



روش جداسازی غشایی برای شیرین کننده‌ها از برگهای استویا

۱- محمد سهرابی بالسنینی*

پست الکترونیک: sohrawy1@yahoo.com

۲- علی نجفی

آدرس: مشهد سازمان بازیافت و تبدیل مواد شهرداری مشهد - مدیرعامل

۳- محمد حسین حداد خداپرست

آدرس: دانشگاه فردوسی مشهد گروه صنایع غذایی

۴- سمیرا ایزدی مقدم

چکیده:

در فرآیندهای موجود، استخراج و تصفیه گلوکوزیدهای شیرین کننده از برگهای استویا در برگیرنده مراحل زیادی از فرآیند می‌باشد که شامل استخراج بوسیله حلال‌های آبی است هدف از مطالعه حاضر توسعه فرآیندهای استخراج و تصفیه شیرین کننده‌ها با کاهش تعداد واحدهای عمل کننده و کاهش و یا حذف کاربرد روشهای شیمیایی دربرگیرنده حلالهای آبی می‌باشند آن بینایی است که برای استخراج گلوکوزیدها در دما و PH انتخاب بسیار کارآمد می‌باشد. همچنین نشان می‌دهد که فرآیندهای غشایی چند مرحله‌ای با موفقیت قادر به تغلیظ شیرین کننده‌های گلیکوزیدی است. بر اساس نتایج مقدماتی، نشان می‌دهد که ترکیبات تلخ مزه در فرآیند نانوفیلتراسیون از کنسانتره شیرین کننده شستشو می‌شود همچنین این کار اثبات کرده است که یک فرآیند جداسازی بر مبنای غشا برای تصفیه گلیکوزیدهای اساسی شیرین کننده قابل ترقی بوده و نیازمند توجه بیشتر می‌باشد.

کلمات کلیدی: استویا، شیرین کننده‌ها، استخراج، جداسازی، غشاها نانولترافیلتراسیون: نانوفیلتراسیون، میکروفیلتراسیون.

مقدمه:

صنعت غذا به طور صنعتی از شکر به عنوان عامل شیرین کننده استفاده می‌کند. هر چند، اندکی تقاضا برای شیرین کننده‌های دیگر افزایش یافته است اما شکر در واکنش مصرف کننده دارای برتری است در بازار شیرین کننده‌های سنتزی به خوبی منابع طبیعی آن وجود دارد. بخش عمده مصرف کننده‌ها در مورد شیرین کننده‌ها علاقه‌مندند که میزان ارزش غذایی آنرا بدانند. شیرین کننده‌های افزودنی باید به طور کامل در میزان مورد نیاز غیرمسموم کننده طعم برجسته متمایل به شیرینی، ارزش گرمایی کم، حرارت و PH پایدار باشد. در سالهای اخیر، به شیرین کننده‌های دارای منبع طبیعی مستقر در استویا توجه شایانی گردیده است که دارای کیفیت‌های مطلوب زیادی می‌باشد استویا ریودیانا، درختچه بومی پاراگوئه می‌باشد و در شرق دوره آمریکای جنوبی و بسیاری از مکانهای دیگر جهان رشد می‌نماید ترکیبات شیرین حدود ۱۴٪ اجزاء تشکیل دهنده موجود در برگ خشک را تشکیل می‌دهند و گلوکوزیدهای دی‌ترین در ساختمان کائورین واقع شده‌اند. اینان به طور عمده شامل استویوزید، ریباودیوزید A، B، C، D، دلکوزید A و B (LEUNG & FOSTER 1996) می‌باشد فراوانترین گلوکوزید استویوزید است که ریباودیوزید و ترکیبات جزئی همراه آن می‌باشند قدرت شیرین کنندگی دی‌ترین‌های متفاوت یافته شده در استویا. ریبادیانا به طور میانگین بین ۵۰ تا ۳۰ متغیر است در صورتی که عمده ترکیبات سازنده آنالیز شیرین دی‌ترین‌های لبدان، تری‌ترین، استرول و فلاونوئیدها می‌باشد. ریباودیوزید A عمده‌ترین ترکیب مطلوب می‌باشد که موجب قدرت شیرین کنندگی و خصوصیت مزه ممتاز می‌گردد (کرامر و ایکان ۱۹۸۶)

در واکنش به رقابتهای محیطی، کولتیوارهای جدید با غلظت زیاد ریباودیوزید A اخیراً گزارش شده است

توجه شایانی به استفاده از شیرین کننده‌های بر مبنای استویا در مصرف کننده محصولات خصوصاً در ژاپن گردیده است ادعا می‌شود که

استودیوزید ۲۰٪ سهم بازار شیرین کننده‌های کم کالری را در ژاپن تشکیل می‌دهد (کی کوچی ۱۹۸۵)

مطابق بر فراز تخمینها، بازار بالقوه این شیرین کننده‌ها در یک مرحله نفوذ ۸-۴٪ در ژاپن و کشورهای شرق دور است در جایی که به



طور میانگین ۱۲۰۰ میلیون دلار تقاضا برای آن به تایید رسیده است. در مورد آن به میزان زیادی منتشر شده و در مطبوعات با عنوان تصفیه استویا از برگهای خشک به ثبت رسیده است به عنوان مثال. در ژاپن بیش از ۱۵۰ ثبت (اختراع) روی این موضوع وجود دارد مراحل اساسی فرآیند شامل استخراج، آماده کردن، جداسازی و تصفیه می باشد در اغلب فرآیندهای گزارش شده از عوامل انعقاد دهنده و حلالهای آلی استفاده می شود

در تعدادی از فرآیندهای منتخب از جداسازی کروماتوگرافی (مانند شینا و ایکوشینگ ۱۹۷۹) و عوامل چلاتها دهنده بوسیله حلالهای استخراج کننده استفاده می شود (کومار ۱۹۸۶) یک فرآیند شامل آماده عصاره گیری با آهک نمودن و استفاده از مجموعه ستون یونهای تبادل کننده به طور ویژه اشاره کرد به عنوان مثال ممکن است با استفاده از حلالهای آبی جذب شود. هر چند، همه این فرآیندها مراحل پیچیده دارند و مقدار زیادی مواد شیمیایی استفاده می شود و یا لجن تولید می کند این فرآیندها نیاز به اصلاح دارند تا مصرف مواد شیمیایی و بخار اضافی را کاهش دهند. بعلاوه، مواد افزودنی خصوصیات مزه را بهتر می نماید و رنگ محصول نهایی را پسندیده می نماید کار جاضر با نظارت کردن مشکلات بوسیله استفاده از فرآیند مبتنی بر غشاء یا تقطیر در مرحله استخراج آغاز می شود این مقاله تاثیر دما و PH روی فرآیند استخراج شیرین کننده ها از برگهای خشک، آماده استخراج نمودن و سپس تاثیر دما روی جداسازی و تصفیه بوسیله فرآیند غشایی چند مرحله گزارش می دهد

۲- روش تجربی

۲-۱ مراحل اولیه

برگهای خشک شده استویا اونتاریو جوانه زده بوسیله منطقه تحقیق کشاورزی کانادا تهیه شده است بعد از زدودن شاخه ها و ترکه ها، برگها در آزمایش استخراج استفاده گردید غلظت های عمدتاً گلیکوزیدها در عصاره برگ بوسیله آنالیز HPLC تعیین می شود مانند مولکوزید ۵/۶ استویوزید ۵۸/۷، ریباتودیوزید ۹/۸C و ریباتودیوزید A ۸۲/۷ میلی گرم برای هر گرم خشک می باشد اجزای دیگر موجود در عصاره گیاه اندازه گیری نشده است

۲-۲ روشهای تجزیه ای

عصاره برگ استویا به طور مناسب بوسیله مخلوط استونیتویل و آب (۲۰:۸۰) رقیق می شود و یک شب در آن قرار می دهند به عبارت دیگر توجه کردن به کروماتوگرام از بریدگی ها بوسیله پیکهای اجزاء یکی شده به جز گلیکوزیدها است نمونه های برای آنالیز HPLC فقط از لایه های بالا برداشت می شود ستونهای آمینی A پنج میکرومتری CSC-SIL ۸۰۸ با اندازه ۲۲۵ × ۰/۴۶ میلیمتر استفاده می شود (علم کروماتوگرافی، مونترال، کانادا)، استاندارد شرایط عملیات برای آنالیز HPLC شامل یک فاز متحرک استونیتریل، آب (۲۰:۸۰)، سرعت جریان ۱/۵ میلی لیتر در هر دقیقه و ستون دمایی ۲۸C می باشد منحنی کالیبراسیون برای استویوزید، ریباتودیوزید A و C با استفاده از استانداردها بوسیله انجمن محققین آلبوتا ایجاد شده است.

۲-۳ دستگاه

یک ستون استخراج شیشه ای ژاکت دار با ابعاد ۶۰۰×۹۰mm برای ستونهای استخراج استفاده می شود در صورتی که استخراج کننده های پیچ در لیوان شیشه ای انجام می شده است ارزیابی اولیه غشاء و توصیف صفات برای جداسازی با استفاده از سلولهای nrc انجام شده است (سوریراجان و ماتسورا ۱۹۸۵، زانگ، کوتون، کومار و مالکوم ۱۹۹۷)

۲-۴ روش مقدار برگ خشک شده قرار داده شده در ستون شیشه ای استاندارد به طور دقیق وزن شده است و استخراج با آب اسمز معکوس در دماهای متفاوت انجام می شود دستگاه مناسب، نسبت آب را در میانگین ۰/۱-۰/۲ ثابت نگه می دارد. عصاره گیری از این ستونها با یک منشاء لوله ای حلقوی (فیلترها، وارندال، PA، آمریکا) با اندازه متوسط سوراخ ۰/۳۵ میکرون آماده می شود مساحت سطح این غشا ۰/۰۰۵ m² است و با فشار فراغشایی ۱۰kpa عمل می کند پرمیت فوق الذکر با غشا اولترافیلتراسیون uf (تکنولوژی لیمار، اوتارا، کانادا) در روش فیلتراسیون عمل می کند. این منشا uf وزن مولکولی جدا کننده (mwco) قدرت ۲/۵kpa دارد و در



عمل فشار فراغشایی ۴۴۰kpa دارد و یا فیلتراسیون یک مرتبه به طور عمده استخراج گلیکوزیدها بوسیله شستشو پرمیت را متوقف می کند این پرمیت از آلودگی های با وزن مولکولی کم بوسیله غشا نانوفیلتراسیون شسته می شود (دیراتروم، اسمونیک/نمک زدایی، میتو نکا، usa.nav) که در فشار فراغشایی ۵۱۰kpa در روش دیافیلتراسیون عمل می کنند در صورتی که ماده اولیه تا حدودی می تواند در دمای ۸۰C نگه داشته شود سرانجام، غشا na در یک روش تغلیظ عمل می کند و ریشتان برای فرآیند بیشتر بازیافت می کند

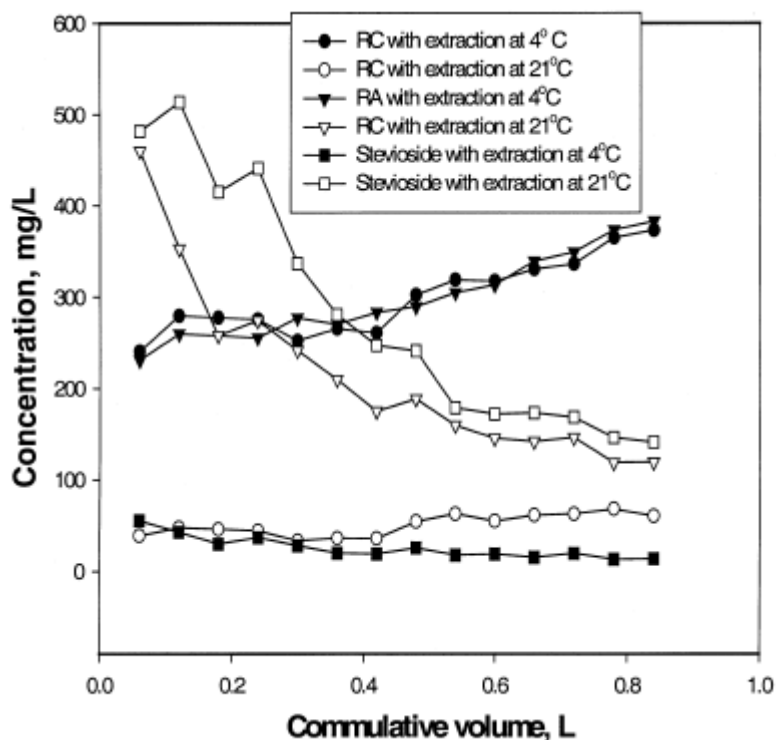
۳- نتایج و بحث

توسعه این فرآیند شامل چندین واحد عمل کننده جدا است که در زیر بحث خواهد شد
بر مبنای تعدادی آزمایش اولیه، آنها در برگهای خشک با اندازه ۴۰-۱۰mm یافت می شده اند که اغلب برای ستونهای استخراج مناسب هستند یک سرعت جریان ۲۴-۳۰ mL/min در تمام ستونهای شیشه ای ثابت نگه داشته می شود. دمای متوسط ۳۵-۴ C برای آب عصاره گیری با PH متنوع مورد بررسی قرار گرفته است. تاثیر PH آب عصاره گیری در جدول ۱ نشان داده شده است.

تاثیر pH روی استویوزید و رنگ استخراجی

pH	Stevioside (mg/l)	Optical absorbency at 420 nm
2.0	8100	5.9
7.0	8000	9.0
9.0	7900	8.0

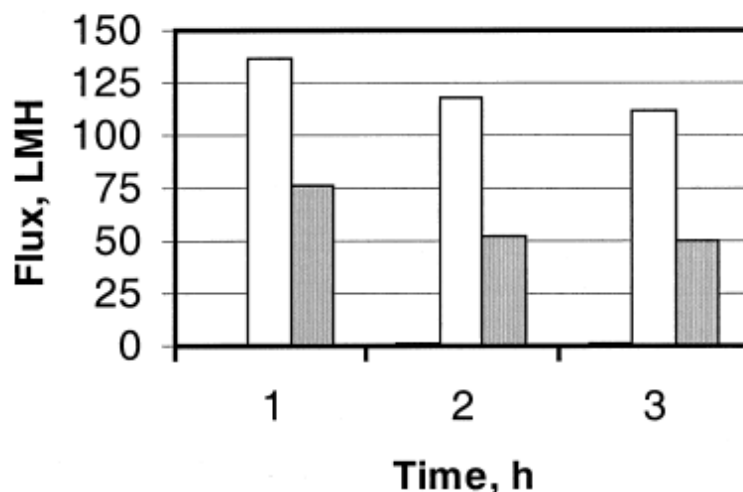
از اطلاعات مشخص می شود که مقداری استویوزید به طور ثابت در عصاره گیری باقی می ماند اما مقدار رنگ ترکیبات استخراج شده در PH پایین، کمتر می باشد همچنین مشاهده می شود که مقدار شیرین کننده استخراج شده به مانند ترکیبات رنگی در دمای بالاتر بیشتر است. سرعت عصاره گیری شیرین کننده ها متنوع به طور نسبی ثابت است چون در دمای بالاتر سرعت استخراج در ابتدا زیاد است سپس به یک میزان ثابت می رسد (نمودار ۱).



میزان غلظت شیرین کننده های متفاوت در برابر میزان عصاره جمع شده در دماهای متفاوت. RA و RC به ترتیب ریوزوئید A

وریوزوئید C است.

به عبارت دیگر ذرات معلق ریز و ذرات با وزن مولکولی زیاد برطرف می‌شود یک مقیاس آزمایشگاهی غشاهای سرامیکی میکروفیلتراسیون با ضمع متوسط روزنه $0.3-0.8$ میکرومتر می‌باشد حدود 0.80% پرمیت شیرین‌کننده‌ها در سرتاسر این غشاها مشاهده می‌شود بقایای شیرین‌کننده‌ها می‌تواند از طریق افزودن آب به جریان پرمیت بوسیله میکروفیلتراسیون بازیافت می‌شود جریان پرمیت عمل میکروفیلتراسیون محتوی اغلب شیرین‌کننده‌ها و محصولات طبیعی دیگر است این جریان با یک غشا انتخابی اولترافیلتراسیون عمل می‌کند افزودن مقدار کم (کمتر از 1% W/M) عوامل لخته‌کننده‌ها جریان را در این مرحله بهبود می‌دهد که در نمودار ۲ نشان داده شده است



تغییر در جریان اولترافیلتراسیون با پرمیت شیمیایی وبدون آن

غشا UF با توان برشی وزن مولکولی $2/5-3kpa$ استفاده شده است. بر این بنیان است که حدوداً برابر حجم یا فیلتراسیون برای سرتاسر این غشا کافی است اما ترکیبات با وزن مولکولی بزرگتر برگشت داده می‌شود (جدول ۲) پرمیت از مرحله uf محتوی شیرین‌کننده‌ها و ناخالصی‌های با وزن مولکولی کم می‌باشد

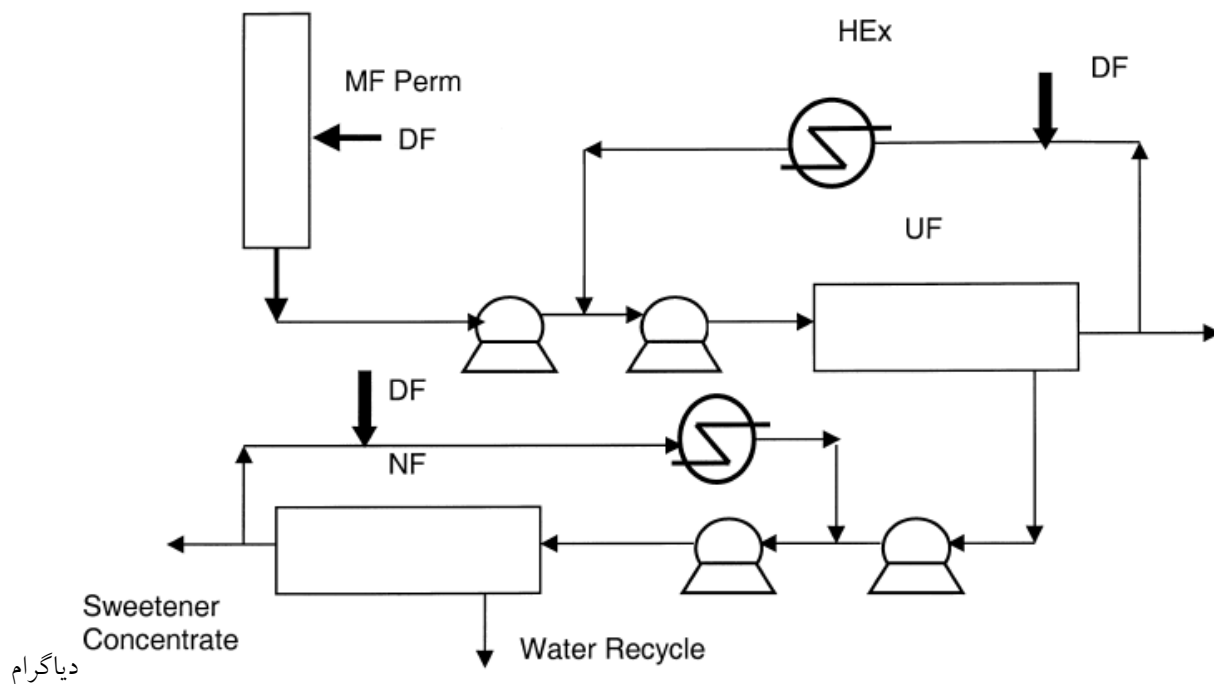
Diafiltration volume	Stevioside concentration (g/l)	Permeation rates ($l m^{-2} h^{-1}$)
0	1.5	35
2.0	0.75	47
3.0	0.25	64
4.0	ND ^a	65

^a ND, not detected.

غلظت استویوزید و سرعت پرمیت برای میزان متفاوت دیافیلتراسیون در مرحله اولترافیلتراسیون

این جریان با استفاده از غشا نانوفیلتراسیون در دمای بالا تغلیظ می‌شود مشاهده می‌شود که عمل افزایش غلظت شیرین‌کننده‌ها موجب بهبود ویژگیهای طعمی محصولات می‌شود که بوسیله آزمایش مزه اولیه و آنالیزهای HPLC اندازه‌گیری می‌شود آن نشان می‌دهد بوسیله کاهش پیکهای طعمی محصولات می‌شود که بوسیله آزمایش مزه اولیه و آنالیزهای HPLC که در دمای بالای $80^{\circ}C$ عمل می‌کند 0.55% اولیه ناخالصی‌ها کاهش پیدا می‌کند اما در دمای $50^{\circ}C$ فقط به 0.89% کاهش می‌یابد.

اساس مراحل تصویری دیگرام جریان فرآیند فوق‌الذکر شامل ستون استخراج در یک دمای مناسب با چندین مرحله عمل غشایی در نمودار ۳ نشان داده شده است



تصوری جریان برای فرایند تولید کنسانتره شیرین کننده استویا

فرآیند می‌تواند کنسانتره شیرین کننده با خلوص نسبی زیاد را تهیه نماید که فرآیند بیشتر بوسیله تبادل یون و بدنال آن بوسیله اسپری درایر پودر شیرین کننده با خلوص بالا درست کند واحدهای غشایی اضافی می‌تواند برای بازیافت فرآیند آب استفاده شود.

۴- نتیجه

این نشان می‌دهد که استخراج شیرین کننده‌ها و نیز ترکیبات دیگر وابسته به دمای استخراج آب است PH آب عصاره‌گیری روی مقدار استخراج شده شیرین کننده موخر نیست هر چند مقدار رنگ کمتر ترکیبات در PH پایین عصاره‌گیری می‌باشد. آماده کردن با غشا سرامیکی میکروفیلتراسیون مورد نیاز است افزایش آهک و یا عوامل لخته کننده در خوارک اولترافیلتراسیون جریان را به طور عمده بهبود می‌بخشد. میزان ۳ حجم و یا فیلتراسیون برای شستشو شیرین کننده‌ها کافی است غشاهای نانوفیلتراسیون برای تغلیظ شیرین کننده‌ها و همچنین برطرف کردن ناخالصی‌های با وزن مولکولی پایین مناسب است همچنین مشاهده می‌شود که عمل غشاهای نانوفیلتراسیون در دماهای بالاتر در برطرف کردن ناخالصی‌ها و در نتیجه بهبود ویژگیهای حاضر شیرین کننده‌ها بسیار موثر است.

منابع:

1. Brandle, J. (1999). Genetic control of rebaudioside A and C concentration in leaves of the sweet herb, stevia rebaudiana. Canadian Journal of Plant Science, 79(1), 85±92.
2. Cramer, B., & Ikan, R. (1986). Sweet glycosides from the stevia plant. Chemistry in Britain, 22, 915±916.
3. Giovanetto, R. H. (1990). Method for the recovery of steviosides from plant raw material. US patent no. 4,892,938.
4. Kikuchi, H. (1985). Food Chemicals. Food Science (Japan), 85(3), 52.
5. Kumar, S. (1986). Method for recovery of stevioside. US patent no. 4,599,403.
6. Leung, A. Y., & Foster, S. (1996). Encyclopedia of common natural ingredients used in food, drugs and cosmetics (2nd ed.). New York: John Wiley and Sons, Inc. (p. 478).
7. Matsushita, S., & Ikushige, T. (1979). Separation of natural sweet component from natural extract. US patent no. 4,171,743.
8. Sourirajan, S., & Matsuura, T. (1985). Reverse osmosis/ultrafiltration process principle. NRCC no. 24188 (pp. 79±81).
9. Zhang, S. Q., Kutowy, O., Kumar, A., & Malcolm, I. (1997). A laboratory study of poultry abattoir wastewater treatment by mem-brane technology. Canadian Agricultural Engineering, 39(2), 99±105.