



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

بررسی تاثیر پارامترهای موثر بر تغییر رنگ شربت گلوکز در حین نگهداری

عبدالرضا اروجعلیان^۱، احمدرضا رئیسی^۲، رحمت ستوده قره باغ^۳

۱. استادیار دانشکده مهندسی شیمی (تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک

تهران)، دانشکده مهندسی شیمی)

۲. دانشجوی مقطع دکتری مهندسی شیمی (تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک

تهران)، دانشکده مهندسی شیمی)

۳. استادیار گروه مهندسی شیمی (تهران، دانشکده فنی دانشگاه تهران)

aroujali@aut.ac.ir

چکیده

تاثیر pH، درجه حرارت نگهداری و غلظت شربت گلوکز بر روی تغییر رنگ شربت گلوکز در حین نگهداری بررسی شد و زمان ماندگاری شربت تحت شرایط گوناگون تخمین زده شد. در این کار درجه حرارت‌های ۵، ۲۵ و ۴۵°C، pHهای ۴، ۵ و ۶ و بریکسهای ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰ و ۸۰ بررسی شدند. بعد از ۲۶ هفته هیچ تغییر رنگی در شربت نگهداری شده در ۵°C مشاهده نشد، در ۲۵°C سرعت تغییر رنگ پائین بود و بعد از ۱۸ هفته تغییر رنگ با چشم قابل ملاحظه بود و در ۴۵°C سرعت تغییر رنگ بالا بود و بعد از ۲ هفته رنگ با چشم قابل ملاحظه بود و در هفته پانزدهم رنگ شربت کاملاً قهوه‌ای بود. در pH برابر ۵ سرعت قهوه‌ای شدن از سایر pHها پائینتر بود. با افزایش غلظت تا بریکس ۷۰ سرعت تغییر رنگ افزایش یافت اما با افزایش بیشتر غلظت شربت سرعت تغییر رنگ کاهش یافت. همچنین سینتیک تغییر رنگ مطالعه شد و ثابت سرعت و انرژی فعالیت واکنش قهوه‌ای شدن محاسبه شد.

کلمات کلیدی: شربت گلوکز، قهوه‌ای شدن، واکنش میلارد، سینتیک واکنش، زمان ماندگاری

مقدمه

واکنشهای قهوه‌ای شدن غیرآنزیمی (واکنشهای میلارد) بین قندهای احیاءکننده و پروتئین یا آمینو اسیدها در حین فرآوری یا نگهداری برخی مواد غذایی رخ می‌دهند. واکنش میلارد یکی از واکنشهای بسیار پیچیده هستند که بین ترکیبات غذایی با جرم ملکولی پایین رخ می‌دهند [۱]. ترکیبات رنگی و غیررنگی از وقوع واکنش میلارد در برخی مواد غذایی ایجاد می‌شوند که تشکیل ترکیبات قهوه‌ای رنگ یکی از جنبه‌های واکنش میلارد می‌باشد. واکنشهای قهوه‌ای شدن در مواد غذایی با توجه به نوع ماده غذایی و محصولاتی که تشکیل می‌شوند می‌تواند مفید یا مضر باشند، برای مثال قهوه‌ای شدن آب سیب یک جنبه منفی واکنش میلارد است ولی قهوه‌ای شدن نان و محصولات نانویی بعد مفید آن می‌باشد.

شربت گلوکز یک محلول آبی تغلیظ و تصفیه شده از D(+)-گلوکز، مالتوز و دیگر پلیمرهای D(+)-گلوکز بدست آمده از هیدرولیز جزئی نشاسته خوراکی می‌باشد [۲]. شربت گلوکز بواسطه خصوصیات منحصر بفردی (مثل اثر حجم‌دهندگی، ویسکوزیته، فشار اسمزی و غیره) که دارد بوفور در برخی محصولات غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳]. شربت گلوکز پس از تولید بدون رنگ و شفاف است ولی این خصوصیت شربت گلوکز موقتی است زیرا که وقوع واکنشهای قهوه‌ای شدن میلارد در شربت ابتدا موجب زرد رنگ شدن آن می‌شوند و با پیشرفت این واکنشها رنگ شربت، قهوه‌ای تیره می‌شود [۴]. ترکیبات فورفورال نظیر ۵-هیدروکسی‌متیل‌فورفورال (HMF) و ۲- (۲-هیدروکسی‌استال)-فوران (HAF) و ترکیبات آمادوری در اثر قهوه‌ای شدن شربت گلوکز تولید می‌شوند [۵].

عواملی نظیر درجه حرارت نگهداری، زمان نگهداری، pH، فعالیت آبی و میزان گلوکز و پروتئین شربت می‌توانند تشکیل رنگ در شربت گلوکز در حین نگهداری را تحت تاثیر قرار دهند [۶]. اطلاعات اندکی راجع به تغییر رنگ شربت گلوکز در حین نگهداری وجود دارد. هدف از این کار بررسی تاثیر درجه حرارت، pH و غلظت بر روی تغییر رنگ شربت گلوکز و تخمین زمان ماندگاری شربت بر اساس زمان تشکیل رنگ قهوه‌ای می‌باشد.

مواد و روشها

شربت گلوکز با DE برابر ۴۲، بریکس ۸۲/۵ و pH برابر ۴/۷۸ که از شرکت گلوکز ان تهیه شد، مورد استفاده قرار گرفت. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این شربت در جدول (۱) آورده شده است. اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم برای تنظیم pH و استونیتریل گرید HPLC و آب دیونیزه شده برای تعیین طیف کربوهیدرات شربت گلوکز مورد استفاده قرار گرفت.

pH شربت بوسیله pH متر Jenewy بر طبق روش Corn Refiners Association CRA E48 اندازه‌گیری شد [۷].

میزان جامدات محلول شربت گلوکز بر حسب درجه بریکس بوسیله رفراکتومتر Abbe در 25°C و بر طبق روش ISO 1743 اندازه‌گیری شد [۸]. غلظت شربت بر حسب بریکس با استفاده از جداول داده‌های بحرانی تهیه شده برای شربت گلوکز با DE‌های مشخص، به میزان جامدات محلول در شربت نسبت داده شد. رنگ شربت از روش اسپکتروفتومتری بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر Perkin-Elmer مدل 550 UV/VIS در طول موج 250 nm اندازه‌گیری شد. طول موج انتخاب شده طول موجی است که در آن حداکثر جذب رخ می‌دهد [۹].

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی شربت گلوکز

مقدار	خصوصیات
۸۲/۵	بریکس
۴۲	DE
۴/۷۸	pH
۶۰	سختی کل (mg/lit CaCO ₃)
۴۴۰	هدایت الکتریکی (μmhos)
۰/۰۳۳	میزان پروتئین (%)
۲۴/۳۸	میزان گلوکز (%)
۱۳/۸۷	میزان مالتوز (%)
۵۰	میزان قلیائیت (mg/lit CaCO ₃)

میزان پروتئین شربت گلوکز از روش کدال و بوسیله دستگاه Kjeltec Auto 1030 بر طبق روش ISI 24-1e اندازه‌گیری شد [۱۰].

پروپیل کربوهیدرات شربت گلوکز بوسیله دستگاه HPLC اندازه‌گیری شد. حلال مورد استفاده مخلوط ۸۰:۲۰ آب دیونیزه‌شده و استونیتریل بود که با دبی $2\text{ mlit}/\text{min}$ در دستگاه جریان داشت و ستون دستگاه نیز از نوع Carbohydrate Analysis Colum بود.

برای آماده‌سازی نمونه‌ها ابتدا pH شربت بر روی مقادیر ۴، ۵ و ۶ تنظیم شد که برای این کار شربت تا بریکس ۴۰ رقیق و بعد از تنظیم pH مجدداً شربت تحت خلاء تا بریکس اولیه تغلیظ شد. سپس شربتها با pH مختلف در ظرفهای پلی اتیلنی ریخته شد و در درجه حرارت ۵، ۲۵ و 45°C نگهداری شدند. همچنین

مقداری از شربت با بریکس ۸۲/۵ تا بریکسهای ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰ و ۸۰ رقیق شد و بعد از ریختن در بطریهای شیشه‌ای و استریل کردن در درجه حرارت محیط نگهداری شدند.

نتایج و بحث

سرعت قهوه‌ای شدن به صورت تغییر در میزان جذب بر حسب تابعی از زمان اندازه‌گیری شد. مقدار جذب اندازه‌گیری شده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر برای تعیین سرعت قهوه‌ای شدن و زمان ماندگاری شربت مورد استفاده قرار گرفت. در میزان جذب برابر ۰/۹ شربت رنگ زرد خیلی روشن داشت ولی در میزان جذب برابر ۳/۷۲ رنگ شربت کاملاً قهوه‌ای بود، این مقدار به عنوان پایان زمان ماندگاری شربت منظور شد.

تاثیر درجه حرارت نگهداری بر روی سرعت قهوه‌ای شدن شربت گلوکز با pH برابر ۵ در شکل (۱) نشان داده شده‌است. همانطور که مشاهده می‌شود در درجه حرارت ۵°C در طی مدت آزمایش هیچ تغییر رنگی در شربت رخ نداده‌است. در شربت نگهداری شده در ۲۵°C سرعت قهوه‌ای شدن پائین است ولی در شربت نگهداری شده در ۴۵°C سرعت تشکیل رنگ بالاست. تاثیر درجه حرارت بر روی سرعت واکنش میلارد بوسیله محققین زیادی مورد بررسی قرار گرفته‌است. میلارد [۱۱] گزارش کرد که با افزایش درجه حرارت سرعت واکنش میلارد افزایش می‌یابد که علت این افزایش، افزایش واکنش‌پذیری گروه‌های قند و آمینو می‌باشد.

در فرآیندهای غذایی برای بررسی تغییرات درجه حرارت بر روی سرعت واکنشها از پارامتر Q_{10} استفاده می‌شود، مقدار Q_{10} مقداری است که سرعت واکنش برای هر ۱۰°C تغییر در درجه حرارت، افزایش یا کاهش می‌یابد. مقدار Q_{10} به رنج درجه حرارت و آن مرحله‌ای از واکنش که اندازه‌گیری می‌شود، بستگی دارد. برای مثال برای مرحله اول واکنش میلارد این مقدار حدود ۲ است، در مرحله تشکیل حدواسطهای طعم‌دهنده این مقدار بسته به نوع حدواسط بین ۴ تا ۶ می‌باشد و مقدار Q_{10} برای مرحله تشکیل رنگ‌دانه‌های قهوه‌ای بین ۳-۸ می‌باشد ولی بطور کلی واکنش میلارد دارای مقدار Q_{10} بین ۲ تا ۸ می‌باشد [۱۲].

اغلب واکنشهای مربوط به کیفیت از درجه صفر یا یک هستند و اختلاف آماری بین این دو نوع واکنش نمی‌تواند قابل توجه باشد [۱۳]. تا درجه حرارت ۶۰°C سرعت قهوه‌ای شدن معمولاً از درجه صفر است، در درجه حرارت‌های بالاتر سرعت واکنش از درجه یک خواهد بود [۱۴]. خطا ناشی از درجه واکنش در تعیین ثابتهای سرعت واکنش معمولاً کمتر از ۵٪ می‌باشد [۱۵].

در اینجا برای بررسی سینتیک واکنش قهوه‌ای شدن شربت گلوکز از یک واکنش درجه یک استفاده شد بنابراین رابطه بین میزان جذب و زمان یک رابطه خطی خواهد بود:

$$-\frac{dC}{dt} = k \quad \text{یا} \quad C = C_0 - kt \quad (1)$$

که C غلظت، C_0 غلظت در لحظه صفر و k ثابت سرعت واکنش می‌باشد.

وابستگی ثابت سرعت واکنشها به درجه حرارت اغلب با رابطه معروف آرنیوس توصیف می‌شود:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

که k_0 ضریب فرکونسی، E_a انرژی فعالیت، R ثابت سرعت گازها و T درجه حرارت مطلق بر حسب K می‌باشد.

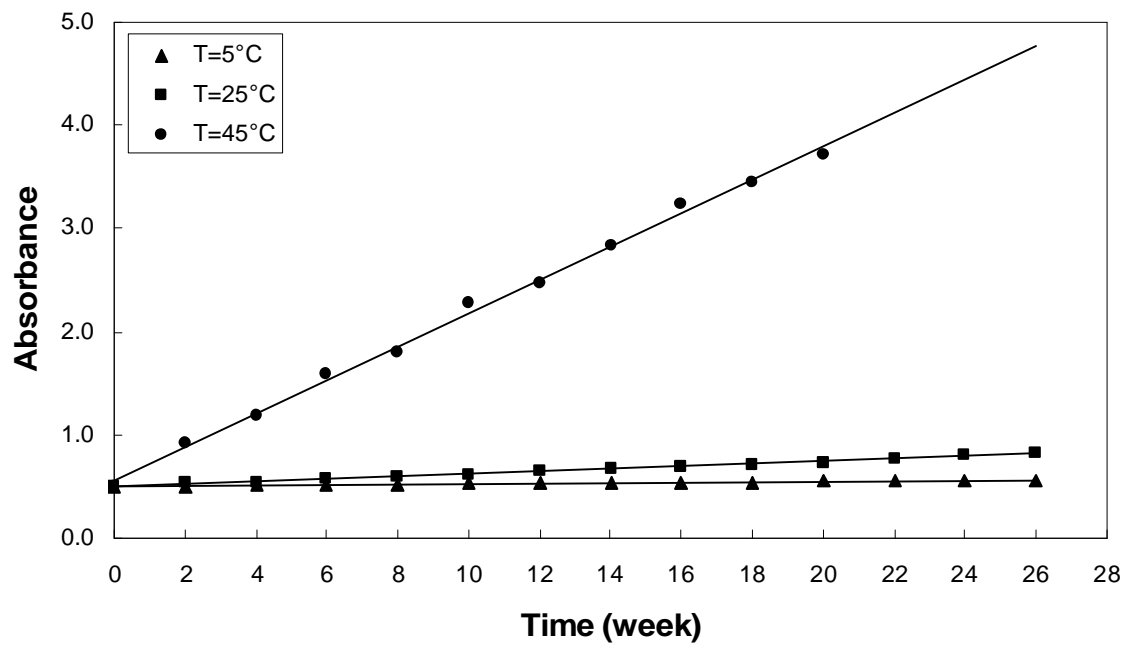
با ترسیم لگاریتم ثابت سرعت بر حسب عکس درجه حرارت (نمودار آرنیوس) می‌توان انرژی فعالیت و ضریب فرکونسی را محاسبه کرد. با توجه به نمودار شیب خط برابر $-E_a/RT$ است و عرض از مبدا لگاریتم ضریب فرکونسی خواهد بود. نمودار آرنیوس برای شربت گلوکز در pHهای مختلف در شکل (۴) نشان داده شده‌است. تاثیر pH بر روی سرعت قهوه‌ای شدن شربت گلوکز نگهداری شده در ۲۵ و ۴۵°C به ترتیب در شکل‌های (۲) و (۳) نشان داده شده‌است. همانطور که از این شکل‌ها مشخص است کمترین سرعت تشکیل رنگ در شربت با pH برابر ۵ رخ می‌دهد و سرعت تشکیل رنگ در شربت با pH برابر ۴ از شربت با pH برابر ۶ کمتر است. تاثیر pH بر روی واکنش میلارد در سیستم‌های مدل در رنج‌های مختلف pH مورد بررسی قرار گرفته‌است برای مثال pH برابر ۴-۶ [۱۶]، pH برابر ۵-۷ [۱۷]، pH برابر ۵/۵-۷/۵ [۱۸] و pH برابر ۶-۱۲ [۱۹]. اغلب این محققین نشان داده‌اند که با افزایش pH سرعت قهوه‌ای شدن افزایش می‌یابد. اما برخی از دانشمندان [۲۰] نقش متفاوتی برای تاثیر pH بر روی سرعت واکنش میلارد گزارش کرده‌اند (شکل (۵)).

چگونگی تاثیر pH را می‌توان به سه واقعیت نسبت داد: (۱) افزایش واکنش‌پذیری گروه‌های آمینو و قندها با افزایش pH، (۲) افزایش pH به کاهش تولید ۵-هیدروکسی‌متیل‌فورفورال، یکی از مهمترین حدواسطها در تشکیل رنگ دانه‌های قهوه‌ای، منجر می‌شود [۲۱] و (۳) انولیزاسیون گلوکز به فروکتوز در pHهای بالاتر می‌تواند به افزایش سرعت قهوه‌ای شدن غیرآنزیمی منجر شود [۲۲].

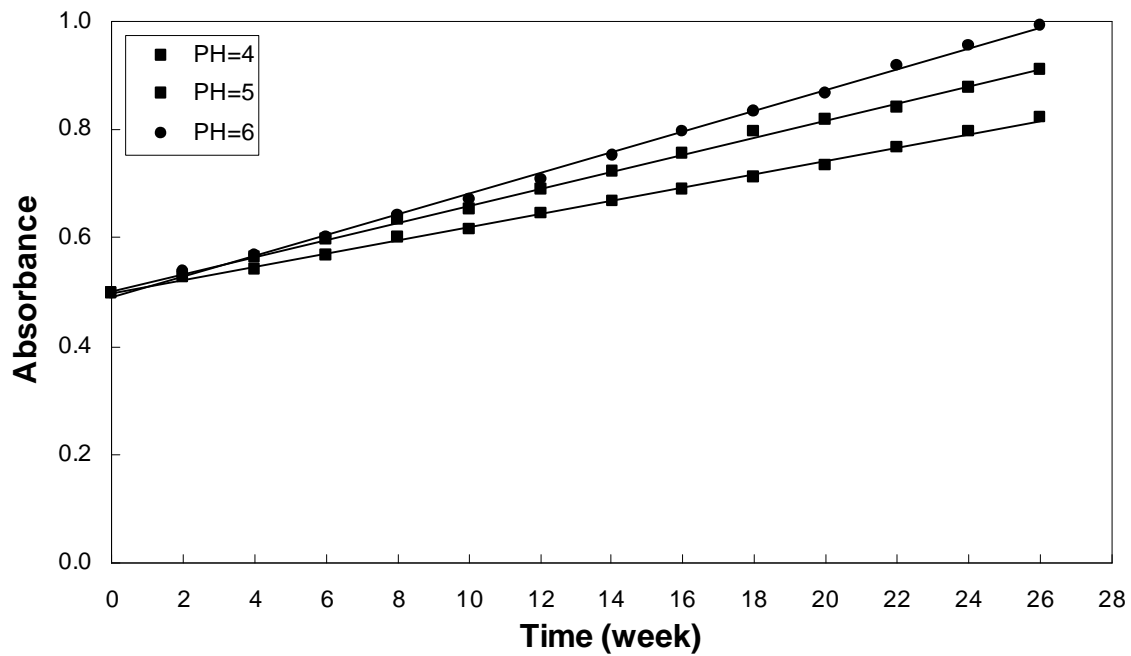
تاثیر غلظت شربت گلوکز بر روی سرعت قهوه‌ای شدن در شکل (۶) نشان داده شده‌است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت شربت تا بریکس ۷۰ سرعت تشکیل رنگ نیز افزایش می‌یابد سپس بعد از این بریکس با افزایش بیشتر غلظت سرعت قهوه‌ای شدن کاهش می‌یابد از این رو سرعت تشکیل رنگ در شربت گلوکز در بریکس حدود ۷۰ دارای یک مقدار حداکثر می‌باشد.

پایین بودن سرعت قهوه‌ای شدن در غلظتهای پایین به اثر رقت و اثر بازدارندگی محصول آب، که در مراحل مختلف واکنش در اثر واکنش‌های تراکمی تولید می‌شود، نسبت داده می‌شود و کاهش سرعت قهوه‌ای شدن در غلظتهای بالای غلظت حداکثر به کاهش دسترسی آب، که برای تحرک واکنش دهنده‌ها ضروریست، نسبت داده می‌شود.

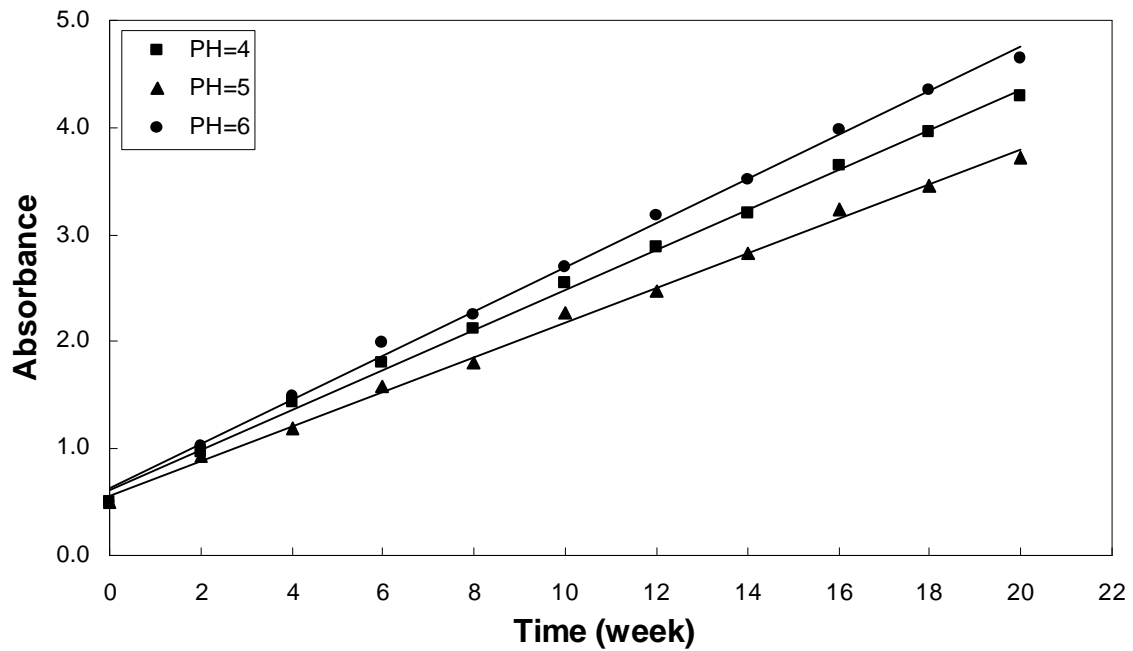
با توجه به شرایط بررسی شده برای نگهداری شربت گلوکز، زمان ماندگاری شربت گلوکز تخمین زده شده‌است. زمانهای ماندگاری شربت گلوکز و مقادیر ثابت سرعت و انرژی فعالیت واکنش در جدول (۲) آورده شده‌اند.



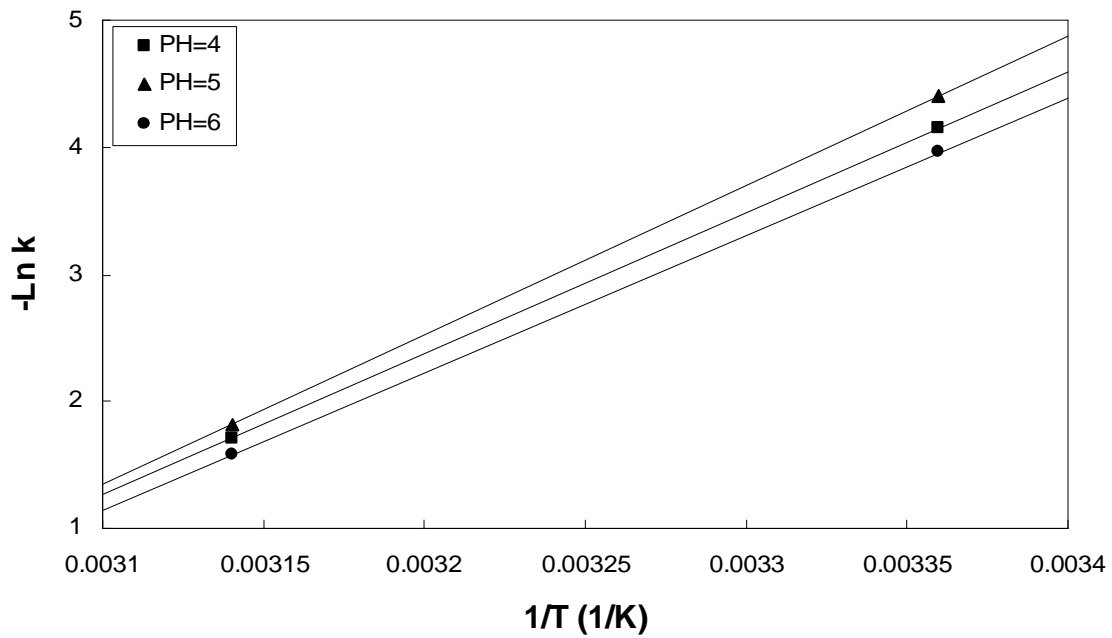
شکل ۱- تاثیر درجه حرارت نگهداری بر روی سرعت قهوه‌ای شدن شربت گلوکز با pH برابر ۵



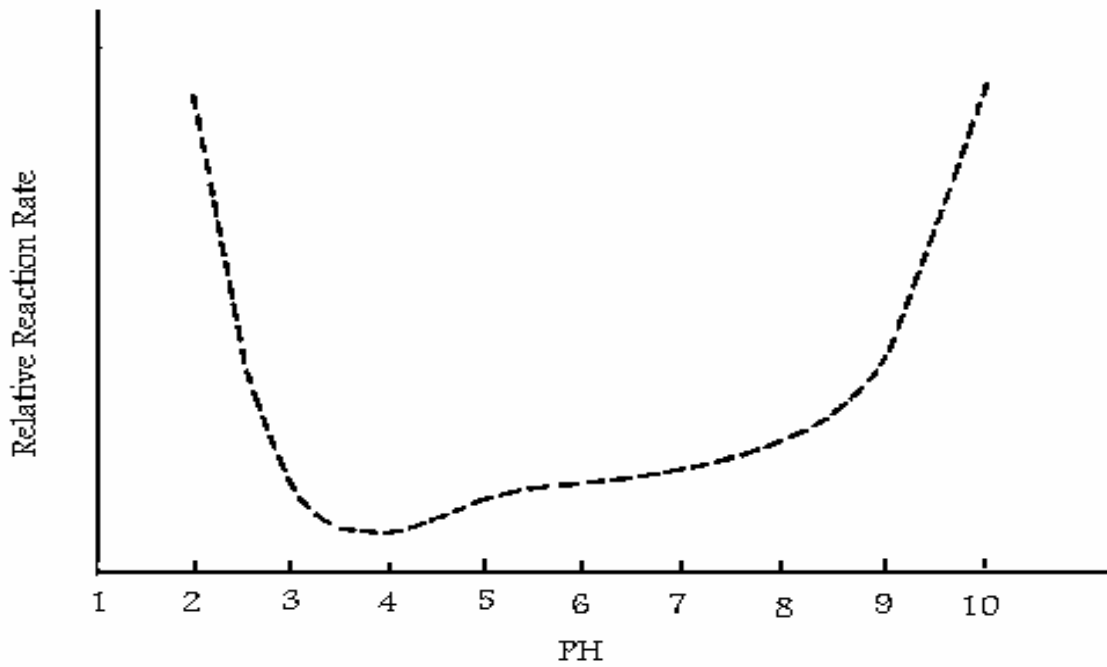
شکل ۲- تاثیر pH بر روی سرعت قهوه‌ای شدن شربت گلوکز نگهداری شده در ۲۵°C



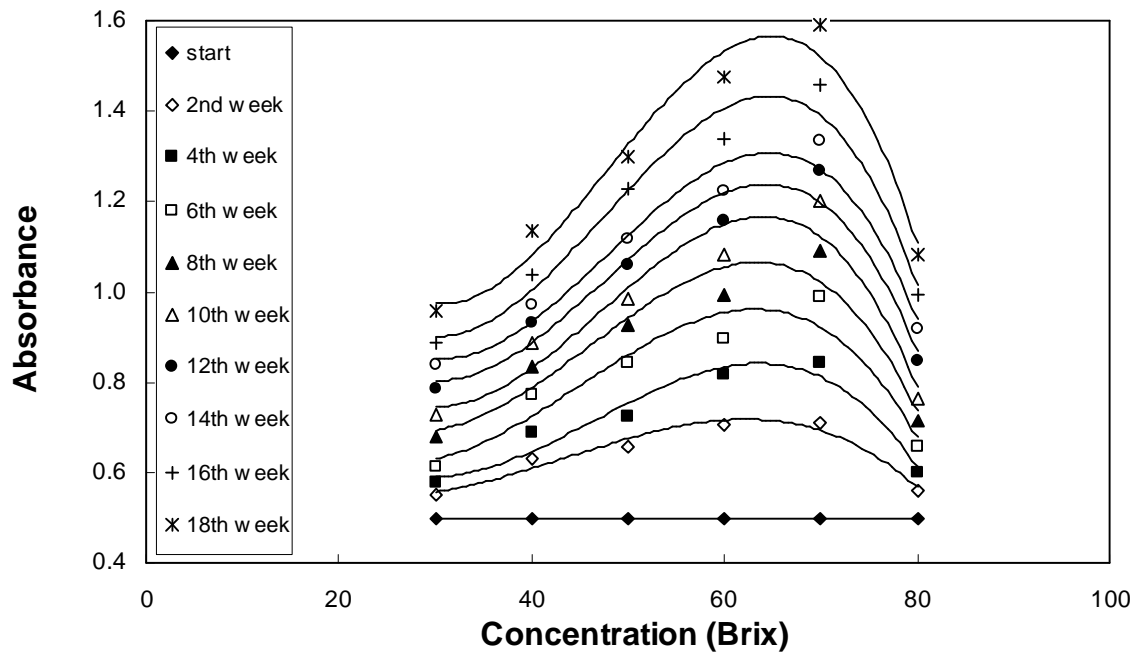
شکل ۳- تاثیر pH بر روی سرعت قهوه‌ای شدن شربت گلوکز نگهداری شده در ۴۵°C



شکل ۴- نمودار آرنیوس برای واکنش قهوه‌ای شدن شربت گلوکز نگهداری شده در ۲۵ و ۴۵°C



شکل ۵- تاثیر pH بر روی واکنشهای قهوه‌ای شدن غیر آنزیمی [۲۰]



شکل ۶- تاثیر غلظت شربت بر روی قهوه‌ای شدن شربت گلوکز نگهداری شده در درجه حرارت محیط

نتیجه گیری

تشکیل رنگ قهوه‌ای در شربت گلوکز در طی نگهداری از یک واکنش درجه صفر پیروی می‌کند همانطور که انتظار می‌رفت با افزایش درجه حرارت، سرعت قهوه‌ای شدن افزایش یافت. برای شربتهای نگهداری شده در ۲۵ و ۴۵°C سرعت قهوه‌ای شدن در pH برابر ۵ نسبت به سایر مقادیر pH آزمایش شده کمتر بود. در نتیجه زمان ماندگاری در این pH نسبت به سایر pHها بیشتر است. بنابراین بهترین شرایط نگهداری شربت گلوکز در بین شرایط بررسی شده، درجه حرارت ۲۵°C و pH برابر ۵ می‌باشد.

کاهش سرعت قهوه‌ای شدن شربت گلوکز در حین نگهداری را می‌توان با افزایش غلظت شربت تا مقادیر بالا بریکس ۸۰ افزایش داد اما این غلظتها از لحاظ تجاری بدلیل کنترل خیلی سخت ویسکوزیته بالا توصیه نمی‌شوند بنابراین بهترین غلظت شربت برای نگهداری حدود بریکس ۸۲/۵ می‌باشد.

یک کاربرد عملی این نتایج می‌تواند تخمین زمان ماندگاری شربت گلوکز با خصوصیات یکسان تحت درجه حرارتهای مختلف باشد.

جدول ۲- زمان ماندگاری شربت گلوکز و ثابتهای سرعت و انرژی فعالیت واکنش قهوه‌ای شدن

$k_0 \times 10^{-14}$	E_a (Kj/mol)	زمان رسیدن به میزان جذب ۳/۷۲ (هفته)		زمان رسیدن به میزان جذب ۰/۹ (هفته)		k (mol/cm ³ .s)		pH
		۴۵°C	۲۵°C	۴۵°C	۲۵°C	۴۵°C	۲۵°C	
۲/۵۰	۹۲/۱۴	۱۶/۶	۲۵/۲	۱/۵	۰/۰۱۵۸	۰/۱۸۱۷	۴	
۱۶/۷۴	۹۷/۴۸	۱۹/۵	۳۲/۹	۲/۱	۰/۰۱۲۲	۰/۱۶۱۶	۵	
۱/۱۸	۸۹/۸۱	۱۵/۰	۲۱/۵	۱/۳	۰/۰۱۹۱	۰/۲۰۶۵	۶	

تشکر و قدردانی:

نویسندگان از شرکت گلوکزان بابت همکاری صمیمانه آنها در طی انجام کار، کمال تشکر را دارند.

منابع و مراجع

1. Davies CGA, Wedzicha BL, Gillard C. Kinetics model of the glucose-glysine reaction. Food Chem 60(3):323-9, 1997.
2. Dziejic SZ, Kearsley MW. Glucose Syrups: Science and Technology. Elsevier Applied Science Publishers. 1-2 p, 1984.
3. Kearsley MW The control of hygroscopicity, browning and fermentation in glucose syrups. J Food Tech. 13:339-48, 1978.
4. Jackson EB Glucose syrups and blueprint for improved confectionery. Confectionery Products 56(7):517-20, 1990.
5. Ramchander S, feather MS. Studies on the mechanism of color formation in glucose syrups. Cereal Chem 52:167-73, 1975.
6. Sapers GM. Browning of foods: control by sulfites, antioxidants and other means. Food Tech 47(10):75-84, 1993.
7. CRA. E48 PH Measurement Method. Corn Refiners Association Inc., Washington D.C., 1985.
8. ISO. Measurement of Soluble Solids ISO 1743. International Standardization, Geneva, 1982.
9. Meydav S, Saguy I, Kopelman JI. Browning determination in citrus products. J Agri and Food Chem 25(3):602-4, 1977.
10. ISI. ISI 24-1e Determination of Protein by Kjeldah. International Starch Institute, Science Park Aarhus. Denmark, 1999.
11. Maillard AC. Actyion des acides amines sur les sucres. Formation des melanoidines par voie methodologique. C.R.A. Cad. Sci. 154:66-8, 1912.
12. Labuza TP. Interpretating the complexity of kinetics of the Maillard reaction. In: Labuza TP, Reineccuis GA, Baynes J, Monnier editors. The Maillard Reaction in Food, Nutrition and Health. Royal Society of Chemistry. London, 1994.
13. Labuza TP, Riboh D. Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods. Food Tech. 30:66, 1982.

14. Labuza TP, Saltmarch M. Kinetics of browning and quality loss in whey powders during steady state and non-steady state storage conditions. *J Food Sci.* 47:92-6, 1981.
15. Labuza TP. A theoretical comparison of losses in foods under fluctuating temperature sequences. *J Food Sci.* 44:389-94, 1979.
16. Buera DP, Chirife J, resnik SL, Wetzler G. Non-enzymatic browning in liquid model systems of high water activity: kinetics of color changes due to maillard reaction between different single sugars and glycine and comparison with caramellization browning. *J Food Sci* 52(4):1063-7, 1987.
17. Petriella C, Resnik SL, Lozano RD. Kinetics of deteriorative reaction in model food systems of high water activity: color changes due to non-enzymatic browning. *J Food Sci* 50(3):622-5, 1985.
18. Baxter JH. Free amino acid stability in reducing sugar systems. *J Food Sci* 60(2):405-8, 1995.
19. Ashoor SH, Zent JB. Maillard browning in common amino acids and sugars. *J Food Sci* 49(5):1206-7, 1984.
20. Labuza TP, Schmidl MK. Advanced in the control of browning reactions in foods. In: Fennema OR, Chang WH, Cheng YL, editors. *Role of Chemistry in the Quality of Processed Food*. Westport, Conn.: Food and Nutrition Press. p 65-95, 1986.
21. Martins SIFS. Unraveling the Maillard reaction network by multi-response kinetic modeling. Ph.D. Thesis. Wageningen University, The Netherlands. p 126-47, 2003.
22. Cerrutti P, resnik SL, Seldes A, Fontan CF. Kinetics of deteriorative reaction in model food systems of high water activity: glucose loss, 5-hydroxymethylfurfural accumulation and fluorescence development due to non-enzymatic browning. *J Food Sci* 50:627-30, 1985.