



Food Hydrocolloids

**Food formulation course,
PhD Course,**

Dr Ali Nasirpour

1391

واژه هیدروکلئید به گروهی از پلی ساکاریدها و پروتئینها اطلاق می شود که موجب ایجاد ویژگی های متعددی از قبیل thickening و gelling در محلول های آبی شده، موجب پایداری فوم ها، امولسیونها و دیسپرسیون ها شده، از تشکیل کریستالهای یخ و شکر جلوگیری کرده و در آزاد شدن flavors نقش دارند. مهمترین هیدروکلئیدهای مورد استفاده در جدول 1 ارائه شده است.

Table 1.1 Source of commercially important hydrocolloids

Botanical	
	<i>trees</i>
	cellulose
	<i>tree gum exudates</i>
	gum arabic, gum karaya, gum ghatti, gum tragacanth
	<i>plants</i>
	starch, pectin, cellulose
	<i>seeds</i>
	guar gum, locust bean gum, tara gum, tamarind gum
	<i>tubers</i>
	konjac mannan
Algal	
	<i>red seaweeds</i>
	agar, carrageenan
	<i>brown seaweeds</i>
	alginate
Microbial	
	xanthan gum, curdlan, dextran, gellan gum, cellulose
Animal	
	Gelatin, caseinate, whey protein, chitosan

در سالهای اخیر میزان مصرف این ترکیبات به شدت افزایش یافته است. این ترکیبات در غلظت های بسیار کم گاهی کمتر از یک درصد بر ویژگی های بافتی و ارگانولپتیک محصولات اثرات زیادی دارند. برای مثال در خوراک لویا جهت افزایش ویسکوزیته از نشاسته ذرت استفاده می شود در حالیکه در سس های شیرین و ترش از صمغ گوار استفاده می شود. در بسیاری از دسرها و سس مایونز از زانتان به عنوان thickener استفاده می شود. در سس مایونز از زانتان و گوار به طور همزمان جهت کاهش میزان چربی استفاده می شود. در ماست از ژلاتین معمولاً استفاده می شود. در مرباها بیشتر از پکتین استفاده می شود. هیدروکلئیدها متعددی به عنوان

جایگزین چربی در صنعت توسعه پیدا کرده اند. بازار جهانی هیدروکلونیدها در حدود 4.4 میلیارد دلار با حجم تولید 260 هزار تن است و رشد آنها در حدود 2-3 درصد است. انتخاب هیدروکلونید بستگی به عواملی از قبیل ویژگی های آنها، قیمت و نحوه توزیع دارد. از اوایل 1970 که زانتان معرفی گردید، برخلاف قیمت بالای آن در بسیاری از محصولات استفاده می شود. این صمغ محلول های بسیار ویسکوز، highly shear thinning در غلظت های بسیار کم و همچنین ویسکوزیته محلول با تغییر pH، حضور نمک ها و درجه حرارت تغییر نمی کند. ویسکوزیته بالا در سرعت های برش کم موجب جلوگیری از جدا شدن ذرات پراکنده در فاز پیوسته شده به علاوه ویژگی shear thinning آن موجب جریان یافتن محصول با تکان دادن ظرف آنها می شود. لذا در سس ها کاربرد فراوان دارد. ژلاتین به عنوان اولین ترکیب ژل کننده کاربرد دارد. با توجه به افزایش قیمت این ماده در سال های اخیر تحقیقاتی جهت انتخاب جایگزین این ماده به عمل آمده است.

thickening characteristics

ویسکوزیته محلول های پلیمری در غلظت بحرانی critical concentration (C^*) به شدت افزایش می یابد. که نشان دهنده عبور از منطقه dilute region که در آن مولکول های پلیمر به طور مستقل در محلول حرکت کرده بدون نفوذ به یکدیگر به منطقه semi-dilute region که مولکولها با یکدیگر تماس داشته و ممکن است در داخل یکدیگر نفوذ کنند. محلول های پلی ساکاریدی در غلظت های بسیار کمتر از C^* رفتار نیوتنی از خود نشان می دهند البته در غلظت های بالاتر از C^* رفتارهای غیر نیوتنی معمولاً مشاهده می شود. پلی مرهای باردار ویسکوزیته بیشتری نسبت به پلیمرهای غیر باردار با وزن مولکولی مشابه دارند که دلیل آن بازتر بودن ساختار آنها به دلیل دافعه های الکترواستاتیکی می باشد. تنظیم pH و قدرت یونی جهت کاهش تفکیک پلیمر موجب کاهش ویسکوزیته آن می گردد. استئنا کربوکسی متیل سلولز و زانتان که با افزودن الکترولیت ویسکوزیته آنها افزایش می یابد. مهمترین هیدروکلونید هایی که جهت افزایش ویسکوزیته از آنها استفاده می شوند در جدول 1.5 ارائه شده است.

Table 1.5 Main hydrocolloid thickeners

Xanthan gum

Very high low-shear viscosity (yield stress), highly shear thinning, maintains viscosity in the presence of electrolyte, over a broad pH range and at high temperatures.

Carboxymethyl cellulose

High viscosity but reduced by the addition of electrolyte and at low pH.

Methyl cellulose and hydroxypropyl methyl cellulose

Viscosity increases with temperature (gelation may occur) not influenced by the addition of electrolytes or pH.

Galactomannans (guar and locust bean gum)

Very high low-shear viscosity and strongly shear thinning. Not influenced by the presence of electrolyte but can degrade and lose viscosity at high and low pH and when subjected to high temperatures.

محلول های هیدروکلوئید معمولاً ویسکوالاستیک بوده میزان مدولهای storage و loss در آنها قابل اندازه گیری است. در محلولهای رقیق با غلظت کمتر از c^* اغلب پلیمرها \bar{G} بزرگتری نسبت به G' در اغلب فرکانس ها از خود نشان می دهند. هر دو G' و \bar{G} وابستگی زیادی به فرکانس دارند. \bar{G} وابسته به فرکانس ω بوده در حالیکه G' وابسته به فرکانس ω^2 می باشد. در نتیجه در فرکانس های بالا $G' > \bar{G}$ است. در غلظت های بالاتر از c^* ، G' و \bar{G} هر دو وابسته به فرکانس بوده ولی G' بزرگتر از \bar{G} در محدوده وسیعی از فرکانس است. شکل 1.7 وابستگی به فرکانس را برای صمغ گوار و در غلظت های 0.5 و 2 درصد نشان می دهد.

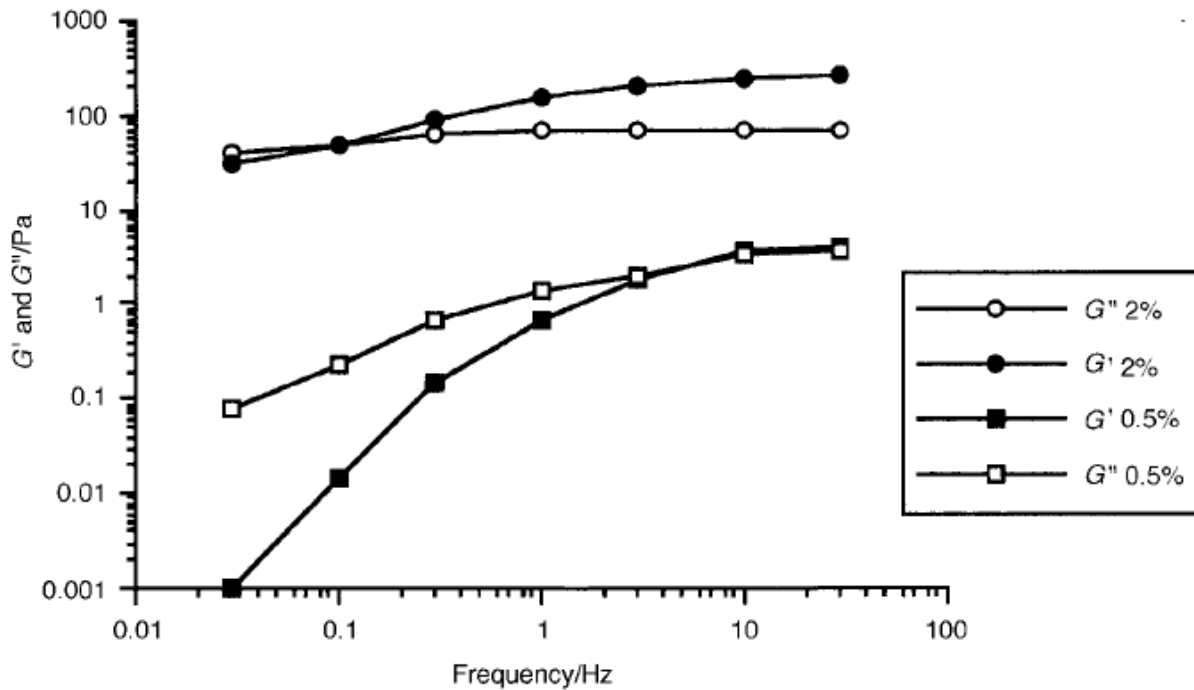


Fig. 1.7 G' and G'' of 0.5% and 2.0% guar gum solutions as a function of frequency.

برخی از پلی ساکارید ها به ویژه صمغ زانتان تمایل دارند در محلول های آبی تشکیل زنجیره های بین مولکولی دهند که در نتیجه ان شبکه ای سه بعدی ایجاد می شود. نواحی اتصال به راحتی شکسته شده حتی در سرعت های برش بسیار کم در این سیستم ها $G' > \bar{G}$ در محدوده وسیعی از فرکانس. سایر پلی ساکارید ها برای مثال آمیلوز، آگاروز agaros کاراگینان و ژلان gellan توانایی تشکیل نواحی بین مولکولی پایدار را دارند در نتیجه تشکیل ژلهای فوری می دهند. در این سیستم ها $G' > \bar{G}$ و وابستگی به فرکانس ندارند. ژلهای هیدروکلوئیدی به عنوان physical gels شناخته می شوند. زیرا نواحی تماس در اثر اینتراکشن های فیزیکی ایجاد شده است. برای مثال توسط پیوندهای هیدروژنی، تجمع هیدروفوبیک و .. و از ژلهای سنتزی متفاوتی بوده که در آنها زنجیره پلی مری توسط پیوند کووالانسی ایجاد شده اند. تشکیل ژل نیاز به حداقل غلظت هیدروکلوئید دارد. برای مثال آگاروز در غلظت های بسیار پائین 0.2 درصد تشکیل ژل می دهد در حالیکه برخی نشاسته ها در غلظت 15 درصد، معمولاً بیشترین هیدروکلوئید ها در غلظت های کمتر از 1

درصد ژل تشکیل می دهند. قدرت ژل با افزایش وزن مولکولی افزایش می یابد. مهمترین هیدروکلوئید تشکیل دهنده ژل در جدول 1.6 و شکل 1.9 ارائه شده است.

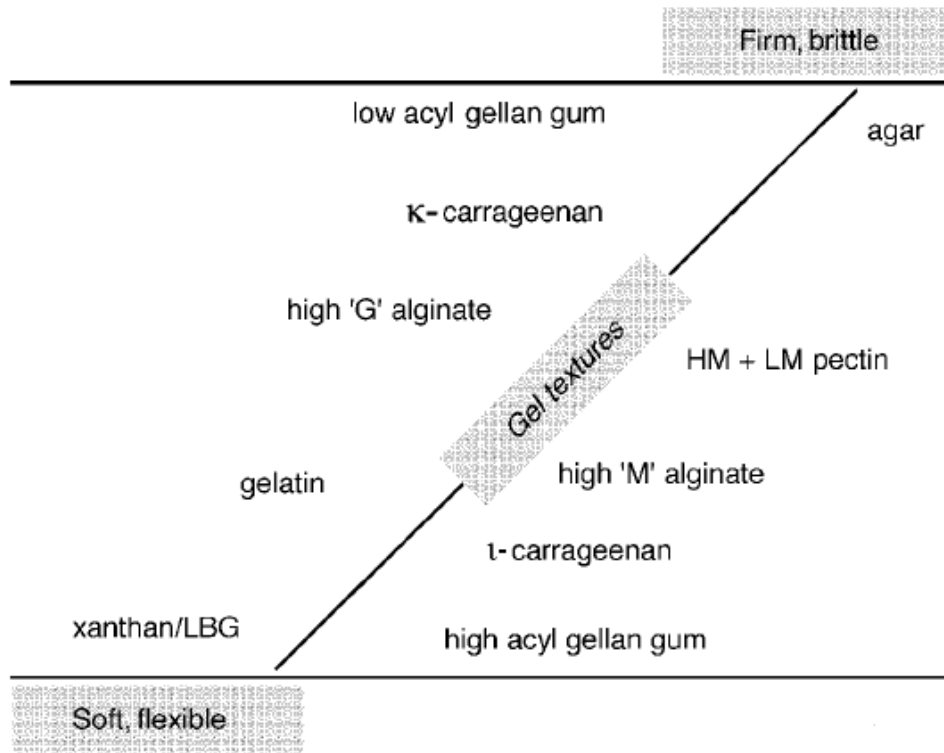


Fig. 1.9 Qualitative comparison of the textures of gels produced by different hydrocolloids.

Food Formulation

Table 1.6 Main hydrocolloid gelling agents

1. Thermoreversible gelling agents

Gelatin

Gel formed on cooling. Molecules undergo a coil-helix transition followed by aggregation of helices.

Agar

Gel formed on cooling. Molecules undergo a coil-helix transition followed by aggregation of helices.

***Kappa* Carrageenan**

Gel formed on cooling in the presence of salts notably potassium salts. Molecules undergo a coil-helix transition followed by aggregation of helices. Potassium ions bind specifically to the helices. Salts present reduce electrostatic repulsion between chains promoting aggregation.

***Iota* Carrageenan**

Gel formed on cooling in the presence of salts. Molecules undergo a coil-helix transition followed by aggregation of helices. Salts present reduce electrostatic repulsion between chains promoting aggregation.

Low methoxyl (LM) pectin

Gels formed in the presence of divalent cations, notably calcium at low pH (3–4.5). Molecules crosslinked by the cations. The low pH reduces intermolecular electrostatic repulsions.

Gellan gum

Gels formed on cooling in the presence of salts. Molecules undergo a coil-helix transition followed by aggregation of helices. Salts reduce electrostatic repulsions between chains and promote aggregation. Multivalent ions can act by crosslinking chains. Low acyl gellan gels are thermoreversible at low salt concentrations but non-thermoreversible at higher salt contents (> 100mM) particularly in the presence of divalent cations.

Methyl cellulose and hydroxypropyl methyl cellulose

Gels formed on heating. Molecules associate on heating due to hydrophobic interaction of methyl groups.

Xanthan gum and locust bean gum or konjac mannan

Gels formed on cooling mixtures. Xanthan and polymannan chains associate following the xanthan coil-helix transition. For locust bean gum the galactose deficient regions are involved in the association.

2. Thermally irreversible gelling agents

Alginate

Gels formed on the addition of polyvalent cations notably calcium or at low pH (< 4). Molecules crosslinked by the polyvalent ions. Guluronic acid residues give a buckled conformation providing an effective binding site for the cations (egg box model).

High methoxyl (HM) pectin

Gels formed at high soluble solids (e.g. 50% sugar) content at low pH < 3.5. The high sugar content and low pH reduce electrostatic repulsions between chains. Chain association also encouraged by reduced water activity.

Konjac mannan

Gels formed on addition of alkali. Alkali removes acetyl groups along the polymer chain and chain association occurs.

Locust bean gum

Gels formed after freezing. Galactose deficient regions associate.

synergistic combination

مخلوط هیدروکلونید ها جهت توسعه محصولات با ویژگی های رئولوژیکی و بافتی جدید در راستای کاهش قیمت استفاده می شوند. مثالهای آنها شامل: اضافه کردن LBG به کاپاکاراگینان جهت تولید ژل نرمتر و شفاف تر یا اضافه کردن LBG به زانتان جهت تحریک ایجاد ژل. دلیل اثرات سینرژیستی مربوط به پیوستن مولکولهای هیدروکلونید های مختلف و یا تفکیک آنها است. در صورتیکه دو هیدروکلونید با یکدیگر پیوند برقرار کنند سپس رسوب و یا تشکیل ژل اتفاق می افتد. هیدروکلونید های با بار مخالف (برای مثال پروئین ها در pH کمتر از ایزوالکتریک و یک پلی ساکارید آنیونیک) ممکن است به یکدیگر پیوند شده و رسوب نمایند. البته در برخی حالت ها موجب تشکیل ژل می شود. در صورتیکه دو هیدروکلونید با یکدیگر پیوند برقرار نکنند بنابراین در غلظت های کم هر دو در یک محلول هموزن پراکنده هستند. با افزایش غلظت آنها دو فاز کاملاً جدا تشکیل شده که در هر فاز یک هیدروکلونید وجود دارد. پدیده جداسازی فاز شامل تشکیل امولسیونهای آب در آب است که قطرات محلول یک هیدروکلونید در فاز پیوسته که محلول یک هیدروکلونید دیگر است پراکنده می شود. در این قسمت مهمترین هیدروکلونید های مورد استفاده در صنایع غذایی و کاربرد آنها ارائه شده است.

نشاسته starch

structure

پلی مر های گلوکز که تشکیل نشاسته می دهند به دو شکل اصلی خطی و شاخه دار وجود دارند. پلی مر خطی آمیلوز و شاخه دار آمیلوپکتین است.

modification

اصلاح نشاسته به مفهوم تغییر ساختار نشاسته بوده که کاربردهای آن در زمینه های مختلف بهبود یابد. این تغییرات در سطح مولکولی اتفاق می افتد. مهمترین این تغییرات در شکل 3.2 ارائه شده است.

cross-linking

مهمترین اصلاح شیمیایی است که در صنعت تولید نشاسته استفاده می شود. شامل جایگزینی پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره های نشاسته با پیوندهای کووالانسی دائمی و محکم تر است. در این حالت swelling گرانول نشاسته محدود می شود. برای سادگی برخی از زنجیره های پلی مری به یکدیگر جوش می شوند. به دلیل طبیعت دائمی پیوندهای کووالانسی فقط با ایجاد تعداد کمی از آنها ویژگی های نشاسته به شدت تغییر می یابد. برای مثال در هر 100-3000 واحد گلوکز فقط تغییر یک پیوند موجب افزایش مقاوت نشاسته به اسید و تیمار های مکانیکی می شود.

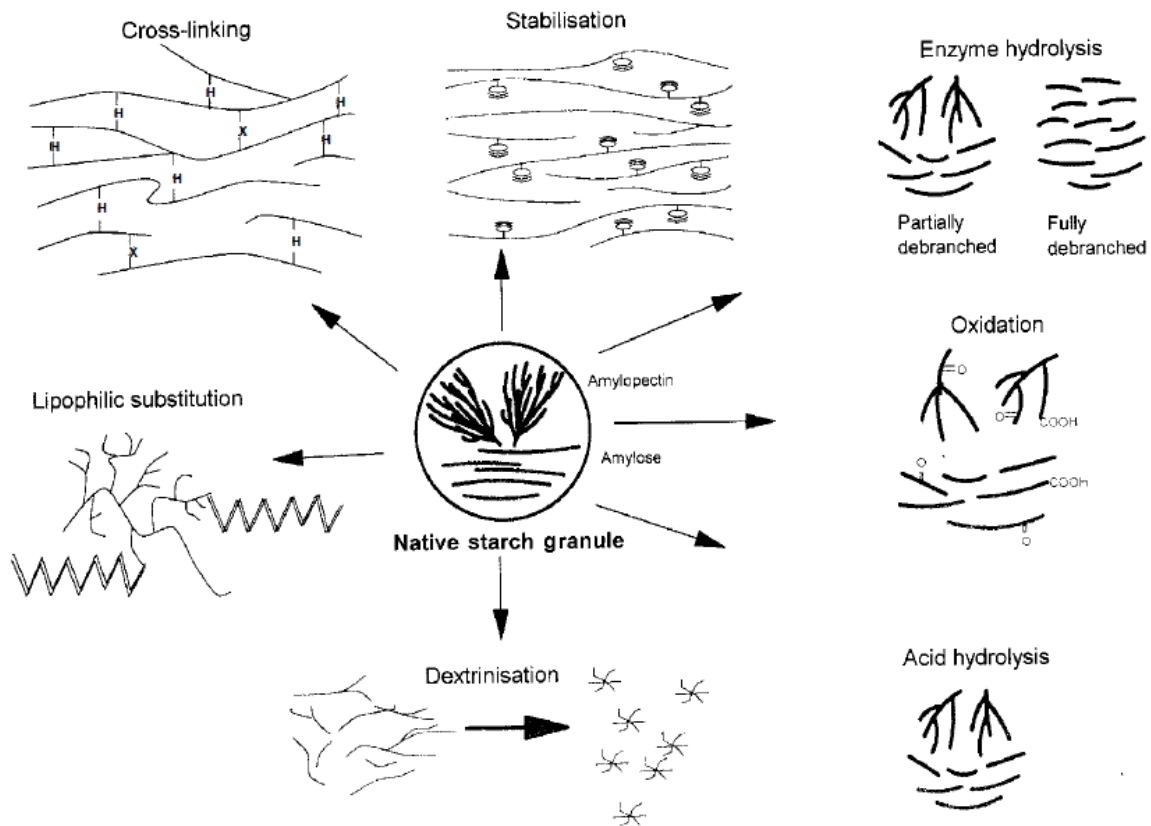


Fig. 3.2 Chemical and biochemical modifications of starch.

stabilization

این روش دومین روش مهم اصلاح نشاسته بوده که به همراه cross-linking استفاده می شود. هدف اولیه پایدارسازی، جلوگیری از retrogradation و در نتیجه بهبود shelf-life و مقاومت به نوسان دما از قبیل سیکل های فریز-انجماد زدایی است. در این نوع اصلاح گروههای bulky به ساختار نشاسته وارد شده و در نتیجه پس از پخت از منظم شدن زنجیره ها جلوگیری می کنند. راندمان و کیفیت نشاسته بستگی به مقدار و تعداد و نوع گروههای جایگزین شده در ساختار نشاسته دارد. دو گروه اصلی acetylated و hydroxypropylated در که صنایع غذایی مورد تأیید هستند. درجه جایگزینی degree of substitution (DS) بر اساس تعداد گروه جایگزین شده در هر 100 واحد گلوکز بیان می شود. نشاسته های با DS کم دارای 2 گروه جایگزین شده در هر 1000 واحد هستند و به وفور در صنعت غذا استفاده می شوند. هر چه DS افزایش یابد، بر همکنش های نشاسته-نشاسته در گرانول ضعیف تر شده و در نتیجه هیدارته شدن و ژلاتینیزاسیون بوسیله پخت در دماهای کمتری اتفاق می افتد. از این نشاسته در محصولات با رطوبت کم استفاده می شود.

lipophilic substitution

این نوع نشاسته ها برای پایدارسازی محلولهای آب و روغن استفاده می شوند.

pregelatinisation

یک نوع اصلاح فیزیکی محسوب می شود. جهت تولید نشاسته های Cold thickening استفاده می شود. از روشهای خشک کردن غلطکی، اکستروژن و خشک کن پاششی برای تولید این نشاسته استفاده می شود.

کاربرد های نشاسته:

1- جایگزینی چربی

با توسعه بازار محصولات رژیمی و سلامت تولید کنندگان به دنبال مواد اولیه مناسب جهت ایجاد ویژگی های چربی در محصولات خود بدون کاهش معنی دار ویژگی های حسی محصول هستند. راه حل سنتی معمولاً جایگزینی بخشی از چربی با نشاسته است.

انتخاب نشاسته

ویژگی های حسی:

شکل 3.5 برخی از مهمترین ویژگی های حسی نشاسته را که شامل ساختار، مزه و احساس دهانی است را نشان می دهد.

اثر سایر اجزاء:

در فرمولاسیون های پیچیده اثر سایر اجزاء بر ویژگی های نشاسته حائز اهمیت است. در محیط های اسیدی، قندی و حاوی چربی و روغن ویژگی های نشاسته تغییر می کند. بسیاری از غذاها حاوی اسید هستند. pH و یا میزان اسیدیته غذا در انتخاب نشاسته اهمیت ویژه ای دارد. ویسکوزیته محصول با تغییرات pH تغییر می کند و این حالت نه فقط برای نشاسته طبیعی بلکه برای نشاسته اصلاح شده نیز می باشد. ترکیبات اسیدی موجب گسستگی پیوندهای هیدروژنی شده در نتیجه گرانشها راحت تر متورم شده و در شرایط pH پائین (برای مثال pH=2.5) بنابراین پخت در چنین حالت هایی موجب کاهش ویسکوزیته می شود. جهت کاهش اثر اسید (به منظور کاهش مصرف نشاسته) بایستی ساختار نشاسته با cross-linking یا تیمار حرارتی مقاوم شود.

Sugars

در محصولات حاوی مقادیر بالای شکر (بریکس بالا)، درجه حرارت ژلاتینیزاسیون افزایش می یابد. فرمولاسیون که حاوی 60 درصد شکر است موجب می شود که دمای ژلاتینیزاسیون نشاسته گاهی تا 100 درجه سانتی گراد افزایش یابد. راه حل ساده اضافه نمودن شکر پس از پخت نشاسته است و یا حداکثر میزان شکر در محصول در موقع پخت نشاسته 20 درصد باشد. در صورتیکه این امکان (افزودن

شکر در مراحل نهایی وجود نداشته باشد بهتر است از نشاسته های ژلاتینه شده استفاده شود). نشاسته های Hydroxypropylated نیز در این حالت ها قابل استفاده است.

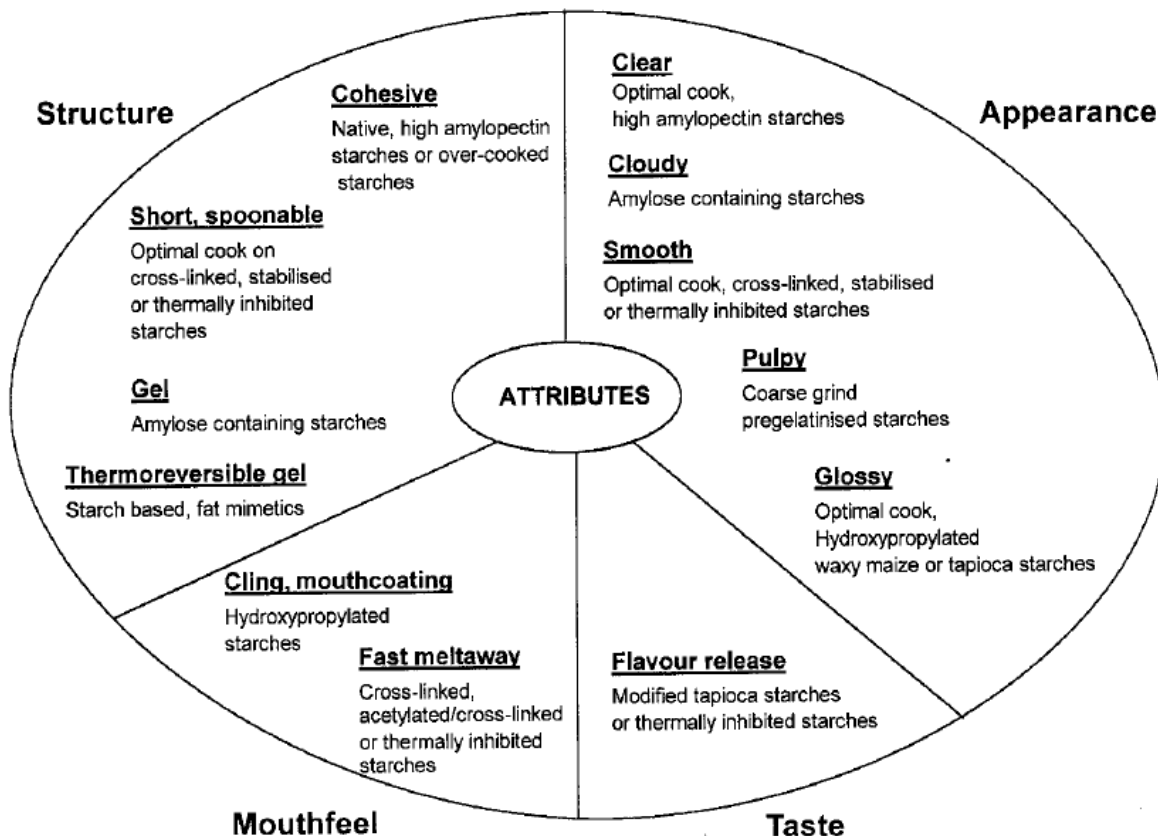


Fig. 3.5 Starch sensory attributes.

Fat and oils

سرعت افزایش ویسکوزیته در محصولات حاوی مقادیر بالای روغن و با چربی کم است. که دلیل آن روغن و با چربی، سطح نشاسته را پوشش داده و از هیدراته شدن آن جلوگیری می کند. عوامل دیگری از قبیل فرآیند (حرارت دادن، زمان و شوک مکانیکی) بر ویژگی های محصولات حاوی نشاسته دخیل هستند. به علاوه در طی نگهداری نیز ویژگی های این محصولات تغییر می کند.

Application

نوشیدنی های امولسیون و انکپسوله کردن فلیور

نشاسته های lipophilic به جای صمغ عربی (پایدار کننده امولسیون ها) قابل استفاده هستند. این نشاسته ها مقدار بیشتری از ترکیبات طعم روغنی را می توانند انکپسوله کنند.

نشاسته معمولاً در صنایع قنادی، محصولات لبنی و محصولات میوه ای، سوپ ها و سس مایونز، محصولات گوشتی و اسنک ها استفاده می شود. در سس مایونز دو نوع نشاسته cross-linked و لیپوفیل استفاده می شوند. از نشاسته های لیپوفیل در محصولاتی که تخم مرغ در آنها استفاده نمی شود می توان استفاده نمود. نشاسته ها در مایونز بایستی ویژگی های ویژه ای داشته باشند. برای مثال بایستی تحمل شرایط اسیدی محصول، تیمار حرارتی و shear در حین تشکیل امولسیون را داشته باشد.

viscosity troubleshoots

زمانیکه محصولات در محصول خاصی به ویسکوزیته مورد نظر نرسیده باشیم نبایستی مقدار بیشتری نشاسته اضافه کنیم. زیرا در صورتیکه نشاسته اولیه overcook شده باشد، افزودن نشاسته جدید سبب undercook بودن نشاسته جدید شده لذا محصول کاملاً ناپایدار می گردد. بنابراین بهتر است مشکل بصورت ریشه ای بررسی شود. برای مثال اولین مرحله بررسی، بررسی میزان پخت نشاسته است. وجود قطعات میوه و سبزی در محصول سبب ایجاد مشکل ویسکوزیته می شود زیرا آنزیم های قطعات میوه موجب مشکل می شود. در این حالت ویسکوزیته شدیداً کاهش می یابد. مهمترین منابع آلفا آمیلاز کلم، پیاز، لوبیا چیتی هستند.

Carrageenan

خانواده پلی ساکارید های بدست آمده از جلبک های دریایی شامل کاراگینان، furcellaran و آگار است. این پلی مرها دارای یک ساختار گالاکتوزی بوده ولی نسبت و جایگاه گروه های استرسولفات در آنها متفاوت است. کاراگینان های مختلف دارای ویژگی های رئولوژیکی متفاوتی از یک ترکیب ویسکوز تا ژل و از نظر بافتی از بافتهای نرم و الاستیک تا سفت و شکننده هستند. کاپا کاراگینان توانایی بر هم کنش با سایر صمغ ها از قبیل LBG را دارد. از لحاظ ساختاری یک پلی ساکارید با وزن مولکول بالا و ساختار خطی است و دارای واحد های تکرار شونده گالاکتوز و 3,6-anhydrogalactose است که هر دو ممکن است سولفات و یا غیر سولفات باشند. مهمترین انواع کاراگینان شامل Kappa, lambda و Iota بوده که با روشهای استخراج قابل جدا شدن هستند. ویژگی های فیزیکی گونه های مختلف کاراگینان کاملاً با یکدیگر متفاوت بوده برای مثال کاپا کاراگینان ایجاد یک ژل سفت در حضور یونهای پتاسیم می نماید در حالیکه آیوتا و لامبدا به میزان ناچیزی تحت تاثیر قرار می گیرند. آیوتا با یونهای کلسیم واکنش داده و تشکیل یک ژل الاستیک و نرم می نمایند ولی نمک ها بر ویژگی های لامبدا کاراگینان تقریباً بی اثر هستند. همه کاراگینان ها در آب داغ محلول هستند البته لامبدا و نمک های سدیم کاپا و آیوتا در آب سرد محلول هستند. لامبدا محلول های ویسکوز ایجاد کرده که ویژگی های Pseudoplasticity یا shear-thinning زمانیکه مخلوط می شوند از خود نشان می دهند. از این صمغ در محصولات لبنی جهت افزایش ویسکوزیته، بافت بدون ایجاد حالت gummy و ایجاد بافت خامه ای استفاده می شود. همه کاراگینان ها در دمای بالا هیدراته شده و کاپا و آیوتا کاراگینان ویسکوزیته کمی ایجاد می کنند. در مرحله سرد کردن این دو نوع در دمای 60-40 تشکیل ژل می دهند که بستگی به میزان کاتیون های موجود دارد. محلولهای کاراگینان در pH کمتر از 4.3 ویسکوزیته و یا قدرت ژل آنها کاهش می یابد. که دلیل آن outohydrolysis در pH های کم است. این اتفاق در دماهای بالا با سرعت بیشتری انجام می شود. بنابراین در تولید محصولات اسیدی بهتر است اسید در مرحله آخر اضافه شود. ژل های کاراگینان در دمای محیط جامد بوده و معمولاً در صورت حرارت دادن آنها به میزان 20-5 درجه سانتی گراد بالاتر از دمای ژل شدن ذوب می شوند ولی پس از سرد شدن مجدداً ژل تشکیل می دهند. شناخت ترکیب یونی سیستم غذایی جهت استفاده مناسب از کاراگینان لازم است. برای مثال، کاپا کاراگینان در حضور یونهای پتاسیم ایجاد ژل سفت و شکننده می کند، آیوتا از یونهای کلسیم استفاده کرده و معمولاً ژل های نرم و الاستیک ایجاد می کند. حضور نمک ها بر هیدراته شدن کاراگینان اثر داشته به نحوی که آیوتا کاراگینان در دمای محیط در آب هیدراته شده ولی افزودن نمک سبب افزایش نقطه ژل شده در نتیجه محلول تبدیل به یک ژل شده در سس های سالاد سرد از این حالت استفاده می شود. نمک سدیم کاپا کاراگینان در دمای 40 درجه سانتیگراد هیدراته شده در حالیکه همین کاراگینان در یک محلول مورد استفاده جهت عمل آوری گوشت در دماهای بالاتر از 55 درجه سانتیگراد هیدراته می شود. محلول های کاراگینان تا دمای 60-40 ذرات باد کردگی زیادی پیدا نکرده اند با هیدراته شدن ذرات ویسکوزیته افزایش یافته ولی با افزایش بیشتر دما (80-75 درجه سانتیگراد) ویسکوزیته کاهش می یابد. با کاهش دما ویسکوزیته افزایش و در دمای 50-40 درجه سانتی گراد ژل شدن آغاز می گردد. دمای هیدراته شدن و ژل شدن بستگی زیادی به یونهای موجود دارد. برای مثال در مقادیر بالاتر از 4 درصد نمک طعام، هیدراته شدن کاراگینان بور کامل انجام نشده (در محصولات گوشتی). همانطور که قبلاً اشاره شد، کاپا کاراگینان ایجاد یک ژل سفت و شکننده می

کند که پایداری بسیار کمی در مقابل انجماد و انجماد زدایی دارد. در حالیکه آیوتا کاراگینان یک محلول تیکسوتروپیک thixotropic یا یک ژل بسیار الاستیک کرده که دارای مقاومت مناسب در برابر انجماد و انجماد زدایی است.

synergism with other gums -4-4-5

محلوهای داغ کاپاکاراگینان LBG تشکیل ژل های فوری الاستیک با میزان ناچیز سینرسیس زمانیکه دمای آنها به کمتر از 50-60 درجه سانتیگراد می رسد می نمایند. نواحی بدون Mannose، LBG با ساختار ماریچی تکرار شونده کاراگینان ترکیب می شود و تشکیل ژل می دهد. حداکثر بر هم کنش و در نتیجه حداکثر قدرت ژل زمانیکه نسبتهای 60:40 و 40:60 از کاپاکاراگینان و LBG استفاده شود ایجاد می گردند. این نسبت ها معمولا در گوشت های پخته شده استفاده می شوند. کاپاکاراگینان و LBG تصفیه شده در Flan ها، دسرهای شفاف با حالت ژلی الاستیک مشابه ساختار ژلاتین استفاده می شوند. شاید مهمترین اثر سینرژستیکی کاراگینان مربوط به اینتراکشن های آن با پروتئین های شیر باشد. برخی از اصلی ترین استفاده های کاراگینان در ژل های شیری و Flans در پایداری سازی شیر های تغلیظ شده و میسک بستنی است. کاپاکاراگینان در فاز آبی تشکیل یک ژل ضعیف را می دهد که به علاوه با اسید های آمینه دارای بار مثبت نیز واکنش داده و به سطح میسلهای کازئینی متصل می گردد. استفاده به میزان 150-250 ppm از کاراگینان جهت جلوگیری از جدا شدن whey در محصولات لبنی قابل استفاده است. این محصولات شامل بستنی، milkshake، شیر خامه ای و دسرهای لبنی است. در شیر کائو این میزان موجب تشکیل یک شبکه شده که موجب پایداری و نگهداری ذرات کائو در خود می شود. Lota- کاراگینان در ترکیب با نشاسته سبب ایجاد بافتی در حدود 4 برابر قوی تر از نشاسته تنها می کند. ویژگی های کاراگینان های مختلف و اثرات سینرژستیکی آنها در جدول 5.2 نشان داده شده است.

food application

یکی از مشکلات عمده استفاده از کاراگینان مربوط به هیدراته شدن آن در دمای پائین است که سبب تشکیل کلوخه می گردد. در نتیجه توسعه ویسکوزیته و یا هیدراته شدن کامل آن با مشکل مواجه می شود. لذا جهت حصول نتایج مناسب بایستی مطمئن شویم که کاراگینان به طور مناسب در آب پراکنده شده است. روش های مختلفی از قبیل مخلوط نمودن کاراگینان با 10-5 برابر وزن خود با یک فیلر مثل شکر، مالتودکسترین و یا نمک موجب جداسازی فیزیکی ذرات می شود. یا مخلوط کردن پودر کاراگینان در روغن موجب پراکنده شدن بهتر آن در آب می شود. یا اینکه دمای محلول را قبل از افزودن کاراگینان افزایش دهیم.

Table 5.2 Summary of carrageenan properties

	Lambda	Iota	Kappa
<i>Solubility</i>			
Hot (80°C) water	Soluble	Soluble	Soluble
Cold (20°C) water	All water soluble	Na ⁺ salt soluble Ca ⁺⁺ salt gives thixotropic sols	Na ⁺ salt soluble Limited swelling of K ⁺ , Ca ⁺⁺ salts
Hot (80°C) milk	Soluble	Soluble	Soluble
Cold (20°C) milk	Thickens	Insoluble	Insoluble
Cold milk (TSPP added)	Increased thickening or gelling	Thickens or gels	Thickens or gels
50% sugar solutions	Soluble	Insoluble	Soluble hot
10% salt solutions	Soluble hot	Soluble hot	Insoluble
<i>Gelation</i>			
Effect of cations	Non-gelling	Strongest gels with Ca ⁺⁺	Strongest gels with K ⁺
Gel texture	–	Elastic	Brittle
Shear reversible gel	–	Yes	No
Syneresis	–	No	Yes
Hysteresis	–	5–10°C	10–20°C
Freeze-thaw stable	Yes	Yes	No
Synergy with locust bean gum	No	No	Yes
Synergy with konjac flour	No	No	Yes
Synergy with starch	No	Yes	No
<i>Salt tolerance</i>	Good	Good	Poor
<i>Stability in acid</i>	Hydrolysis	Hydrolysis of solution, accelerated by heat Gels are stable	
<i>Protein reactivity</i>	Strong interaction increasing at acid pH		Specific reaction with kappa-casein

dairy application

پودینگ های با پایه شیر یکی از اصلی ترین کاربردهای کاراگینان است. در برخی موارد استفاده از لامبدا و کاپا به طور همزمان ایجاد بافت ژل خامه ای می کند. آیوتا کاراگینان اغلب با نشاسته جهت کاهش میزان نشاسته در محصولات استفاده می شود. به علاوه بافت ایجاد شده نرم و spoonable می باشد (در دسرها). استفاده از کاراگینان در محصولات اسیدی لبنی از قبیل پنیرهای نرم و ماست مناسب نیست. pH های کم سبب افزایش اینتراکشن های الکترواستاتیکی بین پروتئین ها و کاراگینان شده در نتیجه اگرگیت های ناپایدار ایجاد شده که از محصول خارج می شوند. البته انتخاب نسبت دقیق کاراگینان - galactomannan از این مشکل جلوگیری می کند. جدول 5.4 محصولات لبنی که کاراگینان در آنها کاربرد دارد را معرفی می نماید.

Table 5.3 Typical applications for carrageenan in water

Use	Function	Carrageenan type	Use level (%)
Dessert gels	Gelation	kappa + iota kappa + iota + locust bean gum	0.5–1.0
Low calorie gels	Gelation	kappa + iota	0.5–1.0
Non-dairy puddings	Emulsion stabilisation	kappa	0.1–0.3
Syrups	Suspension, bodying	kappa, lambda	0.3–0.5
BBQ and pizza sauces	Bodying	kappa	0.2–0.5
Whipped toppings	Emulsion stabilisation	kappa, iota	0.1–0.3
Imitation coffee creams	Emulsion stabilisation	lambda	0.1–0.2
Petfoods	Thickening, suspending,	iota + guar gum	0.5–1.0
	Gelation, fat stabilisation	kappa + locust bean gum	0.5–1.0

Food Formulation Course, Dr Ali Na

Xanthan gum

صمغ زانتان یک پلی ساکارید بوده که توسط میکروارگانیسم *Xanthomonas compestris* تولید می شود. زانتان در آب سرد محلول بوده و محلول های ایجاد شده به شدت سودوپلاستیک هستند. ویسکوزیته محلولها پایداری مناسبی در مقابل pH و دما داشته و این پلی ساکارید مقاوم به تجزیه آنزیمی است. زانتان واکنش های سینرژیستی با صمغ گوار و LBG دارد. در نتیجه آن، ویسکوزیته در حضور گوار افزایش و همچنین در غلظت های کم در حضور LBG ویسکوزیته افزایش می یابد. در غلظت های بالا ژلهای نرم، الاستیک و برگشت پذیر حرارتی در حضور LBG تشکیل می دهد. ویژگیهای محلول های زانتان بستگی به روش صحیح آماده سازی دارد. لذا لازم است تا نحوه صحیح آماده سازی محلول زانتان بررسی شود. جهت حصول به ویژگی های مناسب محلول، محلول زانتان بایستی به خوبی هیدراته شود. هیدراته شدن بستگی به چهار فاکتور دارد:

1- پراکنده شدن صمغ

2- سرعت همزدن محلول

3- ترکیب فاز مایع

4- اندازه ذرات

جهت هیدراته کردن مناسب بایستی ذرات به طور مناسب در فاز مایع پراکنده شوند. پراکنندگی ضعیف موجب ایجاد کلوخه می شود که در نتیجه هیدراته شدن کاهش می یابد. روش ایده آل پراکنده کردن از طریق افزودن صمغ بوسیله یک قیف در حالیکه مایع با سرعت بالا (700ppm) در حالت مخلوط شدن است به مرور و همزمان با افزودن صمغ آب نیز به محفظه اضافه شود. روش دیگر دیسپرس کردن زانتان مخلوط کردن آن با سایر اجزا فرمول از قبیل شکر، نمک، نشاسته و غیره است. نسبت مناسب صمغ و سایر اجزاء به ترتیب 1 به 10 است. به علاوه می توان زانتان را در روغن دیسپرس کرده و سپس به فاز آبی اضافه نمود. هر چه اندازه ذرات صمغ کوچکتر باشد، سریعتر به حداکثر میزان ویسکوزیته می رسیم.

6-4-2- رتولوژی محلول ها

محلول های زانتان سودوپلاستیک بوده و با افزایش shear stress ویسکوزیته کاهش یافته و با حذف shear stress ویسکوزیته اولیه دوباره ایجاد می شود. این پدیده مربوط به تشکیل اگرگیت توسط مولکولهای زانتان است. محلول های زانتان در غلظت های 1 درصد و بیشتر حالت ژل مانند داشته که البته با همزدن ویسکوزیته آنها به شدت کاهش می یابد. در shear rate های پائین، محلولهای زانتان تقریباً ویسکوزیته در حدود 15 برابر گوار گام و بیشتر از کربوکسی متیل سلولوز یا سدیم آلرینات در غلظت مشابه دارند. اثر نمک بر ویسکوزیته زانتان بستگی به غلظت صمغ دارد. غلظت های 0.25 و یا کمتر، نمک های تک ظرفیتی مثل NaCl

موجب کاهش ناچیز ویسکوزیته می شوند. در غلظت های بالاتر صمغ ویسکوزیته با افزودن نمک افزایش می یابد. بسیاری از نمک های دیگر از قبیل نمک های کلسیم و منیزیم اثرات مشابهی دارند. جهت توسعه ویژگی های رئولوژیکی مناسب در محلول های زانتان، وجود برخی نمک ها ضروری است به طوریکه نمک های موجود در آب شرب کفایت می کنند. در صورتیکه غلظت نمک در حدود 1-2 درصد باشد تا حدی از هیدراته شدن زانتان جلوگیری می نماید. لذا هیدراته کردن بهتر است در آب با نمک کم انجام شده و سپس نمک اضافه شود. pH اثرات کمی بر ویسکوزیته محلولهای زانتان در دامنه pH مورد استفاده در صنعت غذا دارد. در دامنه 2-12 ویسکوزیته و پایداری مناسب است. صمغ زانتان در بسیاری از محلولهای اسیدی هیدراته می شود، برای مثال در محلول 5 درصد اسید استیک، 25 درصد اسید فسفریک، 5 درصد نیتریک و 5 درصد سولفوریک اسید. در دماهای بالا و شرایط اسیدی، هیدرولیز پلی ساکارید تشدید شده لذا ویسکوزیته کاهش می یابد.

Interaction with galactomannans/ glucomannans -

اینتراکشن های سینرژیستی بین زانتان و گالاکتومانان ها از قبیل گوار، LBG و Cassia و گلوکومانان ها از قبیل Konjac Mannan اتفاق می افتد. این بر همکنش ها موجب افزایش ویسکوزیته و یا تشدید ژله ای شدن می شود. گالاتومانان ها هیدروکلونید هایی هستند که در آنها واحد اصلی منوز Mannose با گالاکتوز جایگزین شده تعداد و نحوه جایگزینی در بین گالاکتومانان ها متقارن بوده و در نتیجه شدت بر همکنش های آنها با زانتان متفاوت است. گالاکتومانان ها با تعداد ناچیز زنجیره جانبی گالاکتوز و نواحی بیشتر جایگزین نشده، بیشتر واکنش می دهد. بنابراین LBG که نسبت منوز به گالاکتوز آن در حدود 3.5 به 1 است با شدت بیشتری با زانتان واکنش می دهد، در مقایسه با گوار که نسبت منوز به گالاکتوز آن 2 به 1 است. مخلوط های زانتان و LBG جهت هیدراته شدن و حداکثر سینرژیس بایستی تا 90-95 درجه سانتی گراد حرارت ببینند. اپتیمم بر همکنش های بین زانتان و گوار به pH و قدرت یونی بستگی دارد. برای مثال اپتیمم نسبت بین گوار و زانتان به ترتیب 80 به 20 و LBG به زانتان 50 به 50 می باشد.

کاربردها

Batters

در batter (مایع) زانتان موجب کاهش رسوب آرد، بهبود نگهداری گازها، پایداری به Shear و Freeze-Thaw و ایجاد یک پوشش یکنواخت می شود. در حالت پودری زانتان موجب بهبود چسبندگی و کنترل مهاجرت رطوبت در طی سرخ کردن می شود. صمغ زانتان در batter پوشش دهنده برای حلقه های پیاز استفاده می شود. میزان استفاده در حدود 0.15 درصد وزن batter مناسب است. برای ماهی حدود 0.06 درصد یا 0.15-0.1 درصد مناسب است. همچنین می توان از اثر آن در محصولات منجمد از قبیل مرغ، میگو و ماهی نیز استفاده کرد.

Baked Goods, Bakery and Pie Filling

در این محصولات زانتان موجب ایجاد نرمی، نگهداری حبابهای هوا می شود.

Dairy Product

مخلوط زانتان و کاراگینان و گالاتومنان ها استابلایزر مناسبی جهت محصولات منجمد و یخچالی لبنی از قبیل: بستنی، خامه ترش، خامه استریل و شیر باز ساخته هستند.

Dressing

با توجه به ویژگی های زانتان این صمغ مناسب ترین پایدار کننده برای سس سالاد با ویسکوزیته کم Porable بدون روغن، کم روغن و با روغن معمولی می باشد. سس های حاوی زانتان دارای پایداری مناسب در طی نگهداری، ویسکوزیته ثابت در دامنه دمایی نسبتا زیادی هستند. در حدود 0.2 تا 0.4 بسته به میزان روغن آن استفاده می شود. هر چه روغن بیشتر باشد میزان کمتری زانتان مورد نیاز است.

Dry Mixes

جهت افزایش ویسکوزیته و آزاد شدن مناسب طعم در سوپ ها، Milkshakes و نوشیدنی ها در غذاهای کنسروی، شربت ها، غذاهای منجمد و غیرا قابل استفاده است.

Gum Arabic

صمغ عربی *Acacia* یک صمغ تراوش شده از درخت بوده و از زمانهای بسیار قدیم استفاده می شده است. به طور سنتی این صمغ به طور عمده از گیاه *Acacia Sengal* بدست می آمده است. صمغ از ساقه و شاخه ها تراوش می شود. بصورت دستی جدا و بر اساس رنگ سورت می شود. کشور سودان اصلی ترین تولید کننده صمغ عربی از دهه 1960 بوده است. میزان تولید این صمغ در سودان در حدود 60 هزار تن در سال است. در حال حاضر کل تولید سالانه این صمغ در حدود 40 الی 50 هزار تن است. قیمت صمغ عربی به صورت خشک 1.5 تا 5 دلار در هر کیلوگرم است. نحوه تولید این صمغ شامل خرد کردن قطعات صمغ به اندازه های مشخص سپس صمغ در آب حل شده، گرم و هم زده می شود. درجه حرارت در حداقل لازم نگهداری شده تا صمغ دناتوره نشود زیرا ویژگی های عملکردی صمغ تغییر می کند. پس از جداسازی مواد نامحلول به وسیله دکانتاسیون *Decantation* با فیلتراسیون محلول پاستوریزه شده و سپس با خشک کن پاششی و یا غلطکی خشک می شود. معمولاً تولید به این روش از لحاظ میکروبی و حل شدن مجدد صمغ مناسب تر است.

Properties

صمغ عربی به راحتی در آب حل شده و ایجاد یک محلول شفاف می نماید که رنگ آن از زرد کم رنگ تا نارنجی به قهوه ای متفاوت بوده و pH آن در حدود 4.5 می باشد. ساختار شاخه ای صمغ موجب شده که مولکول ها ساختاری نسبتاً کوچک داشته باشند در نتیجه محلولهای صمغ در غلظتهای بالا ویسکوز باشند. ویسکوزیته محلول 30 درصد صمغ عربی از 1 درصد صمغ زانتان کمتر است. محلولهای صمغ عربی نیوتنی هستند. ویسکوزیته محلولها در حضور الکترولیت ها به دلیل تغییر در بار الکتریکی و در pH کم به دلیل اینکه گروههای کربوکسیل تفکیک نشده، کاهش می یابد. یکی دیگر از ویژگی های عملکردی صمغ عربی به توانایی آن به عنوان یک امولسفاير برای فلیورها و *essential oils* اشاره نمود. امروزه روشن شده که ترکیبات با وزن مولکولی بالا و حاوی پروتئنی بالا در سطح قطرات روغن جذب می شوند. با توجه به اینکه بخشی از صمغ در فرآیند امولسیون کنندگی دخیل است، لذا غلظت مورد نیاز جهت ایجاد یک امولسیون مناسب در مقایسه با یک پروتئین بسیار بالا است. برای مثال جهت تولید یک امولسیون این امولسیون به مدت طولانی (چندین ماه) پایدار است. حرارت دادن محلولهای صمغ عربی موجب رسوب ترکیبات پروتئینی آن شده در نتیجه ویژگی های امولسیون کنندگی آن تغییر می کند.

application

confectionery

کاربرد اصلی صمغ عربی مربوط به صنعت شیرینی و شکلات می شود. که از آن در تولید آدامس، پاستیل، تافی و غیره استفاده می شود. به علاوه صمغ عربی به دلیل پایداری در محیط های اسیدی به عنوان یک امولسفاير در تولید امولسیون های پرتقال و cola در صنایع نوشابه سازی استفاده می شود.

Food Formulation Course, Dr Ali Nasirpour

Pectin

پکتین های صنعتی که به عنوان افزودنی های غذایی استفاده می شود حاوی حداقل 65 درصد وزنی Galacturonic هستند که ممکن است به صورت متیل استر پکتین های آمیده شده amidated pectin, free acid و acide amide وجود داشته باشند. در فرم های صنعتی مقداری شکر جهت استاندارد نمودن مناسب به آن اضافه می شود. پکتین در بسیاری از میوه ها به میزان ها و کیفیت های متفاوت یافت می شود. در تولید پکتین باید دقت شود که به میزان و کیفیت مناسب از ماده اولیه وجود داشته باشد. امروزه مهمترین منبع استخراج پکتین پوست لیمو و تفاله سیب است. گروه اسیدی در گالکترونیک اسید ممکن است آزاد باشد یا با یک کاتیون از قبیل سدیم، پتاسیم، کلسیم یا آمونیوم پیوند شده باشد. یا بصورت طبیعی با اتانل استریفاید esterified شده باشد.

commercial pectin/ properties, modification and function

پکتین های نرمال در حدود 67-73 درصد استری شده هستند. پکتین جداسازی شده از سیب گاه تا 80 درصد نیز استری فاید شده است. پکتین به راحتی توسط مکانیسم β -elimination در دمای محیط و یا در دمای بالاتر در pH های خنثی یا قلیایی تجزیه می شود. گروه های استری در شرایط اسیدی و یا قلیایی هیدرولیز می شوند. بطور صنعتی تیمار اسیدی به وفور جهت تولید پکتین هایی با حدود 60 درصد گروه های استری که به آرامی ژل تشکیل می دهند، استفاده می شود. در شرایط بریکس 65 درصد و pH در حدود 3.1 ژل مدت زمان بیشتری جهت تشکیل نیاز دارد. در صورتیکه de-esterification بیشتری انجام شود و به حدود کمتر از 50 درصد استریفیکاسیون برسیم پکتین low methoxyl را بدست می آوریم. این نوع پکتین واکنش زایی بیشتری در مقابل یونهای کلسیم داشته بنابراین در حضور مواد محلول و pH ژل تشکیل می دهد. شرایط برای تشکیل ژل بستگی به تعادل بین فاکتورهای متعدد دارد که شامل میزان مواد جامد محلول، pH، کلسیم و غلظت پکتین دارد. پکتین های آمیده شده Amidated Pectins (اغلب از نوع low methoxyl) از طریق واکنش پکتین های با درجه متوکسیل بالا با آمونیا ammonia بدست می آیند.

Gelation properties of pectin

پکتین های High methoxyl فقط در حضور قندها و یا سایر ترکیبات محلول و در شرایط pH کم که در آن گروه اسیدی کاملاً یونیزه نیست، ژل تشکیل می دهند. قدرت ژل و دمای تشکیل بستگی به عوامل ذکر شده دارد. برای مثال در یک محصول مثل مربا که مواد جامد محلول در حدود 65 درصد است. پکتین HM در pH حدود 3.4 (پکتین ژل دهنده سریع) یا 3.2 (پکتین ژل دهنده آهسته) تشکیل ژل می دهند. در صورت کاهش pH، قدرت ژل و سرعت تشکیل آن افزایش می یابد. در صورت افزایش غلظت قندها دمای ژل شدن و اپتیمم pH افزایش می یابد. در برخی حالت ها که حدود 75-80 درصد مواد محلول وجود دارد، یک پکتین با قدرت ژل شدن آهسته در pH 3.4-3.6 در مدت زمان در حدود 15-20 دقیقه ژل تشکیل می دهد.

تشکیل ژل با پکتین L.M معمولا توسط برهم کنش های بین پکتین و کلسیم هدایت می شود.

USES AND APPLICATION

در تمامی کاربردهای پکتین، فعالیت پکتین به میزان زیادی بستگی به شرایط محصول دارد و برای مثال بستگی به pH، قدرت یونی، ترکیب، نسبت شیرین کننده ها و نوع آنها در صورت وجود میوه در محصول میزان و نوع آن و حتی گاهی فصل تولید. از نکات مهم قابل توجه در استفاده از پکتین حل کردن آن قبل از رسیدن به شرایط تشکیل ژل است. پکتین در صورتیکه نزدیک شرایط ژل باشیم حل نمی شود و به علاوه پکتین های HM در محلول های قندی بالاتر از 20-25 درصد حل نمی شود. پکتین بایستی با چیزی برابر وزن خود از مواد دیگر مخلوط شده و سپس اضافه گردد. برای تولید مرباهای با شکر کم از پکتین HM نمی توان استفاده نمود. در این محصولات بهتر است از پکتین های LM آمیده شده AMIDATED استفاده گردد.

Dairy products

از پکتین HM برای پراکنده نمودن پروتئنی ها در نوشیدنی های لبنی و سویا استفاده می شود. همچنین از پکتین LM برای واکنش با کلسیم و نهایی تشکیل ژل در محصولات لبنی استفاده می شود.

Acid Milk Stabilisation

پکتین به عنوان یک پایدار کننده مناسب کلونیدی در نوشیدنی های لبنی و ماست های همزده برای جلوگیری از رسوب ذرات در pH 3.9-4.1 استفاده می شود. لازم است تا ماست و یا نوشیدنی های لبنی در حضور پکتین هموزن شده تا اگرگیت ها شکسته و سپس فرآیند حرارتی انجام شود. میزان پکتین بستگی به میزان هموزنیزاسیون دارد. از افزودن بیش از حد پکتین موجب افزایش ویسکوزیته محصول نهایی می گردد. معمولا در حدود 0.4 درصد پکتین برای نوشیدنی های لبنی به کار می رود. ممکن است پس از فرآیند حرارتی مجدد از هموزنیزاسیون استفاده گردد. برای نوشیدنی های شیر آب میوه نیز مطابق بالا استفاده می شود.