

سینتیک کاهش قندهای احیا کننده، تشکیل آکریل آمید و تغییرات رنگ طی سرخ کردن خلال سیب زمینی

حامد بیکی^{۱*}، ناصر همدمی^۲، محمد شاهدی باغ خندان^۳، سید امیر حسین گلی^۴،
جلال پور تقی^۵ و محمد آریاشاد^۶

۱- کارشناس ارشد مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- دانشیار، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۳- استاد، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۴- استادیار، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۵- کارشناس مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۶- کارشناس مهندسی صنایع غذایی، عضو هیأت مدیره مجموعه کارخانجات آستان قدس رضوی

(تاریخ دریافت: ۹۵/۰۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۱/۲۱)

چکیده

با توجه به احتمال سرطان زا بودن آکریل آمید، گسترش روز افزون صنایع محصولات سرخ شده سیب زمینی و مصرف بالای محصولات مذکور در کشور، بررسی و مدل سازی پدیده‌های درگیر در فرآیند محصولات مذکور ضروری به نظر می‌رسد. هدف از این مطالعه بررسی سینتیک کاهش قندهای احیا کننده، تشکیل آکریل آمید و تغییرات رنگ طی سرخ کردن خلال سیب زمینی بود. نتایج بررسی‌ها نشان داد که کاهش قندهای احیا کننده و تشکیل آکریل آمید طی سرخ کردن با الگوی نمایی صورت می‌گیرد و افزایش دما و زمان سرخ کردن به طور معنی‌دار ($P < 0/05$) سبب تشدید فرایندهای مذکور می‌گردد. افزایش دمای سرخ کردن از سوی دیگر سبب کاهش معنی‌دار ($P < 0/05$) شاخص تیرگی-روشنی و افزایش معنی‌دار ($P < 0/05$) شاخص‌های قرمزی-سبزی و زردی-آبی خلال‌ها گردید. با افزایش زمان سرخ کردن شاخص‌های تیرگی-روشنی و زردی-آبی ابتدا افزایش ($P < 0/05$) یافته و سپس تقریباً ثابت گردیدند در حالی که شاخص قرمزی-سبزی به صورت خطی افزایش ($P < 0/05$) یافت. نتایج همچنین نشان داد که سینتیک نمایی بیشترین انطباق را با نتایج آزمایشگاهی مربوط به کاهش قندهای احیا کننده و تشکیل آکریل آمید داراست. بر اساس نتایج تغییرات شاخص‌های رنگی تیرگی-روشنی و زردی-آبی طی سرخ کردن از سینتیک درجه اول با اثر محدود کنندگی محصول تبعیت می‌کند در حالی که سینتیک درجه صفر بیشترین انطباق را با تغییرات شاخص رنگی قرمزی-سبزی خلال نشان داد.

کلید واژگان: آکریل آمید، سرخ کردن، شاخص‌های رنگی، قند احیا کننده، مدل سینتیکی.

۱- مقدمه

وجود مقادیر بالای آسپارژین ($93/9 \text{ mg}/100\text{g}$) در سیب زمینی، واکنش میلارد به عنوان محتمل‌ترین مسیر تشکیل آکریل آمید در چیپس و خلال سرخ شده سیب زمینی عنوان شده است [۱۳]. پتانسیل تشکیل آکریل آمید به میزان بسیار زیادی به مقدار قندهای احیا کننده در ماده خام اولیه بستگی دارد. گزارش شده است که کاهش میزان قندهای احیا کننده از طریق آنزیم بری قبل از سرخ کردن، سبب کاهش آکریل آمید به میزان حدود ۶۰٪ در ورقه سیب زمینی می‌شود [۱۴]. واریته سیب زمینی و شرایط فرآیند (پیش تیمارها، دما و زمان فرآیند) تأثیر چشمگیری بر میزان تشکیل آکریل آمید در محصول نهایی دارند [۱۳]. گزارش شده است که کاهش محتوای رطوبت محصول سبب تشدید واکنش میلارد می‌شود و در مورد خلال سیب زمینی با توجه به شرایط مطلوب سطح خلال از نظر محتوای رطوبت پایین‌تر، تشکیل آکریل آمید عمدتاً در سطح خلال و نواحی نزدیک به سطح صورت می‌گیرد بنابراین با کاهش غلظت پیش‌سازهای آکریل آمید در سطح خلال می‌توان سبب کاهش آکریل آمید در محصول گردید [۷]. در ارتباط با مدل سازی‌های انجام شده در زمینه آکریل آمید می‌توان به مدل‌های تجربی ارائه شده جهت پیش‌بینی میزان آکریل آمید طی سرخ کردن ورقه‌های سیب زمینی اشاره نمود [۱۵]. یک مدل ریاضی نیز با استفاده توأم از انتقال جرم و حرارت جهت پیش‌بینی مقدار آکریل آمید طی سرخ کردن خلال سیب زمینی در دمای 170°C ارائه شده است [۷]. در مطالعه دیگری سینتیک تشکیل آکریل آمید طی فرآیند حرارتی گیاه بارهنگ تحت تأثیر غلظت پیش‌سازها و فعالیت آبی مدل سازی شده است [۱۶]. رنگ محصولات سرخ شده سیب زمینی شاخص کیفی مهمی است که باید طی فرآیند توأم با دیگر شاخص‌های کیفی از قبیل محتوای آکریل آمید، روغن و بافت کنترل گردد [۱۷]. پیگمان‌های رنگی سیب زمینی سرخ شده در اثر واکنش میلارد تشکیل می‌شوند و مقدار آن‌ها بستگی به عواملی نظیر غلظت سطحی قندهای احیا کننده دما و زمان سرخ کردن، نوع روغن و اندازه نمونه‌ها دارد [۱۳]. گزارش شده است که میزان قندهای احیا کننده طی نگهداری سیب زمینی در انبارداری در دماهای پایین افزایش می‌یابد و تجمع این قندها در بافت سیب زمینی سبب تشدید قهوه‌ای شدن محصول نهایی می‌گردد [۱۸]. جهت کاهش میزان قندهای احیا کننده سیب زمینی را قبل از فرآیند به مدت ۳-۱ هفته در دمای 21°C نگهداری می‌کنند [۱۹]. گزارش شده است که پیش خشک کردن خلال‌های

سیب زمینی با تولید جهانی بیش از ۳۲۵ میلیون تن در سال، محصول غیر دانه‌ای شماره یک جهان است [۱]. ارزش تغذیه-ای سیب زمینی با وجود اینکه بعد از برنج، گندم و ذرت مهم‌ترین منبع غذایی تأمین کننده انرژی به شمار می‌رود [۲] و منبع غنی آنتی اکسیدان‌هایی از قبیل اسید آسکوربیک (۵۴-۸ میلی گرم در ۱۰۰ گرم)، کاروتنوئیدها (بیشتر از $0/4$ میلی گرم در ۱۰۰ گرم) و توکوفرول (بیشتر از $0/3$ میلی گرم در ۱۰۰ گرم) می‌باشد، نادیده گرفته شده است [۳]. یکی از مشهورترین محصولات سیب زمینی، خلال سرخ شده سیب زمینی می‌باشد. به طور معمول خلال سیب زمینی به قطعاتی از سیب زمینی به طول تقریبی ۷-۶ سانتی متر و سطح مقطع ۱ سانتی متر مربع اطلاق می‌گردد که در روغن داغ سرخ می‌شوند [۴]. با توجه به اینکه سیب زمینی عمدتاً به صورت سرخ شده یا پخته شده مصرف می‌شود بنابراین تیمار حرارتی به طور وسیع در فراوری آن به کار می‌رود [۵]. تیمارهای حرارتی از قبیل پختن، بو دادن و سرخ کردن فرآیندهایی ضروری جهت ایجاد خصوصیات حسی، رنگی، بافتی و طعمی ویژه در مواد غذایی می‌باشند [۶]. تیمارهای مذکور همچنین می‌توانند سبب تحریک تشکیل ترکیبات آنتی اکسیدان و ضد میکروبی در مواد غذایی شوند. با این وجود تشکیل ترکیبات مضر نیز یکی از پیامدهای مهم فرآیند حرارتی مواد غذایی است [۷]. در آپریل سال ۲۰۰۲ نخستین گزارشات مبنی بر تشخیص آکریل آمید در برخی از مواد غذایی پخته و سرخ شده به ویژه چیپس و خلال سرخ شده سیب زمینی منتشر شد [۸]. آکریل آمید جزء ترکیبات مشکوک به سرطان زایی در انسان طبقه بندی شده و سرطان زایی آن در موش به اثبات رسیده است [۹]. گزارش شده است که آکریل آمید در اثر حرارت دهی مواد غذایی بر پایه نشاسته از قبیل چیپس و خلال سیب زمینی در دماهای بالاتر از 120°C تشکیل می‌شود [۸]. اخیراً تحقیقات در زمینه ارائه مکانیسم‌های ممکن برای تشکیل آکریل آمید در مواد غذایی متمرکز شده‌اند [۱۰]. برخی تیم‌های تحقیقاتی بین‌المللی واکنش قهوه-ای شدن میلارد را به عنوان مسیر اصلی تشکیل آکریل آمید ذکر کرده‌اند [۱۱]. مقادیر قابل توجه آکریل آمید در اثر واکنش بین گروه کربونیل قندهای احیا کننده و گروه آمین آمینو اسید آسپارژین در دماهای بالا تشکیل می‌شود [۱۲]. با توجه به

خلال‌کن (Halldeh، مدل RG-100، ساخت سوئد) به صورت خلال‌هایی با ابعاد $8 \times 8 \times 0.8$ سانتی‌متر برش داده شدند. خلال‌های سیب زمینی خام بلافاصله پس از برش به منظور حذف نشاسته سطحی به مدت ۱ دقیقه در آب مقطر شستشو شده سپس آنزیم بری خلال‌ها در آب مقطر داغ (با نسبت وزنی سیب زمینی به آب ۱ به ۲۰) به مدت ۱۰ دقیقه در دمای 70°C صورت گرفت [۲۵]. خلال‌های آنزیم بری شده در مرحله بعد وارد خشک کن قفسه‌ای شده و با جریان هوای گرم $70 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ و سرعت 1 m/s تا رسیدن به رطوبت ۷۵٪ براساس وزن مرطوب پیش خشک شدند [۲۴]. در نهایت خلال‌های پیش خشک شده، در روغن داغ با نسبت سیب زمینی به روغن ۱ به ۵۰ (وزنی/وزنی) در دماهای ۱۶۰، ۱۷۵ و 190°C (محدوده دمایی تجاری سرخ کردن) در سرخ کن الکتریکی (Moulinex Deep Fryer، مدل AF-1001، ساخت فرانسه) سرخ شدند [۲۶]. طی فواصل زمانی ۱، ۳، ۵ و ۱۰ دقیقه از شروع سرخ کردن جهت اندازه‌گیری آکریل‌آمید، قندهای احیا کننده، رطوبت و شاخص‌های رنگی از خلال‌ها نمونه برداری شد.

۲-۳- اندازه‌گیری میزان رطوبت

برای اندازه‌گیری رطوبت، ۳-۵ گرم نمونه کاملاً خرد و همگن شده به مدت ۲۴ ساعت در آون خلأ (Fine Tech، مدل SSV0-502، ساخت کره جنوبی) تحت فشار ۱۰۰ میلی‌متر جیوه و دمای 70°C خشک گردید [۲۷].

۲-۴- ارزیابی رنگ

اندازه‌گیری رنگ نمونه‌ها با استفاده از دستگاه رنگ سنج RGB (مدل RGB-1002، ساخت تایوان) صورت گرفت. داده‌های بدست آمده با استفاده از نرم افزار easyRGB به سیستم CIE بصورت شاخص‌های تیرگی-روشنی، قرمزی-سبزی و زردی-آبی تبدیل شدند. در این سیستم دامنه تغییرات شاخص تیرگی-روشنی از ۰ تا ۱۰۰ (هرچه اعداد به سمت ۱۰۰ پیش می‌روند، تمایل به روشن‌تر است و در جهت ۰ تمایل به تیرگی افزایش می‌یابد) و دامنه تغییرات دو شاخص دیگر از ۱۰۰- تا ۱۰۰+ (در جهت ۱۰۰+ تمایل به قرمزی و زردی بیشتر است و در جهت ۱۰۰- تمایل به سبزی و آبی افزایش می‌یابد) می‌باشد [۲۸].

۲-۵- اندازه‌گیری میزان قندهای احیا کننده

سیب زمینی قبل از سرخ کردن به علت کاهش زمان سرخ کردن سبب کاهش میزان آکریل‌آمید و پیگمان‌های رنگی در محصول نهایی می‌گردد [۲۰]. از تکنیک غوطه‌وری خلال سیب زمینی در نیترژن مایع یا دی کلرو دی فلوئورو متان قبل از آنزیم بری نیز جهت کاهش قهوه‌ای شدن سیب زمینی استفاده شده است [۲۱]. تأثیر پیش تیمار انجماد سطحی بر تغییرات رنگ طی سرخ کردن مورد بررسی قرار گرفته و گزارش شده است که تیمار مذکور سبب کاهش جذب روغن و بهبود رنگ خلال سرخ شده سیب زمینی می‌گردد [۲۲]. در مطالعه دیگری گزارش شده است که پوشش دهی خلال سیب زمینی با محلول‌های هیدروکلوئیدی سبب کاهش قرمزی و زردی محصول نهایی می‌گردد [۲۳]. تغییرات رنگ خلال سیب زمینی در ارتباط با نوع روغن، ضخامت خلال و دمای سرخ کردن مورد مطالعه قرار گرفته و یک مدل تجربی در ارتباط با تغییرات متغیرهای مذکور ارائه شده است [۲۴]. با توجه به مطالب ذکر شده تا کنون مطالعه‌ای در زمینه تغییرات قندهای احیا کننده طی فرآیند سرخ کردن و ارتباط آن با سینتیک تغییرات رنگ و تشکیل آکریل‌آمید در دسترس نیست بنابراین هدف از این مطالعه بررسی سینتیک تغییرات قندهای احیا کننده، تشکیل آکریل‌آمید و تغییرات رنگ خلال سیب زمینی طی سرخ کردن در دماهای مختلف، بررسی ارتباط آن‌ها با یکدیگر و ارائه مدل‌های سینتیکی مناسب جهت توصیف فرآیندهای مذکور می‌باشد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

سیب زمینی با رقم آگریا (۲۳٪ ماده خشک، وزن مخصوص 1.08 و میانگین قطر حداقل 10 سانتی‌متر) به میزان 100 کیلو-گرم از منطقه فریدن اصفهان و روغن گیاهی مخصوص سرخ کردنی بهار شامل مخلوطی از روغن آفتاب‌گردان، سویا و تخم پنبه از کارخانه خریداری و در سردخانه دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان در دمای 4°C و رطوبت نسبی ۹۰٪ نگهداری شدند.

۲-۲- تهیه خلال‌های سیب زمینی و سرخ کردن

سیب زمینی‌ها قبل از مصرف به مدت ۲ هفته در دمای 21°C قرار داده شدند و پس از شستشو و پوست‌گیری توسط دستگاه

حاصل به مدت ۴ ساعت در تاریکی با دمای 4°C قرار داده شد. پس از خروج از تاریکی به محلول مورد نظر ۱ میلی لیتر سولفات سدیم ۰/۲ مولار اضافه شد و محلول نهایی به دکانتور منتقل گردید و ۳ مرتبه، ۱۰ میلی لیتر اتیل استات به دکانتور اضافه گردید. پس از حذف حلال، فاز باقیمانده (حدود ۱ میلی لیتر) به لوله اپندورف انتقال داده شد و ۰/۱ میلی لیتر تری اتیل آمین جهت تبدیل ۲ و ۳- دی بروموپروپانامید به ۲- بروموپروپانامید به آن اضافه گردید. محلول حاصل به مدت ۱۰ دقیقه در 14000 rpm سانتیفوژ شد و فاز شفاف رویی به دستگاه کروماتوگرافی گازی (Agilent، مدل 6890N، ساخت آمریکا، مشخصات ستون: ۳۰ متر طول، ۰/۲۵ میلی متر قطر و ۰/۲۵ میکرومتر ضخامت، دمای ستون: 230°C ، گاز حامل: گاز هلیوم با جریان حجمی ۲ میلی لیتر در دقیقه، حجم تزریق نمونه: ۲ میکرولیتر) مجهز به آشکارساز طیف سنج جرمی (Agilent، Mass Selective Detector، مدل 5973، ساخت آمریکا) تزریق گردید. زمان بازداری آکریل آمید در این مطالعه برابر با ۱۱/۲ تا ۱۱/۸ دقیقه بود. نمونه های استاندارد آکریل آمید با خلوص ۹۹/۸ درصد در غلظت های ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۵۰۰۰ میکرو گرم بر لیتر جهت رسم منحنی کالیبراسیون تهیه گردید. درصد بازیابی ها در این آزمایش برابر ۱۰۲/۶-۹۸/۲ درصد محاسبه گردید. حداقل میزان تشخیص آکریل آمید برابر با ۰/۵ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است [۲۰] و حداقل میزان اندازه گیری آکریل آمید در مطالعه حاضر برابر با ۳۹۱/۳ میکروگرم بر کیلوگرم بود.

۲-۷- مدل سازی سینتیکی

جهت توصیف تغییرات قندهای احیا کننده و آکریل آمید طی سرخ کردن از سینتیک نمایی (به ترتیب روابط ۱ و ۲) استفاده شد. تغییرات شاخص قرمزی-سبزی بر اساس سینتیک درجه صفر (رابطه ۴) مدل سازی شد و توصیف تغییرات شاخص های تیرگی-روشنی و زردی-آبی با استفاده از سینتیک درجه اول با اثر محدود کنندگی محصول (به ترتیب روابط ۳ و ۵) صورت گرفت [۳۱].

$$[AA] = \exp((k_{AA} \cdot t) + B_{AA}) \quad ۱$$

$$[RS] = \ln((-k_{RS} \cdot t) + B_{RS}) \quad ۲$$

$$L^* = L_e^* \cdot (1 - \exp((-k_L^* \cdot t) - B_L^*)) \quad ۳$$

$$a^* = (k_a^* \cdot t) - B_a^* \quad ۴$$

اندازه گیری قندهای احیاء کننده به روش اسپکتروفتومتری با محلول ۳ و ۵-دی نیترو سالیسیلیک اسید در طول موج ۵۷۵ نانومتر انجام شد [۲۹]. مطابق با روش مذکور حدود ۳ گرم نمونه خرد و همگن شده با ۲۰ میلی لیتر اتانول ۷۰٪ داغ به مدت ۳۰ ثانیه ورتکس شد. پس از عبور دادن مخلوط از کاغذ صافی، محلول حاصله با آب مقطر به حجم ۵۰ میلی لیتر رسیده و به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتیفوژ شد. سپس جهت حذف کلیه ناخالصی های غیر قندی، محلول مورد نظر از فیلتر ۰/۴۵ میکرون عبور داده شد. ۳ میلی لیتر از محلول صاف شده نهایی همراه با ۳ میلی لیتر از محلول ۱٪ دی نیترو سالیسیلیک اسید به درون لوله آزمایش انتقال یافت. نمونه شاهد (آب مقطر) و استانداردهای گلوکز (غلظت های ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم در لیتر گلوکز) نیز هر کدام به میزان ۳ میلی لیتر همراه با ۳ میلی لیتر محلول ۱٪ دی نیترو سالیسیلیک اسید به لوله های مجزا انتقال داده شدند. لوله ها به مدت ۱۵-۱۰ دقیقه جهت انجام واکنش و پیدایش رنگ قرمز مایل به قهوه ای به حمام آب 90°C انتقال داده شدند. پس از خروج لوله ها از حمام، به هریک از لوله ها ۱ میلی لیتر از محلول ۴۰٪ سدیم پتاسیم تارتارات (جهت پایداری کمپلکس رنگی) اضافه گردید و بلافاصله لوله ها با آب سرد تا دمای محیط خنک شده و جذب هر نمونه با استفاده از اسپکتروفتومتر (Unico، مدل uv-1200، ساخت آمریکا) در طول موج ۵۷۵ نانومتر تعیین گردید. پس از رسم منحنی کالیبره کردن (مقدار جذب به عنوان تابعی از غلظت) برای محلول های استاندارد و پیدا کردن معادله خط، با داشتن مقدار جذب نمونه، غلظت قندهای احیا کننده در نمونه مورد نظر تعیین شد. درصد بازیابی ها در این آزمایش برابر با ۱۰۳/۴-۹۷/۵ محاسبه گردید.

۲-۶- اندازه گیری میزان آکریل آمید

اندازه گیری آکریل آمید مطابق با روش ارائه شده در سال ۲۰۱۰ انجام شد [۳۰]. مطابق با روش مذکور ۵۰ گرم نمونه له شده ابتدا جهت حذف روغن به مدت ۳۰ دقیقه در ۱۰۰ میلی-لیتر هگزان قرار داده شد و پس از خروج از هگزان، ۱۰۰ میلی-لیتر آب مقطر به آن اضافه گردید و به مدت ۱ ساعت در حمام التراسونیک قرار داده شد. سپس مخلوط مورد نظر صاف گردید و به ۱۰۰ میلی لیتر از عصاره صاف شده ۳ گرم برومید پتاسیم، ۲ میلی لیتر برومات پتاسیم ۰/۱ مولار و ۱/۲ میلی لیتر اسید سولفوریک ۱۰٪ حجمی / حجمی اضافه گردید و محلول

متقابل تیمارها به روش LS means در سطح اطمینان ۹۵٪ انجام گرفت. ($P < 0.05$)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سینتیک کاهش قندهای احیا کننده و

تشکیل آکریل آمید طی سرخ کردن

سینتیک کاهش قندهای احیا کننده و تشکیل آکریل آمید طی سرخ کردن خلال سیب زمینی به ترتیب در شکل های ۱ و ۲ نشان داده شده اند. با توجه به شکل ۱، قندهای احیا کننده طی سرخ کردن با الگوی نمایی کاهش می یابند به طوری که در ابتدای فرآیند (تا دقیقه سوم) شیب نمودار اندک بوده و با ادامه فرآیند افزایش می یابد. از سوی دیگر افزایش دمای سرخ کردن نیز به طور معنی دار ($P < 0.05$) سبب تشدید کاهش قندهای احیا کننده می گردد.

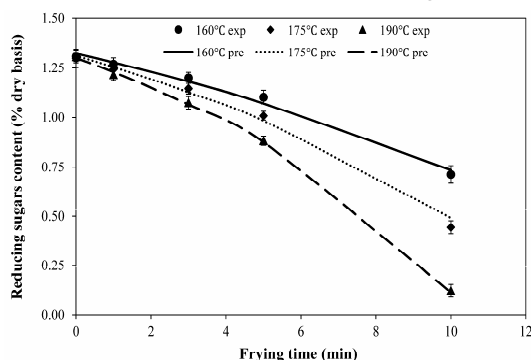


Fig 1 Kinetic of reducing sugars decrease during frying of potato strips at different temperatures. Symbols represent experimental data; lines represent predicted values using the model.

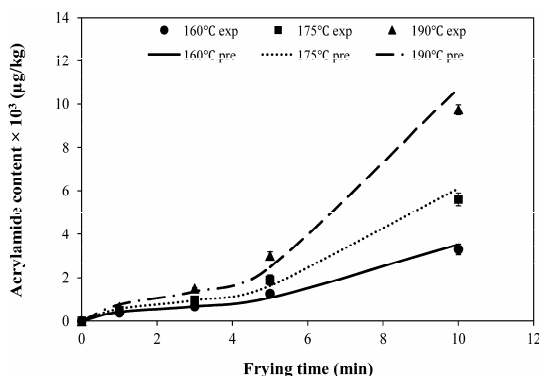


Fig 2 Acrylamide content during frying of potato strips at different temperatures. Symbols represent experimental data; lines represent predicted values using the model.

$$b^* = b_e^* \cdot (1 - \exp(-k_b^* \cdot t - B_b^*)) \quad 5$$

در روابط ۵-۱ عبارات $[AA]$ ، $[RS]$ ، L^* ، a^* ، b^* به ترتیب نشان دهنده مقدار آکریل آمید، قندهای احیا کننده، شاخص تیرگی-روشنی، شاخص قرمزی-سبزی و شاخص زردی-آبی هستند و t نشان دهنده زمان فرآیند می باشد. در روابط مذکور k_b^* ، k_a^* ، k_L^* ، k_{RS} ، k_{AA} به ترتیب نشان دهنده ثابت سرعت مربوط به فرآیندهای تشکیل آکریل آمید، کاهش قند-های احیا کننده و تغییرات شاخص های رنگی خلال طی سرخ کردن هستند و B_b^* ، B_a^* ، B_L^* ، B_{RS} ، B_{AA} نیز فاکتورهای بدون بعد مربوط به هر فرآیند می باشند. منظور از L^* و b^* در روابط ۳ و ۵ مقدار شاخص های تیرگی-روشنی (به ترتیب برابر با $70/23$ ، $65/61$ و $63/46$ در دماهای 160 ، 175 و $190^\circ C$) و زردی-آبی (به ترتیب برابر با $20/02$ ، $21/16$ و $23/18$ در دماهای 160 ، 175 و $190^\circ C$) در پایان سرخ کردن (دقیقه دهم) است. برای بیان وابستگی دمایی ثابت های سرعت از رابطه آرنیوس (رابطه ۶) استفاده شد [۳۱].

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 6$$

عبارات k ، k_0 ، E_a ، R و T در رابطه ۶ به ترتیب نشان دهنده ثابت سرعت در دمای T ($1/s$)، ثابت آرنیوس، انرژی فعال سازی (kJ/mol)، ثابت جهانی گازها ($J/mol \cdot ^\circ K$) و دمای مطلق آزنیم بری ($^\circ K$) می باشند. اعتبار سنجی مدل های سینتیکی با استفاده از فاکتور ریشه میانگین مربعات خطا (رابطه ۷) صورت گرفت [۱۷].

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_{exp} - y_{cal}}{y_{exp}}\right)^2} \quad 7$$

عبارات $RMSE$ ، y_{exp} ، y_{cal} و N در معادله ۷ به ترتیب نشان دهنده ریشه میانگین مربعات خطا، مقادیر آزمایشی، مقادیر پیش بینی شده و تعداد داده ها هستند.

۲-۸- تجزیه و تحلیل آماری

کلیه آزمایشات بصورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شدند. تحلیل آماری اثر دما بر ثابت های سرعت بر اساس طرح کاملاً تصادفی صورت گرفت. تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده از نرم افزار SAS و رسم نمودارها با نرم افزار Excel انجام شد. آزمون مقایسه میانگین داده ها به روش حداقل تفاوت معنی دار (LSD) و آزمون اثر

جهت ممانعت از تشکیل مقادیر بالای آکریل آمید در محصولات سرخ شده سیب زمینی توصیه شده است که دمای فرآیند از $170-175^{\circ}\text{C}$ تجاوز نکند [۳۲]. مدل‌های سیتیک نمایی (شکل‌های ۱ و ۲) انطباق بالایی با مقادیر آزمایشگاهی قندهای احیا کننده و آکریل آمید نشان داد (RMSE% به ترتیب برابر با $2/1-4/9$ و $8/1-12/3$ در محدوده دمایی $160-190^{\circ}\text{C}$).

مقادیر ثابت سرعت به دست آمده در این مطالعه ($0/293$ - $0/234$ در محدوده دمایی $160-190^{\circ}\text{C}$) برای فرآیند تشکیل آکریل آمید نزدیک به مقادیر گزارش شده [۳۳] با استفاده از مدل لجستیکی - نمایی (به ترتیب برابر با $0/29$ و $0/33$ در دما-های 150 و 180°C) برای ورقه‌های سیب زمینی است و کمتر از مقادیر گزارش شده [۱۵، ۳۴] با استفاده از مدل لجستیکی - فرمی (به ترتیب برابر با $1/3$ و 3 در دماهای 160 و 190°C) برای ورقه‌های سیب زمینی می‌باشد. با توجه به شکل ۵، افزایش دمای سرخ کردن سبب افزایش معنی‌دار ($P < 0/05$) ثابت سرعت فرآیندهای کاهش قندهای احیا کننده و تشکیل آکریل آمید می‌گردد و انرژی فعال‌سازی فرآیندهای مذکور به ترتیب برابر با $23/4$ و $12/3$ kJ/mol در محدوده دمایی $160-190^{\circ}\text{C}$ به دست آمد. افزایش دما تأثیر بیشتری بر ثابت سرعت فرآیند کاهش قندهای احیا کننده داشته است به طوری که با افزایش دما از 160 تا 190°C ثابت سرعت فرآیند مذکور حدود $52/3\%$ افزایش یافته در حالی که ثابت سرعت فرآیند تشکیل آکریل آمید $24/9\%$ افزایش یافته است.

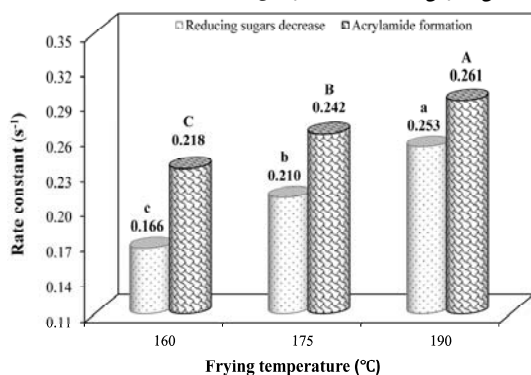


Fig 5 The rate constant of reducing sugars decrease and acrylamide formation processes at different temperatures. Different alphabets indicate significant difference ($P < 0.05$).

۳-۲- سیتیک تغییرات رنگ طی سرخ کردن

سیتیک تغییرات شاخص تیرگی-روشنی خلال سیب زمینی طی سرخ کردن در دماهای مختلف در شکل ۶ نشان داده شده

میزان آکریل آمید با افزایش دما و زمان سرخ کردن به طور معنی‌دار ($P < 0/05$) و با الگوی نمایی افزایش می‌یابد (شکل ۲). مشابه با کاهش قندهای احیا کننده، افزایش آکریل آمید نیز در ابتدای فرآیند (تا دقیقه سوم) اندک بوده و با ادامه فرآیند افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۳، با کاهش قندهای احیا کننده طی سرخ کردن میزان آکریل آمید به صورت خطی افزایش می‌یابد.

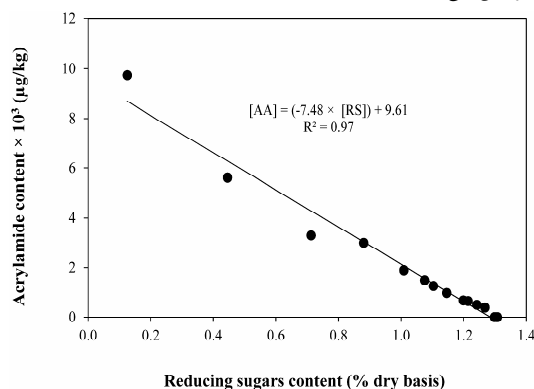


Fig 3 Acrylamide content vs. reducing sugars content for potato strips fried at 160, 175 and 190 $^{\circ}\text{C}$. [AA] and [RS] represent acrylamide and reducing sugars content respectively.

مشابه با نتایج به دست آمده در این مطالعه گزارش شده است که در شروع فرآیند سرخ کردن مقدار تشکیل آکریل آمید ناچیز بوده و با افزایش دما و زمان سرخ کردن به علت دهیدراته شدن محصول و مناسب‌تر شدن شرایط رطوبتی جهت انجام واکنش میلارد، افزایش می‌یابد [۷]. نتایج مربوط به تغییرات محتوای رطوبت خلال سیب زمینی طی سرخ کردن در دماهای مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق با شکل مذکور با افزایش دما و زمان سرخ کردن محتوای رطوبت خلال کاهش می‌یابد که سرعت کاهش رطوبت در ابتدای فرآیند زیاد بوده و به تدریج کاهش می‌یابد.

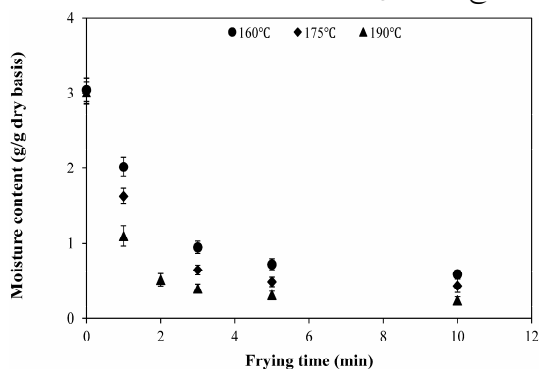


Fig 4 Kinetic of moisture changes during frying of potato strips at different temperatures.

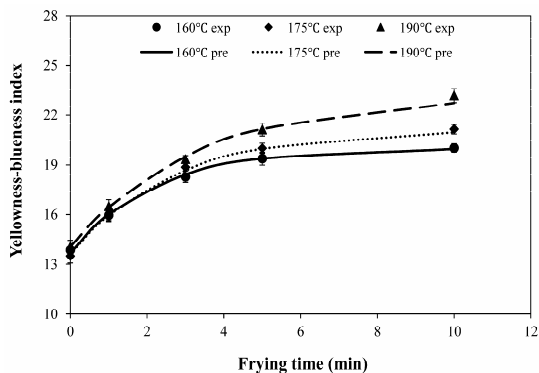


Fig 8 Yellowness-blueness index changes of potato strips during frying at different temperatures. Symbols represent experimental data; lines represent predicted values using the model.

گزارش شده است که افزایش دما و زمان سرخ کردن به علت تسریع واکنش میلارد، تشکیل آکریل آمید و پیگمان‌های رنگی سبب افزایش قرمزی ورقه و خلال سیب زمینی می‌گردد و در دماهای پایین‌تر می‌توان به محصولی با رنگ روشن‌تر و آکریل آمید کمتر دست یافت [۱۳، ۳۲]. با توجه به شکل‌های ۶، ۷ و ۸ به ترتیب مدل‌های سینتیکی درجه اول با اثر محدود کنندگی محصول، درجه صفر و درجه اول با اثر محدود کنندگی محصول قابلیت انطباق بالایی (به ترتیب RMSE% برابر با ۱/۳-۰/۳، ۲۱/۷-۳/۹ و ۰/۹-۰/۷ در محدوده دمایی ۱۹۰°C-۱۶۰) با داده‌های آزمایشگاهی مربوط به شاخص‌های تیرگی-روشنی، قرمزی-سبزی و زردی-آبی خلال نشان داده‌اند. تأثیر دما بر ثابت سرعت فرآیندهای تغییر شاخص‌های رنگی طی سرخ کردن در شکل ۹ نشان داده شده است. با توجه به شکل مذکور افزایش دمای فرآیند به طور معنی‌دار ($P < 0.05$) سبب افزایش ثابت سرعت فرآیندهای تغییر شاخص‌های قرمزی-سبزی، زردی-آبی و تیرگی-روشنی خلال شده است. مطابق با شکل ۹، افزایش دما بیشترین تأثیر (۱۲۴/۷٪ افزایش قرمزی) را بر ثابت سرعت فرآیند تغییرات شاخص قرمزی-سبزی داشته است.

است. با توجه به شکل مذکور، در ابتدای فرآیند سرخ کردن (تا دقیقه سوم) شاخص تیرگی-روشنی خلال به طور معنی‌دار ($P < 0.05$) افزایش می‌یابد و سپس تا انتهای فرآیند تقریباً ثابت می‌ماند. از سوی دیگر افزایش دما بر روشنایی خلال اثر منفی داشته و سبب کاهش معنی‌دار ($P < 0.05$) شاخص تیرگی-روشنی می‌شود.

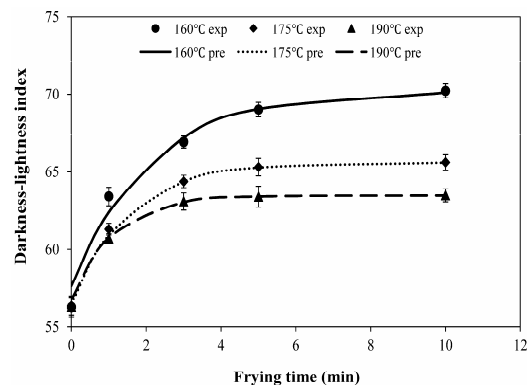


Fig 6 Darkness-lightness index changes of potato strips during frying at different temperatures. Symbols represent experimental data; lines represent predicted values using the model.

افزایش دما و زمان سرخ کردن همچنین سبب افزایش معنی‌دار ($P < 0.05$) شاخص قرمزی-سبزی خلال‌ها گردید (شکل ۷). شاخص زردی-آبی خلال نیز در ابتدای فرآیند (تا دقیقه پنجم) با شیب زیادی افزایش یافته و سپس تقریباً ثابت گردید. از سوی دیگر شاخص مذکور با افزایش دمای سرخ کردن به طور معنی‌دار ($P < 0.05$) افزایش یافت (شکل ۸).

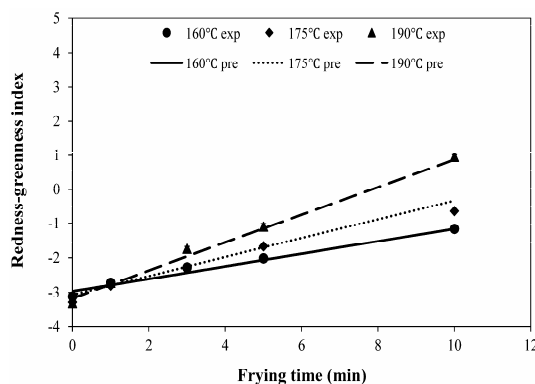


Fig 7 Redness-greenness index changes of potato strips during frying at different temperatures. Symbols represent experimental data; lines represent predicted values using the model.

- Thermal Processing with a Focus on Frying. *Food Bioprocess Technology*. 1:35–42.
- [8] Tareke, E., Rydberg, P., Karlsson, P., Eriksson, S, and Tornqvist, M. 2002. Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 50: 4998-5006.
- [9] Rosen, J., and Hellenas, K.E. 2002. Analysis of acrylamide in cooked foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Analyst*, 127: 880–882.
- [10] Zyzak, D., Sanders, R.A, Stojanovic, M, Tallmadge, D.H, Ebehart, L, and Ewald, D.K. 2003. Acrylamide formation mechanism in heated foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51: 4782–4787.
- [11] Pedreschi, F., Mariotti, S, Granby, K, and Risum, J. 2011. Acrylamide reduction in potato chips by using commercial asparaginase in combination with conventional blanching. *Lebensmittel-Wissenschaft and Technology*. 44: 1473-1476.
- [12] Coughlin, J.R. 2003. Acrylamide: what we have learned so far. *Food Technology*. 57: 100-101.
- [13] Pedreschi, F., Kaack, K, Granby, K. 2006. Acrylamide content and color development in fried potato strips. *Food Research International*. 39: 40–46.
- [14] Pedreschi, F., Kaack, K, and Granby, K. 2004. Reduction of acrylamide formation in fried potato slices. *Lebensmittel-Wissenschaft and Technology*. 37: 679–685.
- [15] Knol, J., Viklund, G, Linssen, J, and Sjöholm, L. 2008. A study on the use of empirical models to predict the formation of acrylamide in potato crisps. *Journal of Food Research*. 52: 313-321.
- [16] Bassama, J., Bart, P, Bohuon, P, Hocine, B, Boulanger, R, and Gunata, Z. 2011. Acrylamide kinetic in plantain during heating process: Precursors and effect of water activity. *Food Research International*. 44: 1452-1458.
- [17] Pedreschi, F., Travisany, X, Troncoso C.R.E, and Pedreschi, R. 2009. Kinetics of extraction of reducing sugar during blanching of potato slices. *Journal of Food Engineering*. 91: 443–447.
- [18] Benford, D., Ceccatelli, S, Cottrill, B, and Dinovi, M. 2015. Scientific opinion on acrylamide in food. *European Food Safety Authority Journal*. 13: 4104-4105.
- حرارتی است. (۵) شاخص قرمزی-سبزی خلال با مقدار آکریل آمید و قندهای احیا کننده به صورت خطی در ارتباط است و (۶) جهت توصیف تشکیل آکریل آمید، کاهش قندهای احیا کننده، تغییر شاخص‌های تیرگی-روشنی، قرمزی-سبزی و زردی آبی طی سرخ کردن به ترتیب می‌توان از مدل‌های سینتیکی نمایی، نمایی، درجه اول با اثر محدود کننده محصول، درجه صفر و درجه اول با اثر محدود کننده محصول استفاده نمود. با استفاده از نتایج به دست آمده در این مطالعه و بررسی سینتیک تغییرات بافت خلال سیب زمینی طی سرخ کردن می‌توان بهترین شرایط دما و زمان را از نظر کمترین سطح آکریل آمید و مناسب‌ترین خصوصیات رنگی و بافتی محصول نهایی تعیین نمود.

۵- منابع

- [1] Bingo, G., Wang, B, Zang, A, Pan, Z, and Hugh, T.H.M. 2014. Comparison of water and infrared blanching methods for processing performance and final product quality of French fries. *Journal of Food Engineering*. 121: 135–142.
- [2] Jimenez, M.E., Rossi, A.M, and Samman, N.C. 2015. Changes during Cooking Processes in 6 Varieties of Andean Potatoes. *American Journal of Plant Sciences*. 6: 725-736.
- [3] Buckenhuskes, H.J. 2005. Nutritional Relevant Aspect of Potatoes and Potato Constituents. In: Haverkort, A.J. and Struik, P.C., Eds., *Potato in Progress—Science Meets Practices*, Wageningen Academic Publishers, Wageningen, Netherlands. 17-26.
- [4] Gordon, R.B. 1990. *Snack food*, Van Nostrand Reinhold, New York. 256-258.
- Miranda, M.L., Aguilera, J.M. 2006. Structure and Texture Properties of Fried Potato Products. *Food Reviews International*. 22: 173-201.
- [5] Moyano, P., Troncoso, E, and Pedreschi, F. 2007. Modeling texture kinetics during thermal processing of potato products. *Journal of Food Science*. 72: 102–107.
- [6] Lingnert, H., and Wailer, G.R. 1983. Stability of antioxidants formed from histidine and glucose by the Maillard reaction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 31:27–30.
- [7] Gokmen, V., and Palazoglu, T.K. 2008. Acrylamide Formation in Foods during

- [28] Pedreschi, F., Leon, J, Mery, D, Moyano, P. 2006. Implementation of a computer vision system to measure the color of potato chips. *Food Research International*. 39: 1092–1098.
- [29] Miller, G. 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing Sugar. *Analytical Chemistry*. 31: 426–428.
- [30] Zeng, X., Cheng, K.W, Du, Y, Kong, R, Lo, C, and Chu, I.K. 2010. Activities of hydrocolloids as inhibitors of acrylamide formation in model systems and fried potato strips. *Food Chemistry*. 121: 424–428.
- [31] Villota, R., and Hawkes, J.G. 1992. Reaction kinetics in food systems. In: *Handbook of food Engineering*, D.R. Heldman, D.B. Lund, eds. Marcel Dekker, New York.
- [32] Vinci, R.M., Mestdagh, F, and Meulenaer, B.D. 2012. Acrylamide formation in fried potato products – Present and future, a critical review on mitigation strategies. *Food Chemistry*. 133: 1138-1154.
- [33] Gokmen, V., and Senyuva, H.Z. 2006. Study of colour and acrylamide formation in coffee, wheat flour and potato chips during heating. *Food Chemistry*. 99: 238 –243.
- [34] Kita, A., Brathen, E, Knutsen, S.H, and Wicklund, T. 2004. Effective ways of decreasing acrylamide content in potato crisps during processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52: 7011 – 7016.
- [35] Goncalves, E.M., Pinheiro, J, Abreu, M, Brandao, T.R.S, and Silva, C.L.M. 2010. Carrot (*Daucus carota* L.) peroxidase inactivation, phenolic content and physical changes kinetics due to blanching. *Journal of Food Engineering*. 97: 574-581.
- [19] Brown, M.S., and Morales, J.W. 1970. Determination of blanching conditions for frozen par-fried potatoes. *American Potato Journal*. 47: 323-325.
- [20] Gokmen, V., Palazoglu, T.K, and Senyuva, H.Z. 2006. Relation between the acrylamide formation and time-temperature history of surface and core regions of French fries. *Journal of Food Engineering*. 77: 972–976.
- [21] Miller, R.A., Harrington, J.D, and Kuhn, G.P. 1975. Effect of variety and harvest data on tuber sugars and chip color. *American Potato Journal*. 53: 379-380.
- [22] Toma, R.B., Leung, H.K, Augustin, J, and Iritani, W.M. 1986. Quality of french fried potatoes as affected by surface freezing and specific gravity of raw potatoes. *Journal of Food Science*. 51: 1213-1214.
- [23] Khalil, A.H. 1999. Quality of french fried potatoes as influenced by coating with hydrocolloids. *Food Chemistry*. 66: 201-208.
- [24] Krokida, M.K., Oreopolou, V, Maroulis, Z.B, and Marinos-Kouris, D. 2001. Colour changes during deep fat frying. *Journal of Food Engineering*. 49: 219–225.
- [25] Mestdagh, F., De Wilde, T, Fraselle, S, Govaert, Y, Ooghe, W, Degroodt, J, Verhe, R, Peteghem, C, and Meulenaer, B. 2008. Optimization of the Blanching Process to Reduce Acrylamide in Fried Potatoes. *Food Science and Technology*. 41: 1648-1654.
- [26] Miranda, M.L., and Aguilera, J.M, 2006. Structure and Texture Properties of Fried Potato Products. *Food Reviews International*. 22: 173-201.
- [27] AOAC. 1984. Association Official Analytical Chemists. The official methods of analysis. Method 28.074. Arlington. VA: AOAC.

Kinetics of reducing sugars decreasing, acrylamide formation and color changes during frying of potato strips

Beyki, H. ^{1*}, Hamdami, N. ², Shahedi, M. ³, Goli A. H. ⁴, Poortaghi, J. ⁵, Ariashad, M. ⁶

1. Master of food engineering, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
2. Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
3. Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
4. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
5. Bachelor of food science, Faculty of Agriculture, Department of Food Science and Technology, Ferdowsi University of Mashhad.
6. Bachelor of food science, Member of the board of directors of Astane ghods razavi factories.

(Received: 2016/05/06 Accepted: 2017/04/10)

With regard to possibility of the acrylamide carcinogenicity, increasing expansion of fried potato products industry and high consumption of these products in the country, the study and modeling of phenomena involved in the process of these products are seems necessary. The aim of this study was to investigate the kinetics of decreasing of reducing sugars, acrylamide formation and color changes during frying of potato strips. The results showed that decreasing of reducing sugars and acrylamide formation are occurring with the exponential patterns during frying and increasing temperature and time of frying are intensifies these phenomena significantly ($P < 0.05$). On the other side increasing of frying temperature was decreased the darkness-lightness index and was increased the redness-greenness and yellowness-blueness indexes significantly ($P < 0.05$). The darkness-lightness and redness-greenness indexes were increased ($P < 0.05$) with increasing of frying time initially and were remained almost constant afterwards, while the yellowness-blueness index was increased ($P < 0.05$) linearly with frying time increasing. The results also showed that the exponential kinetic have the most conformity with experimental data of reducing sugars decreasing and acrylamide formation. Based on the results darkness-lightness and yellowness-blueness indexes changes during frying are follow the first order kinetic with production rate limiting effect while the zero order kinetic was showed the most conformity with redness-greenness index changes.

Keywords: Acrylamide, Color indexes, Frying, Kinetic model, Reducing sugar.

*Corresponding Author E-Mail Address: h.beyki@ag.iut.ac.ir