

PRÜFUNG DER FARBSTOFFBILDUNG WÄHREND DER ZUCKERHERSTELLUNG¹

Ferenc ÖRSI*, Éva BARA-ÁNYOS**, und Péter HOMOKI-FARKAS*

*Lehrstuhl für Biochemie und Lebensmitteltechnologie
Technische Universität Budapest,
H-1521 Budapest, Hungary

**Forschungsinstitut für Zuckerherstellung
Tolnai L. u. 25.
H-1084 Budapest, Hungary

Abstract

In cooperation with the Research Institute for sugar production we investigated the effect of pH, temperature and time on the mass of colouring substances in a thick sugar juice. The investigated range of pH was from 7.5 until 10, the temperature 60–100 °C and time 0–100 hours. The pH change during heat process was not corrected. The kinetical model of reaction takes in consideration of the initial pOH and temperature. The good relationship between the measured and from the model calculated colour values documented the value of the model. The model equation gives the possibility to calculate the colour of a thick sugar juice in the 250–530 nm wave length range. The most important factor in the colour forming is the temperature.

Keywords: colour forming, sugar juice, pOH, temperature, spectrum.

Einleitung

Die durch Wärmebehandlung oder während der Lagerung in Lebensmitteln, ihren Rohstoffen und in den Halbfertigwaren auftretenden Bräunungen werden unter dem Namen nicht-enzymatische Bräunung (Maillard-Reaktion, Karamelisation) zusammengefaßt. Parallel mit der Farbänderung, manchmal sogar vorangehend, treten tiefgehende ungünstige Veränderungen auf. Reaktionen der nicht-enzymatischen Bräunung beeinflussen den Nährwert und den biologischen Wert der Lebensmittel ungünstig. Unerwünschte Geschmacks- und Geruchsänderungen können auftreten. An den Reaktionen können auch Vitamine teilnehmen und sich zusammen mit den Proteinen und Kohlenhydraten in für den Organismus unverdauliche, wertlose Produkte umwandeln. Ein bedeutender Teil der Verluste in der Zuckerherstellung wird auch durch diese nicht-enzymatischen Reaktionen verursacht. In zahlreichen Fällen sind die sich in der Maische bildenden Reaktionsprodukte der nicht-enzymatischen Reaktionen für die Hemmung von Fermentationen z.B. der alkoholischen Gärung verantwortlich.

¹Forschungsproject finanziert von OTKA.

Die Maillard-Reaktion zwischen Proteinen und den löslichen Kohlenhydraten läuft in lebenden Organismen ab, und sie ist für einige Proteinänderungen z.B. bei Diabetikern verantwortlich.

Die Bräunungsreaktionen können auch günstige Änderungen verursachen. Der durch die Wärmebehandlung von Kohlenhydraten gewonnene Karamel wird weitgehend als Farbstoff in der Lebensmittelindustrie verwendet. Die braune Farbe von Bier, Brotrinde, Kaffee, gebratenem Fleisch wird gleichwohl durch die im Rohstoff vorliegenden oder sich während der Erzeugung bildenden Melanoidine und Karamel verliehen. Neben Farbstoffen bilden sich auch Aromastoffe, die die Träger des charakteristischen Geschmacks und Geruchs einzelner Produkte sind. Einige Bräunungsprodukte haben eine antioxidative Wirkung und die Aminosäure-Kohlenhydrat-Modellsysteme erwiesen sich auch zur Erzeugung von synthetischen Lebensmittel-Aromastoffen als geeignet.

Die Melasse ist ein Nebenprodukt der Zuckerherstellung, das alle aus der Zuckerzersetzung stammenden Farbstoffe enthält. Diese Farbstoffe bilden sich während der Zuckerherstellungstechnologie – besonders während des Eindickens der dünnen Zuckerlösung – und sammeln sich in der Melasse. Während der Kristallisierung bauen sie sich auch in die Zuckerkristalle ein, oder gelangen dorthin als eine Mutterlaugeeinklusion und beeinflussen die Farbe des Produktes.

Unser Lehrstuhl, gemeinsam mit dem Forschungsinstitut für Zuckerherstellung, beschäftigt sich mit den die Bildungsgeschwindigkeit beeinflussenden Faktoren dieser Farbstoffe und mit den die Reaktionskinetik beschreibenden Zusammenhängen seit mehreren Jahren.

Es wurde festgestellt, daß sich die an 420 nm meßbare Farbstoffkonzentration gemäß der kinetischen Ordnung von "0" Ordnung in einer Zeitspanne von 0 – 30 Stunden verhält, und die Farbstoffkonzentration eine Funktion der Zeit, der Temperatur und des ausgehenden pH-Wertes ist [1].

In diesem Artikel werden die Prüfungsergebnisse einer – bei verschiedenen pH-Werten durchgeführten und – auf einer isothermischen Behandlung beruhenden Farbstoffkinetik demonstriert.

Materialien und Methoden

Als einziger Ausgangsstoff wurde ein Erstprodukt-Grünsyrup ($Q = 83,1\%$) verwendet, der unter ungarischen Verhältnissen als von durchschnittlicher Zusammensetzung betrachtet werden kann. Sein pH wurde auf verschiedene Werte zwischen 7,5 und 10 mit einer 3 M Natriumhydroxid-Lösung und dann der Trockensubstanz auf 70% eingestellt. Die Proben waren 0 – 80 Stunden lang bei Temperaturen von 70 – 90 °C im Thermostat

gehalten. Den während der Erwärmung auftretenden pH-Rückgang haben wir nicht korrigiert, und die Lichtabsorptionsspektren der Lösungen wurden in allen Fällen nach Einstellen auf pH 7 im UV und sichtbaren Bereich mit dem SPECORD UV/VIS (hergestellt von Zeiss Jena) Spektrofotometer aufgenommen.

Ergebnisse und Besprechung

Auf der *Abbildung 1* wird das Lichtabsorptionsspektrum einer erhitzten Lösung gezeigt, auf dem die charakterisierende Wellenlängen gezeichnet wurden, deren Absorptionswerte gemessen worden waren.

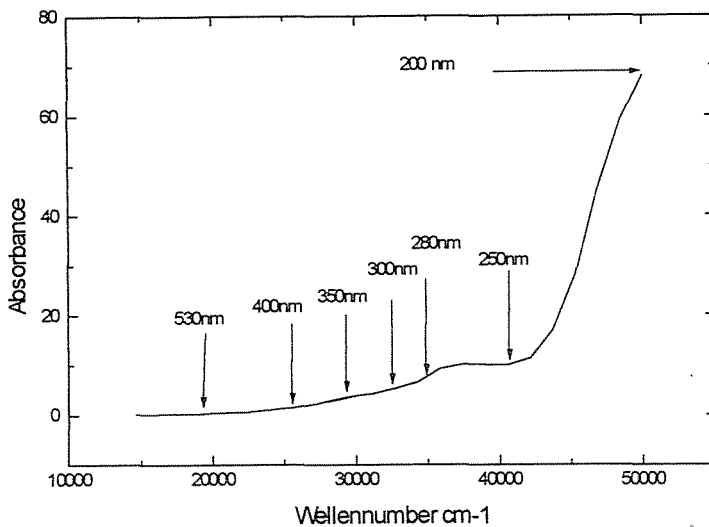


Abb. 1. UV-Lichtabsorptionsspektrum von Zuckerlösung

Es wurde bemerkt, daß die Farbe im schon einen bedeutenden Farbstoff und Vorfarbstoffverbindung enthaltenden Grünsirup ohne Induktionsperiode eine lineare Funktion der Zeit ist. Deren Steilheit gibt die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung in der gegebenen Lösung mit der Methode der kleinsten Quadrate an (Gl. 1).

Das reaktionskinetische Modell der Farbstoffbildung

$$F = F_0 + k \cdot t \quad (1)$$

F und F_0 = Farbstoffkonzentration [IU]

k = die Geschwindigkeit der Bildung [IU/Stunde]

t = die Zeit [Stunde]

Der pH-Wert der Lösungen wurde bei 25 °C gemessen, und daraus wurde die aus dem Reaktionsgesichtspunkt aktive OH^{--} Konzentration als pOH Exponent mit dem von VUKOV [2] vorgeschlagenen Zusammenhang berechnet (Gl. 2).

Die Rechnung des Hydroxylexponenten

$$\text{pOH}_T = \frac{56106 + 80,56T}{19,15T} - (\text{pH}_{25} - 0,017(T - 298,1)) \quad (2)$$

pOH_T = der Hydroxylexponent bei T

T = die Temperatur [K]

pH_{25} = pH-Wert bei 25 °C

Das erste Glied der Gleichung rechnet die negativen Logarithmen des Ionenprodukts von Wasser aus der normalen Bildungswärme und Enthalpie aus (Gl. 3):

$$-\log(K_W) = \frac{\Delta H^0 + T \cdot \Delta S^0}{2,303 \cdot R \cdot T}, \quad (3)$$

wobei $\Delta H^0 = 56106 \text{ J/mol}$

$\Delta S^0 = 80,56 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

$R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

Wir haben den Zusammenhang des pH-Wertes mit der Temperatur (das zweite Glied der Gleichung) aus den Versuchsdaten von VUKOV [2] entnommen. Dementsprechend die pH-Werte der schwach alkalischen ($\text{pH} < 10$) Zuckerfabriksäfte vermindert sich bei dem Erhöhen der Temperatur um 1 °C beinahe um 0,017 Einheit.

Nach dem Zusammenhang (Gl. 2) entsprechen z.B. $\text{pOH}_{70^\circ\text{C}} = 6,51$ für $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 7,0$, und $\text{pOH}_{90^\circ\text{C}} = 3,38$ für $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 10,0$.

In Anbetracht dessen, daß das von uns untersuchte pH-Intervall in alkalischem Bereich liegt, wo die OH^- Ionenaktivität die H^+ Ionenaktivität wesentlich übertrifft, wurde in unseren gegenwärtigen reaktionskinetischen Untersuchungen der Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und pOH-Werten geprüft.

Die Geschwindigkeitskonstanten hängen von der Zuckerkonzentration nach VUKOV [2]: (Gl. 4) ab.

Die Abhängigkeit von Zuckerkonzentration

$$\log(k) = A - 1,8 \cdot \log((1 - s) \cdot d) \quad (4)$$

k = die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung [IU/Stunde]

s = die Sacharosekonzentration [g/g]

d = die Dichte [g/cm^3]

Es wurde vorausgesetzt, daß die Aktivierungsenergie und der Prä-exponential-Koeffizient der reaktionskinetischen Parameter durch pOH gleicherweise beeinflußt werden können, deshalb wurde das lineare Modell mit mehreren Veränderlichen nach der Gl. 5 gebraucht.

Die Abhängigkeit von Temperatur und pOH Werten

$$k(\text{pOH}, T) = \exp \left(a \cdot \text{pOH} - \frac{c + b \cdot \text{pOH}}{R \cdot T} \right) \quad (5)$$

R = die Gaskonstante [kJ/Mol K]

a , b und c = sind Konstanten.

Zur Berechnung wurde die logarithmierte Gleichung (Gl. 6) verwendet.
Modellgleichung zur Rechnung der Abhängigkeit

$$\log(k)A + B \cdot \text{pOH} + C \cdot \frac{1}{T} + D \cdot \frac{\text{pOH}}{T}. \quad (6)$$

Es hatte sich k_{400} mit einem 25% relativen Fehler für die Schätzung der Lichtabsorption bei 400 nm im Grünsirup anwendbar erwiesen (Gl. 7).

Gefundene Gleichung für 400 nm Absorptionsfähigkeit

$$F_{400 \text{ nm}} = F_0 + \exp \left(21,96 - \frac{5513 + 52,02 \cdot \text{pOH}}{T} \right) \quad (7)$$

$F_{400 \text{ nm}}$ = Farbstoffkonzentration bei 400 nm [IU]

F_0 = Anfangskonzentration des Farbstoffs [IU]

pOH = der Hydroxylexponent

T = Temperatur [K]

Tabelle 1
Hauptkomponentenanalyse

Serienzahl der Komponenten	Prozent von Variance	Kumulatives Prozent	Serienzahl der Variablen	Variable: Absorbance bei:
1	77,72	77,72	1	200 nm
2	14,91	92,63	2	250 nm
3	4,09	96,72	3	280 nm
4	1,87	98,59	4	300 nm
5	0,75	99,34	5	350 nm
6	0,35	99,70	6	400 nm
7	0,30	100,00	7	530 nm

Tabelle 2

Zusammenhang zwischen der ersten Hauptkomponenten und den Veränderlichen

Absorbance bei	Schneidepunkt	Anstieg	R
250 nm	233194	17257	0,94
280 nm	219352	16768	0,94
300 nm	126302	14224	0,94
350 nm	54894	7094	0,97
400 nm	24136	3771	0,97
530 nm	6391	1070	0,90

Tabelle 3Varianzanalyse für e_0

Variationsursache	SQ*	FG.	MSQ*	F	Sig. level
HAUPTEFFECTEN					
A : pOH	1,615977	4	0,4039945	0,743	0,5754
B : T	1,0937439	4	0,2734360	0,503	0,7343
REST	9,7936010	18	0,5440889		
GESAMT	12,503323	26			

SQ=Summe der Abweichungsquadrate,
MSQ=Mittleres Abweichungsquadrate,
FG=Freiheitsgrad

Tabelle 4Analysis von Variance für mPC

Varationsursache	SQ*	FG.	MSQ**	F	Sig. level
HAUPTEFFECTEN					
A : pOH	0,0541830	4	,0135458	14,181	0,0000
B : T	0,2697098	4	,0674275	70,592	0,0000
REST	0,0171931	18	9,55172E-004		
GESAMT	0,3410859	26			

Der nächste Schritt wäre die Prüfung der Kinetik an den von dem Spektrum abgelesenen Wellenlängen, weil das Spektrum der Farbstoffe von verschiedener Art abweichend ist.

Zuerst wurde aber eine multivariable statistische Methode, die Hauptkomponentenanalyse, durchgeführt. Unsere Datenmatrix ergaben die 7 (von 200 nm bis 530 nm) Lichtabsorptionswerte der 205 Muster, die anfangs

Tabelle 5
Konstanten der linearen Abhängigkeit von Zeit

ϵ_0	se_0	mPC	$smPC$	T °C	pOH 0
-1,486	0,226	0,030	0,005	60	4,495
-2,593	0,197	0,102	0,034	70	3,469
-1,739	0,271	0,057	0,015	70	3,899
-1,607	0,251	0,053	0,018	70	3,989
-1,223	0,594	0,022	0,015	70	4,409
-1,380	0,447	0,073	0,011	70	4,739
-1,542	0,257	0,053	0,012	70	5,089
-1,976	0,171	0,067	0,010	70	5,219
-2,096	0,553	0,054	0,010	70	5,369
-1,544	0,421	0,032	0,009	70	6,089
-1,921	0,172	0,034	0,011	70	6,489
-1,170	0,159	0,166	0,024	80	3,397
-2,122	0,237	0,092	0,020	80	3,827
-1,849	0,551	0,109	0,023	80	4,337
-1,837	0,716	0,118	0,009	80	4,667
1,281	1,022	0,122	0,015	80	4,897
-0,944	0,400	0,074	0,015	80	5,147
-1,887	0,180	0,076	0,016	80	5,297
-2,203	0,569	0,069	0,014	80	5,967
-1,927	0,189	0,231	0,028	90	3,339
-1,783	0,306	0,214	0,015	90	3,769
-1,693	0,720	0,253	0,026	90	4,279
-2,275	0,417	0,155	0,028	90	4,609
-1,449	0,465	0,132	0,026	90	5,089
-1,604	0,173	0,222	0,042	90	5,239
-1,193	0,528	0,177	0,025	90	5,967
-2,122	0,155	0,592	0,110	100	4,233

mit 3,3 – 6,6 -pOH Exponenten in einem Zeitintervall von 0 – 80 Stunden erhitzt waren.

Die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse in *Tab. 1* zeigen, daß die abgelesenen Spektraldaten in einer engen Korrelation sind, und die erste der zwei Hauptkomponenten mit 92% Sicherheit die originale Datenvarianz richtig beschreibt. Die Projektionsabbildung der Komponenten (*Abb. 2*) zeigt die erste Variable, die die bei 200 nm gemessene Lichtabsorption darstellt, bestimmt die zweite Hauptkomponente, alle anderen, die die bei 250 – 530 nm gemessenen Lichtabsorptionen sind, bestimmen die erste Hauptkomponente.

Da die Hauptkomponentenanalyse auf linearen Transformationen beruht, gibt es eine lineare Beziehung zwischen den Hauptkomponenten und den originalen Variablen, wie es in der *Gl. (8)* und *Tab. 2* sichtbar ist,

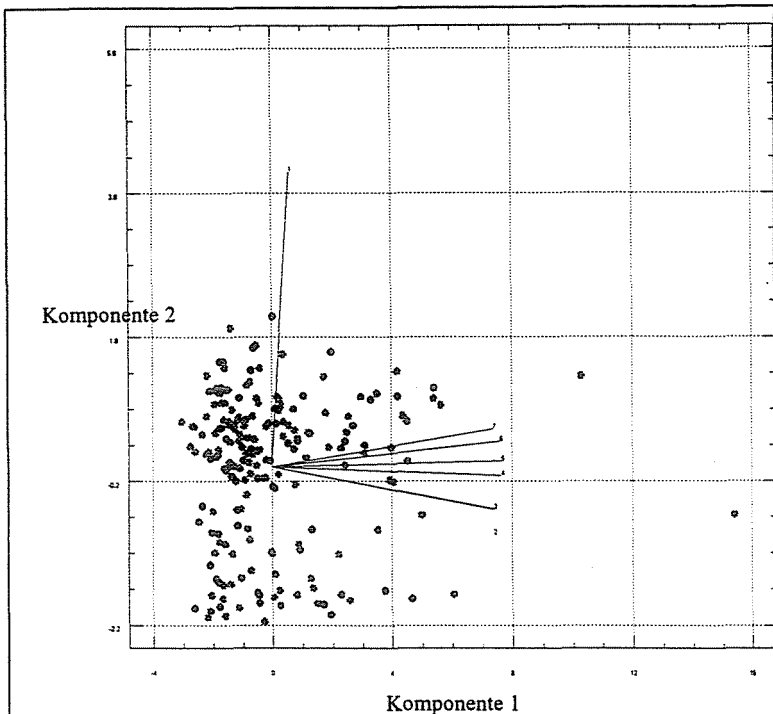


Abb. 2. Die Projektion der originalen Variablen auf die Fläche bestimmt mit der ersten und zweiten Hauptkomponenten

können die originalen Variablen aus der ersten Hauptkomponente mit einem linearen Zusammenhang bestimmt werden. Der Zusammenhang kann auf jede Variable mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,90 – 0,97 charakterisiert werden.

$$F = A + B \cdot PC[1] \quad (8)$$

A Schnidepunkt mit F-Achse

B Anstieg

R Korrelationskoeffizient

Z.B. zeigt die Abb. 3 den linearen Zusammenhang zwischen F300 und PC[1].

Es wurde geprüft, wie sich die erste Hauptkomponente in der Funktion der Zeit verändert. Eine den originalen Spektrumcharakteristiken ähnliche Kinetik konnte festgestellt werden.

$$PC[1] = e_0 + mPC \cdot t \quad (9)$$

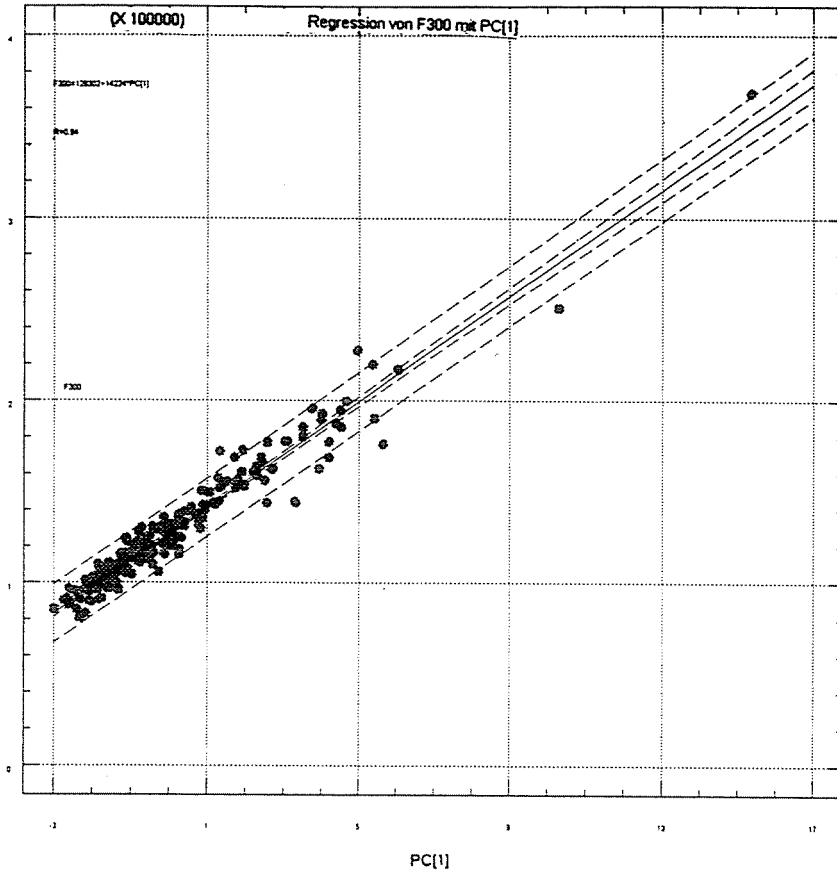


Abb. 3. Der lineare Zusammenhang zwischen F300 und PC [1]

$PC[1]$ = die erste Hauptkomponente
 e_0, mPC = Konstanten
 t = die Erhitzungszeit [Stunde]

Der Achsenabschnitt (e_0) verändert sich nicht, weder in der Funktion von der Temperatur, noch von dem pH-Wert, solange die Steilheit (mPC) die Funktion des pH-Wertes und der Temperatur ist (Tab. 3 und 4). Das ist aus Abb. 2, wo die Projektion der originalen Variablen auf die Fläche der ersten und zweiten Hauptkomponenten projiziert wurde, zu erwarten. Wenn sich die Lichtabsorption vergrößert, erhöht sich auch die erste Hauptkomponente. Die e_0 und mPC Werte und ihre Streuungen sind in Tab. 5 zusammengefasst.

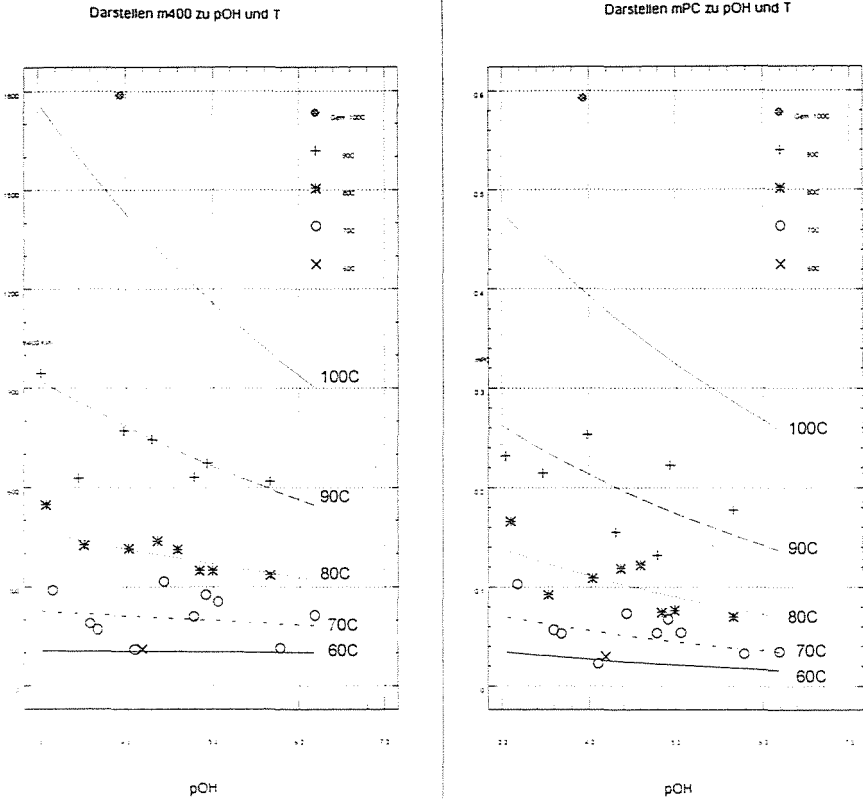


Abb. 4. Vergleich des Modells mit den gemessenen Ergebnissen

Die Abhängigkeit des mPC (Steilheit des Zusammenhangs mit Zeit) von pOH oder T wurde aufgrund des Zusammenhanges Arrhenius nach der auf Gl. 9 demonstrierten Modellgleichung geprüft.

Es wurde festgestellt, daß mit dem Zusammenhang der Gl. 10 die Abhängigkeit von der Temperatur und pOH mit einem 0,838 Korrelationskoeffizienten beschrieben werden kann, und die Zuverlässigkeit einen relativen Fehler von 30% ergibt.

$$\log(mPC) = 20,43 + 0,21 \cdot pOH - \frac{7656 + 150 \cdot pOH}{T} \quad (10)$$

Das se_0 und $smPC$ bedeuten die Standardabweichung von e_0 und mPC .

Das pOH_0 bedeutet die pOH -Werte vor der Hitzung.

Die gerechneten und bemerkten Größen werden auf der *Abb. 3* demonstriert.

Auf der *Abb. 4* werden nebeneinander die auf 400 nm gemessenen und berechneten k Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Funktion von pOH-Wert in dem Temperaturbereich von 60–100 °C bzw. die aus den Hauptkomponenten gerechnete und gemessene mPC Steilheit demonstriert.

Es ist sichtbar, daß außer dem Punkt von 100 °C der Zusammenhang in beiden Fällen eine gute Näherung zeigt. Das bedeutet wahrscheinlich, daß die Veränderungen des vollen Spektrums zusammen mit den auf 400 nm gemessenen Größen mit der Ausnahme der 200 nm gut modellierbar sind. Der Zusammenhang eignet sich zur technologischen Berechnung der während der thermischen Behandlung der Zuckerlösung auftretenden Spektrumänderungen im Spektralbereich von 250 – 530 nm.

Wir setzen unsere Arbeit in zwei Richtungen fort:

Wir werden die Gleichungen mit pH Korrektur verfeinern.

Wir werden die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von hochmolekularen Farbstoffen bestimmen, die hinsichtlich der Farbe des auskristallisierten Zuckers ausschlaggebend sind.

Literatur

1. HANGYÁL, K. – ÖRSI, F. – BARA-ÁNYOS, É. (1987): Untersuchung der Kinetik der Farbstoffbildung im Zuckerhaus. *Comptes rendus, Vol. 18. Ass. Gen. Comm Internatr. Technique de Sucrierie*, pp. 27–38.
2. VUKOV, K. (1964) :A szacharóz hidrolízise és a hidrolízistermékek bomlása, különös tekintettel a répacukorgyártás műveleteire. *Cukoripari Kutató Intézet Közleményei*, Vol. 9, pp. 25–45. (Hydrolyse von Sacharose und ihre Zersetzung mit spezieller Hinsicht auf die Technologie von Rübenzuckerherstellung. *Mitteilungen des Forschungsinstituts für Zuckerindustrie.*)