



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

کاهش سرعت قهوه‌ای شدن شربت گلوکز با استفاده از سیستم بسته‌بندی اتمسفر اصلاح‌شده

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

۱. استادیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

۲. دانشجوی مقطع دکتری مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده

مهندسی شیمی

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

چکیده

تأثیر سیستم بسته‌بندی اتمسفر اصلاح‌شده (MAP) بر روی قهوه‌ای شدن شربت گلوکز نگهداری‌شده در ۲۵ و ۴۵°C بررسی شد. اتمسفرهای مختلف نظیر هوا، O₂٪۱۰/N₂٪۹۰، N₂٪۱۰۰، CO₂٪۰.۷۵/N₂٪۰.۲۵، CO₂٪۰.۷۵/N₂٪۰.۲۵ و CO₂٪۰.۲۵/N₂٪۰.۷۵ و خلاء بررسی شدند. شربت گلوکز با pH برابر ۵ نگهداری‌شده در ۴۵°C و تحت خلاء بعد از ۲۶ هفته کاملاً قهوه‌ای رنگ شد در حالیکه شربت با pH برابر ۶ در همین درجه حرارت و تحت اتمسفر هوا بعد از مدت ۱۵ هفته قهوه‌ای رنگ شد. تشکیل رنگ در شربت نگهداری‌شده در ۲۵°C در طی مدت آزمایش قابل ملاحظه نبود بطوریکه در پایان مدت آزمایش رنگ شربت زرد خیلی روشن بود. افزودن CO₂ به اتمسفر اطراف شربت تأثیر چشمگیری بر روی قهوه‌ای شدن شربت گلوکز نداشت.

کلمات کلیدی: قهوه‌ای شدن، شربت گلوکز، سیستم بسته‌بندی اتمسفر اصلاح‌شده (MAP) و زمان ماندگاری.

مقدمه

زمان ماندگاری فاصله زمانی بین بسته‌بندی محصول و مصرف آن می‌باشد بطوریکه کیفیت محصول در این مدت برای مصرف‌کننده قابل قبول باقی می‌ماند یا زمان ماندگاری مدت زمان نیست که طول می‌کشد تا کیفیت محصول تولید شده برای مصرف‌کننده غیرقابل قبول شود [۱]. زمان ماندگاری محصول را می‌توان با سه عامل: خصوصیات محصول، محیطی که محصول در آن قرار دارد و خصوصیات بسته‌بندی کنترل کرد [۲].

در مورد شربت گلوکز مهمترین عاملی که زمان ماندگاری آنرا تحت تاثیر قرار می‌دهد، تشکیل رنگ قهوه‌ای در شربت در حین نگهداری است. واکنش میلارد علت اصلی تشکیل رنگ در شربت می‌باشد. واکنشهای قهوه‌ای شدن غیرآنزیمی بین آمینو اسیدها یا پروتئینها و قندهای احیاءکننده اساس واکنش میلارد می‌باشند. این واکنشها در مواد غذایی شامل شبکه پیچیده‌ای از واکنشهای شیمیایی می‌باشند که در حین نگهداری یا فرآوری ماده غذایی در آن رخ می‌دهند.

واکنش میلارد در مواد غذایی نقش تعیین‌کننده‌ای در خواص حسی ماده غذایی نظیر طعم و مزه، رنگ، بافت و ارزش تغذیه‌ای ایفا می‌کند [۳]. در شربت گلوکز، تشکیل ترکیبات رنگی و معطر، خصوصیات حسی نظیر طعم و مزه و همچنین درجه خلوص را تحت تاثیر قرار می‌دهد. تشکیل رنگ در شربت گلوکز در طی تولید آب‌نباتها یک مسئله جدی برای صنایع قنادی می‌باشد زیرا که می‌تواند منجر به کاهش رنگ قابل قبول و بد طعم شدن منجر شود [۴].

مکانیسم و سینتیک تشکیل رنگ و عوامل موثر بر پیشرفت رنگ شربت گلوکز در حین نگهداری نظیر زمان و درجه حرارت نگهداری، pH، دکستروز معادل، اکسید سولفور، توسط محققین زیادی ([۵]، [۶]، [۷] و [۸]) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این کار اثرات سیستم بسته‌بندی اتمسفر اصلاح‌شده بر روی تشکیل رنگ و زمان ماندگاری شربت گلوکز تعیین می‌شوند.

مواد و روشها

شربت گلوکز با DE برابر ۴۲، بریکس ۸۲/۵ و pH برابر ۴/۷۸ که از شرکت گلوکز ان تهیه شد، در این کار مورد استفاده قرار گرفت. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این شربت در جدول (۱) آورده شده است.

همچنین 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.

برای بسته‌بندی نمونه تحت اتمسفرهای مورد نظر از دستگاه بسته‌بندی خلاء 200 Henkelman، فیلمهای دوی-پک و قوطیهای پلی‌اتیلنی استفاده شد. pH شربت بوسیله pH متر Jenewy بر طبق روش Corn Refiners Association CRA E48 اندازه‌گیری شد [۹].

میزان جامدات محلول شربت گلوکز بر حسب درجه بریکس بوسیله رفراکتومتر Abbe در 25°C و بر طبق روش ISO 1743 اندازه‌گیری شد [۱۰]. غلظت شربت بر حسب بریکس با استفاده از جداول داده‌های بحرانی تهیه‌شده 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 [۱۱].

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 [۱۲].

پروپیل کربوهیدرات شربت گلوکز بوسیله دستگاه HPLC اندازه‌گیری شد. حلال مورد استفاده مخلوط ۸۰:۲۰ آب دی‌یونیزه‌شده و استونیتریل بود که با دبی $2\text{ mlit}/\text{min}$ در دستگاه جریان داشت و ستون دستگاه نیز از نوع Carbohydrate Analysis Columne 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 پس از ریختن شربت‌ها با pH مختلف در ظرفهای پلی‌اتیلنی و قرار دادن آنها در پاکتهای دوی-پک بوسیله دستگاه بسته‌بندی تحت اتمسفرهای هوا ($\text{O}_2/21/\text{N}_2/79$)، ($\text{O}_2/10/\text{N}_2/90$)، $\text{N}_2/100$ ، $\text{CO}_2/75/\text{N}_2/25$ ، بسته‌بندی شد و در نهایت در درجه حرارت‌های ۲۵ و 45°C 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.

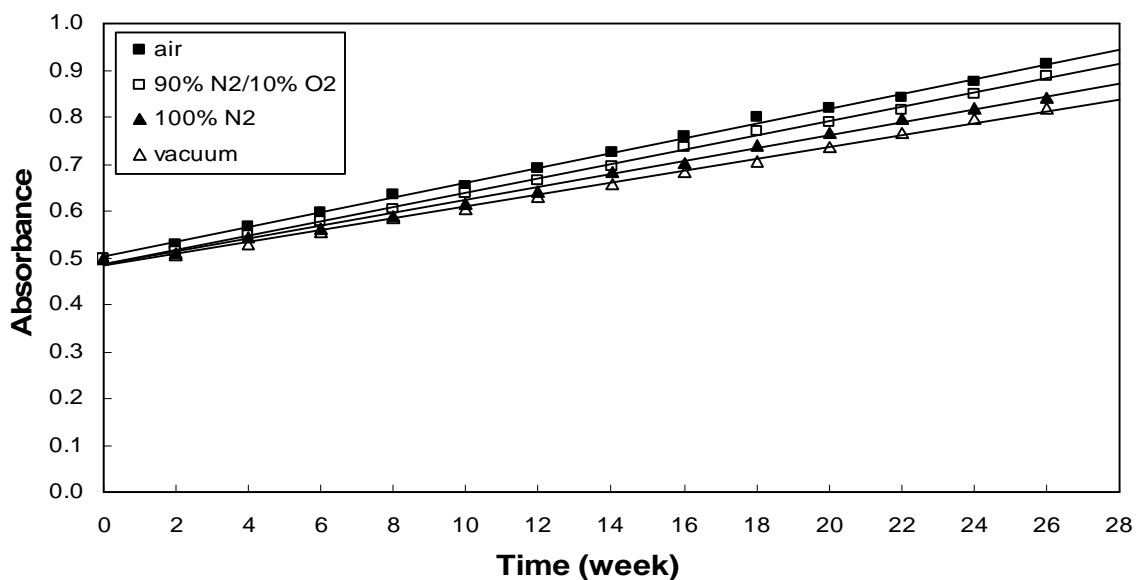
سرعت قهوه‌ای شدن تحت چهار اتمسفر هوا، $O_2/10/N_2/90$ ، $N_2/100$ و خلاء برای شربت با pH برابر ۴ نگهداری شده در ۲۵ و ۴۵°C به ترتیب در شکل (۱) و (۲) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل قابل مشاهده است سرعت قهوه‌ای شدن شربت گلوکز نگهداری شده در ۴۵°C نسبت به شربت نگهداری شده در ۲۵°C بالاتر است. نتیجه دیگری که از این شکلها می‌توان گرفت این است سرعت قهوه‌ای شدن در همه نمونه‌ها با افزایش میزان اکسیژن موجود در بسته‌بندی، افزایش می‌یابد یعنی اینکه سرعت قهوه‌ای شدن در شربت نگهداری شده تحت اتمسفر هوا بیشترین مقدار است و این سرعت در شربت نگهداری شده در اتمسفر $O_2/10/N_2/90$ بیشتر از شربت نگهداری شده در اتمسفر ازت خالص است. شکل (۷) نیز تاثیر گاز دی‌اکسیدکربن بر روی سرعت قهوه‌ای شدن را نشان می‌دهد، همانطور که مشاهده می‌شود افزایش میزان گاز دی‌اکسیدکربن در بسته‌بندی هیچ تاثیری بر روی سرعت تشکیل رنگ در شربت ندارد.

این نتایج نشان می‌دهد که اکسیژن می‌تواند واکنشهای قهوه‌ای شدن غیرآنزیمی را تشدید کند. تاثیر اکسیژن بر روی سرعت قهوه‌ای شدن را می‌توان به این واقعیت که اکسیژن برای تشکیل برخی حدواسطهای واکنش میلارد ضروریست نسبت داد. بنابراین حضور یا عدم حضور اکسیژن می‌تواند مسیر واکنش میلارد را تحت تاثیر قرار دهد. هرچند مطالعات زیادی در مورد تاثیر اکسیژن بر روی سرعت قهوه‌ای شدن صورت نگرفته است. مطالعه سرعت قهوه‌ای شدن نان نشان داد که اکسیژن برای واکنش میلارد ضروریست [۱۳]. همچنین در حضور اکسیژن، قهوه‌ای شدن پروتئین با گلوکز افزایش می‌یابد [۱۴] و [۱۵]. همین‌طور گزارش شده است که قهوه‌ای شدن پروتئین با گلوکز تحت شرایط حضور اکسیژن تقریباً دو برابر موقعی است که اکسیژن حضور ندارد [۱۶].

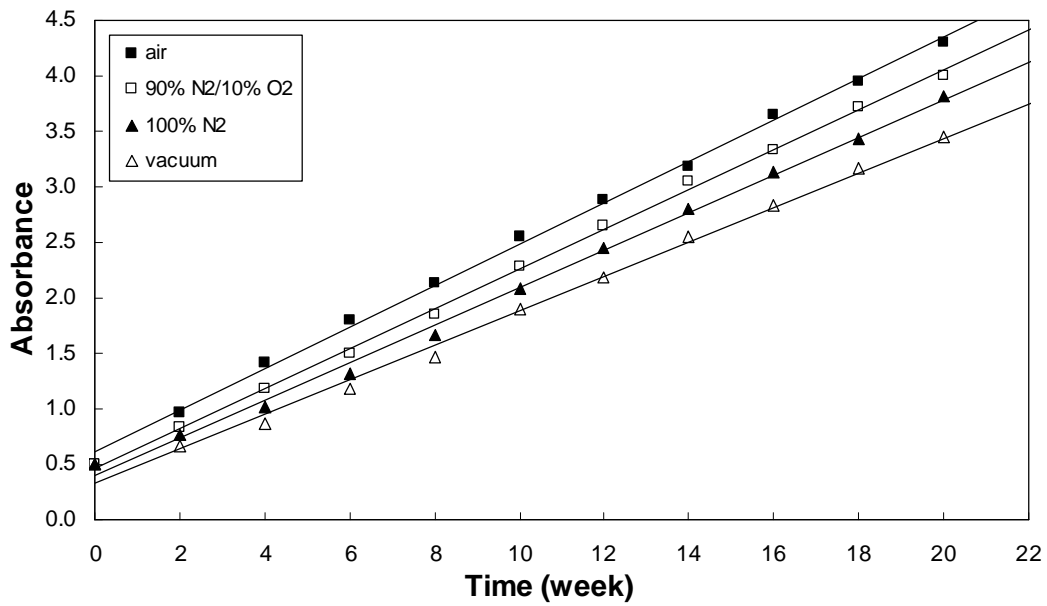
همانطور که در شکلهای (۱) و (۲) مشاهده می‌شود سرعت قهوه‌ای شدن در نمونه‌های بسته‌بندی شده تحت اتمسفر خلاء نسبت به سایر بسته‌بندیها پائینتر است. مقایسه بین این نمونه‌ها با نمونه‌های بسته‌بندی شده تحت اتمسفر ازت خالص نشان می‌دهد که هر دو نمونه فاقد اکسیژن هستند از این‌رو عاملی که باعث بیشتر شدن سرعت قهوه‌ای شدن در شربت نگهداری شده تحت اتمسفر ازت خالص می‌شود، بالاتر بودن فشار می‌باشد که این نشان‌دهنده تاثیر فشار بر روی سرعت قهوه‌ای شدن است.

سرعت قهوه‌ای شدن بطور چشمگیری در فشارهای هیدرواستاتیکی بالا (۲۰۰-۵۰ MPa) افزایش می‌یابد [۱۷]. گزارش شده‌است که فشارهای هیدرواستاتیکی بالا تشکیل کروموفورها تولید شده از واکنش بین پنتوزها و اسیدهای آمینه اولیه، را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۱۸] و همچنین فشارهای بالا تشکیل ترکیبات فرار ناشی از واکنش بین گلوکز و لیسین را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۱۹]. چگونگی تاثیر فشار بر روی واکنش میلارد را می‌توان بدین گونه توجیه کرد که افزایش فشار باعث می‌شود که مرحله اول واکنش میلارد، تشکیل محصولات جابجایی آمادوری، تسریع شود ولی مرحله دوم واکنش، تجزیه محصولات جابجایی آمادوری به تاخیر بیفتد [۲۰].

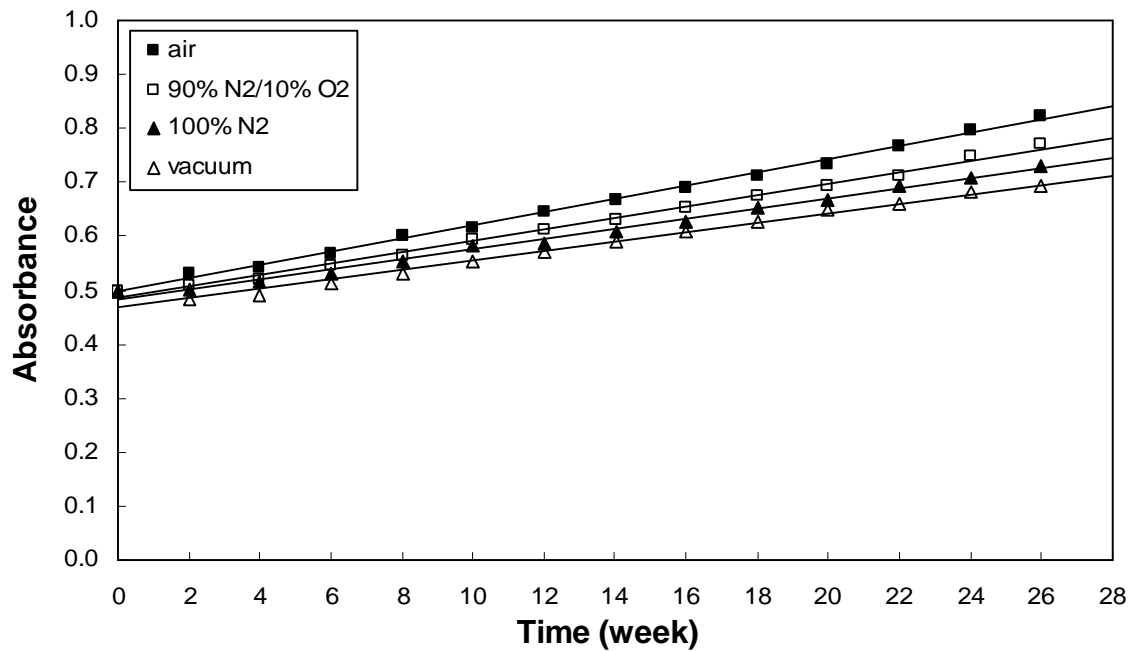
شکل‌های (۳) تا (۶) سرعت قهوه‌ای شدن در شربت‌های گلوکز با pH برابر ۵ و ۶ نگهداری شده در ۲۵ و ۴۵°C بسته‌بندی شده تحت اتمسفرهای فوق را نشان می‌دهد، همانطور که مشاهده می‌شود نتایج بدست آمده شبیه شربت با pH برابر ۴ می‌باشد. زمانهای ماندگاری شربت‌های گلوکز با pH برابر ۵ نگهداری شده در ۴۵°C تحت اتمسفرهای هوا، O₂/۱۰/N₂/۹۰، N₂/۱۰۰ و خلاء به ترتیب برابر ۱۶/۶، ۱۸/۱، ۱۹/۶ و ۲۱/۸ هفته بود در حالیکه در شربت نگهداری شده در ۲۵°C تحت شرایط فوق تغییر رنگ قابل توجهی در طی زمان آزمایش مشاهده نشد. زمانهای ماندگاری برای همه نمونه‌ها در جدول (۲) آورده شده‌اند.



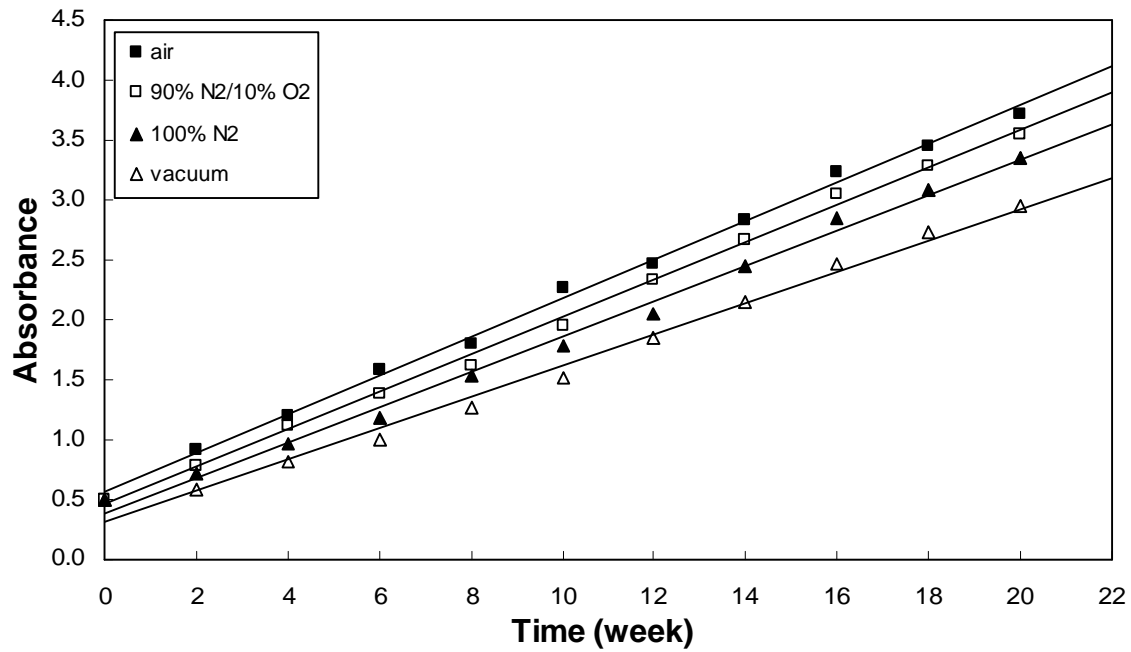
شکل ۱- تاثیر اتمسفر اطراف شربت بر روی سرعت قهوه‌ای شدن شربت گلوکز با pH برابر ۴ نگهداری شده در ۲۵°C



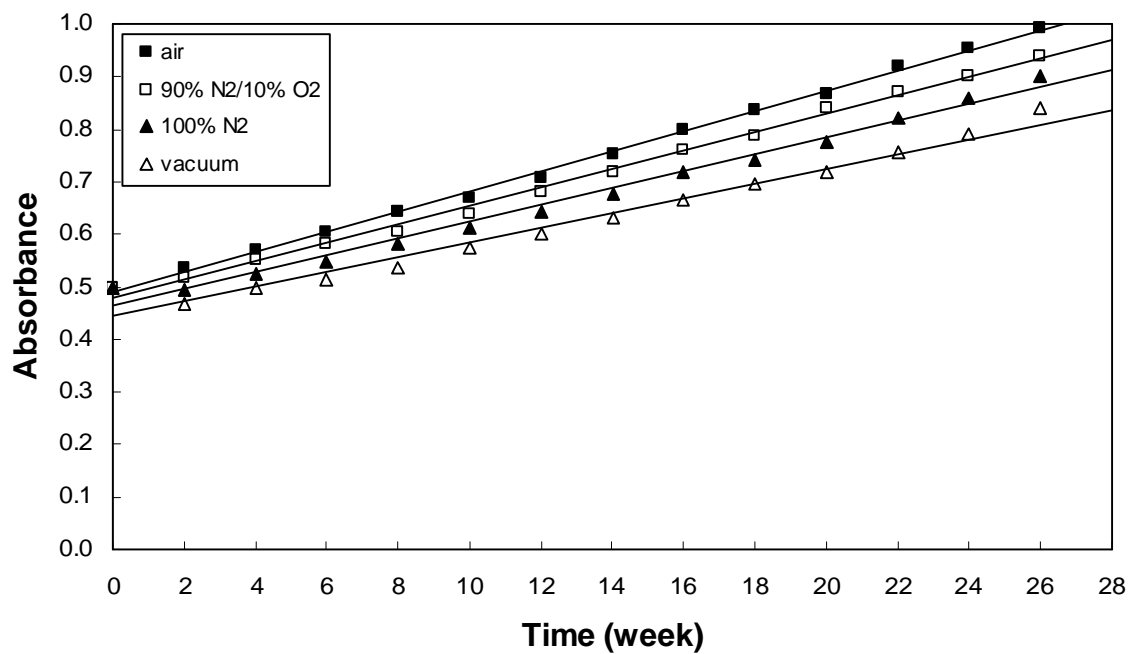
شکل ۲- تاثیر اتمسفر اطراف شربت بر روی سرعت قهوه‌ای شدن شربت گلوکز با pH برابر ۴ نگهداری شده در ۴۵°C



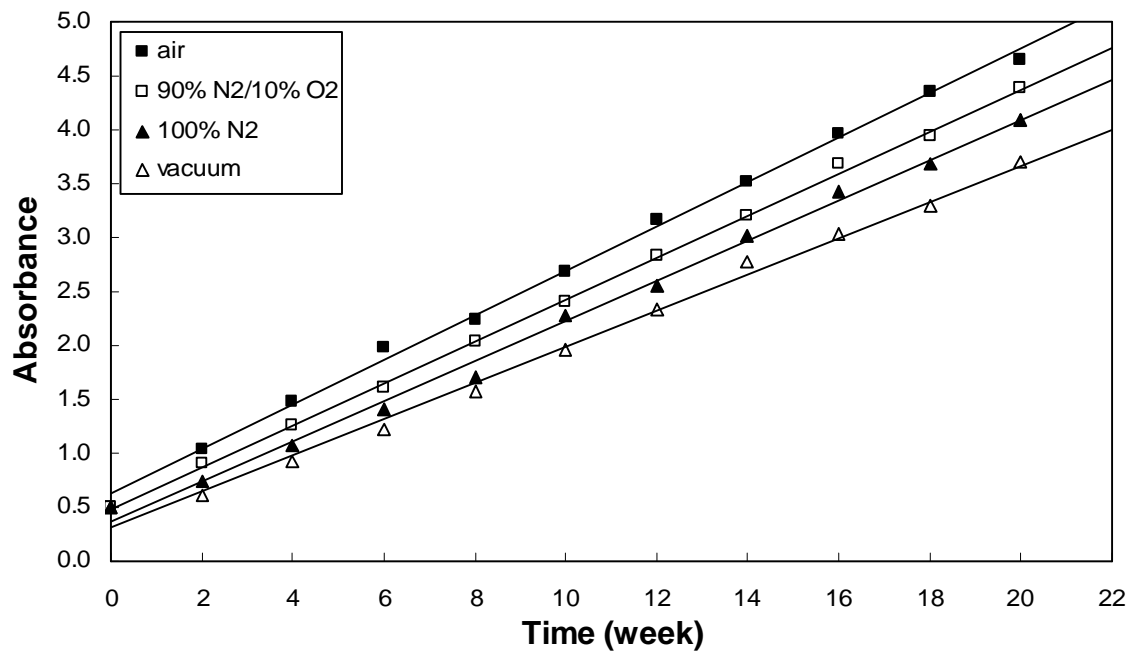
شکل ۳- تاثیر اتمسفر اطراف شربت بر روی سرعت قهوه‌ای شدن شربت گلوکز با pH برابر ۵ نگهداری شده در ۲۵°C



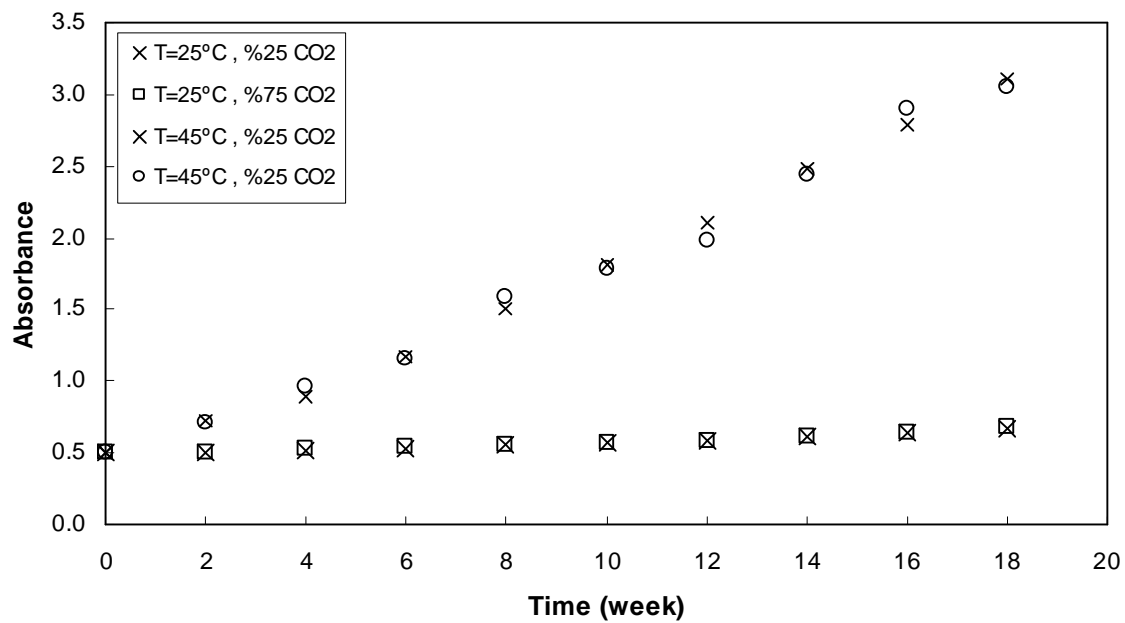
شکل ۴- تاثیر اتمسفر اطراف شربت بر روی سرعت قهوه‌ای شدن شربت گلوکز با pH برابر ۵ نگهداری شده در ۴۵°C



شکل ۵- تاثیر اتمسفر اطراف شربت بر روی سرعت قهوه‌ای شدن شربت گلوکز با pH برابر ۶ نگهداری شده در ۴۵°C



شکل ۶- تاثیر اتمسفر اطراف شربت بر روی سرعت قهوه‌ای شدن شربت گلوکز با pH برابر ۶ نگهداری شده در ۴۵°C



شکل ۷- تاثیر گاز دی اکسیدکربن بر روی سرعت قهوه‌ای شدن شربت گلوکز با pH برابر ۵ نگهداری شده در ۲۵ و ۴۵°C

نتیجه گیری

واکنش میلارد مهمترین دلیل تشکیل رنگ قهوه‌ای در شربت گلوکز در حین نگهداری می‌باشد. اکسیژن و فشار واکنش میلارد را تحت تاثیر قرار می‌دهند، در غیاب اکسیژن سرعت قهوه‌ای شدن در شربت گلوکز پائین است در حالیکه با افزایش میزان اکسیژن در اتمسفر اطراف شربت، سرعت قهوه‌ای شدن افزایش می‌یابد. همچنین تحت شرایط خلاء سرعت قهوه‌ای شدن پائین است اما در شرایط اتمسفری سرعت قهوه‌ای شدن افزایش می‌یابد.

بیشترین زمان ماندگاری شربت گلوکز نگهداری شده در 45°C حدود ۲۶/۱ هفته در pH برابر ۵ و حدود ۱۵ هفته برای شربت با pH برابر ۶ می‌باشد. برای شربت نگهداری شده در 25°C در طی انجام آزمایش تغییر رنگ قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشد. این مطالعه نشان داد که سیستم بسته‌بندی اتمسفر اصلاح شده یک وسیله مناسب برای افزایش زمان ماندگاری شربت گلوکز می‌باشد.

جدول ۲- زمانهای ماندگاری شربت گلوکز نگهداری شده در 45°C تحت اتمسفرهای مختلف

pH=۶	pH=۵	pH=۴		
۱۵/۰	۱۹/۵	۱۶/۶	زمان رسیدن به میزان جذب ۰/۹ (هفته)	هوا
۱/۳	۲/۱	۱/۵	زمان رسیدن به میزان جذب ۳/۷۲ (هفته)	
۱۶/۶	۲۰/۹	۱۸/۱	زمان رسیدن به میزان جذب ۰/۹ (هفته)	$\text{O}_2/10/\text{N}_2/90$
1/2	۲/۸	۲/۴	زمان رسیدن به میزان جذب ۳/۷۲ (هفته)	
۱۸/۱	۲۲/۶	۱۹/۶	زمان رسیدن به میزان جذب ۰/۹ (هفته)	$\text{N}_2/100$
۲/۹	۳/۵	۳/۰	زمان رسیدن به میزان جذب ۳/۷۲ (هفته)	
۲۰/۳	۲۶/۱	۲۱/۸	زمان رسیدن به میزان جذب ۰/۹ (هفته)	خلاء
۳/۵	۴/۵	۳/۶	زمان رسیدن به میزان جذب ۳/۷۲ (هفته)	

منابع و مراجع

1. Robertson, G.L. Shelf life of foods. Food Packaging: Principles and Practice, Huges, H. (Ed), Marcel Dekker, NewYork, pp. 339, 1993.
2. Harte, B.R. & Gray, J.I. The influence of packaging on product quality. Food Product-Package Compatibility Proceedings, Gray, J.I., Harte, B.R. and Miltz, J. (Eds.), Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, Pennsylvania, pp. 17, 1987.
3. Rizzi, G.P. The Maillard reaction in foods. Maillard Reactions in Chemistry, Food and Health, Labuza, T.P., Reineccius, G.A., Monnier, V.M., O'Brien, J. and Baynes, J.W., The Royal Society of Chemistry, pp. 11, 1994.
4. Kearsley, M.W. & Brich, G.G. The chemistry and metabolism of the starch based sweeteners. Food Chem., 16, 191-207, 1985.
5. Ramchander, S. & Feather, M.S.. Studies on the mechanism of color formaton in Glucose Syrups. Cereal Chem., 52, 167-17, 1975
6. Kearsley, M.W. The control of hygroscopicity, browning and fermentation in glucose syrups. J. Food Tech., 13, 339-348, 1978.
7. Sapers, G.M. Browning of foods: control by sulfites, antioxidants and other means. Food Tech., 47(10), 75-84, 1993.
8. Bostan, A. & Boyacioglu, D. Kinetics of non-enzymatic color development in glucose syrups during storage. Food Chem., 60(4), 581-585, 1997.
9. CRA. E48 PH Measurement Method. Corn Refiners Association Inc., Washington D.C., 1985.
10. ISO. Measurement of Soluble Solids ISO 1743. International Standardization, Geneva, 1982.
11. Meydav S, Saguy I, Kopelman JI. Browning determination in citrus products. J Agri and Food Chem 25(3):602-4, 1977.
12. ISI. ISI 24-1e Determination of Protein by Kjeldah. International Starch Institute, Science Park Aarhus. Denmark, 1999.
13. Ziderman, I. I. & Friedman, M. Thermal and compositional changes of dry wheat gluten-carbohydrate mixtures during simulated crust baking. J. Agric. and Food Chem., 33, 1096-1102, 1985.
14. Knecht, K.J, Lyons, T.J., Fu, M.X., Thorpe, S.R. & Baynes, J.W. Role of oxygen in the crosslinking and chemical modification of protein by glucose. Diabetes, 41(2), 42-48, 1992.

15. Knecht, K.J, Lyons, T.J., Fu, M.X., Blackledge, J.A., Thorpe, S.R. & Baynes, J.W. Glycation, glycoxidation and crosslinking of collagen by glucose; kinetics, mechanisms and inhibition of late stages of Maillard reaction. *Diabetes*, 43, 676-683, 1994.
16. Litchfield, J.E., Thorpe, S.R. & Baynes, J.W. Oxygen is not required for browning and crosslinking of protein by pentoses: relevance to Maillard reactions in vivo. *Int.J. biochem. and Cell Biol.*, 31(11), 1297-1305, 1999.
17. Toru, T., Noriichi, I. & Rikimaru, H. High pressure effect on Maillard reaction. *Agric. and Biol. Chem.*, 55(8), 2071-2074, 1991.
18. Frank, O., Heberle, I., Schieberle, P. & Hofmanu, Th. Influence of high hydrostatic pressure on the formation of intense chromophores formed from pentoses and primary amino acids. *International Congress Series*, Vol. 1245, Nov., 387-388, 2000.
19. Hill, V.M., Isaacs, N.S., Ledward, D.A. & Ames, J.M. Effect of high hydrostatic pressure on the volatile components of a glucose-lysine model system. *J. Agric. and Food Chem.*, 47(9), 3675-3681, 1999.
20. Bristow, M. & Isaacs, N.S. The effect of high hydrostatic pressure on the volatile products in a model Maillard reaction. *J. Chem. Soc., Perkin Trans2*, 2213-2218, 1999.