



مقاله پژوهشی

مدل‌سازی فرآیند پنینگ در تولید درازه قندی فندق

نلما آقازاده^۱، محسن اسمعیلی^{۲*}، مصطفی تحسین یلماز^۳

۱. دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

۲. استاد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

۳. استاد، گروه مهندسی مواد غذایی، دانشکده مهندسی شیمی و متالورژی، دانشگاه یلدز تکنیک، استانبول

چکیده

برای پیش‌بینی کریستالیزاسیون و لایه‌گذاری شربت ساکاروز روی هسته مرکزی (فندق) طی فرایند پنینگ سخت^۱ نرخ رشد درازه ارزیابی شد. سه محلول قندی با غلظت‌های ۸۰، ۸۵ و ۸۷ (g/w/w) تهیه گردید. محلول‌های ساکاروز در دمای ۱۰۰ °C وارد دیگ چرخان شد و برای تثبیت دمای فرآیند پنینگ از یک شعله بیرونی استفاده شد تا این دما در ۲±۷۰ °C حفظ شود. با دمیدن مداوم هوا با دمای ۱±۳۰ °C رطوبت محیط داخلی دیگ حذف گردید. رشد درازه‌ها در بریکس‌های مختلف محلول به‌صورت تجربی تعیین شد. نرخ رشد کریستال از طریق سینتیک تبلور بر اساس اشباع، دما و غلظت محلول 125 ± 0.3 ، 122 ± 0.2 و 127 ± 0.2 $\mu\text{m}/\text{min}$ پیش‌بینی گردید. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی درازه‌ها (فعالیت آبی، وزن و رطوبت لایه روکش و مغزی، ضخامت لایه روکش، میزان قند کل و قند احیا، نرخ رشد درازه، ضریب نفوذ متقابل، کسر جرمی کریستال، دمای انتقال شیشه‌ای درازه و محلول) مورد مطالعه قرار گرفت. میزان فعالیت آبی در انواع درازه تولیدی کمتر از ۰/۵۶ بود. با افزایش بریکس محلول ساکاروز کاهش در درصد قند کل از ۸۹/۴۲ به ۸۵/۷۱٪ و افزایش در غلظت قند اینورت از ۰/۰۸ به ۰/۱۵٪ در لایه روکش درازه حاصل شد. روند نزولی در ضریب نفوذ متقابل سیستم از $2/11 \times 10^{-9}$ m^2/s به $1/94 \times 10^{-9}$ با افزایش غلظت ساکاروز مشاهده گردید. افزایش غلظت اولیه شربت قندی، تأثیر معناداری در نرخ رشد کریستال نشان نداد. با کاهش قند کل برحسب ساکاروز در درازه، فاکتور کسر جرمی کریستال از ۲۵/۱ به ۲۰/۳ کاهش یافت. دمای انتقال شیشه‌ای برای درازه ۳۱/۲۷ °C بود و برای محلول ساکاروز- آب استفاده شده در این مطالعه ۵۱ °C پیش‌بینی شد. پیش‌بینی‌های مدل با نتایج تجربی مطابقت نشان داد. تغییرات این ویژگی‌ها در شرایط فرآیند مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: پنینگ سخت، کریستالیزاسیون شکر، مدل‌سازی، درازه

*نویسنده مسئول: m.esmaili@urmia.ac.ir

۱. مقدمه

مانند آبنبات سفت، ژله و کارامل) باشند [۱۱]. محصولات پنینگ با روکش سخت و نرم در طبقه‌بندی شیرینی‌های حاوی شکر (غیر کریستالی (مایع، آمورف، شیشه‌ای)، کریستالی، تا حدی کریستالی)، در دسته‌ی تا حدی کریستالی قرار می‌گیرند [۱۲]. با این وجود، درک ما از پارامترهای تأثیرگذار بر ویژگی‌های محصولات قنادی بسیار کم است زیرا انتقال حرارت، جرم و پدیده انتقال فاز، یعنی عوامل مؤثر بر فرایند کریستالیزاسیون، بسیار پیچیده و به هم وابسته هستند. مدل‌سازی این پدیده‌ها و پیش‌بینی فرایند تبلور در طی پروسه تولید و انبار محصولات، می‌تواند منجر به توسعه سریع‌تر و ارزان‌تر فرآیند، بهینه‌سازی فرآیندهای موجود، ایجاد دیدگاه‌های نوین در مورد تکنولوژی‌های جدید و برآورد عملکرد سیستم‌های پیچیده شود.

بن یوسف و هارتل خشک‌کردن، جذب رطوبت و تبلور را در حین فراوری و ذخیره‌سازی محصولات قنادی مدل‌سازی و شبیه‌سازی نمودند و کیفیت و انبارمانی را بر مبنای غلظت قند محاسبه شده، تبلور و حالت فاز، پیش‌بینی نمودند [۱۱]. همچنین، بن یوسف و همکارانش مدلی برای پیش‌بینی تبلور طی فرایند فیلم‌های نازک قند بر روی تکیه‌گاه متخلخل طی خشک شدن در خشک‌کن جریانی ارائه کردند. نتایج نشان داد که دمای خشک‌کردن ($60-95^{\circ}\text{C}$) و رطوبت نسبی هوا (0 تا 50%)، تأثیر قابل توجهی بر سرعت رشد ندارد، در حالی که سرعت هوای خشک‌کردن فقط در مقادیر کم (کم‌تر از 1 m/s) بر سرعت رشد تأثیر گذاشت. در این مطالعه، غلظت اولیه محلول در شرایط بررسی شده ($70-85\%$) تأثیری بر سرعت رشد نداشت [۱۳].

شاستری و هارتل، تبلور ساکاروز در فیلم‌های نازک ($55-50\ \mu\text{m}$) را با استفاده از تکنیک ویدئومیکروسکوپی، مطابق شرایطی که در فرآیندهای پنینگ سخت وجود دارد مطالعه نمودند. طبق گزارش آن‌ها هیچ‌گونه هسته‌زایی در فیلم‌های بدون دانه رخ نداد، در حالی که افزایشی خطی در بلورهای دانه‌دار حین خشک شدن دیده شد. سرعت رشد کریستال با افزایش دما ($25-30^{\circ}\text{C}$) و سرعت هوا ($12/5-2/4\text{ m/s}$) افزایش، اما با تغییر غلظت ساکاروز ($70-76\ \%/w/w$) و رطوبت نسبی ($0-66\%$) در دمای 30°C تغییر نکرد [۱۴].

فرآورده‌های قنادی^۱ از محصولات غذایی پرکالری و قابل هضم با محتوای قند بالا هستند که با طعم و بوی مطبوع مشخصی، تحت سه زیر گروه محصولات شکلاتی، قندی و آردی شناخته می‌شوند [۱]. عمده‌ترین ماده اولیه مورد استفاده در گروه محصولات قندی ساکاروز بوده و پدیده کریستالیزاسیون ساکاروز در صنایع غذایی و دارویی به‌وفور مشاهده می‌شود. نمونه‌ای از محصولات غذایی که در آن‌ها تبلور ساکاروز حائز اهمیت است عبارت‌اند از: شکر تصفیه شده، محصولات قنادی، غلات آماده مصرف و برخی از غذاهای میان وعده. گاهاً، پوشش نازکی از ساکاروز جهت ایجاد مانع محافظتی روی یک محصول غذایی یا قرص دارویی استفاده می‌شود. در این حالت، محلول ساکاروز هم زمان با خشک شدن متبلور می‌گردد. خشک شدن و تبلور فرآیندهای رقابتی هستند بدین معنی که خشک شدن باعث افزایش غلظت می‌شود در حالی که تبلور باعث کاهش غلظت در فاز مایع می‌گردد. پروفایل غلظت در هنگام خشک کردن و تبلور ساکاروز به نرخ نسبی هر کدام از این فرآیندها بستگی دارد و تا حد زیادی کیفیت و بافت قشر قندی تولیدی در این روش را کنترل می‌کند [۲]. پنینگ، فرآیندی برای ایجاد روکشی از شکر یا شکلات به‌صورت کنترل شده و لایه به لایه روی مغزی محصولات قنادی در یک دیگ چرخان است. پوشش قندی می‌تواند از نوع سخت که فقط حاوی شکر نیشکری یا چغندر قندی است، یا در صورت وجود شربت گلوکز، نرم باشد [۳-۶]. محصولات روکش‌دار برای اولین بار در اروپا در اژه^۲ نامیده شدند و احتمالاً از کلمه یونانی *tragein* به معنی «اندک اندک خوردن» اقتباس شده است [۷]. عملیات پنینگ اگرچه فرایندی بر پایه علم و دانش است ولی به‌عنوان یک هنر شناخته می‌شود [۸، ۹]. کنترل تبلور قندها در محصولات قنادی، از لحاظ ایجاد شکل ظاهری مناسب، بافت و انبارمانی یک عامل بحرانی محسوب می‌شود [۱۰]. بلورهای شکر در این محصولات، ممکن است به دو حالت مطلوب (به‌عنوان مثال فوندانت^۳، تافی و فاج^۴) یا نامطلوب

1. Confectionery products
2. Dragees
3. Fondant
4. Fudge

با آب مخلوط و جوشانده شد. سپس کرم تارتار به آن اضافه گردید و تا رسیدن به دمای مورد نظر (112°C ، 114°C و 117°C)، جوشاندن شربت ادامه یافت. این عملیات حداکثر 35 min به طول انجامید.

۳.۲. آزمون‌های پوشش قندی

برای تعیین بریکس پوشش قندی تهیه شده، از رفراکتومتر دستی (Portable Refractometer, Composants, France) در دمای اتاق استفاده گردید. ویسکوزیته شربت قندی تهیه شده با استفاده از رنومتر Anton Paar مدل (Physica MCR301) تعیین شد. pH شربت قندی با استفاده از pH متر ساخت کشور سنگاپور مدل (Cyberscan 2100) مشخص گردید. اندازه‌گیری قند اینورت شربت تهیه شده، با روش انسیتیتو برلین^۱ مطابق با استاندارد ملی ایران به شماره ۶۹ (شکر سفید) انجام شد.

۴.۲. روش تهیه درآژه فندق

جهت ایجاد لایه روکش قندی، شربت ساکاروز با دمای 100°C روی مغزی فندق داخل دیگ چرخان (دستگاه پَن آزمایشگاهی استنلس استیل ساخت ماشین‌سازی رایا صنعت تهران) ریخته شد. سرعت دوران دیگ در 24 rpm تنظیم گردید. برای تثبیت دمای فرآیند از یک شعله بیرونی استفاده شد و این دما در $70 \pm 2^{\circ}\text{C}$ حفظ گردید. با دمیدن مداوم هوا با دمای $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ رطوبت محیط داخلی دیگ حذف گردید. جهت کنترل دمای فرآیند از ترمومتر لیزری مدل UT309A ساخت کشور تایوان استفاده گردید. انجام عملیات پنینگ 30 min به طول انجامید. سپس با ادامه حرکت پن درآژه‌ها کاملاً خشک شدند.

۵.۲. تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی درآژه‌ها

برای اندازه‌گیری درصد رطوبت فندق و لایه روکش قندی از روش AOAC استفاده شد [17]. برای اندازه‌گیری فعالیت آبی درآژه‌ها دستگاه a_w سنج (شرکت Novasina، مدل TH-500 کشور سوئیس) استفاده شد. برای تعیین ضخامت لایه

پاندی و همکارانش به بررسی متغیرهای مؤثر فرآیند، بر افزایش وزن پوشش در دستگاه‌های پوشش‌دهی به‌روش پنینگ با استفاده از تکنیک‌های جدید تصویربرداری ویدئویی و شبیه‌سازی مونت کارلو پرداختند [15]. در پژوهش دیگری رشد کریستال ساکاروز از شربت‌های راکد ساکاروز در فیلم‌های نازک توسط ویدئو میکروسکوپی در دما و غلظت‌های مختلف بررسی شده است تا نرخ رشد بلور ساکاروز به‌عنوان تابعی از مواد جامد ساکاروز در چهار دما (40°C ، 55°C ، 70°C و 82°C) به دست آید. بر اساس نتایج این تحقیق، در دمای 40°C ، 55°C و 70°C ، نرخ رشد در فوق اشباعیت خیلی زیاد کاهش، اما در 82°C با افزایش فوق اشباعیت (در محدوده‌های آزمایشی) رشد ادامه یافته است [16].

در کشور ما تهیهی درآژه‌های قندی از سابقه طولانی برخوردار بوده و معمولاً با نام محلی انواع نقل، تولید می‌شود. هدف از این تحقیق، بررسی خواص ترموفیزیکی محلول‌های مورد استفاده و ارائه مدلی برای تعیین کیفیت و پایداری انباری درآژه فندق با روکش قندی بود. بدین منظور ساده‌ترین سیستم تهیه محصول قنادی جهت مدل‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. از محلول ساکاروز با غلظت‌های کاربردی، به‌عنوان لایه‌ی نازک قندی که بعد از تشکیل بلور روی سطح هسته جامد (فندق) در یک دیگ چرخان قرار می‌گیرد (آنچه در محصولات پنینگ رخ می‌دهد)، استفاده گردید. انبارمانی بر اساس فعالیت آبی و دمای انتقال شیشه‌ای پیش‌بینی شد. نتایج این تحقیق می‌تواند در شبیه‌سازی فرآیند کریستالیزاسیون قند حین تشکیل روکش در فرآیند پنینگ سخت مورد استفاده قرار گیرد.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. مواد

در این تحقیق از شکر سفید تولید کارخانه قند ارومیه، آب آشامیدنی، کرم تارتار اسپانیایی (Sosa) و فندق استفاده شد.

۲.۲. روش تولید پوشش قندی

78٪ شکر سفید، 21/93٪ آب و 0/07٪ کرم تارتار ($\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$) برای تهیه پوشش قندی استفاده شد. ابتدا شکر

که در آن w_1 و w_2 کسر وزنی ترکیبات (آب و ساکاروز)، Tg_1 و Tg_2 دمای انتقال شیشه‌ای مطلق اجزا (K) و k عددی ثابت است. برای Tg_1 آب ۱۳۸ K، برای Tg_2 برای ساکاروز خالص ۳۳۵ K و k برای ساکاروز-آب معادل ۴/۷ می‌باشد [۱۱-۱۳، ۱۸].

۸.۲. آنالیز آماری

آنالیز واریانس با نرم‌افزار آماری SPSS (ورژن ۲۲) در سطح احتمال ۵٪ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. به‌منظور بررسی اختلاف موجود بین مقادیر میانگین‌ها از آزمون چند دامنه‌ای دانکن استفاده گردید. تمامی آزمون‌های این پژوهش در سه تکرار صورت گرفت.

۹.۲. تئوری و مدل‌سازی فرآیند

در فرآیند پنینگ، تبلور ساکاروز در محیط ساکاروز - آب رخ داده و در اثر چرخش دیگ لایه‌هایی از محلول محتوی بلورهای ساکاروز در سطح مغزی‌ها قرار می‌گیرد. برای مدل‌سازی بایستی مقادیر ضریب نفوذ ساکاروز در سیستم ساکاروز-آب در فرآیند تبلور مشخص شود. ژمیریا^۵ در سال ۱۹۷۲ میلادی ضریب نفوذ متقابل (D_{AB}) سیستم‌های ساکاروز-آب را در محدوده دمایی ۱۰۰-۶۰°C محاسبه نمود. به دلیل شرایط مشابه در تبلور ساکاروز، در این پژوهش نیز از رابطه (۲)، ضریب نفوذ متقابل سیستم در هر سه تیمار محاسبه گردید که در آن TS درجه بریکس شربت‌های قندی، K_1 ، K_2 ، E_1 و E_2 اعداد ثابت بوده و مقادیر آن‌ها به صورت $K_1=1617/99$ و $K_2=1/8742$ (m^2/s) و $E_1=2492/44$ و $E_2=1755/01$ مورد استفاده قرار گرفت [۱۳، ۱۶، ۱۹].

$$D_{AB} = K_1 \exp(-E_1/T) + K_2 \exp(-E_2/T).TS \quad (2)$$

۱۰.۲. فشار بخار محاسباتی در داخل دیگ

قرار گرفتن محلول ساکاروز بر روی مغزی‌ها، منجر به تشکیل بافت قندی نسبتاً مرطوبی در قشر درازه‌ها می‌گردد. در عمل پنینگ، لزوماً باید رطوبت این بافت قندی کاهش

روکش بر حسب (mm)، از کولیس دیجیتالی ساخت ژاپن با مشخصات (Mitutoyo Corp. Model NO: CD-) و با دقت ۰/۰۱ mm (15CPX.Serial NO: 08298784) استفاده گردید. تعیین جرم فندق و لایه روکش قندی برحسب (g) به کمک ترازوی حساس (AX623, Sartorius, $\pm 0.001g$) انجام شد. درصد قندکل بر حسب ساکاروز گرم درصد لایه روکش مطابق استاندارد ملی ایران به شماره ۱۷۲۴ (نقل خلال بادام خوشبو) اندازه‌گیری گردید. درصد قند اینورت لایه روکش مطابق استاندارد ملی ایران به شماره ۶۹ (شکر سفید) تعیین شد.

۶.۲. تعیین دمای انتقال شیشه‌ای درازه با تکنیک

گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)^۱

دمای انتقال شیشه‌ای^۲ (Tg) به‌عنوان نقطه‌ای که یک سیال به حدی ویسکوز شود که خواص جامد مانند (مشخصات شیشه) از خود نشان دهد یا برعکس، دمایی که در آن ویسکوزیته شیشه به حدی کاهش یابد که سیال مانند گردد، تعریف می‌شود [۴]. DSC یکی از روش‌های متداول اندازه‌گیری انتقال شیشه‌ای می‌باشد [۱۲]. ۲۰ mg نمونه (درازه حاصل از شربت با بریکس ۸۷) با دمای ۱۰°C در هر دقیقه در محدوده دمای ۲۰۰-۰°C گرم شد. از دستگاه آنالیز حرارتی متلر تولدو^۳ مدل ۸۲۱e ساخت کشور سوئیس جهت انجام آزمون استفاده گردید.

۷.۲. برآورد دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط ساکاروز-آب

برای پیش‌بینی Tg مخلوط‌های مضاعف شیرین‌کننده یا شیرین‌کننده و آب، می‌توان از معادله گوردون و تیلور^۴ استفاده کرد. روس و کارل در سال ۱۹۹۱ روشی را برای محاسبه مقدار Tg ساکاروز - آب با استفاده از این معادله پیشنهاد کردند (رابطه ۱).

$$Tg = \frac{w_1 Tg_1 + k w_2 Tg_2}{w_1 + k w_2} \quad (1)$$

1. Differential Scanning Callorimetry
2. Glass Transition Temperature
3. Mettler toledo
4. Gordon and Taylor

بر حسب m است. ρ_s دانسیته کریستال ساکارز بر حسب kg/m^3 به عنوان تابعی از دما طبق رابطه (۷) رایزر^۶ محاسبه گردید [۲۴]، C غلظت توده‌ای، C_i غلظت ماده حل شده در حد فاصل محلول-کریستال بر حسب kg/m^3 می‌باشد. D_{AB} ضریب نفوذ متقابل در سیستم ساکاروز-آب است که تابعی از دما و غلظت محلول بر حسب m^2/s است. غلظت جزء حل شده در حد فاصل محلول-کریستال (C_i)، به عنوان غلظت اشباعی برای رشد محدود دیفوزیون در نظر گرفته شد، و رابطه آن با دما (محدوده $0-90^\circ C$) در معادله (۸) نشان داده شده است [۲۵]. معادله (۶) شامل دو ترم ضریب نفوذ (D_{AB}) و فوق اشباعیت ($C-C_i$) است که هر دو به غلظت محلول بستگی دارد. ضریب نفوذ با افزایش غلظت کاهش، در حالی که فوق اشباعیت با افزایش غلظت، افزایش می‌یابد. میزان رشد وقتی که فوق اشباعیت یا ضریب نفوذ صفر باشد، صفر است. پس از تعیین دانسیته کریستال ساکارز (معادله ۷) و غلظت ماده حل شده (معادله ۸)، ضخامت لایه مرزی از معادله (۶) محاسبه شد.

$$\rho_s = (15887 - 47285 \times 10^{-6} \times T) \times 10^{-6} \quad (7)$$

$$C_i = 64397 + 0.7251 \times T + 0.020569 \times T^2 - 91.35 \times 10^{-6} \times T^3 \quad (8)$$

۱۲.۲. کسر جرمی کریستال^۷ (CMF)

محتوای کریستالی در یک شیرینی، یا کسر جرمی کریستال (CMF)، نقش به‌سزایی در بافت محصول و کیفیت خوراکی آن دارد. CMF از صفر در محصولات کاملاً آمورف (آدامس و ژله، مارشمالو، نوقا) تا ۹۸-۹۵٪ در قرص و پودرهای آب نباتی [۲۶]، در سطوح مختلف (آب نبات‌های جویدنی تقریباً ۱۰-۵٪، حدود ۳۵-۳۰٪ در فاج، فوندانت تقریباً ۶۰-۴۵٪) متغییر است [۱۲]. CMF برای یک سیستم ساده از تعادل جرمی قابل محاسبه است (رابطه ۹) [۲۷].

$$CMF = \frac{S_T - S_S}{w_T - w_\omega} \quad (9)$$

S_T کل ساکارز موجود در محصول نهایی در g پایه آب است، S_S حلالیت ساکارز در دمای اتاق بر پایه g آب،

داده شود. برای تعیین فشار بخار ناشی از تبخیر آب از محلول ساکاروز بافت قندی طی خشک‌کردن درازمه‌ها، می‌توان از فشار جزئی بخار آب در سطح محلول استفاده نمود (رابطه ۳).

$$P = P_w^0 \times a_w \quad (3)$$

$$P_w^0 = 10^{(127347 - 5940.089 / (230 + T))} \quad (4)$$

P_w^0 فشار بخار آب خالص در دمای محلول و a_w فعالیت آبی در سطح می‌باشد. پری و چیلتون^۱ فرمولی برای محاسبه فشار بخار آب خالص طبق رابطه (۴) بر حسب $mm\ Hg$ ارائه کردند. دما (T) برحسب K می‌باشد [۱۳، ۲۰]. فعالیت آبی محلول ساکاروز تابعی از کسر مولی آب در محلول است و تولدو^۲ معادله‌ای جهت محاسبه آن ارائه نموده است (رابطه ۵) [۱۳، ۲۱].

$$\log \frac{a_w}{x_w} = -k_s (1 - x_w)^2 \quad (5)$$

که در آن x_w کسر مولی آب در محلول است و k_s یک عددی ثابت است. نوریش^۳ (۱۹۶۶) مقدار k_s را برای محلول‌های ساکاروز ۲/۷ محاسبه کرد. غلظت رطوبت سطح محلول ساکاروز در تعادل با فعالیت آب هوای اطراف فرض می‌شود و از معادلات فوق قابل محاسبه است [۱۳، ۲۲].

۱۱.۲. بررسی نرخ رشد کریستال

نرخ رشد وابستگی زیادی به نفوذ ساکاروز درون محلول و شیب پتانسیل شیمیایی دارد. وی^۴ در سال ۱۹۸۱ رابطه (۶) را برای زمانی که دیفوزیون، نرخ انتقال جرم را محدود می‌کند (برای محلول‌های ساکارز بالاتر از $40^\circ C$) و ضخامت لایه مرزی بسیار کوچک‌تر از اندازه مشخص کریستال است، ارائه نمود [۱۱، ۱۳، ۱۶، ۲۳].

$$G = \frac{2D_{AB}}{\rho_s \delta} (C - C_i) \quad (6)$$

G نرخ رشد کریستال بر حسب m/s و δ ضخامت لایه مرزی^۵

6. Reiser
7. Crystal mass fraction

1. Perry & Chilton
2. Toledo
3. Norrish
4. Wey
5. Boundary layer thickness

W_T کل مواد جامد موجود در فرمولاسیون بر پایه ۱۰۰g ۲۰ به ۳۵ min افزایش یافت. لذا در محلول‌های با بریکس بالا، جهت انحلال کامل، باید دما افزایش داده شود و چون غلظت محلول به اندازه‌ای است که انتقال حرارت در آن به سهولت انجام نمی‌شود در نتیجه زمان لازم جهت انحلال نیز افزایش پیدا می‌کند. با افزایش زمان از ۲۰ به ۳۵ min و دما از ۱۱۲ به ۱۱۷ °C، به دلیل تجزیه ساکاروز و بروز اینورسیون مطابق جدول (۱)، افت pH نیز افزایش یافته و از ۷/۹ به ۷/۳ رسید.

۳. نتایج و بحث

ویژگی‌های شربت قندی مورد استفاده برای پوشش‌دهی درآژه‌ها در جدول (۱) نشان داده شده است. مدت زمان مورد نیاز برای تهیه شربت ساکاروز اولیه تابع درجه بریکس مورد نظر بوده و با افزایش درجه بریکس از ۸۰ به ۸۷، این مدت از

جدول (۱) ویژگی‌های شربت قندی مورد استفاده برای پوشش‌دهی درآژه‌ها

Table 1. Properties of sugar syrup used in coating dragees

قند اینورت (%) Invert sugar (%)	ویسکوزیته (Pa.s) Viscosity (Pa.s)	pH	دمای انحلال (°C) Dissolution temperature (°C)	زمان تهیه شربت (min) Syrup preparation time (min)	بریکس شربت قندی The Brix of sugar syrup
0.018 ± 0.0006 ^a	0.171 ± 0.015 ^a	7.9 ± 0.02 ^a	112	20	80
0.026 ± 0.0008 ^b	0.282 ± 0.015 ^b	7.8 ± 0.07 ^b	114	25	85
0.058 ± 0.0004 ^c	0.608 ± 0.1 ^c	7.3 ± 0.07 ^c	117	35	87

مقادیر میانگین ± انحراف معیار می‌باشند. حروف بالانویس متفاوت در هر ستون تفاوت معنی‌داری را نشان می‌دهد (p < 0.05).
The values are as mean ± SD. Different superscript letters in each column show a significant difference (p < 0.05).

نتایج آزمون‌های فیزیکی و شیمیایی درآژه‌ها شامل فعالیت آب، وزن و رطوبت لایه روکش و مغزی، ضخامت روکش، درصد قند کل و قند کل بر حسب ساکاروز و قند اینورت روکش، نرخ رشد درآژه، ضریب نفوذ متقابل و CMF در جدول (۲) نشان داده شده است.

جدول (۲) پارامترهای اندازه‌گیری شده در سه تیمار مختلف

Table 2. Measuring parameters at three different treatments

شربت با بریکس ۸۷ 87° Brix syrup	شربت با بریکس ۸۵ 85° Brix syrup	شربت با بریکس ۸۰ 80° Brix syrup	پارامترهای اندازه‌گیری شده Measuring parameters
0.531 ± 0.01 ^b	0.552 ± 0.003 ^a	0.549 ± 0.003 ^a	فعالیت آبی درآژه (a _w) Water activity of dragee (a _w)
3.83 ± 0.4 ^a	4.28 ± 0.46 ^b	4.31 ± 0.46 ^b	وزن لایه روکش (g) Coat weight (g)
1.1 ± 0.15 ^a	1.12 ± 0.14 ^a	1.08 ± 0.12 ^a	وزن مغزی فندق (g) Hazelnut kernel weight (g)
3.8 ± 0.54 ^a	3.65 ± 0.48 ^a	3.76 ± 0.85 ^a	ضخامت روکش (mm) Coating thickness (mm)
5.69 ± 0.4 ^a	3.98 ± 0.38 ^b	4.60 ± 0.43 ^b	رطوبت لایه روکش (%) Coat moisture (%)
3.55 ± 0.88 ^b	2.87 ± 0.54 ^a	3.51 ± 0.47 ^b	رطوبت مغزی فندق (%) Hazelnut kernel moisture (%)
85.71 ± 0.26 ^b	88.88 ± 0.92 ^a	89.42 ± 0.04 ^a	قند کل لایه روکش (%) Total sugar of coat (%)
81.43 ± 0.26 ^b	84.4 ± 0.28 ^a	84.94 ± 0.21 ^a	قند کل لایه روکش (بر حسب ساکاروز %) Total sugar of coat (g% sucrose)

0.15 ± 0.005^b	0.10 ± 0.02^a	0.08 ± 0.002^a	قند اینورت لایه روکش (%) Invert sugar of coat (%)
127 ± 0.02^a	122 ± 0.02^a	125 ± 0.03^a	میانگین نرخ رشد درآژه ($\mu\text{m}/\text{min}$) Average growth rate of dragee ($\mu\text{m}/\text{min}$)
1.94×10^{-9}	2.06×10^{-9}	2.11×10^{-9}	ضریب نفوذ متقابل (m^2/s) Mutual diffusion coefficient (m^2/s)
20.3 ± 0.7^b	24.4 ± 0.7^a	25.1 ± 0.6^a	کسر جرمی کریستال Crystal mass fraction

مقادیر میانگین \pm انحراف معیار می‌باشند. حروف بالانویس متفاوت در هر ردیف تفاوت معنی‌داری را نشان می‌دهد ($p < 0.05$)
The values are as mean \pm SD. Different superscript letters in each column show a significant difference ($p < 0.05$).

۱.۳. فعالیت آبی

در محصولات قنادی، مقدار فعالیت آبی عمدتاً توسط محتوای رطوبت و قند موجود در فرمولاسیون آن‌ها تعیین می‌شود. قندها علاوه بر نقش محافظتی در ایجاد خواص ارگانولپتیکی، در خواص عملکردی و تکنولوژیکی محصول مؤثرند و همچنین اسیدیته را تنظیم و فعالیت آبی را کاسته و با افزایش انرژی اتصال آب در مواد، احتمال رشد میکروارگانیسم‌ها را کاهش می‌دهند [۲۸]. همان‌طور که در نتایج (جدول ۲) مشاهده می‌شود تغییرات فعالیت آبی به عنوان تابعی از درجه بریکس شربت مورد استفاده از یک روند خاص تبعیت نمی‌کند. با توجه به وضعیت رقابتی بین دو پدیده کریستالیزاسیون و خشک‌کردن در فرآیند پنینگ و غلظت مشابه قند در روکش درآژه‌ها، این تغییرات قابل انتظار است. میزان فعالیت آبی در انواع درآژه تولیدی کمتر از ۰/۵۶ است و از لحاظ علمی امکان رشد میکروارگانیسم‌ها در این نوع درآژه‌ها وجود ندارد، زیرا حداقل فعالیت آبی برای رشد قارچ‌های خشکی‌دوست که مقاوم‌ترین میکروارگانیسم‌ها در برابر فعالیت آبی پایین هستند، برابر با ۰/۶۱ می‌باشد [۲۹]. لذا اندازه‌گیری فعالیت آبی از نقطه نظر حفظ سلامت محصول، زمان نگهداری، رنگ و طعم حایز اهمیت بوده و اطلاع از آن می‌تواند در تعیین محدوده رطوبت نسبی بهینه جهت انبارمانی محصول و نیز استفاده از ظروف بسته‌بندی مناسب، مفید واقع شود.

۲.۳. وزن - رطوبت - ضخامت

نتایج تغییرات وزن، رطوبت و ضخامت در جدول (۲) ارائه شده است. نوسانات مشاهده شده در وزن لایه روکش (۴/۳۱)

۳/۸۳ g - می‌تواند ناشی از مساحت سطح مغزی‌ها باشد که در این صورت درجه بریکس یا سینتیک رشد کریستال نمی‌تواند تأثیری در وزن این لایه داشته باشد. به نظر می‌رسد کاهش رطوبت لایه روکش و پایین بودن رطوبت مغزی فندق ناشی از اثر متقابل دو پدیده کریستالیزاسیون و خشک شدن باشد. ضخامت روکش می‌تواند تحت تأثیر سرعت رشد کریستال باشد.

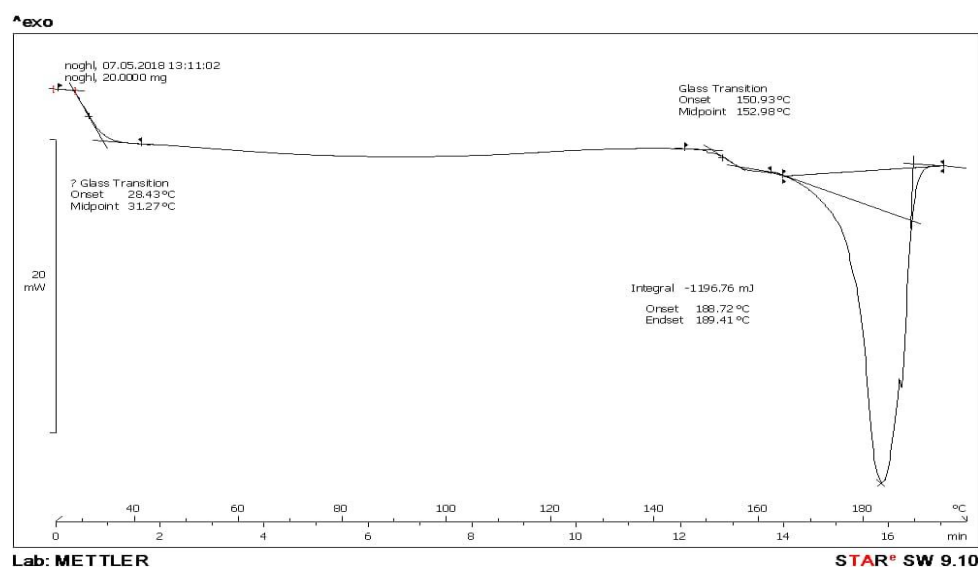
۳.۳. درصد قند

مقدار قند کل یک پارامتر مهم در تعیین ویژگی‌های کیفی محصولات قنادی است [۳۰]. حالات قند در این محصولات به سه فرم غیرکریستالی (مایع، آمورف، شیشه‌ای)، تا حدی کریستالی و کریستالی بوده [۲۷] و قندها در حالت‌های مختلف دارای خواص فیزیکی متفاوتی هستند که این عامل منشا تفاوت در ویژگی‌های محصولات قنادی است. لایه روکش درآژه قندی فندق محتوی ساکاروز، قند اینورت و آب است. در مطالعه حاضر کاهش درصد قند کل در لایه روکش درآژه از ۸۹/۴۲ به ۸۵/۷۱٪ می‌تواند ناشی از کاهش ضریب نفوذ (از $10^{-9} \times 2/11$ به $10^{-9} \times 1/94$) باشد. روند صعودی ۰/۰۸، ۰/۱۰ و ۰/۱۵ غلظت قند اینورت در لایه روکش درآژه با افزایش غلظت محلول ساکاروز اولیه از ۸۰ به ۸۷، می‌تواند نتیجه بالا بودن غلظت ساکاروز به‌عنوان سوبسترا باشد. از طرفی افزایش درجه بریکس، سبب افزایش زمان تهیه شربت و دمای عملیاتی شده و لذا ساکاروز مدت زمان طولانی‌تری در معرض دمای بالا قرار می‌گیرد و تجزیه بیشتر ساکاروز و افزایش درصد قند اینورت در لایه روکش درآژه را باعث می‌گردد.

۴.۳. دمای انتقال شیشه‌ای

شیشه‌ای (ویژگی‌هایی شبیه سیال دارند و ماندگاری آن‌ها بستگی به این دارد که Tg چقدر از دمای محیط پایین‌تر است. ترموگرام DSC نقطه ذوبی در محدوده °C ۱۶۵-۱۹۰ را نشان می‌دهد، با حداکثر اوج در °C ۱۸۵. نتیجه آزمون DSC در شکل (۱) نشان داده شده است. دمای انتقال شیشه‌ای نمونه تهیه شده با شربت قندی با درجه بریکس ۸۷، °C ۳۱/۲۷ تعیین شد و نشان می‌دهد که این نوع فراورده بایستی در محدوده دمایی پایین‌تر از °C ۳۱ نگهداری شود. Tg محلول ساکاروز - آب مورد استفاده در این مطالعه نیز طبق رابطه (۱) حدود ۳۲۴K یا °C ۵۱ پیش‌بینی می‌شود.

از آنجایی که دمای انتقال شیشه‌ای در بسیاری از محصولات قنادی به‌عنوان شاخص بافت و ماندگاری است، بسیار حایز اهمیت می‌باشد. محصولات قنادی با Tg بالاتر از دمای محیط در حالت شیشه‌ای قرار دارند جایی که تحرک مولکولی بسیار کم است و مولکول‌ها اتصال قوی‌تری باهم دارند و آزاد نیستند تا حرکت (چرخشی یا انتقالی) کنند. این محصولات به‌دلیل داشتن Tg بالاتر از دمای محل نگهداری، پایدار باقی مانده و در مقابل جذب رطوبت محافظت می‌شوند (که دمای انتقال شیشه‌ای را پایین می‌آورد). محصولاتی با Tg کمتر از دمای محیط (نه در حالت



شکل (۱) دمای انتقال شیشه‌ای درآژه حاصل از شربت با بریکس ۸۷
Fig 1. Glass transition temperature of sample prepared from 87° Brix syrup

سطح تقریباً ثابت باقی می‌ماند. دلیل ثابت بودن غلظت در سطح خشک‌کردن، ناشی از حذف رطوبت محلول ساکاروز در این سطح است. یعنی خروج رطوبت به یک افزایش غلظت ساکاروز در سطح منتهی می‌گردد که علی‌رغم کاهش اشباعیت ناشی از کریستالیزاسیون در سطح، در همه موارد این غلظت تقریباً یکسان است [۱۴]. این پدیده با نتایج به دست آمده توسط سایر پژوهشگران [۱۱، ۱۳، ۱۴] مشابهت دارد.

۵.۳. تأثیر بریکس شربت قندی بر سرعت رشد درآژه‌ها

مطابق جدول (۲) افزایش غلظت اولیه شربت قندی، تأثیر معناداری در نرخ رشد کریستال نشان نداد. این شباهت در سینتیک رشد کریستال در تمام سطوح غلظت اولیه ساکاروز به‌نظر می‌رسد ناشی از این پدیده باشد که در همه غلظت‌های تهیه شده‌ی ساکاروز، یک افزایش ناگهانی در غلظت ساکاروز در سطح خشک‌کردن رخ می‌دهد که غلظت در این

برای تأثیر غلظت اولیه ساکاروز در محدوده ۸۰-۷۰٪ در فیلم نازک ساکاروز بر نرخ رشد کریستال ارایه شده است [۱۱]، ۱۳، ۳۱].

همچنین در تحقیقی دیگر نرخ رشد کریستال برای فرآورده پشمک در دمای 82°C با استفاده از رابطه (۶)، تقریباً $90 \mu\text{m}/\text{min}$ گزارش شده است [۱۱].

۹.۳. شاخص CMF

مقادیر CMF محاسبه شده در جدول (۲) نشان می‌دهد که در شاخص قند کل بر حسب ساکاروز با مقادیر $84/94$ ، $84/4$ و $81/4$ ٪ در محصول نهایی، به ترتیب روند نزولی $25/1$ ، $24/4$ و $20/3$ در میزان CMF مشاهده شده، یعنی منجر به تولید محصولی نرم‌تر گردیده است. بدین ترتیب با جایگزینی ساکاروز توسط قندهای دیگر به‌عنوان مثال شربت ذرت می‌توان تغییراتی در بافت نهایی محصولات تولید شده ایجاد کرد. نتایج مشابهی نیز توسط ارگون و هارتل برای محصول قنادی فندانگ گزارش شده است که با افزودن شربت ذرت به فرمولاسیون، CMF کاهش یافته و فندانگ نرم‌تری حاصل شده است [۲۷].

با استفاده از شیرین‌کننده‌های نسل جدید که از نظر ماهیت شیمیایی، میزان شیرینی و خواص فن‌آوری (از جمله توانایی اتصال آب) متفاوت هستند می‌توان میزان مصرف شکر سفید را کاهش داده و محصولات متنوعی تولید کرد [۲۸].

۴. نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر به مطالعه و ارایه مدلی برای تعیین کیفیت و پایداری انباری درآژه فندق با روکش قندی پرداخته است. یک مدل ریاضی، بر اساس محاسبات ضریب نفوذ، نرخ رشد کریستال و ضخامت لایه مرزی طی فرآیند پنینگ، برای پیش‌بینی کریستالیزاسیون طرح شد. پارامترهای مدل مستقیماً با شرایط یا متغیرهای فرآیند مرتبط بوده و می‌توانند به‌طور مستقل اندازه‌گیری شوند. با مجموعه‌ای بسیار محدود از آزمایشات، می‌توان به‌سرعت اثر متغیرهای فرآیند را ارزیابی کرد. نتایج تجربی نرخ رشد مؤثر درآژه بین $122-127 \mu\text{m}/\text{min}$ در دمای 70°C با تئوری رشد کریستال پیش‌بینی شده ارتباط خوبی نشان داد. با این حال، اثرات

۶.۳. ضریب نفوذ متقابل ساکاروز - آب (D_{AB})

بررسی ضریب نفوذ متقابل ساکاروز-آب در فرآیند پنینگ درآژه فندق، با استفاده از تیمارهای مختلف نشان داد که استفاده از غلظت‌های اولیه متغیر، می‌تواند مقادیر این ضریب را کاهش دهد. بر اساس نتایج در غلظت‌های اولیه ۸۰، ۸۵ و ۸۷ شربت ساکاروز به ترتیب روند نزولی $2/11$ ، $2/06$ و $1/94 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ در میزان ضریب نفوذ متقابل سیستم مشاهده شد (جدول ۲). نتایج مشابهی برای فیلم و محلول ساکاروز توسط بن یوسف و همکارانش و نیز هاوول و همکارانش گزارش شده است [۱۳، ۱۶].

۷.۳. فشار بخار محاسباتی در داخل دیگ

فشار بخار یک خاصیت ترمودینامیکی مهم در طراحی تجهیزات فرآیند است. از این رو، داده‌های فشار بخار تجربی بسیار ارزشمند هستند. نوع مولکول‌های تشکیل دهنده، پارامتر مهمی است که فشار بخار محصول نهایی را تعیین می‌کند. در این تحقیق با استفاده از رابطه ۵، میزان فعالیت آبی محلول ساکاروز $0/71$ ، فشار بخار آب خالص در دمای محلول، $0/35 \text{mm Hg}$ (رابطه ۴) و فشار بخار ناشی از تبخیر آب (معادله ۳) در فرآیند پنینگ، $0/25 \text{mm Hg}$ محاسبه گردید. این داده‌ها برای محاسبات سرعت خشک کردن هوا در طراحی تجهیزات مربوطه می‌تواند مفید واقع شود.

۸.۳. بررسی نرخ رشد کریستال

با استفاده از رابطه (۶) مقدار متوسط δ ، $5/01$ ، $10/24$ و $12/01 \mu\text{m}$ به ترتیب برای تیمارهای با درجه بریکس ۸۰، ۸۵ و ۸۷ برآورد شد (جدول ۲). در نتیجه می‌توان میزان رشد بلورها به‌عنوان تابعی از دما و غلظت اطراف یک کریستال ساکاروز را تخمین زد. مقدار δ برای فیلم نازک ساکاروز توسط بن یوسف و همکارانش حدود $53/2 \mu\text{m}$ گزارش شده است [۱۳] و در منابع دیگر برای فیلم ساکاروز با محلول‌های غلظت کم حدود $37 \mu\text{m}$ و برای محلول‌های غلیظ $100-1000 \mu\text{m}$ گزارش شده است [۱۶].

افزایش غلظت اولیه شربت قندی از ۸۰ به ۸۷، تأثیر معناداری در نرخ رشد کریستال نشان نداد. نتایج مشابهی

کریستالیزاسیون، مطالعات بیشتری برای استدلال مشارکت نیروی محرکه فوق اشباعیت و محدودیت‌های سینتیکی روی شکل‌گیری و رشد بلور لازم است.

تشکر و قدردانی

از حمایت مالی دانشگاه ارومیه قدردانی به‌عمل می‌آید.

غلظت ساکاروز در پدیده پنینگ پیچیده‌تر است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت اولیه ساکاروز، سرعت رشد کریستال تقریباً ثابت می‌ماند. بر اساس نتایج، برای کنترل کیفیت درازة‌های قندی، اثر تغییر در شرایط فرآیند مانند دما، رطوبت نسبی و سرعت هوای خشک‌کردن و عوامل تعدیل‌کننده دمای انتقال شیشه‌ای می‌تواند بر سرعت رشد کریستال اثر گذار باشد. جهت بهبود قابلیت کنترل

منابع

- [1] Normamatovich, F.P., Shovaliev, I.Kh., Bulyayev, Z.K., khnazarovich, M.G., Malikov, Z.M. (2021). Rational for the application of the HACCP system in the production of functional food products. *Eur. J. Mol. Clin. Med.*, 8(3), 1535-1539.
- [2] Shastry, A.V., & Hartel, R.W. (1996). Crystallization during drying of thin sucrose films. *J. Food Eng.* 30(1-2), 75-94.
- [3] Lees, R., & Jackson, E.B. (1973). Other Confectionery Types. In *Sugar Confectionery and Chocolate Manufacture* (pp. 324-339). Springer, Boston, MA.
- [4] McGill, J., & Hartel, R.W. (2020). Water Relations in Confections. *Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications*, 483-500.
- [5] Fellows, P.J. (2009). *Food processing technology: principles and practice*. Elsevier.
- [6] Edwards, W.P. (2018). *The science of sugar confectionery*. *R. Soc. Chem.*
- [7] Aebi, M. (2017). Chocolate panning. *Beckett's Industrial Chocolate Manufacture and Use*, 431-449.
- [8] Flanyak, J. (1998). Panning technology: an overview. *The MC.*, 65-74.
- [9] Huzinec, B. (2010). Sugarless panning. *The MC.*, 90(6), 41-50.
- [10] Hartel, R.W. (2001). *Crystallization in foods*. Aspen Publishers.
- [11] Ben-Yoseph, E., & Hartel, R.W. (2006). Computer simulation of sugar crystallization in confectionery products. *IFSET.*, 7(3), 225-232.
- [12] Hartel, R.W., Ergun, R., & Vogel, S. (2011). Phase/state transitions of confectionery sweeteners: Thermodynamic and kinetic aspects. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 10(1), 17-32.
- [13] Ben-Yoseph, E., Hartel, R.W., & Howling, D. (2000). Three-dimensional model of phase transition of thin sucrose films during drying. *J. Food Eng.*, 44(1), 13-22.
- [14] Shastry, A.V., & Hartel, R.W. (1996). Crystallization and drying in thin sucrose films during panning. *J. food sci.*, 61(5), 978-981.
- [15] Pandey, P., Katakdaunde, M., & Turton, R. (2006). Modeling weight variability in a pan coating process using Monte Carlo simulations. *AAPS PharmSciTech.*, 7(4), E2-E11.
- [16] Howell, T.A., Ben-Yoseph, E., Rao, C., & Hartel, R.W. (2002). Sucrose crystallization kinetics in thin films at elevated temperatures and supersaturations. *Cryst. Growth Des.*, 2(1), 67-72.
- [17] Horwitz, W. (1975). Official methods of analysis, Vol. 222. *J. Assoc Off Anal Chem.*
- [18] Roos, Y., & Karel, M. (1991). Applying state diagrams to food processing and development. *Food Tech.*, 45(12), 66-68.
- [19] Zhmyria, L.P. (1972). Concentration and temperature ratios of coefficients of mutual diffusion. *Izv Vyssh Ucheb Zaved Pishch Tekhnol.*, 2, 125-128.
- [20] Perry, R.H., Chilton, C.H., & Kirkpatrick, S.D. (1973). Chemical Engineers Handbook. Section 3. *McGraw Hill. New York, 1*, 973.
- [21] Toledo, R.T., Singh, R.K., & Kong, F. (2007). *Fundamentals of food process engineering* (Vol. 297). New York: Springer.
- [22] Norrish, R.S. (1966). An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionery syrups. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 1(1), 25-39.
- [23] Wey, J.S. (1981). Basic crystallization processes in silver halide precipitation. *Preparation and Properties of Solid-State Materials*, 6, 67-117.
- [24] Mathlouthi, M., & Reiser, P. (Eds.). (1995). *Sucrose: properties and applications*. Springer Sci.
- [25] Pancoast, H.M., & Junk, W.R. (1980). Handbook of Sugars, AVI Pub. Co., Westport, CT, 46.
- [26] Ergun, R., Lietha, R., & Hartel, R.W. (2010). Moisture and shelf life in sugar confections. *Crit Rev Food Sci Nut.*, 50(2), 162-192.

- [27] Ergun, R., & Hartel, R.W. (2009). Phase transitions in confections: the graining factor approach. *MC*, 89(10), 51-55.
- [28] Plotnikova, I.V., Zharkova, I.M., Magomedov, G.O., Magomedov, M.G., Khvostov, A.A., & Miroshnichenko, E.N. (2021). Forecasting and quality control of confectionery products with the use of “water activity” indicator. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 640, No. 6, p. 062003). IOP Publishing.
- [29] Adams, M.R., & Moss, M.O. (2008). *Food microbiology. R. Soc. Chem.*
- [30] Lekahena, V.N.J., & Boboleha, M.R. (2020). The Effects of Sucrose Substitution with Sorbitol on Physicochemical Properties and Sensory Evaluation of Seaweed Jelly Candy. In *5th International Conference on Food, Agriculture and Natural Resources (FANRes 2019)*. Atlantis Press. (pp 263-267)
- [31] Howell, T., & Hartel, R. (2001). Drying and crystallization of sucrose solutions in thin films at elevated temperatures., *J. Food Sci*, 66(7), 979-984.