و تغلیظ آن همراه با حذف رنگ، عطر و طعم نامناسب با روشهای فیزیکی و شیمیایی جهت تبدیل مایع غلیظ شـده که شباهت زیادی به عسل دارد، یکـی از روشـهای جدیـد در صـنایع تبدیلی جهت تبدیل خرماهای ضـایعاتی بـه فـرآورده هـای بـا ارزش افزوده بالاتر به منظور تامین نیازهای داخلی و نیز صادرات بخـشی از این فـرآورده هـا در راه تحـصیل ارز و همچنـین در راسـتای کـاهش واردات فرآورده های مشابه می باشـد (حـداد خداپرسـت و همکـاران، ۱۳۸۹).

در روند استخراج، مهمتـرین فـاکتور نـسبت اخـتلاط آب و خرمـا است. یکی دیگر از پارامترهای موثر دما و کنتـرل آن در حـین عمـل است، زیرا حرارت بالا باعث کاراملیزاسیون قند نمونه شده کـه عـلاوه بر کاهش درصدی از قند باعث تولید رنگ اضافی در شیره خرمـا مـی شود که در مرحله رنگبری مشکلاتی را بوجود می آورد. از پارامترهای موثر دیگر می توان به واریته خرما، نحوه اختلاط، زمان اختلاط، pH، در صورت استفاده، نوع و نسبت آنزیمهـای پکتولیتیـک و سـلولیتیک اشاره نمـود (حـداد خداپرسـت و همکـاران، ۱۳۸۹؛ زارع و همکـاران، ۱۳۸۵؛ بهرامیان و همکاران، ۲۰۱۰).

سیف کردی و همکاران در سال ۱۳۷۲ به منظور تهیه شیره جهت استخراج قند از خرمای کبکاب و پیارم از دمای ۶۰ درجه سانتی گـراد توسط حمام آب گرم به مدت ۲ ساعت استفاده کردند. طبق نتایج این محققان میزان استخراج قند با درجه حرارت افزایش مـی یابـد. نتـایج مشابهی نیز توسط مولا و همکاران (۱۳۷۲) به دست آمده است. ابیز و همکاران در سال ۲۰۱۱ با بررسی راندمان استخراج شیره خرما از سـه واریتـه شـامل Deglet Nour،Allig و Kentichi تحـت شـرایط مختلف استخراج، بدون استفاده از آنزیم راندمانی بـین ۶۸-۶۳ درصـد را نتیجه گرفتند و اعـلام کردنـد کـه دلیـل متفـاوت بـودن رانـدمان استخراج شربت از این واریته ها، احتمالا بخاطر تفاوت در مقدار مـواد جامد محلول و سایر ترکیبات این سه واریته خرما باشد، چرا که انـدازه گیری ترکیبات شیمیایی این واریته ها نشان داد که بریکس متفـاوتی دارند.

خرمای واریته کلوته از ارقام مهم و رایـج در اسـتان کرمـان مـی باشد که تاکنون تحقیقی در مـورد بررسـی رانـدمان اسـتخراج شـیره، ترکیبات شیمیایی و تـاثیر فاکتورهـای مـوثر بـر رانـدمان آن صـورت نگرفته است. این رقم خرما به رنگ قهوه‌ای متمایل به سـیاه و رنـگ خارک آن زرد اسـت. خرمـای کلوتـه بیـشتر در شـهرهای جیرفـت و کهنوج از استان کرمان به عمل می‌آید. بنابراین هدف از ایـن تحقیـق بررسی و بهینه یابی شرایط استخراج شیره از خرمای درجه دوم واریته کلوته به منظور تولید عسل خرما می باشد.

مواد و روش ها

مواد و تجهیزات

تحقیق حاضر بر روی خرمای درجه دوم واریته کلوته انجـام شـد. خرما به صورت یکجا از بازار مـشهد تهیـه و تـا شـروع آزمایـشات در سردخانه بالای صفر نگهداری شد. ویژگی های خرما شـامل رطوبـت، پروتئین، خاکستر و قند کل طبق روش های استاندارد AOAC اندازه گیری شدند (AOAC, 2000).

روش کار

به منظور استخراج حداکثر عصاره قندی از خرما، ابتدا مقدار مـورد نظر خرما را از سردخانه بیرون آورده و سپس در دمای محیط قرار داده شد تا به دمای آزمایشگاه برسد. دلیل این امر این بود که بافـت خرمـا داخل سردخانه سفت شده و هنگام همزدن بـا همـزن دسـتی فرآینـد همگن کردن و در نتیجه دیفوزیون به خوبی انجام نمی شد. سپس به منظور افزایش سطح تماس آب با خرمـا و تـسریع فرآینـد دیفوزیـون، خرما با دست به قطعات کوچکتری تبدیل شده و با۵۰۰ گرم آب مقطر (w/w) با نسبت های مختلفی مخلـوط شـد. بـرای اسـتخراج هرچـه بیشتر شیره قندی خرما، آب و خرمـای مخلـوط شـده توسـط همـزن دستی با دور پایین به مدت ۲ دقیقه همگن شد. سـپس توسـط اسـید سیتریک ۵ نرمال و هیدروکسید سدیم ۱ نرمال pH مخلوط در مقـدار مورد نظر تنظیم شد. بشر حاوی نمونه به داخل بن ماری بـا دماهـای متفاوت منتقل و پس از زمان های مختلف در دمای مورد نظر، توسـط آب سرد تا دمای محیط سرد شد. محلول سرد شده توسط فیلتر هـای پارچه ای صاف و بلافاصله پارامترهای مورد نظر اندازه گیری گردیـد. به منظور جلوگیری از گرفتگی فیلترهای پارچه ای عمل صاف کـردن در مرحله اول توسط صافی پارچه ای با مش بزرگتر انجام شد، سـپس فیلترات حاصله توسط صافی پارچه ای با مش ریزتر صاف شد.

راندمان استخراج (RSS[1]) بر اساس روش آل-هوتی و همکـاران در سـال ۲۰۰۲ و ابیـز و همکـاران در سـال ۲۰۱۱ مطـابق رابطـه ۱ اندازه‌گیری شد.

$$RSS = \frac{W_1 \times TSS}{W_0} \qquad (۱)$$

که در رابطه فوق، W_1 وزن عصاره اسـتخراج شـده، TSS میـزان درصد مواد جامد محلول کل عصاره و W_0 وزن اولیه پالپ خرمـا مـی باشند. میزان جذب نیز که معیاری از کـدورت شـربت اسـتخراج شـده است، بر اسـاس روش بهرامیـان و همکـاران در سـال ۲۰۱۰، توسـط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۶۰ نانومتر اندازه گیری شد.

1- Recovery of Soluble Solids

طرح آماری و تجزیه و تحلیل داده ها

در این تحقیق از متدولوژی سطح پاسخ[1] (RSM) با طرح مرکب مرکزی صاف (FCCD) جهت یافتن اثر متغیرهای مستقل شامل pH (x_1 ، ۷-۴)، زمان (x_2، ۵ ،۱-۵ ساعت)، دما (x_3، ۸۰ ،۶۰-۸۰ درجه سانتی گراد) و نسبت اختلاط آب و خرما (x_4، ۵ :۱ ،۳-۱:۵) بر راندمان استخراج (٪) و میزان جذب شیره از خرمای واریته کلوته مورد بررسی قرار گرفت. داده های به دست آمده در این طرح با استفاده از نرم افزار Design Expert مدل6.0.2 (میناپولیس آمریکا[2]) مدلسازی شده و شکل های سه بعدی (منحنی های سطح پاسخ) جهت بررسی رابطه میان پاسخ و متغیرهای مستقل رسم شد. جهت تعیین نقطه بهینه از روش بهینه یابی عددی نرم افزار مذکور استفاده گردید. تابع پاسخ (y) شامل راندمان استخراج و میزان جذب بود که بر آن ها مدل چند جمله ای درجه دوم زیر برازش شد.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + \varepsilon \quad (۲)$$

که b_{ij}, b_{ii}, b_i, b_0 ضرایب رگرسیونی برای به ترتیب عرض از مبدا، و اثرات خطی، درجه دوم و بر هم کنش هستند. ضرایب مدل با استفاده از روش حداقل مربعات که یک تکنیک رگرسیونی چندگانه است، محاسبه می گردند. پس از بدست آوردن ضرایب رگرسیونی، پاسخ تخمین زده شده را می توان به سادگی با استفاده از رابطه مدل محاسبه کرد (رابطه های ۳ و ۴).

نتایج و بحث

ترکیب شیمیایی خرما

خرمای مورد استفاده در این تحقیق جهت استخراج شیره، خرمای درجه دوم واریته کلوته بود که از نظر برخی ویژگی ها شامل رطوبت، خاکستر، پروتئین و قند کل مورد آنالیز قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی خرمای واریته کلوته مورد استفاده در این تحقیق

رطوبت (٪)	خاکستر (٪)	قند کل (٪)	پروتئین (٪ N×۶/۲۵)
۲۳/۷۶	۱/۸۴	۷۴/۷۶	۲/۳۱۱

گزینش مدل مناسب

به منظور حصول مدل های تجربی برای پیش بینی هر کدام از پاسخ ها (راندمان استخراج و میزان جذب) رابطه های خطی و چند جمله ای درجه دوم (رابطه ۲) بر داده های به دست آمده از آزمایش‌ها برازش شدند. سپس این مدل ها مورد آنالیز آماری قرار گرفتند تا مدل مناسب گزینش گردد. لازم به ذکر است که از نظر آماری مدلی مناسب است که آزمون ضعف برازش آن معنی دار نبوده و دارای بالاترین مقدار R^2 و R^2 اصلاح شده باشد (جدول ۲). جوگلکار و می (۱۹۸۷) چنین عنوان کردند که برای یک مدل با برازش خوب، مقدار R^2 بایستی حداقل ۰/۸ باشد.

همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود، آزمون ضعف برازش مربوط به مدل های چند جمله ای درجه دوم برازش یافته بر داده های پاسخ در سطح آلفا برابر ۰/۰۵ معنی دار نمی باشد. همچنین با توجه به مقادیر R^2 و R^2 اصلاح شده مربوط به مدل ها مشاهده می شود که مدل چند جمله ای درجه دوم دارای مقادیر بالاتری است، پس می توان نتیجه گرفت که در برازش داده ها توان بیشتری را دارا می باشد. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز آماری، مدل چند جمله ای درجه دوم گزینش شده و بر داده های راندمان استخراج و میزان جذب برازش داده شد. پس از برازش مدل، رابطه های به دست آمده در معرض الگوریتم Stepwise قرار گرفتند. با استفاده از الگوریتم مذکور، جملات مدل که از نظر آماری در سطح ۹۵٪ معنی دار نبودند حذف شده و در نتیجه تعداد جملات مدل کاهش داده شدند (مدل کاسته).

ضرایب مدل درجه دوم کاسته که بیانگر تاثیر شرایط مختلف استخراج بر راندمان و میزان جذب محلول عصاره خرمای کلوته هستند، با استفاده از تکنیک حداقل مربعات محاسبه گردیدند که در مدل های چند جمله ای ارائه شده به صورت روابط ۳ و ۴ نشان داده شده اند.

بررسی اثر متغیرهای مستقل بر راندمان استخراج

تاثیر متغیرهای مستقل بر راندمان استخراج شیره از خرمای واریته کلوته به صورت شکل های سه بعدی رویه پاسخ در شکل های۱، ۲ و ۳ نشان داده شده است. تابع پاسخ (رابطه مدل) جهت تخمین راندمان استخراج با توجه به معنی دار بودن متغیرهای مستقل و ضرایب رگرسیونی محاسبه شده، به صورت رابطه ۳ به دست آمد.

$$RSS = 199.24 + 0.066x_1 - 0.197x_2 - 4.603x_3 + 5.167x_4 + 0.032x_3^2 - 0.289x_1x_2 + 0.0686x_2x_3 - 0.67x_2x_4 \quad (۳)$$

در شکل های ۱ و ۳ تاثیر دما بر راندمان استخراج شیره خرما نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود دما تاثیر عمده‌ای بر راندمان داشته است. نتایج آنالیز واریانس و شکل های رویه پاسخ نشان می دهد که افزایش دما از ۶۰ به حدود ۷۰ درجه سانتی‌گراد، تاثیر زیادی بر روی راندمان استخراج مواد قندی از خرما نداشته، در حالی که با افزایش دما تا ۸۰ درجه سانتی گراد راندمان به طور چشمگیری افزایش نشان می دهد.

1- Response Surface Methodology
2- Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA

جدول ۲- نتایج آنالیز آماری مدل برازش یافته بر داده های پاسخ

منبع تغییرات	انحراف معیار	ضریب تعیین (R^2)	R^2 اصلاح شده	اندیسp برای Lack of fit
راندمان استخراج				
خطی	۲/۶۶	۰/۵۶	۰/۴۹	۰/۰۰۱
درجه دوم	۱/۲۰	۰/۹۵	۰/۹۰	۰/۰۶۳^{ns}
میزان جذب				
خطی	۰/۱۶	۰/۱۵	۰/۰۰۶۳	۰/۰۰۷۱
درجه دوم	۰/۰۶۹	۰/۹۰	۰/۸۲	۰/۲۳^{ns}

ns یعنی در سطح احتمال ۹۵٪ معنی دار نمی باشد.

جدول ۳- خلاصه نتایج آماری مدل برازش یافته کاسته در مرحله استخراج عصاره

پاسخ	میانگین	انحراف معیار (SD)	ضریب تغییرات (CV)	R^2	R^2 اصلاح شده
راندمان استخراج	۵۸/۱۳	۱/۲۲	۲/۱۰	۰/۹۲	۰/۹۰
میزان جذب	۰/۴۹	۰/۰۷۲	۱۴/۴۹	۰/۸۷	۰/۸۱

همچنین به دلیل معنی دار بودن اثر توان دوم دما و همچنین اثر متقابل آن با زمان دیفوزیون، در رویه پاسخ آن انحنا وجود دارد (رابطه ۳).

تاثیر نسبت آب به خرما بر راندمان استخراج در شکل های ۲ و ۳ مشاهده می شود. نسبت اختلاط به طور عمده ای بر راندمان استخراج موثر بود ($P<۰/۰۰۰۱$) به طوری که با افزایش نسبت اختلاط آب و خرما، راندمان استخراج به طور معنی داری افزایش یافت. همان طور که در رابطه (۳) مشاهده می شود عبارت درجه دوم نسبت آب به خرما معنی دار نبود ($P>۰/۰۵$) لذا به صورت تقریبا خطی بر راندمان تاثیر گذاشته است (شکل ۲). نکته قابل توجه آنکه با توجه به ضرایب متغیرهای مستقل که در رابطه (۳) نشان داده شده است، میزان تاثیر نسبت اختلاط آب به خرما بر راندمان، در مقایسه سایر متغیرهای مستقل بیشتر بوده است.

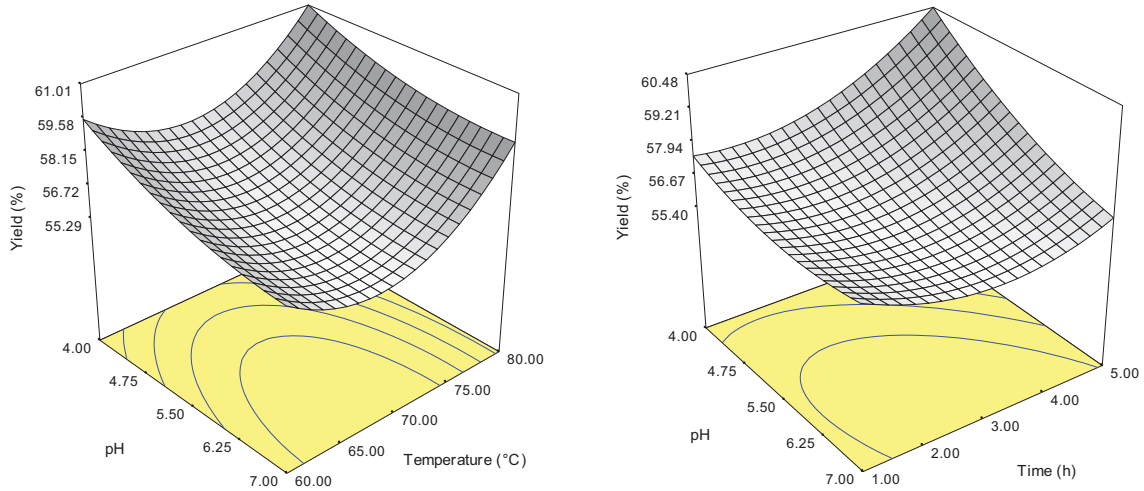
شکل های ۱ و ۲ بیانگر تغییرات راندمان استخراج با تغییر مقادیر pH هستند. در رابطه (۳) مشاهده می شود که تنها اثر معنی دار برای pH، اثر خطی آن ($P<۰/۰۰۱$) و اثر متقابل آن با زمان ($P<۰/۰۱$) می باشد که در شکل های مربوط به رویه پاسخ نیز مشهود است. تغییرات خطی راندمان با pH ، بر خلاف دما و نسبت اختلاط است، بدین معنی که با کاهش pH، راندمان استخراج و کارایی دیفوزیون افزایش یافته است. احتمالاً دلیل افزایش راندمان استخراج عصاره از پالپ با کاهش pH مربوط به تخریب بیشتر دیواره سلولی در pH های پایین و در نتیجه در دسترس قرارگیری بیشتر عصاره داخل سلولی می باشد. نتایج آنالیز واریانس نشان داد که تاثیر pH بر راندمان در مقایسه با نسبت اختلاط آب به خرما کمتر ولی نسبت به دما بیشتر بوده است.

در شکل های ۱، ۲ و ۳ نمودارهای بیانگر تاثیر زمان بر راندمان، نشان داده شده است. همان طور که در این شکل ها مشاهده می شود با افزایش زمان، راندمان استخراج شیره خرما افزایش یافته است. با توجه به نتایج آنالیز واریانس و همچنین رابطه (۳) مشاهده می شود که تاثیر خطی زمان و همچنین اثرات متقابل آن با هر سه متغیر مستقل دیگر (دما، نسبت اختلاط و pH) بر راندمان، در سطح احتمال ۹۵ درصد معنی دار شده است، ولی اثر توان دوم آن معنی دار نشده است ($P>۰/۰۵$). از ضرایب مدل برازش شده بر داده های راندمان چنین بر می آید که تغییرات راندمان با زمان، بدون ارتباط با سایر متغیرها، یک روند خطی را دنبال می کند، اما با لحاظ نمودن اثر سایر متغیرها در کنار زمان، وجود انحنا در شکل رویه مشهود است، به طوری که این انحنا توسط معنی دار بودن اثرات متقابل تایید می شود.

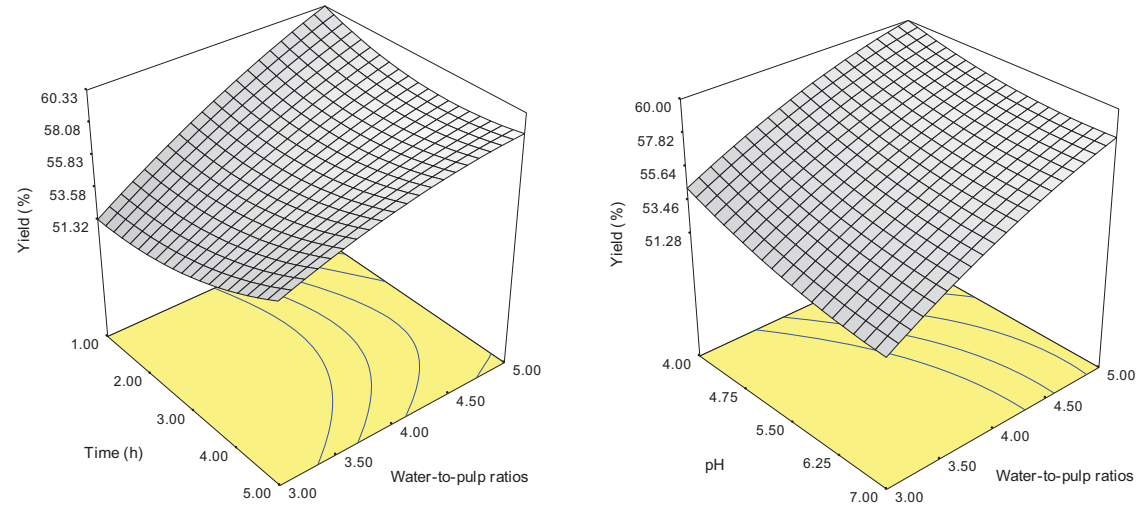
در تمامی شرایط اعمال شده برای استخراج شیره از خرما، بر اساس نتایج بدست آمده (شکل های ۲ و ۳) چنین به نظر می رسد که نسبت اختلاط آب و خرما نسبت به سایر متغیرها تاثیر بیشتری بر فرآیند مذکور داشته است. همانطور که مشاهده می شود، شیب تغییرات راندمان با تغییر نسبت اختلاط بیشتر از سایر متغیرها است، لذا چنین استنباط می شود که راندمان استخراج وابستگی بیشتری به درجه اختلاط داشته باشد. از طرفی، شاید دلیل این افزایش مربوط به این واقعیت باشد که در فرآیندهای بر پایه اسمز، هر چه تفاوت غلظت در طرفین غشاء بیشتر باشد سرعت اسمز افزایش یافته و ماده بیشتری می توان استخراج کرد. نتایج آنالیز واریانس مدل سطح پاسخ درجه دوم کاسته برای راندمان استخراج نشان داد که هر چهار متغیر مستقل بر راندمان استخراج تاثیر معنی داری داشتند و میزان اهمیت و تاثیر گذاری این متغیرها برراندمان به صورت زیر بودند: نسبت اختلاط آب به خرما > pH > درجه حرارت > زمان دیفوزیون.

بررسی منابع نشان می دهد که در برخی موارد، راندمان استخراج

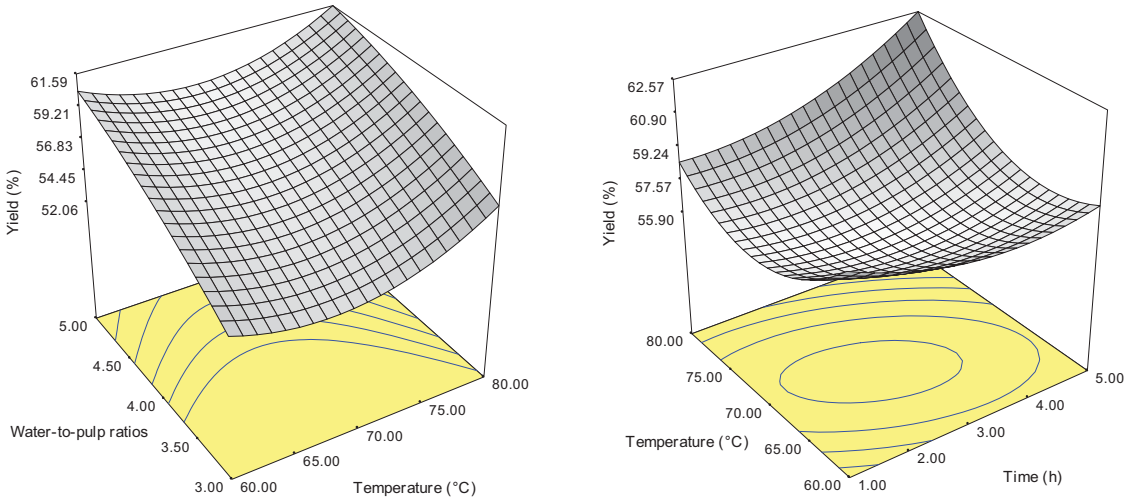
شیره به روش کلاسیک پایین بوده و به همین دلیل از آنزیمهای پکتیناز و سلولاز جهت افزایش راندمان استفاده کرده اند. از طرفی دیگر، برخی محققان از جمله سحری و همکاران در سال ۲۰۱۱ نشان دادند که تغییر در نوع واریته خرما منجر به تغییرات شدید در ترکیبات شیمیایی خرما شده و در نتیجه راندمان استخراج شیره متفاوت خواهد بود. آن ها با بررسی ۳۴ واریته در مرحله تمر نشان دادند که حتی واریته های یکسان که در شرایط آب و هوایی و اقلیمی متفاوتی رشد کرده اند، ترکیبات شیمیایی متفاوتی دارند. آل هوتی و همکاران در سال ۲۰۰۲ راندمان استخراج شیره از دو واریته Birhi و Safri را بررسی کردند و نتیجه گرفتند که بدون استفاده از آنزیم راندمان استخراج بین ۳۵-۳۰ درصد است، در حالی که ابیز و همکاران در سال ۲۰۱۱ با بررسی سه واریته ذکر شده، بدون استفاده از آنزیم راندمانی بین ۶۸-۶۳ درصد را نتیجه گرفتند و اعلام کردند که دلیل متفاوت بودن راندمان استخراج شربت از این واریته ها، احتمالا بخاطر تفاوت در مقدار مواد جامد محلول این سه واریته خرما باشد، آن ها با بکار بردن آنزیم های پکتیناز و سلولاز، فقط توانستند ۴ درصد راندمان استخراج را افزایش دهند. در این تحقیق نیز با بررسی اثر آنزیم های پکتیناز و سلولاز مشخص شد که راندمان به دست آمده با بکار بردن این آنزیم ها گرچه افزایش نشان داد، ولی تفاوت قابل ملاحظه ای با نمونه های بدون آنزیم نداشت، بنابراین جهت استخراج عصاره از آنزیم استفاده نشد.



شکل۱- نمودار رویه پاسخ راندمان استخراج (الف) تاثیر زمان و pH (T=۷۰°C ؛ ۱:٤ = نسبت اختلاط) و (ب) تاثیر دما و pH (۳ h =زمان ؛ ۱:٤ = نسبت اختلاط).



شکل ۲- نمودار رویه پاسخ راندمان استخراج (الف) تاثیر نسبت اختلاط آب به خرما و pH (T =۷۰°C ؛ ۳ h =زمان) و (ب) تاثیر نسبت اختلاط آب به خرما و زمان (pH=۵/۵ ؛ T=۷۰°C).



شکل۳- نمودار رویه پاسخ راندمان استخراج (الف) تاثیر زمان و دما (pH=۵/۵ ؛ ۱:٤ = نسبت اختلاط) و (ب) تاثیر درجه حرارت و نسبت اختلاط آب به خرما (pH=۵/۵ ؛ ۳ h =زمان).

بررسی اثر متغیرهای مستقل بر میزان جذب

تاثیر متغیرهای مستقل بر جذب عصاره استخراج شده از خرمای کلوته به صورت منحنی های سه بعدی رویه پاسخ در شکل های ۴، ۵ و ۶ نمایش داده شده است. مدل چند جمله ای درجه دوم جهت تخمین میزان جذب عصاره استخراج شده به صورت رابطه ۴ بود.

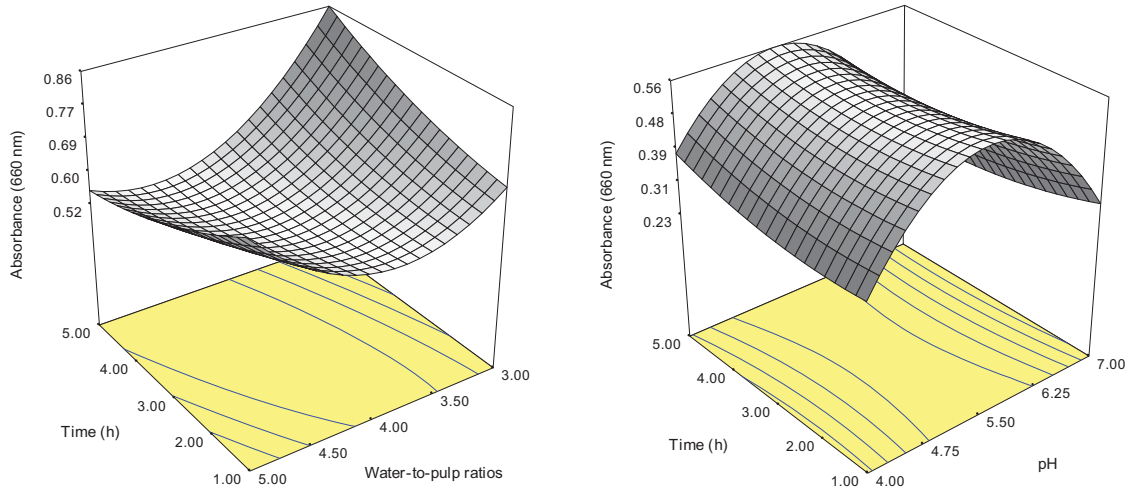
$$Abs = 0.922 + 0.721x_1 + 0.454x_2 + 0.00127x_3 - 1.525x_4 - 0.103x_1^2 + 0.166x_4^2 + 0.00245x_1x_3 + 0.0526x_1x_4 - 0.00363x_2x_3 - 0.05x_2x_4 \quad (۴)$$

در شکل های ۵ و ۶ می توان روند تاثیر گذاری دما بر جذب عصاره استخراج شده را مشاهده نمود. از شکل رویه ها چنین به نظر می رسد که رابطه جذب با دما به صورت خطی است که این روند توسط معنی دار بودن اثر خطی مدل (P<۰/۰۵) تایید می شود (رابطه ۴). به طوری که با افزایش دما از ۶۰ به ۸۰ درجه سانتی گراد میزان جذب به صورت خطی افزایش می یابد، به عبارتی دیگر کدورت شربت استخراج شده افزایش می یابد، در نتیجه افزایش دما تاثیر نامطلوبی بر شفافیت شربت داشته است. نتایج آنالیز واریانس نشان داد که اثر توان دوم دما بر جذب معنی دار نبود و در بین اثرات متقابل نیز تنها برهمکنش دما با زمان معنی دار بود.

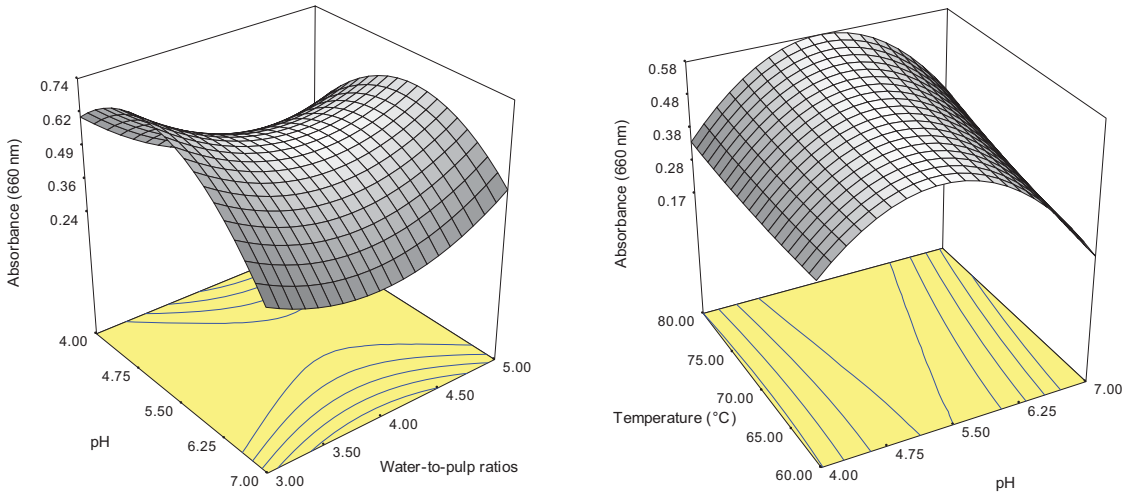
با توجه به معنی دار نبودن تاثیر زمان بر میزان جذب عصاره استخراج شده (P>۰/۰۵)، چنین نتیجه گیری می شود که جذب محلول نسبت به تغییرات مدت زمان دیفوزیون حساسیت چندانی ندارد. این روند عدم وابستگی معنی دار، توسط ضرایب مدل (رابطه ۴) و شکل های ۴ و ۶ به خوبی مشهود است. به طوری که با تغییر سطوح این متغیر، میزان تغییرات جذب بسیار ناچیز است.

نسبت آب به خرما بر خلاف دما بر میزان جذب و در نتیجه شفافیت عصاره استخراج شده، تاثیر مثبت داشت به طوری که با افزایش نسبت اختلاط آب و خرما، میزان جذب به صورت سهمی کاهش یافته و در نتیجه میزان شفافیت شیره افزایش یافت (شکل های ۴ و ۶). همان طور که مشاهده می شود، نسبت اختلاط تاثیر عمده ای بر جذب داشته است به طوری که اثر خطی آن در سطح ۹۹ درصد (P<۰/۰۱) و اثر درجه دوم و همچنین اثرات متقابل آن با متغیرهای pH و زمان در سطح بسیار بالایی (P<۰/۰۰۱) معنی دار بودند. وجود انحنا توسط معنی دار بودن اثر توان دوم قابل تایید است. بر اساس نتایج آنالیز واریانس و ضرایب رگرسیونی ارائه شده در رابطه ۴، نسبت آب به خرما در مقایسه با سایر متغیرها، بیشترین تاثیر را بر میزان جذب و در نتیجه شفافیت عصاره استخراج شده داشته است.

رابطه pH و جذب در شکل های ۴ و ۵ نشان داده شده است. با توجه به معنی دار بودن اثرات خطی (P<۰/۰۵)، درجه دوم (P<۰/۰۰۰۱) و اثر متقابل آن با نسبت اختلاط (P<۰/۰۰۱) وجود رابطه غیر خطی بین pH و جذب مشخص است. با افزایش pH تا حدود ۵/۵ میزان جذب افزایش یافته به طوری که میزان جذب در pH حدود ۵/۵ به حداکثر مقدار خود رسیده و در نتیجه کدورت شربت افزایش یافته است، ولی افزایش مقدار pH شربت به بیشتر از این مقدار، تاثیر منفی بر جذب داشته و در نتیجه شفافیت شیره استخراج شده از خرما افزایش یافت.



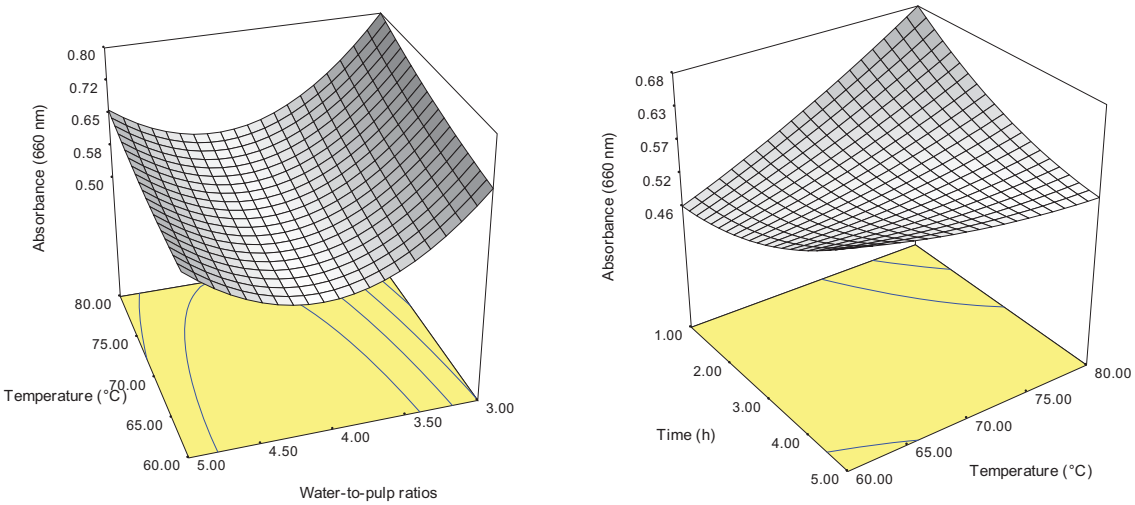
شکل ٤- نمودار سطح پاسخ برای (الف) زمان و pH (T=۷۰°C ؛ ۱:٤ = نسبت اختلاط)، (ب) نسبت آب به خرما و زمان (pH=۵/۵ ؛ T=۷۰°C) بر میزان جذب عصاره استخراج شده.



شکل ٥- نمودار سطح پاسخ برای (الف) دما و pH (۳ h = زمان ؛ ۱:٤ = نسبت اختلاط)، (ب) pH و نسبت آب به خرما (T =۷۰°C ؛ ۳ h =زمان) بر میزان جذب عصاره استخراج شده.

در تمامی شرایط اعمال شده برای استخراج شیره از خرما، بر اساس نتایج بدست آمده مشخص شد که نسبت اختلاط آب و خرما بیشترین تاثیر را بر فرآیند مذکور داشت. روند تاثیر گذاری نسبت اختلاط بر راندمان استخراج (تاثیر ساده) به صورت خطی بود، در حالی که جذب به صورت توان دوم از نسبت اختلاط آب و خرما تاثیر پذیرفت.

انتظاری و همکاران (۲۰۰۴) تاثیر امواج اولتراسونیک را بر راندمان استخراج شیره از خرمای کبکاب بررسی و با روش بدون اولتراسوند مقایسه کردند. طبق نتایج این محققان، امواج اولتراسونیک با شدت بالا، می تواند در درجه حرارت پایین تر منجر به افزایش استخراج شیره از خرما و همچنین کاهش بار میکروبی آن شود. آن ها اعلام کردند که در روش بدون امواج و تحت شرایط دمایی و نسبت اختلاط متفاوت، سرعت استخراج مواد قندی با فرآیند همزدن در حین دیفوزیون، افزایش می یابد. استخراج پایین در حالت بدون همزدن می تواند به خاطر تشکیل لایه اشباع از مواد استخراج شده در اطراف قطعات کوچک خرما باشد که این رویداد منجر به کاهش و حتی توقف استخراج مواد به داخل عصاره می شود. فرآیند همزدن این لایه را از اطراف تکه های خرما حذف کرده و قطعات خرما می توانند با حلال جدید تماس بیشتری برقرار کنند، که منجر به افزایش سرعت استخراج مواد به داخل عصاره می شود.



شکل ٦- نمودار سطح پاسخ برای (الف) زمان و دما (pH=٥/٥ ؛ ١:٤ = نسبت اختلاط)، (ب) دما و نسبت آب به خرما (pH=٥/٥ ؛ h ٣ =زمان) بر میزان جذب عصاره استخراج شده.

سرعت استخراج و در نتیجه راندمان، به مقدار زیادی از تغییرات نسبت اختلاط و درجه حرارت، تاثیر می پذیرد. استخراج مواد به داخل محلول بر اساس فرآیند دیفوزیون انجام می شود و این ویژگی فیزیکی با افزایش دما و نسبت اختلاط، افزایش می یابد. با افزایش نسبت اختلاط آب و خرما و همچنین عمل همزدن، به دلیل افزایش سطح تماس فاز جامد (خرما) با فاز مایع (آب) فرآیند دیفوزیون و انتقال مواد جامد محلول به داخل عصاره بیشتر صورت می گیرد که منجر به افزایش بریکس محلول و راندمان نهایی می شود (انتظاری و همکاران، ۲۰۰۴).

مدت زمان تماس قطعات ریز خرما با شربت اطراف آن، یکی دیگر از پارامترهای موثر بر راندمان استخراج و میزان جذب محلول می باشد. بدین صورت که با افزایش زمان تماس خرما با آب، میزان خروج مواد به داخل شربت، بریکس و در نتیجه راندمان افزایش می یابد. همچنین این عوامل منجر به افزایش میزان جذب شربت و کاهش شفافیت شیره استخراج شده می شود (شکل ۴- ب).

به طور کلی در فرآیند استخراج شیره، عواملی که باعث خروج بیشتر مواد جامد محلول به داخل محیط آبی و در نتیجه افزایش بریکس شربت می شوند، منجر به افزایش کدورت و در نتیجه میزان جذب نیز می شوند. به عنوان مثال در pH های پایین تر، راندمان استخراج سیر صعودی داشته و همان طور که مشاهده می شود میزان جذب نیز در pH کمتر از ۵/۵ بیشترین مقدار است. همچنین افزایش دما نیز منجر به افزایش فرآیند دیفوزیون و ازدیاد راندمان شده است، که متناسب با آن، میزان جذب نیز افزایش یافته است (شکل های ۱ ، ۲ ، ۴ و ۵).

همان طور که در شکل های ۴ و ۶ مشاهده می شود، تاثیر نسبت اختلاط در این مورد استثنا است، بدین معنی که با افزایش نسبت اختلاط عمل دیفوزیون و در نتیجه راندمان استخراج افزایش یافته است، ولی میزان جذب کاهش یافته و شفافیت عصاره بیشتر شده است که احتمالا بخاطر رقیق شدن محیط و جلوگیری از افزایش بریکس در مقایسه با نسبت اختلاط های پایین تر باشد.

بهینه سازی

شرایط عملیاتی بهینه برای استخراج عصاره خرما با استفاده از pH ، نسبت اختلاط، زمان و دماهای مختلف بر روی پارامترهای راندمان استخراج و جذب شربت، با استفاده از تکنیک بهینه سازی عددی[1] نرم افزار Design Expert جستجو شد. بدین منظور، در ابتدا اهداف بهینه سازی را مشخص کرده و سپس سطوح پاسخ ها و متغیرهای مستقل تنظیم خواهد شد. برای این منظور راندمان استخراج در حداکثر و و میزان جذب در حداقل مقدار خود در نظر گرفته شدند. در حالت بهینه بیشترین مقدار برای راندمان و کمترین مقدار برای جذب به ترتیب ۶۵/۷۲ درصد و ۰/۱۹ به دست آمد. مقادیر متغیرهای مستقل در شرایط بهینه استخراج شربت برای نسبت اختلاط، pH ، درجه حرارت و زمان دیفوزیون به ترتیب ۴/۷: ۱، ۴، ۸۰ درجه سانتی گراد و ۵ ساعت به دست آمد. البته استفاده از نسبت های اختلاط بالاتر به دلیل نیاز به انرژی بیشتر جهت تغلیظ

1- Numerical optimization

شربت و همچنین احتمال آسیب رساندن به ترکیبات مغذی خرما به دلیل نیاز به زمان طولانی جهت تغلیظ، توصیه نمی شود. لذا در عمل استفاده از نسبت اختلاط پایین تر (۱:۴) مطلوب می باشد. بدین منظور فرآیند بهینه سازی با استفاده از این نسبت اختلاط صورت گرفت. این شرایط بهینه در جدول ۴ فهرست شده است که نشان می دهد جهت حصول نقطه بهینه در شرایط جدید نیاز به دمای ۷۷/۴۵°C، pH=۴، زمان ۵ ساعت و نسبت اختلاط ۱:۴ می باشد. شربت استخراج شده با این شرایط دارای حداقل مقدار جذب (۰/۲۸) و حداکثر مقدار راندمان (۶۲/۵ ٪) بود.

نتیجه‌گیری

خرما یکی از مهمترین محصولات کشاورزی در خاور میانه از جمله ایران است که از نظر ارزش غذایی با تولید حدود ۳۰۰۰ کیلو کالری به ازای هر کیلوگرم آن و نیز مقادیر مناسبی از ویتامین ها و املاح مختلف، محصول ارزشمندی است. کشور ایران با دارا بودن شرایط مناسب برای کشت خرما، از نظر سطح زیرکشت دارای مقام دوم جهان، از نظر مقدار صادرات با ۳۴/۱ درصد مقام اول و از لحاظ ارزش صادرات با ۱۲/۸درصد دارای مقام دوم جهان می باشد. بنابراین خرما می تواند به عنوان یک محصول صادراتی نقش مهمی را در تامین بخشی از ارز موردنیاز کشور ایفا کند. با ایجاد صنایع تبدیلی می توان ارزش افزوده خرما را به ۱۲ برابر قیمت آن در بازار داخلی افزایش داد و با تولید فرآورده هایی مانند شیره و عسل خرما، قند مایع، خمیر و پودر خرما می توان بخش قابل توجهی از خرمای تولیدی در کشور را به محصولات با ارزش افزوده با لاتر و قابل صدور تبدیل ساخته و از ضایع شدن آن ها جلوگیری کرد. در این پژوهش، خرمای درجه دوم واریته کلوته که از ارقام مهم ایرانی و رایج در استان کرمان می باشد انتخاب شد و اثر فاکتورهای مختلف بر راندمان استخراج و میزان جذب شیره استخراج شده بررسی و بهینه یابی شد. بر اساس نتایج به دست آمده، در بین متغیرهای مستقل بررسی شده که شامل pH، درجه حرارت، نسبت اختلاط آب به خرما و زمان دیفوزیون بود، مشخص شد که در تمامی شرایط اعمال شده برای استخراج شیره از خرما نسبت اختلاط آب و خرما بیشترین تاثیر را بر فرآیند مذکور داشت. روند تاثیر گذاری نسبت اختلاط بر راندمان استخراج (تاثیر ساده) به صورت خطی بود، در حالی که جذب به صورت درجه دوم از نسبت اختلاط آب و خرما تاثیر پذیرفت. به طوری که با افزایش نسبت اختلاط راندمان سیر صعودی و میزان جذب شیره سیر نزولی داشته و در نقطه بهینه به ترتیب برابر ۶۲/۵ درصد و ۰/۲۸ به دست آمد. نکته قابل توجه این بود که با بررسی اثر آنزیم های پکتیناز و سلولاز مشخص شد که راندمان به دست آمده با بکار بردن این آنزیم ها گرچه افزایش نشان داد، ولی تفاوت قابل ملاحظه ای با نمونه های بدون آنزیم نداشت، لذا در این تحقیق از آنزیم های ذکر شده استفاده نشد که این موضوع می تواند با توجه به هزینه بالای آنزیم، اقتصادی بودن شیره حاصله را توجیه کند.

جدول ٤- نتایج به دست آمده از فرآیند بهینه سازی در مرحله استخراج

متغیر مستقل	حداقل	حداکثر	مقدار بهینه	پاسخ	مقدار
نسبت اختلاط	۱:۱	۱:۵	۱:۴	راندمان استخراج	٪ ۶۲/۵
دما (°C)	۶۰	۸۰	۷۷/۴۵	میزان جذب	۰/۲۸
pH	۴	۷	۴		
زمان (ساعت)	۱	۵	۵		

منابع

ایران منش، س. م.،۱۳۷۹، مقدمه ای بر تکنولوژی کاربردی تولیدخرما، نگهداری، فرآوری، بسته بندی و صادرات، سازمان چاپ المهدی (عج).

حداد خداپرست، م. ح.، حبیبی نجفی، م. ب.، مرتضوی، ع.، ۱۳۸۹، پروژه توتک (تولید عصاره عسل خرما)، معاونت پژوهشی دانشگاه فردوسی مشهد.

حق نظری، س.،۱۳۸۳، بهینه سازی فرایند تولید شیره خرما به کمک دانش جدید فنی اولتراسوند،پایان نامه دکترای مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی،دانشگاه فردوسی مشهد،ص ۱۸۳-۱۸۲.

زارع، ف.، آذین، م.، نیکوپور، ه.، مظلومی، م. ت.، ۱۳۸۵، بررسی تاثیر آنزیمهای پکتولیتیک و سلولیتیک در بهبود فرایند قندگیری از خرما، فصلنامه علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران، شماره ۱،ص ۲۱-۱۵.

زارع، ف.، آذین، م.، نیکوپور، ه.، مظلومی، م. ت.، ۱۳۸۴، بررسی تیمار آنزیمی در بهبود فرآیند قندگیری از خرما، چهارمین همایش ملی

تکنولوژی جمهوری اسلامی ایران، کرمان.

سیف کردی ، ع.ا.،توریانی، ش.، خاکباز، ع.، وثوقی، م.، ۱۳۷۲، فرایند تبدیلی خرما، مجموعه مقالات اولین سمینار خرما،ص ۱۵۸-۱۴۱.

مولا، د.، طالبی ، خ.، ۱۳۷۲، تولید شهد خرما از خرمای نامرغوب، مجموعه اولین سمینار خرما،ص ۱۶۵-۱۵۹.

Abbès, F., Bouaziz, M. A., Blecker, C., Masmoudi, M., Attia, H., and Besbes, S., 2011, Date syrup: Effect of hydrolytic enzymes (pectinase/cellulase) on physicochemical characteristics, sensory and functional properties. LWT - Food Science and Technology, 44 , 1827-1834.

Al-Hooti, S. N., Sidhu, J. S., Al-Saqer, J. M., and Al-Othman, A., 2002, Chemical composition and quality of date syrup as affected by pectinase/cellulase enzyme treatment, journal of Food Chemistry, 79 (2) ,215-220.

AOAC, 2000, Official methods of analysis (17th ed.). Washington,DC: Association of Official Analytical Chemists [Methods 37.1.12,44.1.05, 2.4.03, 37.1.51, 37.1.34].

Bahramian, S., Azin, M., Chamani, M., and Gerami, A., 2010, Optimization of enzymatic extraction of sugars from Kabkab date fruit. World applied science journal, 9 (1), 85-90.

Entezari, M.H., Hagh Nazary, S., and Haddad Khodaparast, M.H., 2004, The direct effect of ultrasound on the extraction of date syrup and its micro-organisms. Ultrasonics Sonochemistry, 11 , 379–384.

Joglekar, A. M., and May, A. T., 1987. Product excellence through design of experiments, Cereal Foods World, 32, 857-868.

Sahari, M.A., Barzegar, M., and Radfar, R., 2011, Effect of varieties on the composition of dates (Phoenix dactylifera L.) Note. Food Science and Technology International (13). DOI: 10.1177/1082013207082244.