دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
دانشکده کشاورزی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد M.Sc
در رشته مهندسی علوم و صنایع غذایی

تغلیظ ترکیبی غشایی- حرارتی آب هندوانه

نگارش:
اعظم عالمی

اساتید راهنما:
دکتر حبیب اله میرزایی و دکتر زهرا امام جمعه

استاد مشاور:
دکتر محمدرضا بی همتا

آبان ۱۳۸۸

اکنون که با الطاف ایزد یکتا توانستم بر بخش بسیار کوچکی از بیشمار پرسشهای ذهنم پاسخی یابم و اندک مسیری از وادی طولانی و ژرف دانش را به پیش گذارم، بیش از پیش به شکوه و عظمت آفریدگار هستی پی می برم و هرآینه بیشتر درمی یابم که دامنه نادانسته هایم تا چه حد فراوان است.
بر خود لازم می دانم از کلیه اساتید و دوستانی که مرا در این امر یاری نموده و مورد لطف خود قرار دادند سپاسگذاری نمایم.
جناب آقای دکتر میرزایی استاد بزرگوار که سخاوتمندانه تجربیات خودشان را در اختیارم قرار دادند و من ایشان را بعنوان الگویی نمونه از یک انسان وارسته همواره در یاد خواهم داشت.
سرکار خانم دکتر زهرا امام جمعه، استاد راهنمای گرانقدر که ضمن فراهم آوردن امکان انجام این پژوهش با شکیبایی وصف ناپذیر از هیچگونه کمک و همراهی دریغ نکرده و همواره مرا مورد لطف خود قرار دادند.
استاد گرامی جناب آقای دکتر محمد رضا بی همتا که سمت مشاورت این پایان نامه را به عهده داشتند و با اهتمام و دقت نظر فراوان من را از راهنمایی های علمی خود در زمینه محاسبات آماری بهرمند ساختند.
جناب آقای دکتر سید مهدی جعفری و آقای دکتر علیرضا صادقی ماهونک، اساتید متعهد و شکیبا که راهنمایی های ارزنده ایشان در نگارش این پایان نامه، کمک شایانی به من نمود.
جناب آقای دکتر غلامرضا عسکری و جناب آقای دکتر حسین میر سعید قاضی که راهنمایی های موثر و احساس تعهد ایشان نسبت به انجام صحیح آزمایشات و برطرف نمودن نقص های دستگاهی، در به انجام رسیدن این پژوهش بسیار ارزنده بود.
کلیه همکلاسی های گرامی که در این مدت من را مرهون محبتهای خود نموده و یاد آنها همیشه در ذهن من باقی خواهد ماند.
و در پایان وظیفه دارم از خانواده عزیزم و همسر مهربانم که همواره حضور گرمشان را در کنار خود احساس کرده ام و محبتهای بی دریغشان موجب انگیزه برای تلاش بیشتر در زندگی من بوده صمیمانه سپاسگذاری نمایم.

اعظم عالمی

پاییز ۸۸

چکیده

هندوانه بزرگترین و سنگین ترین میوه در دنیاست که به دلیل pH مناسب و محتوای رطوبت بالا بسیار فسادپذیر است. یکی از روشهای نگهداری طولانی مدت آب میوه ها استفاده از روش تغلیظ است که انبارداری و حمل و نقل آن را نیز آسان تر می کند. انتخاب روش تغلیظ، بر خصوصیات محصول نهایی بسیار اهمیت دارد. بدین منظور ابتدا تغلیظ حرارتی در فشار اتمسفری با استفاده از صفحه داغ مجهز به همزن مغناطیسی و فشارهای ۳۸/۵ و ۷/۳ کیلو پاسکال با استفاده از اواپراتور چرخشی تحت خلاء انجام شد. نمونه برداری در فواصل زمانی مختلف انجام و خصوصیات کیفی آنها بررسی شد. در این بررسی مشاهده شد که رنگدانه های لیکوپن و بتاکاروتن و درنتیجه فعالیت آنتی اکسیدانی نسبت به حرارت حساس و آسیب پذیر هستند. جهت کاهش این اثرات مخرب حرارتی بر رنگدانه ها، روش ترکیبی غشایی- حرارتی پیشنهاد شد. بدین ترتیب که ابتدا با کمک ریزپالایش با مدول صفحه ای و غشای ۰/۲۲ میکرومتر، رنگدانه ها را از تراوه جدا کرده و سپس تراوه فاقد فعالیت آنتی اکسیدانی قابل توجه به روش حرارتی تغلیظ و به ناتراوه افزوده شد. نتایج این تحقیق حفظ ۸۵٪ فعالیت آنتی اکسیدانی و همچنین رنگ در سطح مناسب را نشان می دهد. تاثیر فاکتورهای دما در سه سطح (۲۰-۳۵-۵۰°c)، فشار در سه سطح (۰/۵-۱/۵-۲/۵ bar) و سرعت حجمی در سه سطح (mL/s ۱۰-۱۵-۲۰) بر میزان شار تراوه بررسی شد. نتایج نشان می دهد که با افزایش هر یک از این فاکتورها، شار افزایش می یابد. اما افزایش دما منجر به کاهش فعالیت آنتی اکسیدانی و افزایش فشار باعث تسریع گرفتگی می شود. بهینه سازی فرایند غشایی با استفاده از روش سطح پاسخ انجام شد و دمای ۳۷/۲۷ درجه سانتیگراد، فشار ۰/۵ بار و سرعت حجمی ml/s ۲۰ با مطلوبیت ۸۷/۶۹٪ به عنوان شرایط بهینه تعیین شد.

کلمات کلیدی: هندوانه، ریزپالایش، لیکوپن، فعالیت آنتی اکسیدانی، تغلیظ

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه و کلیات..... ۱

۱-۱- مقدمه..... ۲

۱-۱-۱- هندوانه..... ۲

۱-۲- کلیات..... ۳

۱-۲-۱- تغلیظ حرارتی..... ۳

۱-۲-۲- تغلیظ انجمادی..... ۴

۱-۲-۳- تغلیظ غشایی..... ۵

۱-۲-۳-۱- مقدمه..... ۵

۱-۲-۳-۲- تعریف برخی اصطلاحات متداول در فرایندهای غشایی..... ۵

۱-۲-۳-۳- نیروهای محرکه مصرفی در فرایندهای غشایی..... ۶

۱-۲-۳-۴- فرایندهای غشایی..... ۶

۱-۲-۳-۵- انواع جریان های مورد استفاده در سیستم های غشایی..... ۱۰

۱-۲-۳-۶- انواع غشاها..... ۱۱

۱-۲-۳-۷- مدول های مورد استفاده در فرایندهای غشایی..... ۱۲

۱-۲-۳-۸- گرفتگی غشاء..... ۱۲

۱-۲-۳-۹- فرایندهای غشایی ترکیبی..... ۱۴

۱-۳- اهداف و فرضیات..... ۱۵

۱-۳-۱- اهداف..... ۱۵

۱-۳-۲- فرضیات..... ۱۵

فصل دوم: بررسی منابع..... ۱۶

۲-۱- فرایندهای غشایی آب میوه ها..... ۱۷
۲-۲- فرایندهای حرارتی آب میوه ها..... ۲۴
۲-۳- جمع بندی از تحقیقات صورت گرفته..... ۲۶
۲-۴- ضرورت انجام این تحقیق..... ۲۹
فصل سوم: مواد و روش ها..... ۳۰
۳-۱- زمان و مکان تحقیق..... ۳۱
۳-۲- آب هندوانه مصرفی..... ۳۱
۳-۳- فرایند غشایی..... ۳۱
۳-۳-۱- سامانه غشایی..... ۳۱
۳-۴- فرایند حرارتی..... ۳۳
۳-۵- نحوه نمونه برداری..... ۳۳
۳-۶- تعیین خواص شیمیایی..... ۳۴
۳-۶-۱- مواد جامد محلول..... ۳۴
۳-۶-۲- pH..... ۳۴
۳-۶-۳- ویسکوزیته..... ۳۴
۳-۶-۴- دانسیته..... ۳۴
۳-۶-۵- قند کل..... ۳۴
۳-۶-۶- تعیین محتوای لیکوپن و بتاکاروتن..... ۳۴
۳-۶-۷- تعیین فعالیت آنتی اکسیدانی کل..... ۳۵
۳-۶-۸- اندازه گیری پارامترهای رنگ نمونه ها..... ۳۶
۳-۷- خواص مکانیکی و سیالاتی جریان..... ۳۶
۳-۷-۱- فشار گذرنده از غشاء..... ۳۷
۳-۷-۲- شار تراوه..... ۳۷
۳-۸- محاسبه سرعت فرایند در فشارهای مختلف تغلیظ حرارتی..... ۳۷
۳-۹- آزمون آماری..... ۳۸
فصل چهارم: نتایج و بحث..... ۴۰

۴-۱- نتایج حاصل از فرایند حرارتی..... ۴۱
۴-۱-۱- بررسی تغییرات دما در حین فرایند..... ۴۱
۴-۱-۲- سرعت تغلیظ حرارتی..... ۴۲
۴-۱-۳- تأثیر فرایند حرارتی بر pH..... ۴۳
۴-۱-۴- بررسی ویسکوزیته..... ۴۴
۴-۱-۵- تأثیر فرایند بر دانسیته محصول..... ۴۵
۴-۱-۶- تأثیر فشار عملیاتی بر محتوای لیکوپن و بتاکاروتن محصول..... ۴۶
۴-۱-۷- بررسی فعالیت آنتی اکسیدانی کل..... ۴۸
۴-۱-۸- بررسی رنگ نمونه ها..... ۴۹
۴-۲- فرایند غشایی ریزپالایش..... ۵۰
۴-۲-۱- بررسی تغییرات شار تراوه در شرایط عملیاتی مختلف..... ۵۰
۴-۲-۲- بررسی تغییرات مواد جامد محلول در طی فرایند غشایی..... ۵۲
۴-۲-۳- تأثیر فرایند بر pH محصولات..... ۵۳
۴-۲-۴- تأثیر فرایند بر دانسیته محصولات..... ۵۴
۴-۲-۵- تغییرات میزان قند کل در تراوه و ناتراوه..... ۵۵
۴-۲-۶-تأثیر فرایند غشایی بر محتوای لیکوپن و بتاکاروتن تراوه و ناتراوه..... ۵۵
۴-۲-۷- تغییرات فعالیت آنتی اکسیدانی کل در نتیجه فرایند..... ۵۷
۴-۲-۸- بررسی اثر فرایند غشایی بر روی رنگ فرآورده ها..... ۵۸
۴-۳- بررسی داده ها توسط روش سطح پاسخ..... ۶۰
۴-۳-۱- طرح ریزی و به دست آوردن داده ها در نقاط تعیین شده..... ۶۰
۴-۳-۲- تجزیه و تحلیل داده ها..... ۶۲
۴-۳-۳- بررسی تأثیر متغیرها بر روی پاسخ ها با استفاده از نقشه ها..... ۶۳
۴-۳-۳-۱- بررسی اثر متقابل متغیرهای مستقل بر فعالیت آنتی اکسیدانی..... ۶۳
۴-۳-۳-۲- بررسی اثر متقابل متغیرهای مستقل بر محتوای لیکوپن ناتراوه..... ۶۶
۴-۳-۳-۳- بررسی اثر متغیرها بر محتوای بتاکاروتن ناتراوه..... ۶۹
۴-۳-۳-۴- بررسی اثر متقابل متغیرها بر شار تراوه..... ۷۱

۴-۳-۴- بهینه سازی..... ۷۳
فصل پنجم: نتیجه گیری کلی و پیشنهادات..... ۷۴
۵-۱- نتیجه گیری کلی..... ۷۵
۵-۲- پیشنهادات..... ۷۶
۵-۱- پیشنهادات اجرایی..... ۷۶
۵-۲- پیشنهادات پژوهشی..... ۷۶
فهرست منابع و مأخذ..... ۷۷

فهرست جداول

عنوان صفحه

جدول ۲-۱- نمونه مطالعات اصول فرایندهای غشایی.....۲۷
جدول ۲-۲- نمونه مطالعات کاربرد فرایندهای غشایی در شفاف سازی و تغلیظ آب میوه ها.....۲۸
جدول ۳-۱- سطوح انتخاب شده برای فاکتورها.....۳۸
جدول ۳-۲- طرح آزمون ریخته شده با استفاده از روش آماری سطح پاسخ ۳۹
جدول ۴-۱- ضرایب سرعت تغلیظ.....۴۳
جدول ۴-۲- نتایج آزمون ها در نقاط مشخص شده در طرح کامپوزیت مرکزی.....۶۱
جدول ۴-۳- جدول تجزیه واریانس.....۶۲
جدول ۴-۴- مقادیر بهینه متغیرهای وابسته.....۷۳

فهرست اشکال

عنوان صفحه

شکل ۱-۱- مکانیسم های مختلف گرفتگی..... ۱۳
شکل ۲-۱- نمودار فرایند تغلیظ غشایی آب گوجه فرنگی..... ۲۴
شکل ۳-۱- شمایی از مدول صفحه ای مورد استفاده در این تحقیق..... ۳۲
شکل ۳-۲- تصویری از سامانه غشایی مورد استفاده در این تحقیق..... ۳۳
شکل ۴-۱- نمودار تغییرات دما در طی فرایند تغلیظ حرارتی..... ۴۱
شکل ۴-۲- نمودار تغییر مواد جامد محلول در طی زمان..... ۴۲
شکل ۴-۳- برآورد سرعت تغلیظ..... ۴۳
شکل ۴-۴- تغییرات pH در طی تغلیظ حرارتی..... ۴۴
شکل ۴-۵- نمودار نرخ برش- تنش برشی در فشار ۷/۳ کیلوپاسکال..... ۴۴
شکل ۴-۶- نمودار نرخ برش- تنش برشی در فشار ۳۸/۵ کیلوپاسکال..... ۴۵
شکل ۴-۷- تغییر دانسیته در طی زمان تغلیظ..... ۴۵
شکل ۴-۸- تغییر دانسیته همراه با افزایش غلظت..... ۴۶
شکل ۴-۹- تغییر محتوای لیکوپن در طی زمان تغلیظ..... ۴۶
شکل ۴-۱۰- تغییر محتوای لیکوپن همراه با افزایش غلظت..... ۴۷
شکل ۴-۱۱- تغییر محتوای بتاکاروتن در طی زمان تغلیظ..... ۴۸
شکل ۴-۱۲- تغییر محتوای بتاکاروتن همراه با افزایش غلظت..... ۴۸
شکل ۴-۱۳- تغییرات فعالیت آنتی اکسیدانی کل در زمان تغلیظ..... ۴۹
شکل ۴-۱۴- نمودار تغییر رنگ کلی در زمان فرایند..... ۴۹
شکل ۴-۱۵- تغییرات شار در سه دمای مختلف..... ۵۰
شکل ۴-۱۶- تغییرات شار در سه فشار مختلف..... ۵۱

شکل ۴-۱۷- تغییرات شار در سرعت های مختلف خوراک.....۵۲
شکل ۴-۱۸- میزان مواد جامد محلول در خوراک، تراوه و ناتراوه در آزمون های مختلف.....۵۳
شکل ۴-۱۹- مقادیر pH خوراک، تراوه و ناتراوه در آزمونهای مختلف.....۵۴
شکل ۴-۲۰- دانسیته خوراک، تراوه و ناتراوه در آزمون های مختلف.....۵۴
شکل ۴-۲۱- مقادیر قند کل در خوراک، تراوه و ناتراوه در آزمون های مختلف.....۵۵
شکل ۴-۲۲- نمودار محتوای لیکوپن خوراک، تراوه و ناتراوه حاصل از آزمون ها.....۵۶
شکل ۴-۲۳- نمودار محتوای بتاکاروتن خوراک، تراوه و ناتراوه حاصل از آزمون ها.....۵۶
شکل ۴-۲۴- نمودار غلظت موثر آنتی اکسیدان در خوراک، تراوه و ناتراوه حاصل از آزمون ها.....۵۷
شکل ۴-۲۵- مقادیر پارامتر روشنی رنگ (L) در خوراک، تراوه و ناتراوه حاصل از آزمون ها.....۵۸
شکل ۴-۲۶- مقادیر پارامتر قرمزی رنگ (a) در خوراک، تراوه و ناتراوه حاصل از آزمون ها.....۵۹
شکل ۴-۲۷- مقادیر پارامتر زردی رنگ (b) در خوراک، تراوه و ناتراوه حاصل از آزمون ها ۵۹
شکل ۴-۲۸- نمودار سطحی EC50 در برابر تغییرات فشار گذرنده از غشاء و دما.....۶۴
شکل ۴-۲۹- نمودار ناحیه ای EC50 در برابر تغییرات فشار گذرنده از غشاء و دما.....۶۴
شکل ۴-۳۰- – نمودار سطحی EC50 در برابر تغییرات سرعت حجمی و دما.....۶۵
شکل ۴-۳۱- نمودار ناحیه ای EC50 در برابر تغییرات سرعت حجمی و دما.....۶۵
شکل ۴-۳۲- نمودار سطحی EC50 در برابر سرعت حجمی و تغییرات فشار گذرنده از غشاء.....۶۶
شکل ۴-۳۳- نمودار صفحه ای لیکوپن در برابر تغییرات فشار گذرنده از غشاء و دما.....۶۷
شکل ۴-۳۴- نمودار صفحه ای لیکوپن در برابر تغییرات سرعت حجمی و دما.....۶۸
شکل ۴-۳۵- نمودار صفحه ای لیکوپن در برابر تغییرات فشار گذرنده از غشاء و سرعت حجمی....۶۸
شکل ۴-۳۶- نمودار صفحه ای بتاکاروتن در برابر تغییرات فشار گذرنده از غشاء و دما.....۶۹
شکل ۴-۳۷- نمودار صفحه ای بتاکاروتن در برابر تغییرات سرعت حجمی و دما.....۷۰
شکل ۴-۳۸- نمودار صفحه ای بتاکاروتن در برابر تغییرات فشار گذرنده از غشاء و سرعت حجمی ۷۰
شکل ۴-۳۹- نمودار صفحه ای شار تراوه در برابر تغییرات فشار گذرنده از غشاء و دما.....۷۱
شکل ۴-۴۰- نمودار صفحه ای شار تراوه در برابر تغییرات سرعت حجمی و دما.....۷۲
شکل ۴-۴۱- نمودار صفحه ای شار تراوه در برابر تغییرات فشار گذرنده از غشاء و سرعت حجمی ۷۲

فهرست ضمائم

ضمیمه الف: نتایج تغییرات نرخ برش- تنش برشی در بررسی تغییرات ویسکوزیته نمونه های تغلیظ حرارتی
ضمیمه ب: نمودارهای تغییرات شار تراوه در آزمون های مختلف
ضمیمه پ: نمودارهای صفحه ای و ناحیه ای اثرات متقابل متغیرها بر پاسخ ها در فرایند غشایی
ضمیمه ت: نتیجه بهینه سازی فرایند غشایی با استفاده از نرم افزار Minitab 15 و روش سطح پاسخ

فصل اول

مقدمه و کلیات

۱-۱- مقدمه

۱-۱-۱- هندوانه

هندوانه (*Citrulus Lanatus*) میوه ای از خانواده خیار و بومی مناطق گرمسیر آفریقا است. به دلیل محتوای آب بالا، حدود ۹۳٪ بهترین میوه جهت رفع تشنگی است. ترکیبات مغذی اصلی آن عبارتند از کربوهیدرات ۶/۴٪، ویتامین آ به میزان ۵۹۰IU و لیکوپن ۷۲۰۰-۲۳۰۰ میکروگرم در صد گرم که به عنوان ترکیبی ضد سرطانی شناخته شده است.

همه این ویتامین ها و کاروتنوییدها نقش آنتی اکسیدانی مهمی در جذب رادیکال های آزاد در بدن انسان و حفظ سلامتی دارند. علاوه بر آن، هندوانه منبع خوبی از بتاکاروتن، ویتامین های B_1 و B_6 و مواد معدنی نظیر پتاسیم و منیزیم است (کوئک و همکاران، ۲۰۰۷).

هندوانه یک میوه فصلی وبزرگترین و سنگین ترین میوه ها است که این ویژگی ها حمل ونقل وجابجایی آن را مشکل ساخته است. به طوری که بر طبق گزارش FAO تنها ۲٪ از هندوانه تولیدی صادر می شود که این میزان برای سیب ۱۰٪ می باشد (صدرنیا و همکاران، ۲۰۰۸). لازم به ذکر است که میزان تولید هندوانه در ایران بنا بر گزارش FAO، ۸۳۴۰۰۰ تن در سال ۲۰۰۵ بوده است.

با توجه به موارد ذکر شده در بالا و ارزش تغذیه ای بالای هندوانه، روشی که بتواند محصولی از آن تولید نماید که مواد مغذی آن حفظ شده و در همه سال و در همه جا در دسترس باشد بسیار مفید است. یکی از روش های به کار گرفته شده برای نگهداری طولانی مدت آب میوه ها تغلیظ می باشد و بدیهی است که شرایط انجام تغلیظ بر خصوصیات تغذیه ای محصول نهایی بسیار موثر است (پتروتوس و لازاریده، ۲۰۰۱).

۱-۲- کلیات

گرفتن آب از غذا موجب پایداری آن در مقابل میکروارگانیسم ها شده و به کاهش هزینه های حمل و نقل و انبارداری کمک می کند. به این عمل تغلیظ گفته می شود و تفاوت آن با خشک کردن، در ماده نهایی است که در تغلیظ ماده نهایی به شکل مایع است.

به روش های گوناگونی می توان آب ماده غذایی را کاهش داد. یکی از این روش های معمـول و متداول تبخیر آب آن با استفاده از تبخیرکننده های حرارتی است. روش های دیگر استفاده از انجماد و جداسازی غشایی است که به ویژه برای محصولاتی که به حرارت حساس می باشد استفاده مـی شـود (مرتضوی و همکاران، ۱۳۷۸).

۱-۲-۱- تغلیظ حرارتی

در این روش از تبخیرکننده دارای مبدل حرارتی غیرتماسی و یک محفظه بزرگ تغلیظ استفاده می شود. در این فرایند، به منظور افزایش اختلاف دما بین بخـار (سـیال گـرم کننـده) و محـصول از خـلأ استفاده می شود. خلأ باعث میشود محصول در دمای نسبتاً پـایین بـه جـوش آیـد و درنتیجـه، صـدمه حرارتی به آن به حداقل می رسد. به منظـور افـزایش رانـدمان اقتـصادی اسـتفاده از بخـار، معمـولاً از تبخیرکننده های چند بدنه ای استفاده می شود.

ویژگی های ماده غذایی مایع، تأثیر زیادی بر روی کارآیی فرآیند تبخیر دارد. همچنـان کـه آب از محصول خارج می شود، غلظت آن نیز افزایش مـی یابـد کـه درنتیجـه باعـث کـاهش سـرعت انتقـال حرارت می گردد. همگام با افزایش غلظت، نقطه جوش نیز بالا می رود و درنتیجه اختلاف دمای بـین واسطه حرارتی و محصول کمتر می شود که این پدیده نیز باعث کاهش سـرعت انتقـال حـرارت مـی گردد. کف کردن مایع غذایی حین تغلیظ باعث خروج مقداری از آن به همراه بخار از سیستم می شود که افت کمی محصول را در پی دارد. جرم گرفتن سطوح مبدل حرارتی نیز، انتقال حرارت را بـه طـور جدی کاهش می دهد.

با توجه به اینکه مواد غذایی نسبت به حرارت حـساس هـستند، بنـابراین در فرآینـد تبخیـر بایـد کاهش دمای جوش و نیز زمان گرمایش مورد توجه قرار گیرد تا از تخریب و صـدمه دیـدن محـصول جلوگیری شود.

۱-۲-۲- تغلیظ انجمادی

به جای تغییر حالت آب به بخار، در روش تغلیظ انجمادی تبدیل آب به یخ در دماهای پـایین تـر از نقطه انجماد آب خالص صورت می گیرد.این روش به دلیل اینکه در دمای پـایین تـری انجـام مـی

شود دارای مزایای بسیاری از جمله حفظ مواد معطر و ارزش تغذیه ای مواد حساس به حرارت و همچنین حفظ مواد فعال بیولوژیکی ماده غذایی نسبت به روش تبخیر است و البته دارای معایبی همچون نیاز به سرمایه بسیار بالا و راندمان پایین در مقایسه با روش های حرارتی است.

از نظر تئوری، وقتی محلولی منجمد می شود، ابتدا بلورهای آب خالص تشکیل می شوند و میزان مواد حل شده درون مایع مادر که نقطه انجماد پایین تری دارد، تجمع یافته و منجر به افزایش غلظت آن می شود. گرمای نهان تغییر فاز آب به یخ، ۷۶ کیلو کالری بر کیلوگرم است در حالیکه گرمای نهان تغییر فاز آب به بخار ۵۴۰ کیلو کالری بر کیلوگرم است. این تفاوت قابلیت کاهش مصرف انرژی در این تکنولوژی را آشکار می سازد. تغلیظ انجمادی شامل سرد کردن، انجماد، و جداسازی بلورهای یخ از محلول مادر تغلیظ شده است. برای اینکه این فرایند از نظر تجاری عملی باشد، باید محلول آبی به طور مناسب و اقتصادی سرد شده و بلورهای یخ در آن در بزرگ ترین اندازه ممکن شکل بگیرند تا جداسازی آنها از محلول تسهیل شود.

برای تولید عصاره قهوه و کنسانتره میوه ها مثل سیب، انگور، تمشک و... با کیفیت ممتاز معمولا در صنایع غذایی از روش تغلیظ انجمادی استفاده می گردد. در این روش ابتدا قسمتی از آب موجود در ماده اولیه را که باید حذف شود با روش های انجمادی به یخ تبدیل نموده و سپس با روش های جداسازی به صورت مکانیکی از مایع جدا می کنند. در نتیجه آب از ماده اولیه بدون آنکه سایر ترکیبات آن را جداکنند، جدا می شود. درجه تغلیظ به روش انجمادی در مقایسه با روش های غشایی بیشتر است. با توجه به نیاز بالای سرمایه گذاری در این روش، از آن برای تولید محصولاتی که دارای ارزش اقتصادی بالایی هستند استفاده می شود (ایدر و دهالوکس، ۲۰۰۸).

۱-۲-۳- تغلیظ غشایی

در یک سیستم جداسازی غشایی، سیال حاوی دو یا چند جزء با غشایی که اجازه می دهد اجزای خاصی از سیال (به عنوان مثال آب موجود در سیال) راحت تر از دیگر اجزاء از آن عبور کنند تماس پیدا می کند. ماهیت فیزیکی و شیمیایی غشا (به عنوان مثال اندازهٔ منافذ و توزیع اندازه منافذ در آن) بر روی جداسازی مایع تأثیر می گذارد. عبور جزء یا اجزای خاصی از غشاء در اثر نیروی رانش فشار هیدرواستاتیکی می باشد (مرتضوی و همکاران، ۱۳۷۸).

پیش از تشریح روش های مختلف تغلیظ غشایی مقدمه ای در مورد غشاها بیان می گردد.

۱-۲-۳-۱- مقدمه

از زمانی که لوئب و سوریراجان در سال ۱۹۶۰ موفق به ساخت غشای قابل استفاده و کارا با مقاومت کم نسبت به جریان تراوه شدند، تکنولوژی جداسازی غشایی به بخش های مختلف صنعت در دنیا نظیر صنایع دارویی، الکترونیک، غذایی و به ویژه بیوتکنولوژی به منظور خالص سازی آنتی بیوتیک ها و آنزیم ها و... وارد شد (لی و همکاران، ۲۰۰۷).

غشا مانند یک لایه با نفوذپذیری انتخابی عمل کرده و یک یا چند ترکیب حل شده یا کلوئیدی را از یک مایع یا گاز جدا می کند. تکنولوژی غشایی می تواند جهت جداسازی، خالص سازی یک سیال و یا تغلیظ آن استفاده شود (جیرارد و فوکوموتو، ۲۰۰۰).

۱-۲-۳-۲- تعریف برخی اصطلاحات متداول در فرآیندهای غشایی

چند اصطلاح زیر در صنایع غشایی بسیار متداول است که در ابتدا به تعریف آنها پرداخته می شود:

خوراک: به ماده ای گویند که به منظور اعمال فرآیند بر آن وارد سیستم غشایی می شود.

تراوه: به جزئی از خوراک که از غشاء عبور کرده تراوه گویند.

ناتراوه: به جزئی از خوراک که از غشاء عبور نکرده و بر روی آن باقی می ماند ناتراوه گویند.

شار: سرعت جریان حجمی، جرمی و یا مولی سیال عبور کننده از غشاء در واحد سطح آن و در واحد زمان را شار گویند.

۱-۲-۳-۳- نیروهای محرکه مصرفی در فرآیندهای غشایی

عامل اصلی جداسازی در فرآیندهای غشایی تفاوت در شدت انتقال اجزاء درون غشاء می باشد. دلیل برقراری این انتقال اجزا، وجود یک یا چندین نیروی محرکه می باشد. این نیروی محرکه نتیجه اختلاف پتانسیل شیمیایی یا الکتریکی بین دو فازی است که توسط غشاء از هم جدا می شوند. این اختلاف پتانسیل شیمیایی ممکن است به علت اختلاف غلظت، اختلاف فشار، اختلاف دما و یا مخلوطی از اینها ایجاد شود.

۱-۲-۳-۴- فرایندهای غشایی

فرایندهای جداسازی غشایی اغلب بر اساس اندازه ماده جداشونده و گاهی بر اساس نیروی محرکه فرایند شناخته می شوند. در ادامه به مهمترین آنها پرداخته می شود.

- **ریزپالایش**

ریزپالایش فرایندی است که نیروی محرکه آن اختلاف فشار است و در آن فقط ذرات جامدی که به صورت کلوئیدی در محدوده اندازه ۰/۱ تا ۱۰ میکرومتر هستند از مایع جدا می شوند. در ابتدا این فرایند برای جداسازی میکروب ها از آب میوه ها در حین حفظ آرومای طبیعی میوه به صورت پاستوریزاسیون سرد به کار گرفته شده است. ریزپالایش می تواند جایگزین روشهای صاف کردن و فیلتراسیون قدیمی برای شفاف سازی آب میوه ها شود زیرا این فرآیند می تواند مصرف آنزیم را کاهش دهد، عوامل صاف کننده و مشکلات مربوط به آن را حذف نماید و علاوه بر این فراوری ساده و مداومی را حاصل نماید (لی و همکاران، ۲۰۰۷).

- **فراپالایش**

فراپالایش یکی دیگر از فرایندهای دارای نیروی محرکه اختلاف فشار است. معمولا غشاهای اولترافیلتر را بر حسب حد وزن مولکولی (MWCO) می شناسند. MWCO، وزن مولکولی کوچکترین ذراتی است که ۹۰ درصد آنها نمی توانند از غشاء عبور نمایند.

این فرایند نیز همانند ریزپالایش در شفاف سازی آب میوه ها استفاده می شود. کاربرد عمده دیگر آن در صنعت لبنیات به منظور تغلیظ پروتئین های شیر است (واگنر و چم، ۲۰۰۱).

مزایای استفاده از فراپالایش و ریزپالایش در شفاف سازی آب میوه ها بر روش های قدیمی را می توان به صورت زیر بیان کرد:

۱- جداسازی آنزیمهای پکتیناز و پلی فنل اکسیداز و در نتیجه جلوگیری از قهوه ای شدن آنزیمی

۲- انجام فرآیند بطور مداوم و اتوماتیک که کاهش هزینه ها و افزایش راندمان را به دنبال خواهد داشت.

۳- عدم نیاز به مواد شفاف کننده نظیر خاک دیاتومه، ژلاتین و بنتونیت و در نتیجه کاهش مشکلات مربوط به فاضلاب

۴- جدا شدن میکروارگانیسمها در دمای پایین و در نتیجه حفظ بهتر مواد آروما و رنگ محصول

۵- امکان CIP

۶- نیاز به تانکهای ذخیره کمتر و کاهش هزینه ها (جیرارد و فوکوموتو، ۲۰۰۰)

- **نانوفیلتراسیون**

نانوفیلتراسیون یکی دیگر از فرآیندهای جداسازی با نیروی محرکه فشار است که حد واسط اسمز معکوس و فراپالایش قرار می گیرد و می تواند ذرات ریز با وزن ملکولی ۱۸۰ دالتون را جدا کند. مزیت NF بر اسمز معکوس این است که مصرف انرژی آن ۲۱٪ کمتر است و همچنین فشار زیاد کاربردی در اسمز معکوس، علاوه بر هزینه بالا، می تواند اثر تخریبی بر روی خصوصیات آب میوه به ویژه فعالیت آنتی اکسیدانی آن داشته باشد (وارکزک و همکاران، ۲۰۰۴).

نانوفیلتراسیون در صنعت آب پنیر جهت معدنی زدایی و نیز در تغلیظ شربت ذرت و آب میوه ها کاربرد گسترده یافته است (نوبل و استرن، ۱۹۹۵).

- **اسمز معکوس**

اسمز فرایندی است که در آن آب از سمتی از غشای نیمه نفوذ پذیر که در آن محلول غلظت کمتری دارد به طرف دیگر غشاء که محلول غلظت بیشتری دارد انتقال می یابد. تفاوت فشار اسمزی محلول های دو طرف غشاء نیروی محرکه این فرایند است. فشار اسمزی در محلول های رقیق به وسیله قانون وانت هوف قابل اندازه گیری و برآورد است. این فشار نسبت مستقیم با دما و غلظت ترکیب حل شده و نسبت معکوس با وزن ملکولی ترکیب حل شده دارد.

در اسمز معکوس باید فشار هیدرولیکی بالایی جهت انتقال معکوس آب به کار گرفته شود تا بر فشار اسمزی موجود غلبه کند. در نتیجه بدیهی است که شار پایین تری ایجاد می کند.

مزیت اسمز معکوس بر روش های حرارتی، صدمه حرارتی کمتر، افزایش حفظ آروما، مصرف انرژی کمتر است. اما این روش نسبت به روش حرارتی دارای معایبی نظیر ناتوانی در حصول درجه غلظت بالا به دلیل محدودیت فشار اسمزی بالا می باشد. تلاش برای حصول غلظت بالا، گرفتگی بیشتر و کاهش شدید شار را به دنبال دارد. از طرفی اغلب غشاهای تولیدی قادر به تحمل فشار هیدرولیکی بالاتر از ۶۰ تا ۸۰ اتمسفر نیستند.

- **الکترودیالیز**

این فرایند برای جداسازی یا تغلیظ یون ها در محلول ها به کار می رود. اساس کار این سیستمها حرکت انتخابی یونها در محلول است. غشاها دارای گروهای یونی مشخصی هستند که از طریق

پیوندهای شیمیایی به ساختار آن متصل شده اند و بدین گونه به یونهای مثبت و منفـی اجـازه عبـور از غشاء داده می شود در حالیکه آب این اجازه را ندارد. در این فرایند برای عبور یونها از غشاء از جریان الکتریکی استفاده می شود (جیرارد و فوکوموتو، ۲۰۰۰).

- **اسمز مستقیم**

فرایند اسمز مستقیم یکی دیگر از فرایندهای غشایی مناسب بـرای تغلـیظ آب میـوه هـا در دمـا و فشار پایین در ضمن حفظ ویژگی های رنگی و طعمی آب میوه است. اصول آن بـر مبنـای اسـتفاده از یک محلول عامل اسمزی برای ایجاد اختلاف فشار اسمزی در دو سمت غشا ی آبدوسـت نیمـه نفـوذ پذیر است که باعث می شود آب از آب میوه که فشار اسمزی کمتـری دارد بـه سـمت محلـول عامـل اسمزی حرکت کند و بدین ترتیب آب میوه تغلیظ گردد.

عامل اسمزی باید ماده ای بسیار محلول، آبدوست، غیر سمی و بی اثـر بـر روی طعـم و رنـگ و بوی ماده غذایی بوده و در عین حال قادر به عبور از غشاء نباشد. معمولا از محلول های کلرید سـدیم، شکر، گلیسرول، ملاس نیشکر و شربت ذرت بدین منظور استفاده می شود. نکته مهم این است که این محلول ها باید فشار اسمزی بالاتری نسبت به آب میوه در تمام طول تغلـیظ ایجـاد نماینـد. بـه عنـوان مثال، فشار اسمزی محلول شربت ذرت فروکتوز بالا با ۷۴ درجه بریکس در حدود ۲۷۰ بار اسـت کـه از آب پرتقال پالپی با ۴۲ درجه بریکس که فشار اسمزی ۹۰ بار را ایجاد می کند بالاتر است. پس مـی توان از این محلول به عنوان عامـل اسـمزی در تغلـیظ آب پرتقـال پـالپی اسـتفاده کـرد (پتروتـوس و لازاریده، ۲۰۰۱).

- **تقطیر غشایی**

تقطیر غشایی یک فرایند غیر ایزوترمال جهت جداسازی و مناسـب بـرای کاربردهـایی اسـت کـه ترکیب اصلی موجود در خوراک که باید از آن جدا شود، آب اسـت. غـشای مـورد اسـتفاده آبگریـز و منفذدار با اندازه منافذ ۱۰ نانومتر تا ۱ میکرومتر با یا بدون نگهدارنده اسـت. تقطیـر غـشایی فراینـدی است که در آن انتقال آب از آب میوه به طریق حرارتی با تبدیل به بخار و عبور از یک غـشای آبگریـز منفذداردر دمای بسیار پایین تر از نقطه جوش آب میوه و در فشار اتمسفری صورت می گیرد. نیـروی محرکه برای این انتقال جرم، تفاوت فشار جزئی در دو سمت غـشاء مـی باشـد. بزرگـی ایـن نیـروی محرکه، به دما و ترکیب محلول ها و غلظت آنها در لایه های مجاور سطح غشا بـستگی دارد. بـه کـار گیری خلا ویا جریان گاز خشک نیز در سمت تقطیر می تواند باعث ایجاد و یا تقویت نیروی محرکـه

انتقال جرم شود. طبیعت آبگریز غشاها به دلیل وجود نیروی کشش سطحی، مانع نفوذ هر گونه محلول آبی به درون غشاء و عبور از آن می شود. بنابراین فقط ترکیبات فرار خوراک ممکن است از غشاء عبور کنند.

در این فرایند انتقال جرم و حرارت به طور همزمان صورت می گیرد. پروفایل دما به وسیله پدیده پلاریزاسیون دمایی قابل توضیح است که شامل انتقال گرمای نهان از میان غشاء است. این گرمای نهان، دمای سطح تبخیر را کاهش و دمای سطح تقطیر را افزایش می دهد.

انتخاب محلول استخراج نقش قابل توجهی در این فرایند دارد. شار تراوه متفاوتی برای محلول های اسمزی متفاوت تحت شرایط مشابه عملیاتی (سرعت جریان، دما و غلظت) به دست آمده است.

این محلول اسمزی باید خصوصیات درخوری داشته باشد، از جمله:

۱- حلالیت بالا در آب (فعالیت آبی کم)
۲- فراریت پایین
۳- ویسکوزیته کم
۴- کشش سطحی بالا
۵- غیر سمی و قابل استفاده در صنعت غذا (گریتا، ۲۰۰۵)

۱-۲-۳-۵- انواع جریانهای مورد استفاده در سیستمهای غشایی

عمدتاً غشاها به سه روش عمودی یا انتها بسته، جریان عرضی یا متقاطع و ترکیبی استفاده می شوند.

در روش انتها بسته جریان عمود بر سطح غشاء می باشد و جهت جریان خوراک و فشار نیروی محرکه در یک راستا می باشد.

در نوع جریان عرضی جهت جریان خوراک بر جهت فشار نیروی محرکه عمود است.

در روش ترکیبی هر دو روش قبلی را در کنار هم وجود دارد. به طوریکه جریان خوراک از دو طرف وارد کانالی که در اطرافش غشاء قرار دارد می شود و با فشار از آن عبور می نماید.