



تأثیر پلاستی‌سایزرهای مختلف بر قهوه‌ای‌شدگی و ساختار میکروسکوپی انجیر نیمه‌مرطوب رقم سبز استهبان

فوژان بدیعی^{۱*}، ندا مفتون‌آزاد^۲، صغری معدنی^۳ و مریم شاه‌امیریان^۴

تاریخ دریافت: ۹۷/۱/۲۲ تاریخ پذیرش: ۹۷/۴/۱۹

^۱ دانشیار پژوهش موسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران
^۲ دانشیار پژوهش بخش تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی فارس، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، شیراز، ایران
^۳ محقق موسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران
^۴ مربی پژوهش بخش تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی فارس، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، شیراز، ایران
* نویسنده مسئول: Email: f.badii@areeo.ac.ir

چکیده

زمینه مطالعاتی: قهوه‌ای‌شدگی انجیر از جمله تغییرات بیوشیمیایی وابسته به دمای انتقال شیشه‌ای است. هدف: هدف از انجام این مطالعه بررسی امکان تولید انجیر نیمه‌مرطوب با افزودن پلاستی‌سایزرها و تأثیر آن بر سرعت قهوه‌ای‌شدگی و پایداری آن بوده‌است. روش کار: برای این منظور انجیرهای نیمه‌مرطوب توسط پلاستی‌سایزرهای شربت ساکارز، شربت گلوکز و گلیسرول در غلظت‌های ۲۵ و ۵۰ درصد آماده و پس از خروج نمونه‌ها از محلول، در ظروف پلاستیکی غیرقابل نفوذ به هوا بسته‌بندی شده و در سه سطح دمایی ۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. خواص حرارتی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) اندازه‌گیری شد. **نتایج:** نتایج اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) نشان داد که نمونه انجیر آبدار شده (شاهد) دمای انتقال شیشه‌ای کمتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. در ادامه پس از سه ماه، میزان قهوه‌ای‌شدگی نمونه‌ها مطالعه شد. شاخص قهوه‌ای‌شدگی انجیر در این مدت در تمام نمونه‌ها و شاهد به تدریج افزایش یافت. افزایش دمای نگهداری نیز در تمام تیمارها باعث افزایش روند قهوه‌ای‌شدگی نمونه‌ها شد. شاخص قهوه‌ای‌شدگی انجیر شاهد افزایش معنی‌داری نسبت به سایر نمونه‌ها نشان داد و رنگ تیره‌تری نسبت به نمونه‌های تیمار شده با پلاستی‌سایزرها داشت. در پایان با استفاده از پارامتر دمای جابه‌جایی ($T-T_g$) تغییرات شاخص قهوه‌ای‌شدگی انجیر بررسی شد، صرف‌نظر از اینکه دمای نگهداری (T) یا پلاستی‌سایزر (که روی T_g اثر می‌گذارد) تغییر کند. **نتیجه‌گیری نهایی:** به‌طور کلی نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که شربت گلوکز ۵۰ درصد و شربت ساکارز ۵۰ درصد در کنترل تیرگی و قهوه‌ای‌شدگی انجیر موثرتر از سایر تیمارها هستند.

واژگان کلیدی: انجیر، پلاستی‌سایزر، دمای انتقال شیشه‌ای، دمای جابه‌جایی، شاخص قهوه‌ای‌شدگی

قدمه

انجیر میوه‌ای بسیار مغذی است و حاوی کربوهیدرات بالا، مواد معدنی، اسیدهای آمینه ضروری و ویتامین‌های A, B₁, B₂, C است (انصاری و همکاران ۲۰۱۵ و دویناز ۲۰۰۵). مقدار قندها و ویتامین‌های آن تقریباً مشابه خرما است (فرحناکی و همکاران ۲۰۰۹). طبق آمار سازمان خواربار جهانی^۱ تولید انجیر در ایران در سال ۲۰۱۷، با ۵۴۲۰۰ هکتار سطح زیر کشت، ۷۰۷۳۰ تن بوده است (فائو ۲۰۱۹). استان فارس، نخستین تولیدکننده انجیر در ایران است. این میوه یکی از اقلام مهم صادراتی کشور محسوب می‌شود و به ویژه انجیر منطقه استهبان از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و محصول انجیر خشک این منطقه عمدتاً به خارج صادر می‌شود. لذا بهبود کیفیت و رفع مشکلات این محصول جهت افزایش صادرات انجیر اهمیت ویژه‌ای دارد. این میوه به صورت تازه و یا خشک مصرف می‌شود. انجیر تازه میوه‌ای بسیار فسادپذیر است و عمر انباری بسیار کوتاهی حتی در دمای یخچال دارد که به دلیل مقدار قند و رطوبت زیاد آن است، بنابراین بیشتر به صورت خشک استفاده می‌شود (فرحناکی و همکاران ۲۰۰۹ و فرامرزی و همکاران ۱۳۹۶). گرچه خشک‌کردن روشی مناسب برای افزایش ماندگاری انجیر می‌باشد، افزایش محتوای رطوبتی آن و تولید انجیر نیمه مرطوب موجب افزایش بازارپسندی این محصول می‌شود. البته به دلیل کوتاهی فعالیت آبی، انجیرهای نیمه مرطوب ماندگاری کوتاهی داشته و در مدت زمان کوتاهی دچار فساد فیزیکی، شیمیایی و یا میکروبی می‌شوند، به طوری که پس از گذشت چند ماه رنگ آن‌ها به قهوه‌ای تیره تبدیل می‌شود. این مسأله باعث ضایع شدن محصول، کاهش بازارپسندی و پذیرش توسط کشورهای واردکننده آن می‌شود (انصاری و همکاران ۱۳۹۶). با توجه به اهمیتی که این محصول از لحاظ صادرات و ایجاد درآمد برای

باغداران منطقه استهبان دارد، افزایش کیفیت محصول و جلوگیری از قهوه‌ای‌شدگی آن کمک شایانی به اقتصاد تولیدکنندگان انجیر و افزایش صادرات آن می‌نماید. بسیاری از مواد غذایی در هنگام فرآوری و نگهداری دچار قهوه‌ای‌شدگی می‌شوند. قهوه‌ای‌شدگی میوه‌ها و سبزی‌های خشک و نیمه خشک با رطوبت بینابینی باعث افت خواص حسی (تغییر رنگ و طعم) و افت ارزش تغذیه‌ای آن‌ها می‌شود. مکانیسم قهوه‌ای‌شدگی مواد غذایی به دو صورت آنزیمی و غیر آنزیمی است. پلی-فنل اکسیداز^۲ (PPO) مهم‌ترین آنزیم عامل قهوه‌ای‌شدگی آنزیمی در مواد غذایی است (جیانگ و همکاران ۲۰۱۶) و در بسیاری از میوه‌ها رابطه نزدیکی بین پتانسیل قهوه‌ای‌شدگی با فعالیت PPO وجود دارد. از طرفی تخریب اکسایشی و غیراکسایشی اسیدآسکوربیک و واکنش میلارد به عنوان قهوه‌ای‌شدگی غیر آنزیمی نیز نقش مهمی در تغییر رنگ بسیاری از مواد غذایی و از جمله میوه‌های خشک بازی می‌کنند (یامادا و همکاران ۲۰۰۹). در پژوهشی اثر تیمارهای شیمیایی مختلف مانند کلریدکلسیم، اسیدسیتریک، سیستئین و متابی سولفیت-سدیم در غلظت‌های مختلف بر میزان قهوه‌ای‌شدگی انجیر نیمه مرطوب (پرسی) رقم سبز استهبان بررسی شد. نتایج این پژوهش نشان داد که از میان تیمارهای فوق، فقط سیستئین اثر مشخص و معنی‌داری بر کاهش قهوه‌ای‌شدگی انجیر ندارد و سایر تیمارهای شیمیایی نظیر کلریدکلسیم و اسیدسیتریک به طور معنی‌داری می‌توانند سرعت قهوه‌ای‌شدگی انجیر را کاهش دهند. از طرفی استفاده از حرارت مناسب به منظور غیرفعال-ساختن آنزیم‌های پلی‌فنل اکسیداز می‌تواند در به تعویق-انداختن و کاهش میزان قهوه‌ای‌شدگی نمونه‌های انجیر نیمه مرطوب، موثر باشند (فرجی و همکاران ۱۳۹۴). انصاری و همکاران (۱۳۹۶) نشان دادند که رابطه مستقیمی میان شاخص قهوه‌ای‌شدگی و میزان تشکیل

^۲Polyphenol oxidase (PPO)^۱FAO

سایزهای معمول در سیستم غذایی شامل منوساکاریدها، دی‌ساکاریدها یا لیگوساکاریدها (مانند شربت گلوکز، شربت ساکاروز و عسل)، پلی‌ال‌ها (نظیر گلیسرول، سوربیتول، مشتقات گلیسرول و گلیکوپلی-اتیلن) و چربی‌ها و مشتقات آنها (نظیر فسفولیپیدها، اسیدهای چرب و مواد فعال سطحی) می‌باشند (فرحناکی و همکاران ۲۰۰۹). انصاری و همکاران (۱۳۸۸) نشان دادند که افزودن پلاستی‌سایزهای گلیسرول و شربت گلوکز، تبلور قندها در انجیر خشک را کاهش می‌دهند. گلیسرول نسبت به شربت گلوکز در کاهش تبلور قندها موثرتر است زیرا توانایی جذب-رطوبت بیشتری دارد (انصاری و همکاران ۱۳۸۸). باتوجه به اثر پلاستی‌سایزها بر دمای انتقال شیشه‌ای مواد غذایی، هدف از انجام این پژوهش بررسی اثر پلاستی‌سایزها در دماهای مختلف نگهداری بر کاهش واکنش‌های قهوه‌ای‌شدگی انجیر نیمه‌مرطوب بوده‌است.

مواد و روش‌ها

انجیر خشک (رقم سبز) از منطقه استهبان فارس (۱۷۳۱ متر ارتفاع از سطح دریا، ۲۹ درجه و ۳۲ دقیقه عرض شمالی و ۵۴ درجه و ۳۰ دقیقه طول شرقی) با رطوبت اولیه ۸ درصد تهیه و در کیسه‌های پلی‌اتیلنی با ضخامت ۷۶ میکرومتر بسته‌بندی و در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد تا زمان آزمایش نگهداری شد. روش نمونه-گیری به شیوه تصادفی چندمرحله‌ای از یک بهر با رقم سبز منطقه استهبان برداشت شده در یک سال واحد و اندازه نمونه‌ها حدود ۲۰۰ گرم بود. انجیر خشک به مدت ۲۰ دقیقه و در دمای محیط در محلول‌های ۲۵ و ۵۰ درصد گلیسرول، ۲۵ و ۵۰ درصد شربت گلوکز، ۲۵ و ۵۰ درصد شربت ساکارز غوطه‌ور شد. نمونه کنترل نیز به مدت ۲۰ دقیقه در آب خیس‌انده شده و پس از خروج نمونه‌ها از محلول، در ظروف پلاستیکی غیرقابل نفوذ به

هیدروکسی‌متیل‌فورفورال در انجیر نیمه‌مرطوب وجود دارد (انصاری و همکاران ۱۳۹۶). دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) سیستم‌های غذایی آمورف، تغییرات ساختمانی و بافتی مواد غذایی را کنترل می‌کند و بر سرعت واکنش‌های شیمیایی و آنزیمی تاثیر می‌گذارد. دمای انتقال شیشه‌ای از نظر علمی و تجاری بسیار مهم است زیرا بسیاری از واکنش‌های بیوشیمیایی مخرب که باعث کاهش ماندگاری و پایداری محصولات غذایی خشک و نیمه‌خشک می‌شوند وابسته به دمای انتقال شیشه‌ای بوده و در شرایط بالاتر از T_g در مواد غذایی مشاهده می‌شوند. مثال‌هایی از این تغییرات وابسته به T_g عبارتند از: چسبندگی و کیک شدن پودرها و مواد حاوی قندها، تبلور قندهای آمورف، تبلور مجدد نشاسته ژلاتینه شده، از هم-پاشیدگی مواد خشک، و تاحدودی واکنش‌های قهوه‌ای-شدگی غیرآنزیمی میلارد و واکنش‌های آنزیمی که در محصولات غذایی با رطوبت بینابینی با سرعت بیشتری مشاهده می‌شوند (چمپیون و همکاران ۲۰۰۰، لواین و اسلید ۱۹۸۶ و روز ۲۰۰۳).

آب مهم‌ترین و قوی‌ترین پلاستی‌سایزر برای سیستم‌های غذایی است و دمای انتقال شیشه‌ای را کاهش می‌دهد (روز ۲۰۰۳)، برخی دیگر از مولکول‌های کوچک نظیر پلی‌ال‌ها و ترکیبات قندی نیز می‌توانند به‌عنوان پلاستی‌سایزر عمل کنند. در رابطه با سرعت واکنش میلارد، فعالیت آبی غذا نقش بسیار مهمی دارد. بین فعالیت آبی ۰/۶ تا ۰/۷ واکنش میلارد با بیشترین سرعت رخ می‌دهد و در مقادیر فعالیت آبی بالاتر و پایین‌تر از این محدوده سرعت واکنش کاهش می‌یابد. بنابراین کنترل فعالیت آبی روشی موثر در به‌حداقل رساندن قهوه‌ای‌شدگی غیرآنزیمی است (روز ۲۰۰۳). یکی از راه‌های کنترل فعالیت آبی استفاده از مواد جاذب رطوبت و همچنین پلاستی‌سایزها می‌باشد. پلاستی-

^۱Hygroscopic

^۲Glass transition temperature (T_g)

که x از رابطه ۲ به دست می‌آید: [۲]

$$x = \frac{(a^* + 1.75L^*)}{(5.645L^* + a^* - 3.012b^*)}$$

در ادامه، برای توضیح روند تغییرات شدت قهوه‌ای-شدگی نمونه‌ها از فاکتور دمای جابه‌جایی $(T-T_g)$ استفاده شد. صرفه‌نظر از اینکه دمای نگهداری (T) یا نوع و میزان پلاستی‌سایزر (که روی T_g اثر می‌گذارد) تغییر کند، روند تغییر شاخص قهوه‌ای‌شدگی بررسی شد (لیوون و روز ۲۰۰۲).

بررسی ساختار میکروسکوپی

ساختار میکروسکوپی انجیرهای شاهد و تیمار شده با پلاستی‌سایزرهای مختلف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی از نوع SEM^2 (مدل XL30 ESEM، شرکت فیلیپس) تحت شرایط خلأ بالا، ولتاژ افزایشی ۲۰ کیلوولت و فاصله کاری ۹/۵ - ۷/۵ میلی‌متر (فاصله میان سطح نمونه و لنز میکروسکوپ) بررسی شد. نمونه‌ها با استفاده از خشک‌کن انجمادی (مدل Operon, OPR-FDB-5503، ساخت کره‌جنوبی) خشک شدند و لایه نازکی از آنها روی هولدر آلومینیومی نمونه تثبیت و با یک لایه طلا پوشانده شد (انصاری و همکاران ۲۰۱۴).

روش تجزیه و تحلیل آماری

اثر پلاستی‌سایزرهای مختلف و دمای نگهداری بر شاخص قهوه‌ای‌شدگی انجیر به‌طور مستقل از هم در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار بررسی شد و تجزیه واریانس یک‌طرفه داده‌های آزمایشی با استفاده از نرم‌افزار SPSS (نسخه ۱۹) به دست آمد. برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون چند دامنه‌ای دانکن با حداکثر خطای قابل قبول ۵ درصد ($P < 0.05$) استفاده شد.

نتایج و بحث

جداول ۱ اثر پلاستی‌سایزرهای مختلف را بر شاخص قهوه‌ای‌شدگی (BI) انجیر در سه دمای ۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد.

هوا بسته‌بندی شده و در سه سطح دمایی ۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ماه نگهداری شدند. رطوبت نمونه‌های انجیر با خشک‌کردن آن‌ها در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد تا رسیدن به وزن ثابت به دست آمد و آزمون‌های زیر روی نمونه‌های تیمار شده انجیر و نمونه شاهد انجام شد.

خصوصیات حرارتی محصول

دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) نمونه‌ها با استفاده از دستگاه گرماسنج پویشی تفاضلی^۱ DSC1 مدل MettlerToledo (ساخت کشور سوئیس) مجهز به سیستم سردکننده جهت حفظ دمای آزمایش، اندازه‌گیری شد. قبل از انجام آزمایش دستگاه از نظر دما و آنتالپی با ایندیوم ($T_{m, onset} = 156.6 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\Delta H = 28.45 \text{ J/g}$) کالیبره شد. برای انجام آزمایش حدود ۵ میلی‌گرم نمونه در ظروف کوچک DSC از جنس آلومینیوم پر و کاملاً دربندی شد. سپس نمونه‌ها تا -80 درجه سرد و سپس تا 150 درجه با سرعت $10 \text{ } ^\circ\text{C/min}$ گرم شدند. از ظروف کوچک خالی DSC از جنس آلومینیوم به‌عنوان مرجع استفاده شد. T_g براساس نقطه میانی تغییر پله‌ای ظرفیت گرمایی ویژه نمونه طی حرارت‌دهی توسط نرم‌افزار STARe system تعیین و گزارش شد (بدیعی و همکاران ۲۰۱۴).

اندازه‌گیری رنگ نمونه‌ها

رنگ نمونه‌ها با استفاده از دستگاه رنگ‌سنج مدل Konica Minolta CR-400 / 410 ساخت ژاپن به صورت عددی L^* ، a^* و b^* (به ترتیب از سفید-سیاهی، سبز به قرمز و آبی به زرد) تعیین و با استفاده از رابطه ۱ شاخص قهوه‌ای‌شدگی محاسبه شد (صحرایی خوش-گردش و همکاران ۲۰۱۶).

[۱]

$$BI = \frac{[100(x - 0.31)]}{0.17}$$

^۱Scanning Electron Microscopy

^۲Sample holder

^۱Differential Scanning Calorimetry (DSC)

جدول ۱- شاخص قهوه‌ای‌شدگی نمونه‌های انجیر نگهداری‌شده در سه دمای مختلف

Table 1- Browning index of different fig samples at different temperatures

Samples	5	25	35	F value
Control	101.63±2.4 bA	107.61±6.9bAB	126.93±6.1aA	17.32*
Glucose 25%	82.30±5.0 bC	88.99±5.0bC	105.54±4.8aDE	17.83*
Glucose 50%	74.77±4.1 bD	87.42±4.3aC	97.89±7.4aE	13.51*
Sucrose 25%	93.13±1.7 bB	101.34±5.8abAB	110.47±5.9aCD	9.54*
Sucrose 50%	80.83±4.0CD	96.44±5.7aBC	100.37±2.0aE	18.55*
Glycerol 25%	96.99±2.9AB	110.14±8.7aA	120.98±5.9aAB	10.56*
Glycerol 50%	95.22±5.1 bA	107.17±9.0 abAB	115.53±3.4aBC	8.18*
F value	36.65*	13.47*	34.79*	

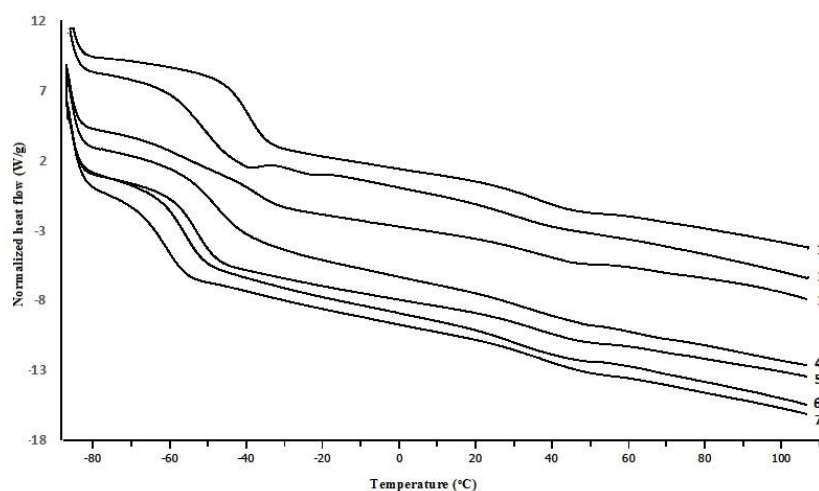
Different capital letters in each column and different small letters in each row indicate statistical difference ($P < 0.05$) between the values.

شاهد به‌طورمعنی‌داری بیشتر از سایر نمونه‌های تیمار شده با پلاستی‌سایزرها است. شاخص قهوه‌ای‌شدگی در انجیر تیمار شده با گلیسرول ۲۵ درصد در هر سه دمای نگهداری تفاوت معنی‌داری با نمونه شاهد ندارد ولی در تمام پلاستی‌سایزرها با افزایش غلظت از ۲۵ به ۵۰ درصد، به‌طور معنی‌داری شاخص قهوه‌ای‌شدگی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. این مساله نشان‌دهنده موثر واقع شدن افزودن پلاستی‌سایزرها در ممانعت از واکنش‌های قهوه‌ای‌شدگی است. پلاستی‌سایزرها نظیر پلی‌ال‌ها و قندها با حفظ رطوبت و کاهش فعالیت آبی در ماده غذایی باعث اصلاح و بهبود بافت مواد غذایی با رطوبت بینابینی می‌شوند. این ترکیبات با کاهش دمای انتقال شیشه‌ای، شدت واکنش‌های قهوه‌ای‌شدگی را کاهش داده و پایداری محصول را افزایش می‌دهند (فرحناکی و همکاران ۲۰۰۹). بل (۱۹۹۶) نشان داد که حالت سیستم غذایی و یا به‌عبارتی دمای انتقال شیشه‌ای به‌طور معنی‌داری بر سرعت واکنش‌های قهوه‌ای‌شدگی غیرآنژیمی اثر می‌گذارد.

دمانگاشت‌های به‌دست آمده با DSC برای انجیرهای تیمار شده با پلاستی‌سایزرهای مختلف در شکل ۱ نشان داده شده‌است. پدیده‌ای گرماگیر طی حرارت‌دهی در DSC مشاهده می‌شود. بخش بی‌شکل یا آمورف دچار انتقال شیشه‌ای شده و از حالت شیشه‌ای به لاستیکی تبدیل می‌شود که این انتقال به‌صورت تغییر پله‌ای در گرمای ویژه (C_p) مشخص می‌شود. این ویژگی در تمام نمونه‌ها مشاهده شده‌است.

نتایج نشان داد که افزایش دمای نگهداری در تمام تیمارها باعث افزایش معنی‌دار روند قهوه‌ای‌شدگی و تیرگی نمونه‌ها می‌شود ($P < 0.05$). به‌طوری‌که مطابق جدول ۱، شدت قهوه‌ای‌شدگی در دمای ۵ درجه در نمونه شاهد و تمام تیمارها به‌طور معنی‌داری کمتر از سایر دماهای نگهداری است. سرعت واکنش‌های قهوه‌ای‌شدگی آنژیمی و غیرآنژیمی با افزایش دمای نگهداری افزایش می‌یابد. دمای بهینه برای فعالیت آنزیم پلی‌فنل-اکسیداز در میوه‌های مختلف برابر یا بالاتر از ۳۰ درجه سانتی‌گراد است (جیانگ و همکاران ۲۰۱۶ و سیدیق و دولان ۲۰۱۷)، بنابراین دمای نگهداری ۳۵ درجه سانتی‌گراد باعث افزایش فعالیت این آنزیم و در نتیجه افزایش شدت قهوه‌ای‌شدگی انجیر می‌شود. در مورد واکنش‌های قهوه‌ای‌شدگی غیرآنژیمی نیز مانند سایر واکنش‌های بیوشیمیایی افزایش دما باعث افزایش شدت واکنش می‌شود، به‌طوری‌که مشخص شده‌است شدت واکنش‌های میلارد در دماهای بیش از ۳۰ درجه سانتی‌گراد افزایش قابل‌توجهی نشان می‌دهد (روفیان-هنارز و پاستوریزا ۲۰۱۶ و سوند و همکاران ۲۰۱۸). بنابراین ضروری است که انجیر نیمه‌مرطوب در دماهایی کمتر از ۳۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شود.

با مقایسه تیمارهای مختلف در یک دمای ثابت نگهداری نیز مشخص شد که اختلاف معنی‌داری میان شاخص قهوه‌ای‌شدگی تیمارهای مختلف و شاهد وجود دارد ($P < 0.05$). همانطور که در جدول ۱ ملاحظه می‌شود، در هر سه دمای نگهداری شاخص قهوه‌ای‌شدگی انجیر



شکل ۱- دمانگشت‌های DSC برای نمونه‌های انجیر (۱: ساکارز ۵۰ درصد، ۲: گلوکز ۵۰ درصد، ۳: گلیسرول ۵۰ درصد، ۴: گلوکز ۲۵ درصد، ۵: ساکارز ۲۵ درصد، ۶: شاهد و ۷: گلیسرول ۲۵ درصد)

Figure 1- DSC thermograms of fig samples (1: sucrose 50%, 2: glucose 50%, 3: glycerol 50%, 4: glucose 25%, 5: sucrose 25%, 6: control and 7: glycerol 25%)

نمونه را کاهش داده و دمای انتقال شیشه‌ای را افزایش می‌دهد. مطابق جدول ۲ گلیسرول ۵۰ درصد بیش از سایر تیمارها رطوبت نمونه را کاهش داده و دمای انتقال شیشه‌ای را افزایش می‌دهد. در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای، ترکیبات موادغذایی بی‌شکل (آمورف) از نظر ترمودینامیکی ناپایدارند، بنابراین ساختار آنها همواره تمایل دارد تا در جهت رسیدن به تعادل ترمودینامیکی تغییر کند. افزایش دمای نگهداری یا افزایش آب منجر به افزایش جنبش مولکولی و افزایش شدت واکنش‌های بیوشیمیایی نظیر بلوری‌شدن قندها و قهوه‌ای‌شدن می‌شود (روز ۲۰۰۳).

در جدول ۲، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، ظرفیت حرارتی (ΔC_p) و درصد رطوبت نمونه‌های انجیر با افزودن پلاستی‌سایزرهای مختلف نشان داده شده است. همانطوری که انتظار می‌رود نمونه انجیر آبدهی شده (شاهد) دمای انتقال شیشه‌ای کمتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. زیرا آب موثرترین و قوی‌ترین پلاستی-سایزر برای سیستم‌های غذایی است و دمای انتقال شیشه‌ای را به شدت کاهش می‌دهد (روز ۲۰۰۳). با افزودن پلاستی‌سایزرهای مختلف درصد رطوبت انجیر نیمه مرطوب کاهش می‌یابد، به طوری که افزایش غلظت پلاستی‌سایزرها از ۲۵ به ۵۰ درصد، میزان رطوبت

جدول ۲- میزان رطوبت، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و تغییر در گرمای ویژه (ΔC_p) نمونه‌های انجیر

Table 2- Moisture content, glass transition temperature (T_g) and changes in heat capacity (ΔC_p) for different fig samples

Samples	Moisture content (%)	ΔC_p (Jg ⁻¹ K ⁻¹)	T_g (°C)
Control	20.5±0.4	0.9±0.03	-50.3±2.1
Glucose 25%	20.7±0.3	0.9±0.22	-40.1±2.4
Glucose 50%	17.8±0.3	0.9±0.01	-38.7±3.3
Sucrose 25%	18.6±0.5	0.92±0.03	-42.4±4.8
Sucrose 50%	18.3±0.9	1.00±0.04	-33.5±0.7
Glycerol 25%	18.4±0.5	0.34±1.05	-46.7±5.4
Glycerol 50%	16.1±0.3	0.88±0.09	-36.8±3.0

دمای جابه‌جایی می‌توان میران قهوه‌ای‌شدگی را تعیین نمود. بنابراین در سیستم‌های غذایی عواملی نظیر رطوبت، دمای نگهداری و دمای انتقال شیشه‌ای از عوامل موثر بر سینتیک قهوه‌ای‌شدگی هستند (کارماس و کارل ۲۰۰۵). اگر سیستم در شرایط شیشه‌ای ($T \leq T_g$) باشد، به دلیل محدود بودن جنبش مولکولی در این شرایط، سرعت واکنش بسیار کند است. هرچه دمای انتقال شیشه‌ای کمتر شود و یا دمای نگهداری افزایش یابد، مقدار عددی $T - T_g$ بیشتر شده و سرعت واکنش‌های قهوه‌ای‌شدگی افزایش می‌یابد (روز ۲۰۰۳). در پژوهشی نشان داده شد که ۱۰ تا ۴۰ درجه بالاتر از T_g سرعت واکنش‌های قهوه‌ای‌شدگی با شدت زیادی افزایش می‌یابد. همچنین مشخص شد که واکنش‌های قهوه‌ای‌شدگی حتی در دماهای پایین‌تر از T_g هم رخ می‌دهند ولی سرعت واکنش بسیار پایین است، بنابراین عوامل دیگری نظیر ترکیب شیمیایی و ویژگی‌های مواد واکنش‌دهنده نیز بر این واکنش اثر می‌گذارند و T_g تنها فاکتور تعیین‌کننده نیست (لیوونن و روز ۲۰۰۲).

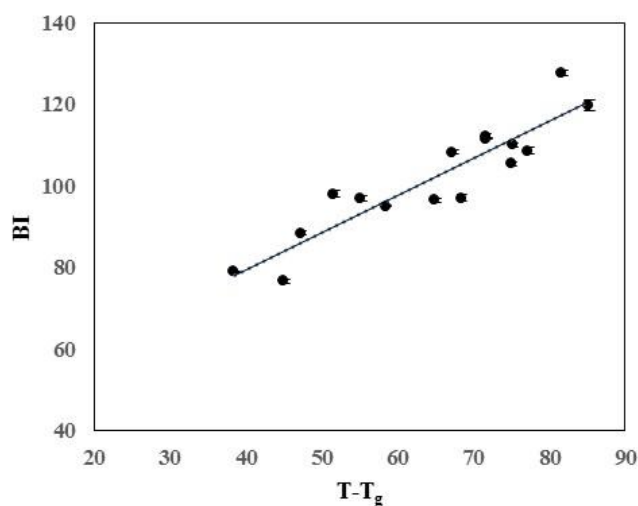
تصاویر میکروسکوپی انجیر شاهد و نمونه‌های انجیر تیمار شده با پلاستی‌سایزرهای مختلف در شکل ۳ نشان داده شده‌است. باتوجه به این شکل، نمونه انجیر شاهد ساختار متخلخلی دارد. انجیر شاهد آبدهی شده‌است و در نتیجه تصعید آب آزاد طی خشک‌کردن انجمادی، منافذ یا تخلخل‌هایی را در بافت انجیر ایجاد می‌کند که نشان‌دهنده وجود مولکول‌های آب با تحرک بالا در انجیرهای آبدهی شده است (انصاری و همکاران ۱۳۹۶). تصویر به دست آمده برای انجیر تیمار شده با شربت ۲۵ درصد گلوکز نشان می‌دهد که حفراتی در ساختار انجیر تشکیل شده‌است ولی با افزایش غلظت شربت گلوکز به ۵۰ درصد حفرات از بین رفته و بلورهای گلوکز بر سطح بافت نمایان می‌شوند. ساختار مشابهی نیز برای انجیر تیمار شده با شربت ساکارز مشاهده شد. به این ترتیب که در نمونه‌های انجیر پلاستی‌سایزر شده با شربت ساکارز ۲۵ درصد، منافذ نسبتاً بزرگی دیده می‌شود. با افزایش

اکثر واکنش‌های بیوشیمیایی نامطلوب که بر عمر نگهداری و خواص حسی محصول نهایی اثر می‌گذارند، در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای و کمتر از دمای ذوب (در حالت لاستیکی) رخ می‌دهند. سرعت این واکنش‌ها را می‌توان با استفاده از دمای جابه‌جایی^۲ ($T - T_g$) بیان کرد. اثر دمای نگهداری با T و اثر میزان رطوبت و یا رطوبت نسبی با تغییر در T_g مشخص می‌شود. دمای جابه‌جایی برای توصیف رفتارها و ویژگی‌های مواد با استفاده از رابطه سینتیکی ویلیامز-لندل-فری به کار می‌رود (ویلیامز و همکاران ۱۹۵۵). قبلاً سرعت بلوری شدن قندهای آمورف در انجیر خشک و درجه تبلور آن با استفاده از ($T - T_g$) بررسی و توصیف شده است، صرفه‌نظر از اینکه T و یا T_g تغییر کند. مشخص شد که افزایش زیاد رطوبت یا دما باعث نزدیک شدن به نقطه ذوب و افزایش شدید تحرک مولکولی شده که از نظر ترمودینامیکی ادامه واکنش متوقف می‌شود. از طرفی کاهش زیاد دما و رطوبت باعث می‌شود که ماده غذایی وارد حالت شیشه‌ای و فوق سرد شود و از نظر سینتیکی ادامه واکنش‌ها امکان‌پذیر نباشد. لذا در رطوبت‌های بینابینی شدت و سرعت بلوری شدن قندهای آمورف به حداکثر می‌رسد (بدیعی و همکاران ۲۰۱۴). پلاستی‌سایزرها می‌توانند با تغییر دمای انتقال شیشه‌ای و در نتیجه تغییر $T - T_g$ بر شدت قهوه‌ای‌شدگی انجیر نیمه‌مرطوب اثر داشته باشند. زیرا هرچه مقدار $T - T_g$ کمتر باشد، سرعت واکنش یا فساد در دماهای نگهداری بالاتر از T_g کمتر می‌شود (روز ۲۰۰۳). شکل ۲ نشان می‌دهد در شرایطی که $T > T_g$ باشد (نگهداری در دماهای بالاتر از T_g)، با افزایش دمای جابه‌جایی و به عبارتی با دور شدن از دمای انتقال شیشه‌ای به دلیل افزایش جنبش مولکولی، شاخص قهوه‌ای‌شدگی (BI) افزایش می‌یابد. صرفه‌نظر از نوع و غلظت پلاستی‌سایزر مورد استفاده و دمای نگهداری، با فاکتور

^۱Rubbery state^۲Shifted temperature

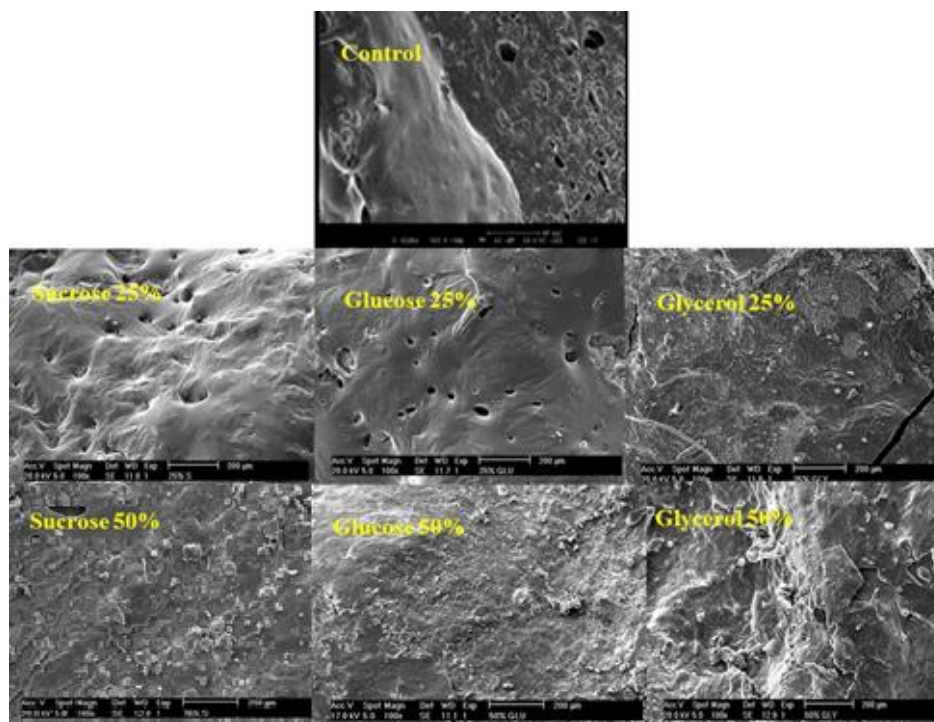
است که با افزایش غلظت گلیسرول بافت آن متراکم‌تر می‌شود. زیرا با افزایش گلیسرول میزان آب انجیر کاهش می‌یابد و تخلخل کمتر می‌شود.

غلظت شربت ساکارز به ۵۰ درصد به دلیل اشباع‌شدگی، بلورهای ساکارز روی سطح انجیر تشکیل می‌شوند و ساختار انجیر غیرمتخلخل می‌شود. تصاویر میکروسکوپی انجیر تیمارشده با گلیسرول غیرمتخلخل



شکل ۲- شاخص قهوه‌ای‌شدگی انجیر تیمارشده با پلاستی‌سایزرها به صورت تابعی از T-T_g

Figure 2- Browning index of plasticized figs as a function of T-T_g



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی انجیر تیمارشده با پلاستی‌سایزرهای مختلف

Figure 3- Microscopic images of plasticized figs

نتیجه‌گیری

قهوه‌ای‌شدگی انجیر از جمله تغییرات بیوشیمیایی وابسته به دمای انتقال شیشه‌ای است. برای بررسی سرعت واکنش‌های قهوه‌ای‌شدگی از پارامتر دمای جابه‌جایی ($T-T_g$) استفاده شد. بدین ترتیب نشان داده شد که با افزایش دمای جابه‌جایی، شاخص قهوه‌ای‌شدگی افزایش می‌یابد. افزایش این پارامتر می‌تواند از طریق تغییر دمای نگهداری و یا تغییر دمای انتقال شیشه‌ای نمونه باشد. در این پژوهش برای تغییر T_g از آب و پلاستی‌سایزهای مختلف در غلظت‌های متفاوت استفاده شد. نتایج نشان داد که صرفه‌نظر از نوع و غلظت پلاستی‌سایزر و همچنین دمای نگهداری، قهوه‌ای‌شدگی انجیر

نیمه‌مرطوب تابعی است از مقدار $T-T_g$. افزایش مقدار پارامتر دمای جابه‌جایی نشان می‌دهد که نیروی محرکه واکنش‌های بیوشیمیایی به دلیل دور شدن از دمای انتقال شیشه‌ای و افزایش جنبش مولکولی در سیستم-غذایی افزایش می‌یابد. نتایج نشان داد که شربت گلوکز ۵۰ درصد و شربت ساکارز ۵۰ درصد در کنترل قهوه‌ای‌شدن انجیر نیمه‌مرطوب موثرتر از سایر تیمارها هستند و کاربرد این پلاستی‌سایزها به‌عنوان روشی مناسب و کم‌هزینه برای به‌تعویق‌انداختن قهوه‌ای‌شدگی انجیر نیمه‌مرطوب و افزایش بازارپسندی آن قابل-توصیه است.

منابع مورد استفاده

- انصاری س، حسینی الف، مفتون آزاد ن، فرحناکی ع و اسدی غ ح، ۱۳۹۶. بررسی رابطه میان شاخص قهوه‌ای شدن و میزان تشکیل هیدروکسی متیل فورفورال در انجیر نیمه‌مرطوب، نوآوری در علوم و فناوری غذایی، ۹(۱)، ۹۳-۱۰۲.
- انصاری س، فرحناکی ع و مجذوبی م، ۱۳۸۸. بررسی تأثیر افزودن گلیسرول و شربت گلوکز بر تبلور قندها در انجیر خشک، علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، ۱۳(۴۸)، ۲۷۱-۲۶۳.
- فرامرزی ح ر، موسوی سیدی س ر، هاشمی س ج و کلانتری د، ۱۳۹۶. بررسی عملکرد یک خشک‌کن خورشیدی اتوماتیک برای محصولات انگور، انجیر و آلو، نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی، ۲۷(۲)، ۱۰۲-۹۱.
- فرجی ن، مفتون آزاد ن، فرحناکی ع، بدیعی ف و حسینی س ا، ۱۳۹۴. بررسی تأثیر تیمارهای مختلف در کنترل قهوه‌ای شدن انجیر نیمه‌مرطوب (پرسی) رقم سبز استهبان، فصلنامه علوم و صنایع غذایی ایران، ۱۲(۴۷)، ۱۸۰-۱۷۱.
- Ansari S, Maftoonazad N, Farahnaky A, Hosseini E and Badii F, 2014. Effect of moisture content on textural attributes of dried figs. *International Agrophysics* 28: 403-412.
- Ansari S, Maftoon-Azad N, Hosseini E, Farahnaky A and Asadi GH, 2015. Modeling rehydration behavior of dried fig. *Journal of Agricultural Science and Technology* 17: 133-144.
- Badii F, Farahnaky A and Behmadi H, 2014. Effect of storage relative humidity on physical stability of dried fig. *Journal of Food Processing and Preservation* 38(1): 477-483.
- Bell LN, 1996. Kinetics of non-enzymatic browning in amorphous solid systems: distinguishing the effects of water activity and glass transition. *Food Research International* 28 (6): 591-597.
- Champion D, Le Meste M and Simatos D. 2000. Towards an improved understanding of glass transition and relaxations in foods: molecular mobility in the glass transition range. *Trends in Food Science and Technology* 11: 41-55.
- Doynaz I, 2005. Sun drying of figs: an experimental study. *Journal of Food Engineering* 71, 403-407.
- FAO, 2019. Statistical Database. Available from: <http://faostat.fao.org>.
- Farahnaky A, Ansari S and Majzooobi M, 2009. Effect of glycerol on the moisture sorption isotherm of figs. *Journal of Food Engineering* 93: 468-473.
- Giang Y, Duan X and Qu H, 2016. Browning: Enzymatic browning. *Encyclopedia of Food and Health* 508-514.

- Karmas R and Karel M, 2005. Effect of glass transition on maillard browning in food models. In: T.P. Labuza GA Reineccius VM Monnier J, O'Brien & JW Baynes (Eds.), Maillard Reactions in chemistry, food, and health. (pp. 182-187). Woodhead Publishing, Ltd. Cambridge, England.
- Levine H and Slade L, 1986. A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs). Carbohydrate Polymers 6: 213-244.
- Lievenon SM and Roos YH, 2002. Non-enzymatic browning in amorphous food models: effects of glass transition and water. Journal of Food Science 67 (6): 2100-2106.
- Roos Y H, 2003. Thermal analysis, state transitions and food quality. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 71: 197-203.
- Rufian-Henares JA and Pastoriza S, 2016. Browning: non-enzymatic browning. Encyclopedia of Food and Health 515-521.
- Siddig M and Dolan KD, 2017. Characterization of polyphenol oxidase from blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.). Food Chemistry 218: 216-220.
- Sahraei Khosh Gardesh A, Badii F, Hashemi M, Yasini Ardakani A, Maftoonazad N and Mousapour Gorji A, 2016. Effect of nanochitosan based coating on climacteric behaviour and postharvest shelf-life extension of Apple cv. Golab Kohanz. LWT-Food Science and Technology 70: 33-40.
- Sunds AV, Rauh VM, Sørensen J and Larsen LB, 2018. Maillard reaction progress in UHT milk during storage at different temperature levels and cycles. International Dairy Journal 77: 56-64.
- Williams L M, Landel R F and Ferry JD, 1955. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymer and other glass forming liquids. Journal of American Chemistry Society 77: 3701-3707.
- Yamada H, Ando T, Tsutani K, Amano S and Yamamoto Y, 2009. Mechanism of browning occurring during the processing of semi-dried persimmons. Journal of the Japanese Society for Horticultural Science 78(1): 124-130.

Effect of different plasticizers on microscopic structure and browning in Estahban intermediate moisture fig cv. *Sabz*

F Badii^{1*}, N Maftoonazad², S Maadani³ and M Shahamirian⁴

Received: April 11, 2018 Accepted: July 10, 2018

¹Associate Professor, Agricultural Engineering Research Institute (AERI), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran

²Associate Professor, Agricultural Engineering Research Department, Fars Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Shiraz, Iran

³Researcher, Agricultural Engineering Research Institute (AERI), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran

⁴Research Instructor, Agricultural Engineering Research Department, Fars Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Shiraz, Iran

*Corresponding author: Email: f.badii@areeo.ac.ir

Introduction: Fig (*Ficus carica* L.) is a very nutritious fruit with high amounts of carbohydrates, minerals and vitamins (Doymaz 2005). This fruit is highly perishable with a very short storage life even in refrigerator. Therefore, it is mostly used in dried form (Farahnaky et al., 2009). Although drying is a suitable way to improve its shelf-life, producing semi-dried fig leads to improving the marketability of this fruit. However, due to higher water activity, semi-dried figs with intermediate moisture content have short storage life and undergo physical, chemical and sensorial changes. Browning is the major problem that takes place in dried and semi-dried fruits during storage and has a great negative impact on their consumption and marketability. The browning of food products results from enzymatic and non-enzymatic reactions. Polyphenol oxidase is the major enzyme responsible for enzymatic browning in fruits (Giang et al., 2016). However, non-enzymatic browning is often associated with maillard reaction and ascorbic acid degradation (Yamada et al., 2009). Controlling water activity plays an important role in reducing non-enzymatic browning. Plasticizers like mono-, di- and oligosaccharides (glucose and sucrose syrup and honey), polyols (glycerol, sorbitol and glycerol derivatives) and fats and their derivatives can reduce water activity and change the glass transition temperature. The objective of this study was to produce semi-dried figs using different plasticizers and to investigate the effects of plasticizers on browning kinetics and stability of fig with intermediate moisture content.

Material and methods: Semi-dried figs (cv. *Sabz*) were obtained by adding different plasticizers of sucrose syrup at concentrations of 25, 50 (W/V), glucose syrup at concentrations of 25 and 50 % (W/V) and glycerol at two concentrations of 25 and 50 % (V/V). The rehydrated figs were considered as control. All the samples were kept in airtight containers at three temperatures of 5, 25 and 35°C. Thermal properties of the samples were measured using differential scanning calorimetry (DSC). Browning index was obtained by measuring three color dimensions of L* (lightness or brightness), a* (redness or greenness) and b* (yellowness or blueness) values of the plasticized figs and control. Microscopic structures of different fig samples were observed by scanning electron microscopy. A completely randomized design was used to assess the effect of adding different plasticizers and storage temperature on the browning index of figs independently. All the experiments were carried out in three replications. Analysis of the results (ANOVA one-way) was done using SPSS statistical software version 19 at probability value of 5% ($p < 0.05$) and the mean significant difference was assessed using Duncan's multiple range tests.

Results and discussions: DSC thermograms of fig samples showed a stepwise change associated to the glass transition of amorphous regions. By adding different plasticizers, the moisture content of semi-dried figs decreased and their T_g shifted to higher temperatures compared to the control. The

results showed that the glass transition temperature (T_g) of the rehydrated fig (control) was lower than that of other plasticized figs, which shows that water is the most effective plasticizer for food systems. Then, browning index of the figs was measured after 3 months. Browning index rose significantly during storage time. Furthermore, by increasing storage temperature, the values of browning index increased significantly and it was higher for the control compared to the other plasticized samples. This means that control figs were darker than the plasticized samples over the whole storage time. Finally, the concept of shifted temperature parameter ($T-T_g$) was used to account for the effects of storage temperature (T) and plasticizers (through T_g) on the changes of fig browning index. Microscopic images of fig samples showed that rehydrated fig had a porous structure. By increasing the concentration of glucose syrup to 50%, the structure of fig became less porous and as a result of saturation, glucose crystal was appeared on the surface. The same structure was observed for the plasticized figs with sucrose syrup. Plasticized figs with glycerol had denser and non-porous structure.

Conclusion: Fig browning is a biochemical change which is dependent on glass transition. The rate of browning was expressed by the shifted temperature parameter ($T-T_g$) and increased by increasing shifted temperature, regardless of whether T or T_g was varied. The overall results showed that 50 % glucose syrup and 50 % sucrose syrup are the most effective treatments to control the browning of fig fruit.

Keywords: Browning index, Fig, Glass transition temperature, Plasticizer, Shifted temperature