

## غنی سازی رنگدانه های آنتوسیانینی آب انار به کمک رزین های پلیمری و تهیه پودر حاصل از آن به روش خشک کن پاششی

مریم منظری توکلی<sup>1</sup>، صمد نژاد ابراهیمی<sup>2\*</sup>، حسن رضادوست<sup>2</sup>، محمدحسین میرجلیلی<sup>3</sup>

- 1- دانشجوی دکتری، گروه فیتوشیمی، پژوهشکده گیاهان و مواد اولیه دارویی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران
- 2- استادیار، گروه فیتوشیمی، پژوهشکده گیاهان و مواد اولیه دارویی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران  
\* نویسنده مسئول (s\_ebrahimi@sbu.ac.ir)
- 3- دانشیار، گروه کشاورزی، پژوهشکده گیاهان و مواد اولیه دارویی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

### چکیده

تاریخ دریافت: 1399/11/14  
تاریخ بازنگری: 1400/02/07  
تاریخ پذیرش: 1400/02/07  
تاریخ انتشار برخط: 1400/02/11

### واژه های کلیدی

آنتوسیانین  
خشک کن پاششی  
رزین های جذبی  
میوه انار

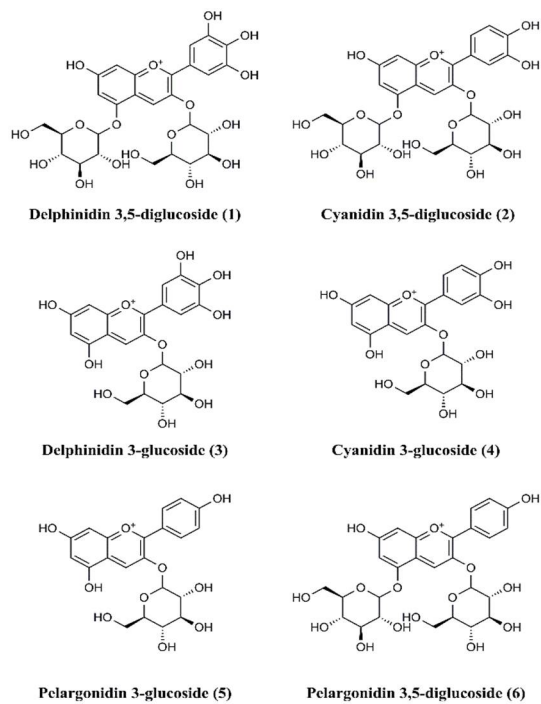
آب انار منبع طبیعی شناخته شده برای آنتوسیانین های طبیعی از جمله مشتقات گلیکوزیدی دلفینیدین، سیانیدین و پلارگونیدین می باشد. استفاده از رزین ها در صنایع مختلف از سابقه زیادی برخوردار است. در این مطالعه، از رزین های پلیمری جذبی برای غنی سازی آنتوسیانین های آب انار استفاده شد. رنگدانه های آنتوسیانینی موجود در آب انار به کمک رزین SEPLITE®LXA10 جداسازی و غنی سازی گردید. مقدار آنتوسیانین کل در آب انار طبیعی حدود 20 درصد یا کمتر است که بعد از مرحله غنی سازی مقدار آن به 90 درصد افزایش یافت. در نهایت پودر آنتوسیانین به روش خشک کن پاششی با بازده 89/6 درصد به دست آمد. مقدار آنتوسیانین کل حاصل از پودر به دست آمده در نمونه های پودر غنی شده و آب انار به ترتیب 89/6 و 21 درصد بود. روش غنی سازی ارائه شده برای آنتوسیانین ها توسط رزین های پلیمری باعث حذف مواد جانبی غیر ضروری و افزایش کیفیت و شدت رنگ طبیعی آن می شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ثبت شده مربوط به پودر آنتوسیانین غنی شده، توزیع ذرات یکنواخت و با ساختار کروی را نشان می دهد که در مقایسه با پودر به دست آمده از آب انار کیفیت بهتری داشتند. اندازه ذرات به دست آمده بین 1 تا 6 میکرومتر و با ساختار کروی بود. با توجه به بالا بودن قیمت آنتوسیانین و کاربرد فراوان آن در صنایع غذایی و واردات زیاد آن به کشور نتایج این تحقیق می تواند در جهت رفع نیاز صنایع غذایی، دارویی و آرایشی به آنتوسیانین غنی شده مورد توجه قرار گیرد.

### مقدمه

رویکرد (Margulis, & Gonzalez de Mejia, 2017). استفاده از رنگ های طبیعی در صنایع غذایی، دارویی، نوشابه سازی و رنگرزی الیاف به دلیل ویژگی بارز آنها نظیر سالم و بی خطر بودن در مقایسه با نمونه های سنتزی در حال افزایش می باشند. افزودنی های خوراکی با اهداف مختلفی نظیر اصلاح طعم، شیرین نمودن، خوش رنگ کردن و شکل دادن به مواد غذایی و برخی داروها اضافه

گیاهان خاکزی، آبی و برخی موجودات زنده منبع رنگدانه های طبیعی می باشند. این رنگ ها به طور گسترده ای در طبیعت در میوه ها، سبزی ها، دانه ها و ریشه ها وجود دارند که مهم ترین آنها کلروفیل، کاروتنوئیدها، آنتوسیانین ها، فیکوسیانین ها، فلاونوئیدها و پروآنتوسیانین ها می باشد ( Boo et al., 2012; Cortez, Luna-Vital, )

آنها می‌شوند ( Kähkönen, Heinämäki, Ollilainen, & Heinonen, 2003; Viljanen, Kivikari, & Heinonen, 2004). شکل (1)، ساختار آنتوسیانین‌های شناسایی شده در آب انار را نشان می‌دهد (Russo et al., 2018). ساختارها با استفاده از نرم‌افزار ChemDraw نسخه 15 رسم شدند.



شکل 1- ساختار آنتوسیانین‌های شناسایی شده در آب انار

درخت انار<sup>1</sup> از راسته مورد سانان<sup>2</sup>، تیره حنائیان و سرده اناریان<sup>3</sup> است که بومی نواحی خشک گرمسیری و فلات مرکزی ایران می‌باشد و دارای یک جنس (پونیکا) و دو گونه به نام‌های پونیکا گراناتوم<sup>4</sup> و پونیکا پروتوپونیکا<sup>5</sup> می‌باشد. براساس مدارک و شواهد تاریخی، انار بومی ایران و ممکن است برخی از مناطق حاشیه‌ای آن می‌باشد و از زمان‌های قدیم در این مناطق کشت و کار می‌شده است. میوه انار به تدریج در مناطق آسیای مرکزی تا هیمالیا، خاورمیانه، آسیای صغیر و حوزه مدیترانه گسترش یافته است. کشور ایران با 91 هزارهکتار سطح زیرکشت و تولید سالانه 920 هزار تن انار، بزرگ‌ترین تولیدکننده انار در دنیا می‌باشد. در سال 1397 حدود 14 هزارتن انار ایران به کشورهای مختلف دنیا صادر شده است (وزارت جهاد کشاورزی، 1398).

می‌شوند. در میان افزودنی‌های مواد غذایی، کاربرد رنگ‌های طبیعی به دلیل اثرات مفید بر سلامتی در مقایسه با رنگ‌های شیمیایی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار هستند. از دیرباز، استفاده وسیع از رنگ‌ها در صنایع غذایی به دلیل جذابیت و بازاری پسندی، تحریک اشتها، مصرف‌کنندگان و ترغیب آنها به خرید، مورد توجه بسیاری از تولیدکنندگان مواد غذایی بوده است. رنگ یکی از مشخصات غذاها می‌باشد که به وسیله احساس بینایی درک شده و از نظر پذیرش مصرف‌کننده بسیار مهم است زیرا کم‌وبیش تمام غذاهای خام تا زمانی که به صورت غذای پخته شده عرضه شوند با یک رنگ مشخص و قابل قبول برای مصرف‌کننده شناخته می‌شوند. از نظر صنایع غذایی استفاده از رنگ‌ها برای فرآورده‌های جدید و یا بهبود کالا امری ضروری است و به همین دلیل مصرف رنگ در مواد غذایی روزبه‌روز افزایش می‌یابد. طی سال‌های اخیر، روی رنگ‌دانه‌های طبیعی تحقیق‌های زیادی صورت گرفته و بهبودهای زیادی در این زمینه‌ها به وجود آمده است. رنگ به موازات طعم و مزه یکی از مهم‌ترین خصوصیات حسی مواد غذایی را تشکیل می‌دهد (Aberoumand, 2011). مطالعه‌های بسیاری، فعالیت‌های آنتی‌اکسیدانی و فواید سلامتی وجود آنتوسیانین‌ها را در میوه‌های مختلف و سبزی‌ها نشان می‌دهد. آنتوسیانین‌ها دسته‌ای از ترکیبات طبیعی و در گروه متابولیت‌های ثانویه و متعلق به خانواده فلاونوئیدها می‌باشند ( Abdel-Aal, Young, & Rabalski, 2006; Albert et al., 2009; Netzel et al., 2005).

استفاده از رنگدانه‌های آنتوسیانینی به دلیل طیف رنگی منحصر به فرد، در صنایع غذایی، نوشیدنی‌ها و دارویی در بسیاری از کشورها پذیرفته شده است. مطالعه‌های متعددی نشان دادند که آنتوسیانین‌های طبیعی موجود در میوه‌ها و سبزی‌ها، در برابر بسیاری از بیماری‌های زایل‌کننده عروقی مؤثرند (Wallace, 2011). از دیگر اثرات فارماکولوژیکی آنتوسیانین‌ها می‌توان به کاهش شاخص رگ‌زایی و کاهش سطح تری‌گلیسرید و اسیدهای چرب آزاد اشاره داشت (da Silva, Escribano-Bailón, Alonso, Rivas-Gonzalo, & Santos-Buelga, 2007). Kamei و همکاران (1995) گزارش کردند که آنتوسیانین‌ها بیشتر از سایر فلاونوئیدها، جهت مهار رشد سلول‌های توموری، همچنین آنتوسیانین‌ها ممکن است دارای خاصیت ضدسرطانی باشند (Thibado, 2018). (Thornthwaite, Ballard, & Goodman, 2018).

آنتوسیانین‌ها با جلوگیری از اکسیداسیون لیپیدها و پروتئین‌ها در فرآورده‌های غذایی، سبب افزایش ارزش غذایی

<sup>1</sup> *Punica granatum* L.

<sup>2</sup> Myrtales

<sup>3</sup> Punicaceae

<sup>4</sup> *Punica granatum*

<sup>5</sup> *Punica protopunica*

### آماده‌سازی و فعال‌سازی ستون رزینی

ابتدا یک ستون شیشه‌ای به ابعاد 30×3 سانتی‌متر مجهز به شیر دستی برای باز و بسته‌کردن، با مقدار 100 میلی‌لیتر رزین SEPLITE®LXA10 پر گردید. بستر رزین جهت فعال‌سازی چندین مرتبه با حلال اتانول شست‌وشو داده شد، سپس با آب مقطر گاززدایی شده رزین را شست‌وشو داده تا حلال اتانول به‌طور کامل از سطح رزین شسته شود. پس از به‌تبادل‌رسیدن ستون، نمونه آب انار (250 میلی‌لیتر) به آرامی با سرعت 20 میلی‌لیتر بر دقیقه بارگذاری شد و اجازه داده شد بین رزین و آب انار برهم‌کنش صورت گیرد. به‌منظور به‌دست‌آوردن زمان مناسب برهم‌کنش بین عصاره با رزین که بیشترین جذب روی آن صورت گیرد، مقدار مشخصی از رزین و عصاره در معرض یکدیگر قرار گرفتند و در زمان‌های مختلف از محلول روی رزین نمونه‌برداری شد و جذب محلول‌ها توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis (مدل UV-250 IPC، شرکت Shimadzu، ساخت ژاپن) قرائت شدند. پس از اطمینان از جذب حداکثری روی رزین، به‌منظور حذف قندها، املاح و سایر مواد موجود در آب انار، رزین با 4 لیتر آب مقطر (0/5 درصد اسید فرمیک) شست‌وشو داده شد (Lv, Tang, & Ho, 2008; Xiong et al., 2014).

در مرحله بعد به‌منظور جزء‌به‌جزء کردن مواد فنولی و آنتوسیانینی جذب‌شده روی رزین توسط نسبت‌های مختلفی از حلال آب+اتانول به روش سیستم شویس گرادپانی با استفاده از 100 درصد آب مقطر (F1) و درصد‌های مختلف از اتانول که به‌ترتیب 15(F2)، 20(F3)، 25(F4)، 30(F5)، 35(F6)، 40(F7)، 45(F8)، 50(F9)، 55(F10)، 60(F11) و 100(F12) درصد، برای واجذب مواد از سطح رزین شست‌وشو داده شد. حجم حلال مورد‌استفاده برای جمع‌آوری هر جزء 1 لیتر بود. رزین با سرعت 35 میلی‌لیتر بر دقیقه شسته شد و جزء‌های مختلف از انتهای ستون جمع‌آوری و برای انجام آزمایش‌های بیشتر در دمای 4 درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. برای به‌دست‌آوردن مقدار بهینه حلال برای بیشترین واجذب ترکیبات مد نظر از سطح رزین، رزین با سرعت 35 میلی‌لیتر بر دقیقه شسته شد و در زمان‌های مختلف از انتهای ستون، نمونه جمع‌آوری و جذب محلول‌ها توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis قرائت شدند. همچنین برای به‌دست‌آوردن ظرفیت رزین، با اعمال زمان تماس مناسب بین عصاره و رزین با سرعت 35 میلی‌لیتر عصاره روی رزین بارگذاری شد و در زمان‌های مختلف از انتهای ستون نمونه‌برداری صورت گرفت و محتوای کل

عدم وجود صنایع وابسته به انار در استحصال آب آن با کیفیت و با درجه ماندگاری بالا باعث شده است که استفاده از این محصول به‌صورت فصلی محدود به فصل پاییز و زمستان باشد. همچنین وجود درصد بالایی از این میوه به‌صورت ضایعات، منافع اقتصادی کشاورزان در تولید این میوه را تحت‌تأثیر قرار می‌دهد. در روش پیشنهادشده در این تحقیق بهینه‌سازی، جداسازی و غنی‌سازی رنگدانه‌های طبیعی آنتوسیانینی از آب انار و تهیه پودر غنی‌شده از این مواد به روش خشک‌کن پاششی موردبررسی قرار گرفته است. استفاده از رزین‌های جذبی کروماتوگرافی به‌عنوان یک روش صنعتی مقرون‌به‌صرفه و دوست‌دار می‌باشد. در این روش، انارهای سالم و انارهایی که به‌عنوان ضایعات دورریختنی محسوب می‌شوند، قابل‌استفاده می‌باشند.

### مواد و روش‌ها

#### تهیه آب انار

برای انجام این مطالعه، حدود 10 کیلوگرم میوه انار رقم ملس ساوه در آبان ماه 1398 از بازار میوه تهران خریداری شده و در دمای 4 درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. میوه‌های خریداری‌شده از نظر سالم بودن و عدم داشتن هرگونه ترک‌خوردگی و آفتاب‌سوختگی موردارزیابی قرار گرفتند. به‌منظور حذف آلودگی‌ها، قبل از انجام آزمایش‌ها میوه‌ها توسط آب مقطر شست‌وشو داده‌شده و آب آنها با دستگاه آب انارگیر چدنی با فشردن جدا گردید. به‌منظور حذف ذرات معلق، آب انار به‌دست‌آمده توسط توری صاف‌شده و برای انجام آزمایش‌های بیشتر در یخچال با دمای 4 درجه سانتی‌گراد نگهداری شد.

#### مواد شیمیایی

اتانول 99 درصد، استونیتریل<sup>1</sup> و فرمیک اسید (Bio-Chem، ساخت آلمان) و پتاسیم کلراید، سدیم استات و معرف فولین سیوکالچو<sup>2</sup> (شرکت Merck، ساخت آلمان) خریداری شدند. استاندارد گالیک اسید (شرکت Phytapurify، ساخت چین) و همچنین رزین SEPLITE®LXA10 (شرکت Sunresin، ساخت چین) خریداری شد. این رزین نیمه‌قطبی برای غنی‌سازی رنگدانه‌های طبیعی محلول در آب به‌ویژه آنتوسیانین‌ها بسیار مناسب است.

<sup>1</sup> Acetonitrile

<sup>2</sup> Folin-Ciocalteu reagent



### میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>1</sup> (SEM)

به‌منظور بررسی ساختار پودرهای به‌دست‌آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (JEOL، مدل JSM-6380T، ساخت ژاپن) استفاده گردید. نمونه‌ها به‌صورت مجزا با استفاده از نوارچسب‌های دوسویه روی یک صفحه آلومینیومی قرار گرفتند. سپس روکش‌دهی ذرات با استفاده از لایه نازکی از طلا انجام شد. درنهایت نمونه‌ها به میکروسکوپ منتقل و مشاهده ساختار سطحی ذرات صورت گرفت (Esfandani Bozchaloyi & Sheidai, 2018; Özcan, 2004).

### کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا<sup>2</sup> (HPLC)

به‌منظور مطالعهٔ پروفایل پودر انار و آنتوسیانین غنی‌شده از کروماتوگرافی تجزیه‌ای فاز معکوس استفاده شد. برای این کار از سیستم کروماتوگرافی (شرکت Waters، مدل 2695، ساخت آمریکا) و آشکارساز PDA (مدل 996) برای جداسازی استفاده شد. ستون C<sub>18</sub> (SunFire C18 Column، 4.6 mm×150 mm، 3.5 μm، 100 Å) توسط حلال‌های آب (A) و استونیتریل (B) (حاوی 5 درصد فرمیک اسید) که برنامه شویش در جدول (1) ذکر شده است. مقدار 20 میلی‌گرم از پودر آنتوسیانین‌های به‌دست‌آمده را در 1 میلی‌لیتر آب دیونیزه حل کرده و حجم تزریقی به دستگاه HPLC 20 میکرولیتر بود. محدودهٔ اسکن آشکارساز 300-700 نانومتر و کروماتوگرام‌ها در طول موج 520 نانومتر تهیه شدند (Alighourchi, Barzegar, Sahari, & Abbasi, 2013).

ترکیبات فنولی در زمان‌های مختلف به‌دست‌آمد (Buran et al., 2014; Pinelli et al., 2016; Shah, Tailor, & Shah, 2012). برای اندازه‌گیری مقدار فنول از محلول واکنشگر فولین سیوکالچیو و سدیم کرینات 7/5 درصد استفاده شد و محلول‌ها در تاریکی و در دمای اتاق قرار داده شدند و بعد از 2 ساعت جذب نمونه‌ها در طول موج 760 نانومتر قرائت شد. استاندارد مورد استفاده گالیک اسید بود (Singleton, Orthofer, & Lamuela-Raventós, 1999).

### بررسی الگوی طیف جذبی جزءهای آنتوسیانینی در درصدهای مختلف شویش با حلال آلی

از جزءهای به‌دست‌آمده نمونه‌برداری شد و جذب نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت شد. جزءهای به‌دست‌آمده بدون رقیق‌سازی به درون سل کوارتزی 1 سانتی‌متری منتقل و جذب محلول‌ها در محدودهٔ جذبی 300 تا 700 نانومتر بررسی شد (Lee, Durst, & Wrolstad, 2005).

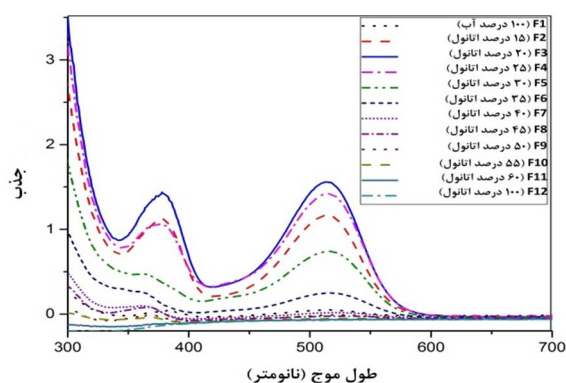
### تهیهٔ پودر آب انار توسط خشک‌کن پاششی

براساس نتایج اسپکتروفتومتری، جزئی که بیشترین مقدار آنتوسیانین (جزء F3) را داشت برای انجام آزمایش‌های بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. به‌منظور افزایش پایداری شیمیایی و سهولت استفاده به‌عنوان افزودنی از روش خشک‌کردن پاششی برای تبدیل آب انار به پودر استفاده شد. استفاده از مادهٔ حامل پلیمری سبب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط و همچنین تشکیل یک لایه فیلم غیرچسبده از مواد آنتوسیانینی به‌همراه حامل می‌گردد که منجر به افزایش بازده تولید پودر می‌شود. به‌منظور تهیهٔ پودر آنتوسیانین، آب انار و جزء غنی‌شدهٔ آنتوسیانینی با نسبت‌های 1:1، 1:2، 1:3 و 1:4 (مالتودکسترین: آب انار یا جزء غنی‌شدهٔ آنتوسیانین) با مالتودکسترین با DE=18-20 مخلوط شدند و محلول‌های حاصله توسط خشک‌کنندهٔ پاششی تبدیل به پودر شدند. در این تحقیق از خشک‌کن پاششی شرکت فناوری دارویی دُرسا به ساز (مدل DSD-04) استفاده گردید. سرعت جریان خوراک (5 میلی‌لیتر بر دقیقه)، دمای ورودی (150 درجهٔ سانتی‌گراد) و فشار اتمایزر (8 بار) ثابت نگه‌داشته شدند (Kar, Mahato, Patel, & Bal, 2019; Watson, Lea, & Bett-Garber, 2017). شکل (2)، طرح‌وارهٔ غنی‌سازی آنتوسیانین از آب انار در این تحقیق را نشان می‌دهد.

<sup>1</sup> Scanning Electron Microscope

<sup>2</sup> High Performance Liquid Chromatography

مختلف حلال آب-اتانول در محدوده طول موج 300 تا 700 نانومتر مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج حاصل از بررسی اسپکتروفوتومتری آنتوسیانین‌ها در طول موج 520 نانومتر، جزء (F3) با نسبت شویش حلال 20 درصد اتانول در این محدوده بیشترین شدت جذب را نشان داد. در نهایت برای انجام آزمایش‌های بیشتر، جزءها توسط تبخیرکننده دوار (مدل Heidolph Laborota 4000 efficient، Schwabach، ساخت آلمان) به همراه خلأ (Eyela A-35 Vacuum aspirator) در دمای 40 درجه سانتی‌گراد تغلیظ و سپس در یخچال با دمای 4 درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند (شکل 3). بعد از خشک شدن کامل جزءهای مختلف، میانگین بازده غنی‌سازی آنتوسیانین پس از عبور آب انار از بستر رزین 66/35 درصد تعیین شد.



شکل 3- طیف اسپکتروفوتومتری آنتوسیانین‌ها در درصد‌های مختلف شویش با حلال اتانول (جذب در ناحیه 520 نانومتر شاخص آنتوسیانین‌ها می‌باشد).

براساس نتایج حاصل از اسپکتروفوتومتر UV-Vis زمان مناسب برهم‌کنش بین عصاره با رزین که بیشترین جذب روی آن صورت گیرد، 35 دقیقه به دست آمد (شکل 4-الف). همچنین طبق نتایج حاصل از اسپکتروفوتومتر UV-Vis، زمان بهینه برای بیشترین واجذب ترکیبات مد نظر از سطح رزین برابر با 29 دقیقه و حجم حلال مصرفی برای واجذب آنتوسیانین‌ها از سطح رزین حدود 1 لیتر بود (شکل 4-ب). برای به دست آوردن ظرفیت رزین از شکل 4-ج) استفاده شد با تعیین محتوای کل ترکیبات فنولی در زمان‌های مختلف، حجم مناسب آب انار برای 156 گرم رزین، حدود 12 لیتر به دست آمد.

جدول 1- برنامه شست‌وشوی گرادبانی کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا

زمان (دقیقه)	سرعت جریان (میلی‌لیتر بر دقیقه)	حلال A (درصد)	حلال B (درصد)
0	0/80	95	5
1/67	0/80	95	5
3/34	0/80	90	10
20	0/80	80	20
25	0/80	95	5

اندازه‌گیری آنتوسیانین کل در پودر آنتوسیانین غنی‌شده و آب انار

میزان آنتوسیانین کل پودرهای به دست آمده به روش اختلاف pH<sup>1</sup> اندازه‌گیری شد (Lee et al., 2005). بدین منظور از دو بافر پتاسیم کلرید (0/025 مولار) با pH=1 و بافر سدیم استات (0/4 مولار) با pH=4/5 استفاده شد. محلول 10000 میلی‌گرم بر لیتر از پودر آنتوسیانین غنی‌شده و آب انار تهیه گردید. 500 میکرولیتر از محلول به دست آمده با 500 میکرولیتر از هریک از بافرها به صورت جداگانه مخلوط شد. پس از گذشت زمان 20 دقیقه، جذب هریک از محلول‌ها در دو طول موج 520 و 700 نانومتر خوانده شد. نتایج برحسب میلی‌گرم در لیتر معادل سیانیدین-3-گلیکوزید در محلول‌های تهیه‌شده براساس رابطه (1) بیان گردید:

رابطه (1)

$$\text{غلظت رنگدانه آنتوسیانین در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)} = \frac{A \times MW \times DF \times 1000}{\epsilon \times l \times 1}$$

در رابطه (1)، A و ε، l، MW، DF، به ترتیب فاکتور رقت نمونه‌ها، جرم مولکولی سیانیدین (گرم بر مول)، طول سل (سانتی‌متر)، ضریب مولی سیانیدین (لیتر بر مول در سانتی‌متر) و مقدار جذب را نشان می‌دهد. مقدار جذب به صورت رابطه (2) محاسبه می‌شود:

رابطه (2)

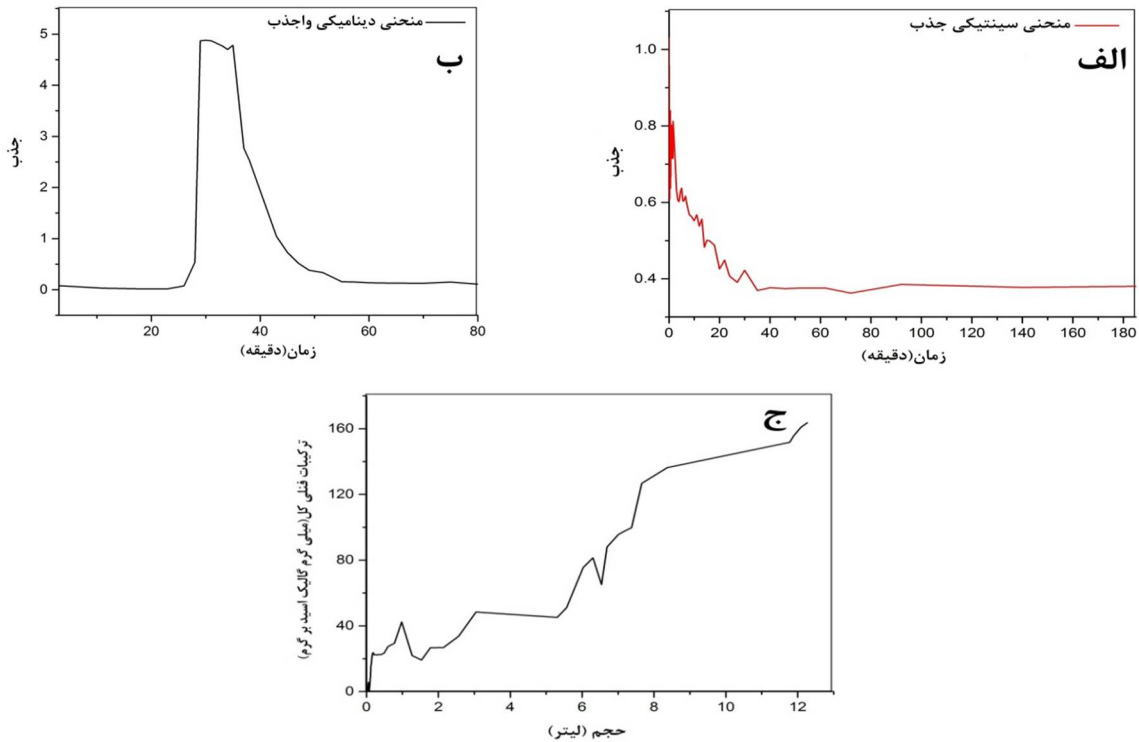
$$A = (A_{520 \text{ nm}} - A_{700 \text{ nm}})_{\text{pH}1.0} - (A_{520 \text{ nm}} - A_{700 \text{ nm}})_{\text{pH}4.5}$$

## نتایج و بحث

بررسی طیف جذبی مرئی-ماورای بنفش (UV-Vis) آنتوسیانین‌های خالص شده جذب UV-Vis تمامی 12 جزء به دست آمده در درصد‌های

<sup>1</sup> pH-differential method





شکل 4- الف) زمان ماند عصاره روی رزین، ب) واجذب مواد آنتوسیانینی از سطح رزین، ج) روند جذب ترکیبات آنتوسیانینی روی رزین

#### بازده تولید پودر

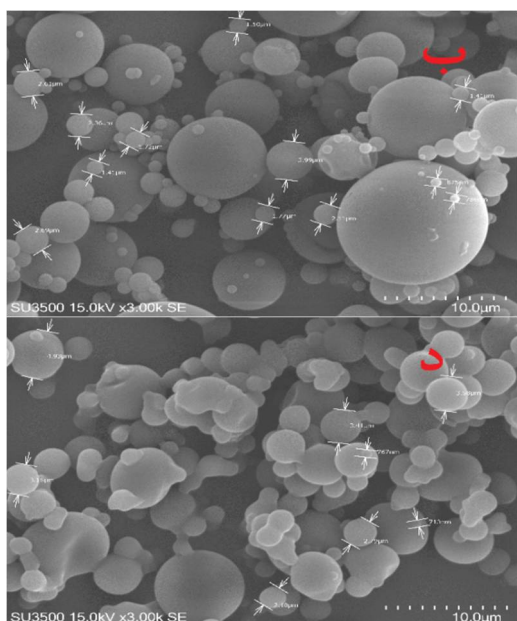
بهترین نسبت مالتودکسترین به منظور تهیه پودر آنتوسیانین‌های آب انار نسبت 1:4 به دست آمد (شکل 5). در نسبت‌های پایین‌تر مالتودکسترین، موجب چسبیدن ذرات آنتوسیانینی به جداره‌های خشک‌کن و در نتیجه کاهش بازده تولید پودر آنتوسیانین شد. استفاده از نسبت مناسب مالتودکسترین باعث افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و همچنین تشکیل یک لایه فیلم از حامل غیرچسبنده در اطراف قطره‌های اتمیزه شده، موجب کاهش چسبیدن ماده به جداره‌های خشک‌کن می‌شود که از هدررفت پودر به دست آمده جلوگیری می‌کند و در نتیجه باعث افزایش بازده تولید پودر می‌شود. نتایج تحقیق Mahdavi و Jafari (2004) نشان داد بهترین نسبت عامل فعال (هسته) به ماده کپسوله‌کننده (پوسته) به منظور میکروکپسولاسیون رنگدانه‌های محلول در آب مانند آنتوسیانین‌ها، 1:4 است. در مطالعه دیگری برای تهیه پودر آب انار از دستگاه خشک‌کن پاششی استفاده کردند. نسبت‌های مختلف مالتودکسترین را مورد بررسی قرار دادند و نتایج نشان داد که بیشترین بازده و کیفیت پودر آب انار، در نسبت 53/5 درصد مالتودکسترین است (Horuz, Altan, & Maskan, 2012). عزیزطائمه، ویسری و رضوی (1384) به

خشک کردن آب انار با روش خشک‌کن پاششی در درصدهای مختلف از دکسترین و مالتودکسترین پرداختند و بهترین نتیجه را از ترکیب آب انار و مالتودکسترین با نسبت 65:35 گرفتند. بازده تولید پودر یکی از اصلی‌ترین شاخص‌ها و بیانگر میزان اقتصادی بودن، کارایی و درصد موفقیت آمیز بودن فرایند است. بازده تولید محصول به صورت نسبت وزن پودر به دست آمده به جرم کل ماده جامد موجود در خوراک (برحسب ماده خشک) محاسبه گردید. بازده پودر حاصل شده از آنتوسیانین غنی شده 89/6 درصد و آب انار 21 درصد بود. با غنی‌سازی آنتوسیانین‌ها توسط رزین‌های پلیمری ترکیبات قندی موجود در آب انار (که سبب چسبیدن این ترکیبات به جداره‌های خشک‌کن در طول فرایند می‌شوند) حذف شده و سبب افزایش بازده تولید پودر می‌شود (شکل 5).



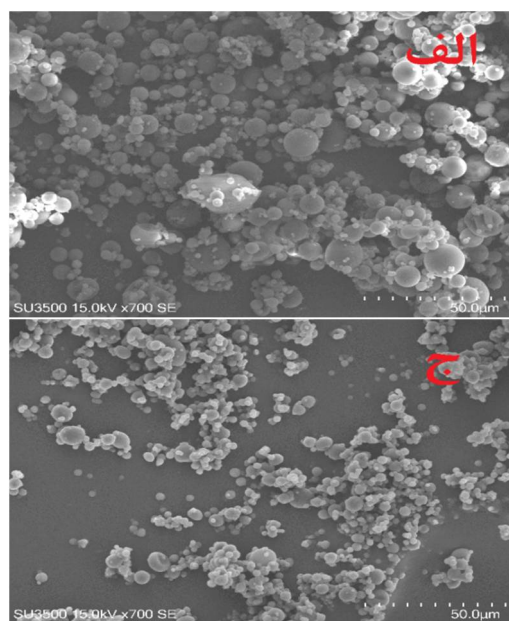
شکل 5- مقایسه پودر رنگی آنتوسیانین غنی شده و پودر آب انار

غنی‌شده، ذراتی با ساختار مجزا و یکنواخت‌تر (بین 1 تا 6 میکرومتر) را نشان می‌دهد که به دلیل حذف برخی از ترکیبات چسبنده مانند قندها حاصل می‌شود. Jafari, Ghalenoi و Dehnad (2017) به تهیه پودر آب انار به کمک دستگاه خشک‌کن پاششی پرداختند. در این تحقیق از درصد‌های مختلف مالتودکسترین (25، 35 و 45 درصد وزنی-وزنی) استفاده شد و نتایج SEM نشان داد کاهش درصد مالتودکسترین و افزایش دمای ورودی خشک‌کن پاششی سبب کاهش اندازه ذرات به دست آمده می‌شود.



شکل 6- تصاویر SEM مربوط به پودر آنتوسیانین غنی‌شده و آب انار، تصاویر پودر آب انار (الف و ب) در مقایسه با پودر آنتوسیانین غنی‌شده (ج و د)

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شکل 6)، نشان‌دهنده ساختار ذرات پودر شده توسط خشک‌کن پاششی می‌باشد. تصاویر در بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان داد که ساختار پودرهای تولیدشده به صورت کروی می‌باشند. بررسی تصاویر مربوط به پودر آب انار بیانگر ساختار چسبنده، عدم تفکیک ذرات به صورت مجزا و پیوستگی بالا در جداره کپسول‌ها بیان‌کننده کارایی پایین خشک‌کردن آب انار می‌باشد. اندازه ذرات در این پودر بین 1 تا 10 میکرومتر بود. تصاویر مربوط به پودر آنتوسیانین



براساس مطالعه‌های گذشته روی آب انار، پیک‌های به دست آمده در شکل 7) شناسایی شدند (Borges & Crozier, 2012). آنتوسیانین‌های شناسایی شده شامل دلفینیدین<sup>1</sup> و 3-5 دی‌گلوکوزید<sup>1</sup>، سیانیدین<sup>3</sup> و 3-5 دی‌گلوکوزید<sup>2</sup>، دلفینیدین<sup>3</sup>-گلوکوزید<sup>3</sup>، سیانیدین<sup>3</sup>-گلوکوزید<sup>4</sup> و پلارگونیدین<sup>3</sup>-گلوکوزید<sup>5</sup> می‌باشند. درصد هریک از پیک‌های شناسایی شده در جدول (2) گزارش شده است. براساس نتایج به دست آمده بیشترین میزان آنتوسیانین در آب انار و پودر آنتوسیانین غنی‌شده مربوط به سیانیدین<sup>3</sup>-گلوکوزید است که به ترتیب 50/84 و 73/58 درصد می‌باشد. مجموع مساحت سطح زیر

<sup>1</sup> Delphinidin 3,5-diglucoside

<sup>2</sup> Cyanidin 3,5-diglucoside

<sup>3</sup> Delphinidin 3-glucoside

<sup>4</sup> Cyanidin 3-glucoside

<sup>5</sup> Pelargonidin 3-glucoside

#### کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)

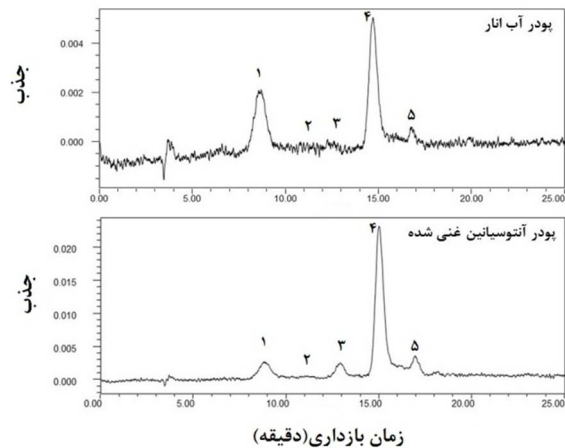
کروماتوگرام‌ها در طول موج 520 نانومتر تهیه شدند (شکل 7). همان‌طور که در شکل 7) مشخص است نمونه پودر آنتوسیانین غنی‌شده دارای خلوص و جذب بیشتری نسبت به پودر آب انار می‌باشد. که این نشان‌دهنده موفقیت آمیز بودن غنی‌سازی آنتوسیانین به کمک رزین‌های پلیمری می‌باشد. مقدار آنتوسیانین کل اندازه‌گیری شده در پودر آنتوسیانین غنی‌شده به روش اختلاف pH، 11/21 میلی‌گرم بر لیتر تعیین شد در حالی که میزان آنتوسیانین کل در پودر آب انار معادل 2/37 میلی‌گرم بر لیتر است. نتایج حاصل از HPLC و همچنین شدت رنگ ظاهری پودرها هم بیانگر این امر است که میزان آنتوسیانین پس از غنی‌سازی آنتوسیانین به کمک رزین به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد.

5 رزین مختلف برای جداسازی آنتوسیانین‌های توت سیاه توسط Chen و همکاران (2016) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد رزین XAD-7HP و AB-8 بهترین گزینش‌پذیری نسبت به آنتوسیانین‌های توت سیاه را نشان می‌دهد. همچنین آنتوسیانین‌های سیانیدین-3-گلوکوزید و روتینوزاید نیز توسط HPLC-ESI-MS/MS شناسایی شدند.

### نتیجه‌گیری

باتوجه به در دسترس بودن انار و همچنین کشت انبوه آن در مناطق مختلف کشور ایران استفاده از این محصول ارزشمند برای غنی‌سازی رنگدانه‌های موجود در آن می‌تواند علاوه بر اثرات مثبت سلامتی، در صنایع غذایی دست‌آوردهای اقتصادی قابل‌ملاحظه‌ای نیز داشته باشد. در حال حاضر، رنگ قرمز مورد استفاده در صنایع غذایی کشور یا به صورت رنگ‌های شیمیایی می‌باشد که اغلب مضر بوده و منشأ طبیعی آن هم به صورت وارداتی از سایر کشورها می‌باشد که منجر به خروج ارز از کشور می‌شود. باتوجه به پرخطر بودن رنگ‌های شیمیایی رایج در صنایع غذایی، در مطالعه حاضر، غنی‌سازی آنتوسیانین‌ها از آب انار برای اولین بار به کمک رزین در کیفیتی بسیار عالی تهیه شده است. به کمک این رزین و به دنبال غنی‌سازی آنتوسیانین‌ها، بازده تولید پودر که یکی از پارامترهای مهم و بیانگر اقتصادی بودن روش است به 89/6 درصد افزایش یافت در حالی که بازده تولید پودر در آب انار 21 درصد بود. نتایج SEM، ذرات پودر آنتوسیانین غنی‌شده را با ساختاری مجزا و یکنواخت‌تر (بین 1 تا 6 میکرومتر) نسبت به پودر آب انار نشان داد که در نتیجه حذف ترکیبات قندی و مزاحم از نمونه به کمک رزین می‌باشد. همچنین نتایج حاصل از کروماتوگرام HPLC، اندازه‌گیری آنتوسیانین کل و شدت رنگ ظاهری در پودر آنتوسیانین غنی‌شده بیانگر موفقیت آمیز بودن غنی‌سازی آنتوسیانین‌ها به کمک رزین SEPLITE®LXA10 می‌باشد و میزان آنتوسیانین آب انار پس از غنی‌سازی آن به کمک این رزین به مقدار قابل توجهی افزایش یافت. باتوجه به کیفیت و شدت رنگ آنتوسیانین غنی‌شده در این مطالعه، امکان استفاده آن در صنایع غذایی وجود دارد.

پیک‌های آنتوسیانین در پودر آنتوسیانین غنی‌شده حدود 4 برابر بیشتر از پودر آب انار است که نشان‌دهنده موفقیت آمیز بودن این غنی‌سازی می‌باشد.



شکل 7- مقایسه کروماتوگرام HPLC پودر آب انار و پودر آنتوسیانین غنی‌شده در طول موج 520 نانومتر (غلظت نمونه‌های تزریق شده 20000 میلی‌گرم بر لیتر است). (1): دلفینیدین-3-گلوکوزید، (2): سیانیدین-3-گلوکوزید، (3): دلفینیدین-3-گلوکوزید، (4): سیانیدین-3-گلوکوزید، (5): پلارگونیدین-3-گلوکوزید

جدول 2- درصد هریک از پیک‌های شناسایی شده آنتوسیانین

شماره پیک	پودر آب انار (درصد)	پودر آنتوسیانین غنی‌شده (درصد)
1	25/40	9/20
2	8/50	0/40
3	5/10	8/80
4	50/80	73/60
5	10/20	8/00

Raghavarao و Madhusudhan، Chandrasekhar (2012)، به منظور به دست آوردن آنتوسیانین خالص از کلم قرمز، از 6 رزین مختلف استفاده کردند که نتایج آنها نشان داده است که رزین XAD-7HP بیشترین مقدار جذب و واجذب آنتوسیانین را روی سطح رزین داشته است. در تحقیق دیگری توسط Todaro و همکاران (2009)، بازیابی آنتوسیانین‌ها از پوست بادمجان انجام شد و نتایج نشان داد که دلفینیدین، آنتوسیانین اصلی و مهم پوست بادمجان است. در این تحقیق از رزین EXA-31 که یک رزین متاآکریلیک است، استفاده شده است. خواص جذبی



## منابع

- عزیزطائمه، ح، ویسری، ا.ک، و رضوی، ج. (1384). خشک کردن آب انار با روش پاششی. علوم و صنایع غذایی ایران، 2(3)، 59-65.
- وزارت جهاد کشاورزی. (1398). آمارنامه کشاورزی، سال 1397. برگرفته از <https://www.maj.ir/Dorsapax/userfiles/Sub65/Amarnamehj3-1397-site.pdf>
- Abdel-Aal, E.-S. M., Young, J. C., & Rabalski, I. (2006). Anthocyanin composition in black, blue, pink, purple, and red cereal grains. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(13), 4696-4704. doi:<https://doi.org/10.1021/jf0606609>
- Aberoumand, A. (2011). A review article on edible pigments properties and sources as natural biocolorants in foodstuff and food industry. *World Journal of Dairy & Food Sciences*, 6(1), 71-78.
- Albert, N. W., Lewis, D. H., Zhang, H., Irving, L. J., Jameson, P. E., & Davies, K. M. (2009). Light-induced vegetative anthocyanin pigmentation in *Petunia*. *Journal of experimental botany*, 60(7), 2191-2202. doi:<https://doi.org/10.1093/jxb/erp097>
- Alighourchi, H., Barzegar, M., Sahari, M., & Abbasi, S. (2013). Effect of sonication on anthocyanins, total phenolic content, and antioxidant capacity of pomegranate juices. *International Food Research Journal*, 20(4).
- Aziztaemeh, H., Kazemi, A., & Razavi, J. (2005). Pomegranate juice powder production. *Food Science and Technology*, 2(3), 59-65. (in Persian)
- Boo, H.-O., Hwang, S.-J., Bae, C.-S., Park, S.-H., Heo, B.-G., & Gorinstein, S. (2012). Extraction and characterization of some natural plant pigments. *Industrial Crops and Products*, 40, 129-135. doi:<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.02.042>
- Borges, G., & Crozier, A. (2012). HPLC-PDA-MS fingerprinting to assess the authenticity of pomegranate beverages. *Food chemistry*, 135(3), 1863-1867. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.05.108>
- Buran, T. J., Sandhu, A. K., Li, Z., Rock, C. R., Yang, W. W & Gu, L. (2014). Adsorption/desorption characteristics and separation of anthocyanins and polyphenols from blueberries using macroporous adsorbent resins. *Journal of Food Engineering*, 128, 167-173. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.12.029>
- Chandrasekhar, J., Madhusudhan, M., & Raghavarao, K. (2012). Extraction of anthocyanins from red cabbage and purification using adsorption. *Food and bioproducts processing*, 90(4), 615-623. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2012.07.004>
- Chen, Y., Zhang, W., Zhao, T., Li, F., Zhang, M., Li, J., . . . Wu, X. (2016). Adsorption properties of macroporous adsorbent resins for separation of anthocyanins from mulberry. *Food chemistry*, 194, 712-722. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.084>
- Cortez, R., Luna-Vital, D. A., Margulis, D., & Gonzalez de Mejia, E. (2017). Natural pigments: stabilization methods of anthocyanins for food applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(1), 180-198. doi:<https://doi.org/10.1111/1541-4337.12244>
- da Silva, F. L., Escribano-Bailón, M. T., Alonso, J. J. P., Rivas-Gonzalo, J. C., & Santos-Buelga, C. (2007). Anthocyanin pigments in strawberry. *LWT-Food Science and Technology*, 40(2), 374-382. doi:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.09.018>
- Esfandani Bozchaloyi, S., & Sheidai, M. (2018). Molecular diversity and genetic relationships among *Geranium pusillum* and *G. pyrenaicum* with inter simple sequence repeat (ISSR) regions. *Caryologia*, 71(4), 457-470. doi:<https://doi.org/10.1080/00087114.2018.1503500>
- Horuz, E., Altan, A., & Maskan, M. (2012). Spray drying and process optimization of unclarified pomegranate (*Punica granatum*) juice. *Drying Technology*, 30(7), 787-798. doi:<https://doi.org/10.1080/07373937.2012.663434>

- Iran Ministry of Agriculture-Jahad. (2019). *Agricultural Statistics, 2018*. Retrieved from <https://www.maj.ir/Dorsapax/userfiles/Sub65/Amarnamehj3-1397-site.pdf> (in Persian)
- Jafari, S. M., Ghalenoei, M. G., & Dehnad, D. (2017). Influence of spray drying on water solubility index, apparent density, and anthocyanin content of pomegranate juice powder. *Powder technology, 311*, 59-65. doi:<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.070>
- Kähkönen, M. P., Heinämäki, J., Ollilainen, V., & Heinonen, M. (2003). Berry anthocyanins: isolation, identification and antioxidant activities. *Journal of the Science of Food and Agriculture, 83*(14), 1403-1411. doi:<https://doi.org/10.1002/jsfa.1511>
- Kamei, H., Kojima, T., Hasegawa, M., Koide, T., Umeda, T., Yukawa, T., & Terabe, K. (1995). Suppression of tumor cell growth by anthocyanins in vitro. *Cancer Investigation, 13*(6), 590-594. doi:<https://doi.org/10.3109/07357909509024927>
- Kar, A., Mahato, D. K., Patel, A. S., & Bal, L. M. (2019). The encapsulation efficiency and physicochemical characteristics of anthocyanin from black carrot (*Daucus carota* Ssp. sativus) as affected by encapsulating materials. *Current Agriculture Research Journal, 7*(1), 26-36. doi:<http://dx.doi.org/10.12944/CARJ.7.1.04>
- Lee, J., Durst, R. W., & Wrolstad, R. E. (2005). Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study. *Journal of AOAC international, 88*(5), 1269-1278. doi:<https://doi.org/10.1093/jaoac/88.5.1269>
- Lv, L., Tang, J., & Ho, C. T. (2008). Selection and optimisation of macroporous resin for separation of stilbene glycoside from *Polygonum multiflorum* Thunb. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 83*(10), 1422-1427. doi:<https://doi.org/10.1002/jctb.1964>
- Mahdavi, A., & Jafari, M. (2004). Microencapsulation of Anthocyanins by Spray Drying; a Review: Department of Food Materials and Process Design Engineering, University of...
- Netzel, M., Strass, G., Herbst, M., Dietrich, H., Bitsch, R., Bitsch, I., & Frank, T. (2005). The excretion and biological antioxidant activity of elderberry antioxidants in healthy humans. *Food Research International, 38*(8-9), 905-910. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2005.03.010>
- Özcan, T. (2004). (Analysis of the fruit surfaces in *Bupleurum* L.(Umbelliferae) with SEM. *Plant Systematics and Evolution, 247*(1), 61-74. doi:<https://doi.org/10.1007/s00606-004-0135-1>
- Pinelli, D., Molina Bacca, A. E., Kaushik, A., Basu, S., Nocentini, M., Bertin, L., & Frascari, D. (2016). Batch and continuous flow adsorption of phenolic compounds from olive mill wastewater: A comparison between nonionic and ion exchange resins. *International Journal of Chemical Engineering, 2016*. doi:<https://doi.org/10.1155/2016/9349627>
- Russo, M., Fanali, C., Tripodo, G., Dugo, P., Muleo, R., Dugo, L., . . . Mondello, L. (2018). Analysis of phenolic compounds in different parts of pomegranate (*Punica granatum*) fruit by HPLC-PDA-ESI/MS and evaluation of their antioxidant activity: application to different Italian varieties. *Analytical and bioanalytical chemistry, 410*(15), 3507-3520. doi:<https://doi.org/10.1007/s00216-018-0854-8>
- Shah, B., Tailor, R., & Shah, A. (2012). Equilibrium, kinetics, and breakthrough curve of phenol sorption on zeolitic material derived from BFA. *Journal of dispersion science and technology, 33*(1), 41-51. doi:<https://doi.org/10.1080/01932691.2010.530079>
- Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. (1999). [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in enzymology, 299*, 152-178. doi:[https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1)
- Thibado, S. P., Thornthwaite, J. T., Ballard, T. K., & Goodman, B. T. (2018). Anticancer effects of Bilberry anthocyanins compared with NutraNanoSphere encapsulated Bilberry anthocyanins. *Molecular and clinical oncology, 8*(2), 330-335. doi: <https://doi.org/10.3892/mco.2017.1520>
- Todaro, A., Cimino, F., Rapisarda, P., Catalano, A. E., Barbagallo, R. N & „Spagna, G. (2009). Recovery of anthocyanins from eggplant peel. *Food chemistry, 114*(2), 434-439. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.102>

- Viljanen, K., Kivikari, R., & Heinonen, M. (2004). Protein– lipid interactions during liposome oxidation with added anthocyanin and other phenolic compounds. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(5), 1104-1111. doi:<https://doi.org/10.1021/jf034785e>
- Wallace, T. C. (2011). Anthocyanins in cardiovascular disease. *Advances in nutrition*, 2(1), 1-7. doi:<https://doi.org/10.3945/an.110.000042>
- Watson, M. A., Lea, J. M., & Bett-Garber, K. L. (2017). Spray drying of pomegranate juice using maltodextrin/cyclodextrin blends as the wall material. *Food science & nutrition*, 5(3), 820-826. doi:<https://doi.org/10.1002/fsn3.467>
- Xiong, Q., Zhang, Q., Zhang, D., Shi, Y., Jiang, C., & Shi, X. (2014). Preliminary separation and purification of resveratrol from extract of peanut (*Arachis hypogaea*) sprouts by macroporous adsorption resins. *Food chemistry*, 145, 1-7. doi:<https://10.1016/j.foodchem.2013.07.140>

## Enrichment of Pomegranate Juice Pigments with Polymeric Resins and Preparation of its Powder by Spray Drying Method

Maryam Manzari Tavakoli<sup>1</sup>, Samad Nejad Ebrahimi<sup>2\*</sup>, Hassan Reza doost<sup>2</sup>,  
Mohammad Hossein Mirjalili<sup>3</sup>

- 1- PhD. Student, Department of Phytochemistry, Medicinal Plants and Drugs Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran
  - 2- Assistant Professor, Department of Phytochemistry, Medicinal Plants and Drugs Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran
- \* Corresponding author (s\_ebrahimi@sbu.ac.ir)
- 3- Associate Professor, Department of Agriculture, Medicinal Plants and Drugs Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

### Abstract

Pomegranate juice is a known natural source of anthocyanins, including the glycosidic derivatives of delphinidin, cyanidin, and pelargonidin. The use of resins in various industries has a long history and, in this study, resin was used to enrich anthocyanins in pomegranate juice. The anthocyanin pigment in pomegranate juice was isolated and purified by SEPLITE<sup>®</sup>LXA10 resin, and finally, the anthocyanin powder was obtained by spray drying with high quality and efficiency. The purity of enriched anthocyanins is above 90%, while the amount of pigment in pomegranate itself is 20% or less. The yield of the powder obtained from enriched anthocyanin was 89.6% and pomegranate juice was 21%. The proposed method led to enrichment of anthocyanins by resins and removal of unnecessary additives and increases the quality and intensity of natural dye obtained. Scanning electron microscopy (SEM) images of anthocyanin-enriched powder showed a uniform, spherical structure of particles that were of better quality than pomegranate juice powder. Particle sizes were between 1 and 6  $\mu\text{m}$  with a spherical structure. Due to the high cost of anthocyanins, its use in the food industry and high imports into the country, we obtained a relatively pure anthocyanin pigment. Purification of anthocyanins from pomegranate juice is an economical method for producing natural red pigment and its uses in the cosmetics, health and food industries.

**Keywords:** Absorption resins, Anthocyanin, Pomegranate fruit, Spray dryer