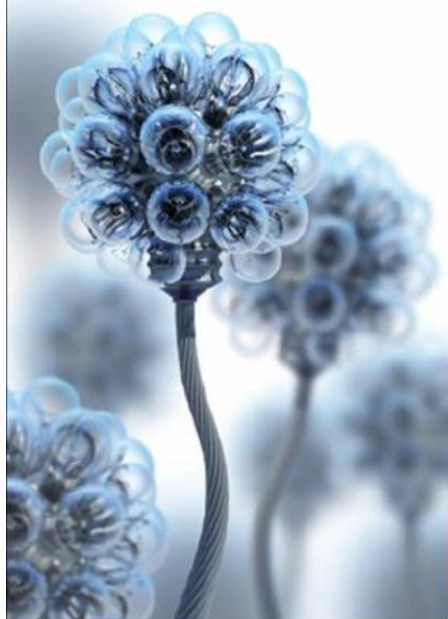




Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny

CHEMIA ŻYWNOŚCI



Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa

**Centrum Bioimmobilizacji
i Innowacyjnych
Materiałów Opakowaniowych**

ul. Klemensa Janickiego 35

71-270 Szczecin



ĆWICZENIE 6.

Hydrokoloidy w żywności

(powstawanie, żelowanie i podstawowe właściwości)

Wstęp

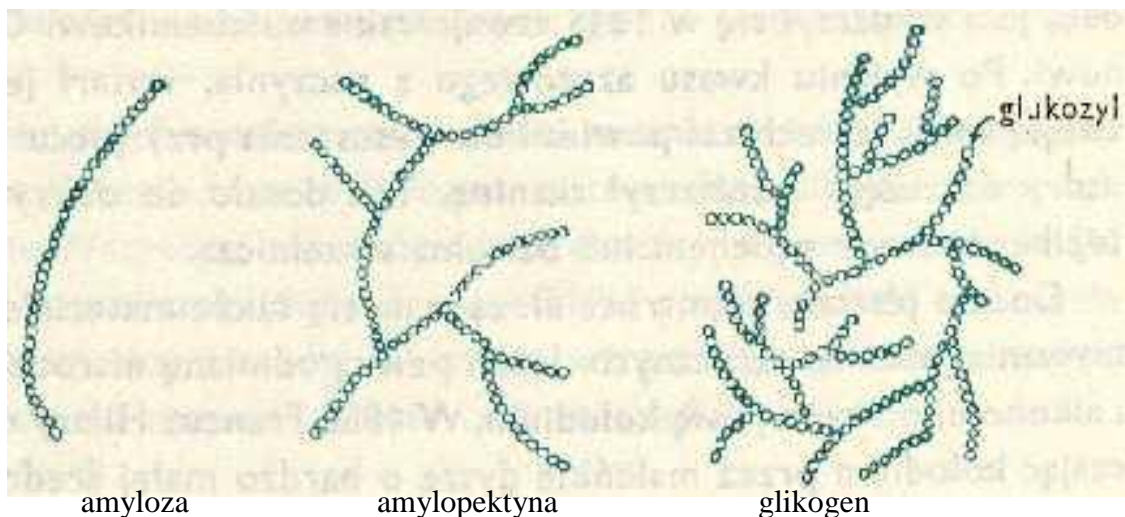
Hydrokoloidy są polimerami (substancjami wielkocząsteczkowymi) które rozpuszczają się w wodzie i powodują odpowiednio zwiększenie lepkości roztworu. Większość z hydrokoloidów występujących w żywności są polisacharydami, aczkolwiek niektóre białka (np. żelatyna) również wykazują podobne właściwości. Hydrokoloidy są wykorzystywane w szeroko pojętej technologii żywności jak dodatki funkcjonalne zmieniające wiele podstawowych własności żywności (Tabela 1).

Tabela 1. Przykłady funkcji jakie mogą spełniać hydrokoloidy

Funkcja	Przykład zastosowania w żywności
Zamiennik tłuszczów	Żywność o mniejsze zawartości tłuszczów (lody, sery i sosy)
Inhibicja krystalizacji sacharozy	Lody, syropy
Emulgator	Sosy
Żelowanie	Galaretki, budynie i kisiele
Stabilizująca	Lody, sosy do sałatek
Klarujący	Piwo, wino

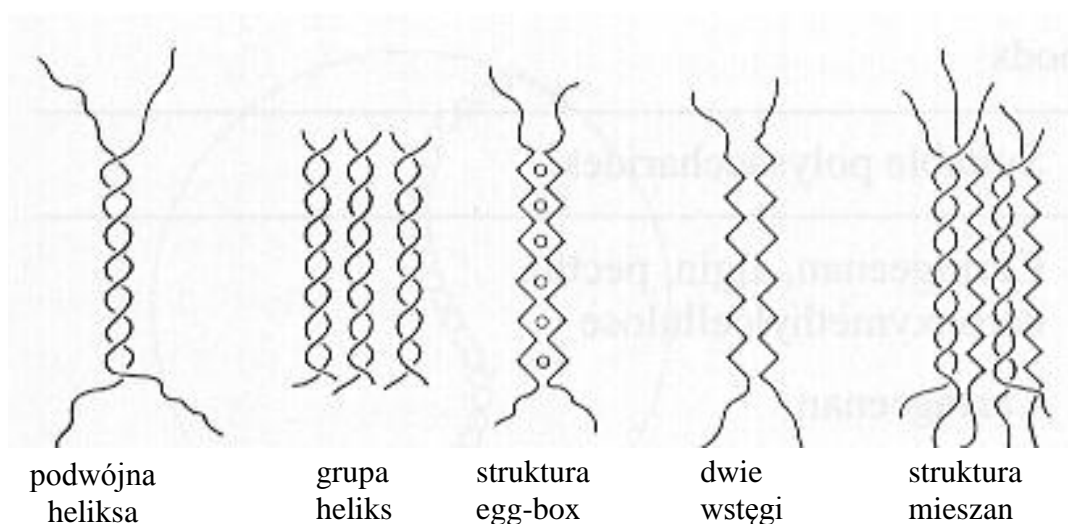
Polisacharydy tworzą hydrokoloidy, które formują swoją własną makrostrukturę. Jest to widoczne, np. pod postacią żelowania, gęstnienia, delikatnienia mas, zwiększonej odporności na ogrzewanie i wstrząsy oraz starzenie. Sacharydy mogą kompleksować z najróżniejszymi związkami. Wynika stąd, że teksturująca rola sacharydów powinna zależeć od ich stężenia, warunków reakcji (temperatura, pH, skład mieszaniny reakcyjnej), zawartości lipidów i białek oraz ich budowy. U podstaw wszystkich tych funkcjonalnych właściwości leży zdolność polisacharydów do tworzenia żeli już przy ich niskim stężeniu. Takie polisacharydy różnią się ciężarem cząsteczkowym, strukturą przestrzenną łańcucha, rodzaj grup polarnych i grup zdolnych to formowania wiązań wodorowych. Dlatego też każdy technolog żywności powinien umieć poprawnie dobrać odpowiedni polisacharyd do otrzymania hydrokoloidu o określonych właściwościach funkcjonalnych.

Polisacharydy tworzące hydrokoloidy mogą mieć budowę łańcucha liniową, rozgałęzioną lub krzaczastą (rys. 1). W przypadku większości polisacharydów istnieje prosta zależność, że siła żelowania rośnie wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego i spada wraz ze wzrostem stopnia rozgałęzienia.



Rys. 1. Przykłady struktur łańcuchów wybranych polisacharydów

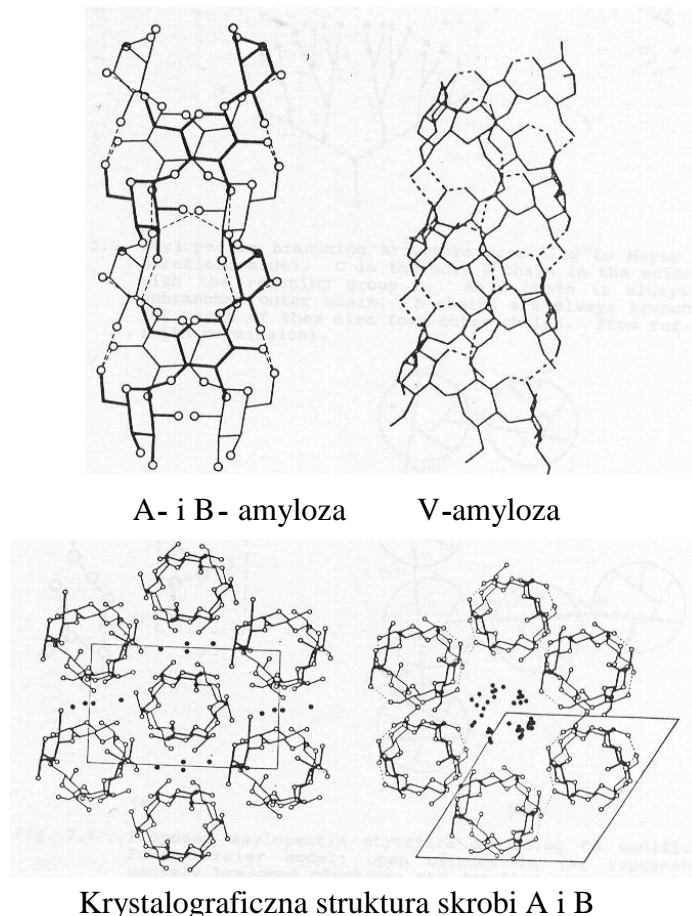
Zdolność do tworzenia hydrokoloidów przez polisacharydy wynika między innymi z możliwości formowania określonych uporządkowanych struktur przestrzennych przez odpowiednie łańcuchy polimerów (rys 2). Możliwość formowania tego rodzaju struktur może wynikać z określonej uporządkowanej struktury łańcucha polimeru co wiąże się między innymi z występowaniem grup funkcyjnych zdolnych do oddziaływania z innymi łańcuchami lub cząsteczkami. Takie oddziaływania, dzięki wiązaniom wodorowym i/lub koordynacyjnym, mogą występować zarówno pomiędzy fragmentami tego samego łańcucha, jak również dwóch lub większej liczby różnych łańcuchów .



Rys. 2. Przykłady uporządkowania struktur łańcuchów polimerów

Środowisko, w którym łańcuch ten się znajduje, powoduje, że może się on zwinąć w regularnie zbudowany heliks. Takie zwinanie się powodują alkohole, lipidy i inne związki o długich łańcuchach hydrofobowych. Przypomina to reakcję węża Eskulapa (amyloza), który owija się wokół laski

(hydrofobowy fragment inne. cząsteczki). Jest to reakcja amylozy na możliwość zmniejszenia energii wewnętrznej układu przez wykorzystanie oddziaływań van der Waalsa i dyspersyjnych ze związkiem -"laską". Wnętrze powstającego heliksu jest więc hydrofobowe, a większość grup hydroksylowych jednostek glukozowych znajduje się na zewnątrz heliksu (krystalograficzny typ skrobi -V) - rys. 3. Liczba jednostek glukozowych, w zwoju heliksu, zależy od cząsteczki zamkniętej w jej wnętrzu.

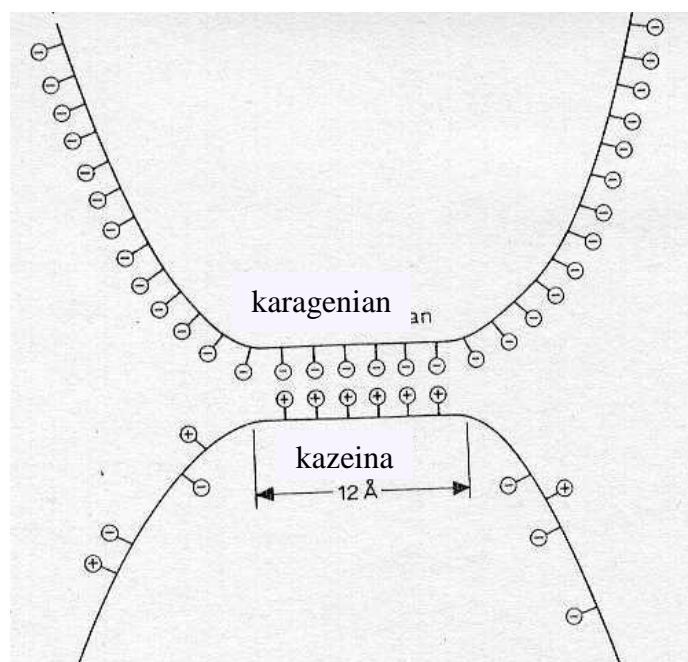


Rys. 3. Budowa krystalograficzna skrobi (heliksy A, B i V)

Heterogeniczność jednostek strukturalnych w polisacharydach w wyraźny sposób może decydować o strukturze polisacharydu. Grupy polarne, np. karboksylowe, działają na strukturę porządkująco, jak to widać w przypadku alginianów i karagenianów. W tych pierwszych korzystnie na usztywnienie struktury dodatkowo wpływają tworzące się wiązania koordynacyjne powstające dzięki wbudowującym się kationom wapnia.

W przypadku żywności w której oprócz polisacharydów występują inne substancje o charakterze wielcząsteczkowym (na. białka i kwasy nukleinowe) często dochodzi do oddziaływania pomiędzy tymi substancjami. Jest to związane przede wszystkim z oddziaływaniami między krupami polarnymi występującymi w tych związkach w wyniku czego dochodzi to tworzenia tzw. kompleksów polielektrolitowych (np. pomiędzy anionowymi grupami sulfonowymi karagenianu i sprotonowaną grupami aminowymi kazeiny) - rys. 4. W wyniku tych oddziaływań może dochodzić

do zwiększenia lepkości układu lub przy dużej liczbie takich wiązań do żelowania i wytrącania tworzących się żelowych koacerwatów z roztworu w postaci kłaczków.



Rys. 4. Oddziaływanie pomiędzy łańcuchem karagenianu i kazeiny

W wielu przypadkach dobre wyniki daje mieszanie różnych sacharydów, jak widać to z zachowania się mieszaniny skrobi z karagenianem (rys. 5). Skład jakościowy i ilościowy takich mieszanek trudno jest przewidzieć *a priori*, albowiem w grę wchodzi wzajemne dopasowanie strukturalne składników sacharydowych, wynik konkurencji oddziaływań międzycząsteczkowych między sacharydami oraz sacharydami i wodą, a także wpływ substancji trzecich.

		KONSYSTENCJA				
		luźna	średnia	zwarta		
ZAWARTOŚĆ KARAGENIANU	duża	Żel mocny	Żel mocny	Żel mocny	mocna średnia słaba	ZWIĘŻŁOŚĆ ZELU
	średnia	Żel średni	Żel średni	Żel średni		
	mała	Żel słaby	Żel słaby	Żel słaby		
		mała	średnia	duża		
		ZAWARTOŚĆ SKROBI				

Rys. 5. Efekty żelotwórcze uzyskiwane przez mieszanie w różnych proporcjach skrobi z karagenianem

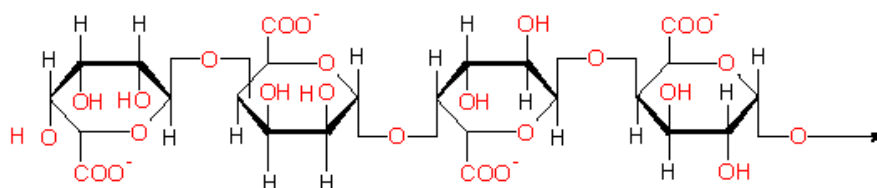
Większość sproszkowanych polisacharydów podczas rozpuszczania w wodzie wykazuje tendencję do tworzenia dużych słabo rozpuszczalnych aglomeratów. Dlatego bardzo istotne jest umiejętność przygotowywania roztworów polisacharydów. Można wymienić dwie podstawowe metody:

- powolne wsypywanie dobrze utartego proszku polisacharydu do intensywnie mieszanej wody,
- wstępne mieszanie z małą ilością nierozpuszczalnika (np. oleju lub alkoholu) przed dodaniem wody.

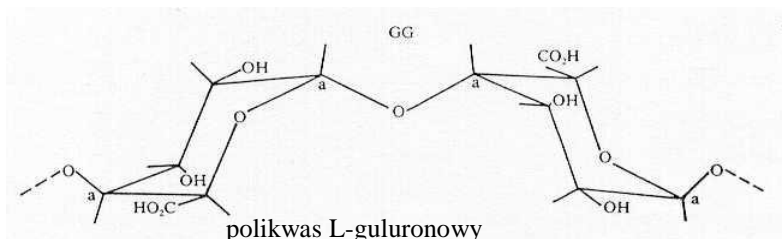
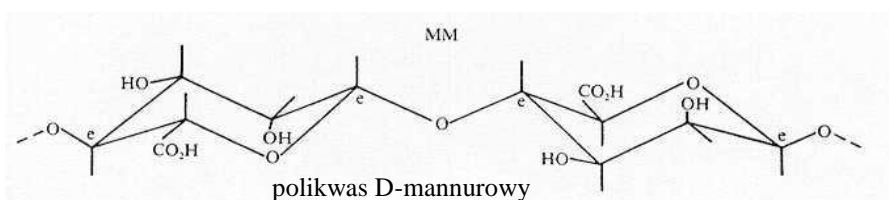
Najczęściej stosowanymi polisacharydami do otrzymywania hydrokolidów są alginiany, karageniany i ksantan oraz typowa skrobia natywna i modyfikowana chemicznie.

1.1. Alginiany

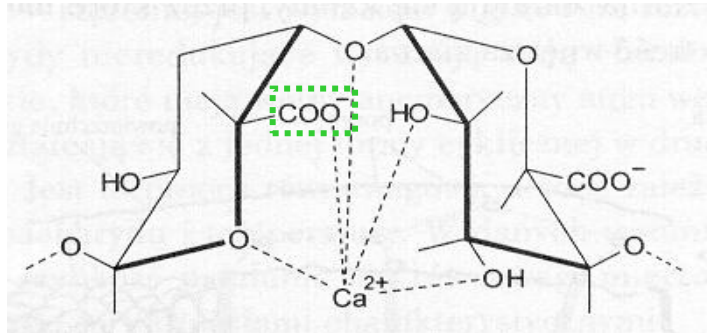
Alginiany są solami kwasu alginowego. Występują one przede wszystkim w morskich wodorostach należących do grupy brunatnic.



Są to polisacharydy zbudowane z jednostek monomerycznych w postaci kwasu gulonowego i mannurowego połączonych wiązaniami glikozydowymi 1,4.



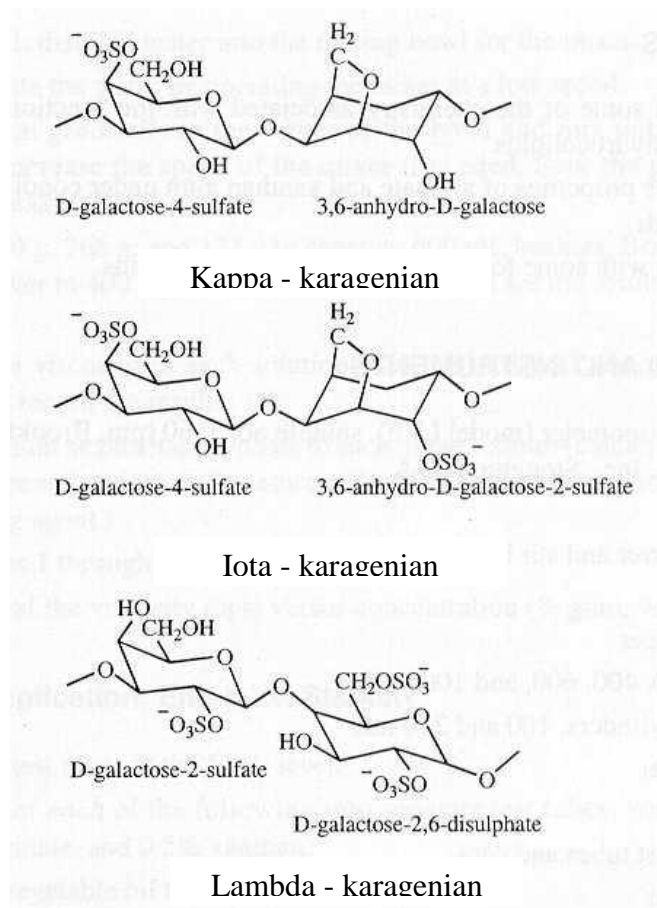
Sól sodowa oraz potasowa kwasu alginowego są rozpuszczalne w wodzie. Natomiast większość soli metali wielowartościowych nie rozpuszcza się w wodzie tylko tworzy mniej lub bardziej stabilne hydrożele w wyniku oddziaływania z grupami karboksylowymi i hydroksylowymi.



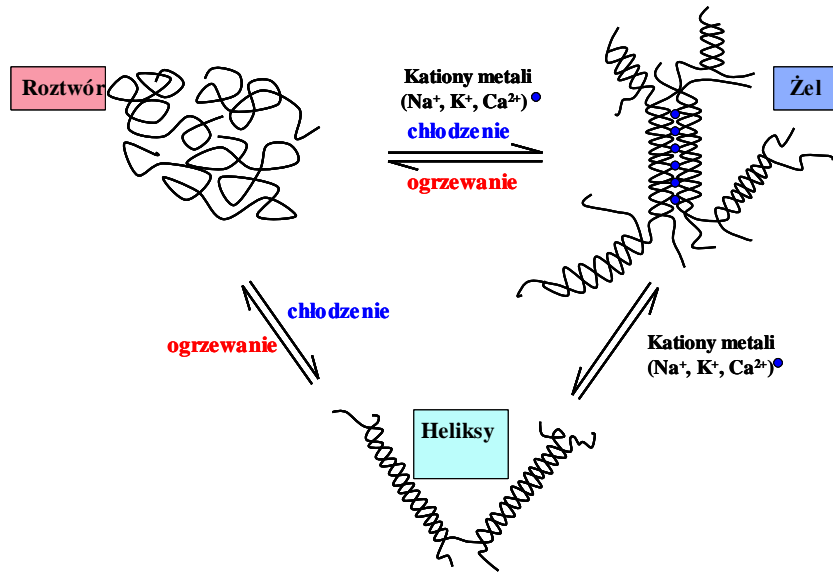
Rys. 6. Oddziaływanie łańcucha alginianu z kationem wapnia (która postać monomeryczna alginianu występująca w łańcuchu - kwas gulonowy czy mannurowy - będzie tworzyła trwalsze kompleksy z kationami wielowartościowymi?)

1.2. Karageniany

Karageniany to rodzina anionowych polisacharydów posiadających grupy sulfonowe. Są to polimery z jednostek powtarzalnych o strukturze D-galaktozy i 3,6-anhydro-D-galaktozy. Można wyróżnić 3 najważniejsze grup tych polisacharydów: kappa- o stopniu podstawienia grupami sulfonowymi 0,5; iota - o stopniu podstawienia 1 i lambda o stopniu podstawienia większym niż 1. Dwie pierwsze grupy żelują zarówno w obecności kationów jedno- jak i wielowartościowych.

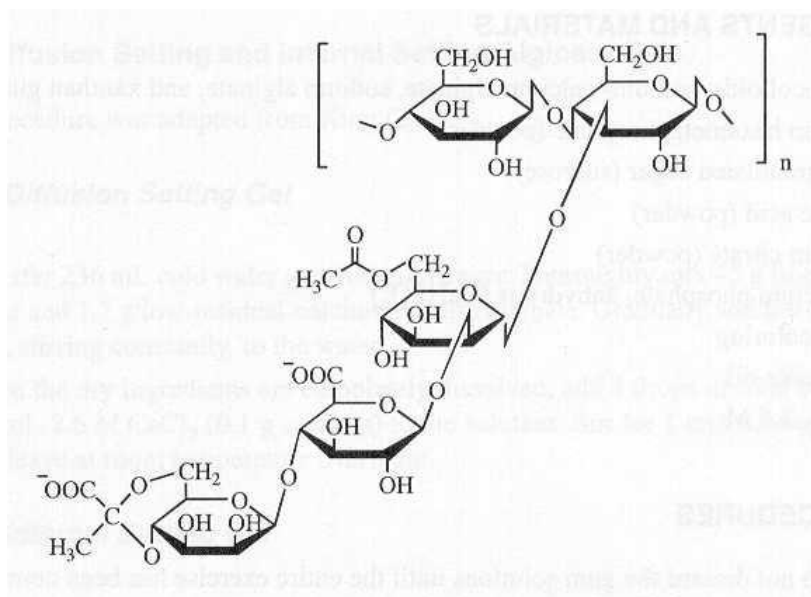


Dodatkowo powstające żele mają charakter termo odwracalnych, gdzie wraz z zwiększeniem ilości określonej soli metalu (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) wzrasta temperatura przejścia żelu w zol.



1.3. Ksantan

Ksantan należy do grupy polisacharydów produkowanych przez mikroorganizmy jako tzw. substancje pozakomórkowe (exopolysaccharides EPS - polisacharydy pozakomórkowe). Ksantan jest produktem pozakomórkowym produkowanym przez szczep bakterii *Xanthomonas campestris*. Ksantan ma budowę łańcucha głównego podobną do celulozy (czyli występują tutaj jednostki powtarzalne w postaci glukozy połączone wiązaniami β -1,4-glikozydowymi. Zasadnicza różnica polega na tym, że ksantan zawiera krótkie trisacharydowe łańcuchy boczne posiadające na końcu grupę karboksylową. Dzięki temu ksantan łatwo rozpuszcza się w zimnej i gorącej wodzie jak również tworzy w pewnych warunkach stabilne hydrokoloidy.



Białka i polisacharydy jako koloidy

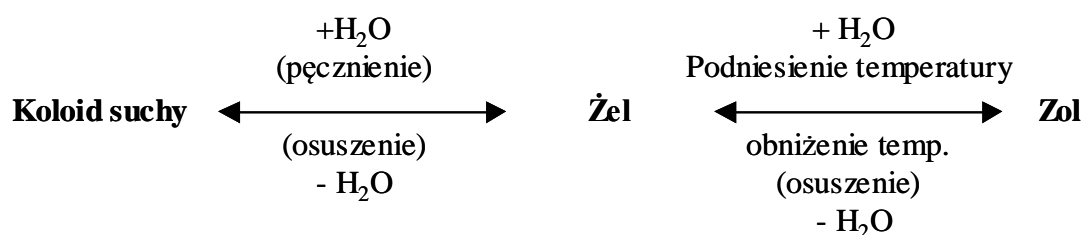
Układy koloidowe są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie. Wszystkie komórki są zespołami mniej lub bardziej różnorodnych układów koloidowych. W przyrodzie żywej zasadniczą rolę odgrywają ciekłe roztwory koloidowe - zole, dla których fazą dyspersyjną jest woda. Trwałość takich roztworów zależy od wielu czynników np. ładunku elektrycznego cząstek rozproszonych, stopnia uwodnienia i temperatury. Zmiany tych czynników mogą doprowadzić do łączenia się cząstek w większe skupienia, wskutek czego wypadają one z roztworów (koagulacja).

Ze względu na jakość fazy rozproszonej można wyróżnić następujące typy układów koloidowych:

- 1) roztwory wielkocząsteczkowych biopolimerów - białek kwasów nukleinowych i polisacharydów (faza rozproszona składa się z cząstek o rozmiarach 5-100 nm):
- 2) roztwory micelarne, których typowymi przedstawicielami są roztwory mydeł i detergentów oraz
- 3) roztwory substancji niepolarnych, które nie wykazują powinowactwa do wody

Pierwsze dwa typy układów koloidowych zalicza się do hydrofilowych (lifoilowych), a trzeci do hydrofobowych (lifoobowych). Koloidy hydrofilowe nazywa się też emulsoidami albo koloidami odwracalnymi. Koloidy hydrofobowe natomiast - suspensoidami, koloidami nieodwracalnymi lub zawiesiną koloidową. Te dwa typy układów koloidowych różnią się znacznie cechami fizykochemicznymi. Wspólną właściwością obu rodzajów koloidów jest niewielkie obniżenie prężności pary rozpuszczalnika, ponieważ stężenie koloidu w roztworze wyrażone w molach jest bardzo małe. Dlatego też obniżenie punktu krzepnięcia, czy też podwyższenie temperatury wrzenia roztworu koloidowego jest minimalne. Poza tym wspólną cechą jest powolna dyfuzja i niezdolność do dializy, czyli do przenikania przez błony półprzepuszczalne. Wielkie cząstki koloidu nie mieszczą się w porach takiej błony, przez które przechodzą cząsteczki rozpuszczalnika i substancje małowcząsteczkowe. Można więc roztwór koloidowy oczyścić ze związków małowcząsteczkowych przez dializę.

Roztwory koloidów hydrofilowych, zależnie od temperatury i stężenia, mogą występować w formie ciekłej - jako zole lub w formie elastycznego ciała stałego - jako żele. Przechodzenie zolu w żel nazywa się żelatynowaniem (żelowaniem) i jest procesem odwracalnym:



W żelu cząstki fazy rozproszonej wiążą się ze sobą, tworząc układy przestrzenne.

Ćwiczenie 1.

Przygotowywania roztworów polisacharydów

Przeprowadzić równocześnie trzy próby rozpuszczania polisacharydów (alginian, karagenian ksantan - jeden wskazany przez prowadzącego do wszystkich metod a-c) prowadzonych w różny sposób.

Metody:

- a) do kolby Erleneyera z szlifem o obj. 250 cm³ wprowadzić 1 g odpowiedniego polisacharydu i dodać 100 cm³ wody (odmierzonej cylindrem miarowym). Następnie zamknąć korkiem szklanym i rozpocząć intensywne mieszanie aż do całkowitego rozpuszczenia (obserwować zachodzące zmiany co 5 min - zakończyć mieszanie po 30 minutach)
- b) do kolby Erleneyera z szlifem o obj. 250 cm³ wprowadzić 20 cm³ metanolu i następnie 1 g odpowiedniego polisacharydu po czym całość zdyspergować poprzez energicznie mieszanie bagietką. Do takiej utworzonej zawiesiny dodać 100 cm³ wody (odmierzonej cylindrem miarowym). Następnie całość zamknąć korkiem szklanym i rozpocząć intensywne mieszanie aż do rozpuszczenia (obserwować zachodzące zmiany co 5 min - zakończyć mieszanie po 30 minutach)
- c) do kolby Erleneyera z szlifem o obj. 250 cm³ dodać 50 cm³ wody (odmierzonej cylindrem miarowym) a następnie wprowadzić 1 g odpowiedniego polisacharydu. Następnie zamknąć korkiem szklanym i rozpocząć intensywne mieszanie 1 minuta po czym dodać następną porcję wody 50 cm³ i od tego momentu mieszać aż do całkowitego rozpuszczenia (obserwować zachodzące zmiany co 5 min - zakończyć mieszanie po 30 minutach)

Ćwiczenie 2.

Otrzymywanie roztworu koloidów hydrofilowych

- a) Do 1 probówki odważyć 2 g skrobi a do 2 probówki odważyć 2g żelatyny. Dodać do probówek po 2 cm³ H₂O i po wymieszaniu pozostawić na godzinę w celu napęcznienia. Następnie dodać 10 cm³ H₂O, wstawić do wrzącej łaźni wodnej i mieszać od czasu do czasu, aż do otrzymania jednorodnego roztworu. Po ostudzeniu otrzymuje się żele, które po ponownym ogrzaniu znów przechodzą w zole.
- b) Skrobię i żelatynę w oddzielnych probówkach zalać wrzącą wodą bez uprzedniego napęczniania. Zwrócić uwagę na różnicę w rozpuszczaniu się koloidu napęczniałego i suchego.

Ćwiczenie 3.

Badanie stabilności emulsji w obecności polisacharydów

Do trzech probówek wprowadzić uprzednio przygotowane:

- do I probówki 5 cm^3 wody;
- do II probówki 5 cm^3 0,5% roztworu ksantanu
- do III probówki 5 cm^3 0,5% roztworu alginianu sodu.

Następnie dodać do każdej z nich po 5 cm^3 oleju rzepakowego, po czym każdą z nich intensywnie wymieszać (30 sek. do 1 minuty). Probówki umieścić w stojaku i możliwie dokładnie oznaczyć czas po którym następuje rozdział faz w kolejnych probówkach (oznaczyć zmiany ilość rozdzielających się faz w czasie - wysokość względna % w probówkach).

Ćwiczenie 4.

Żelowanie polisacharydów

Przygotować cztery rzędy opisanych probówek (w każdym rzędzie po trzy probówki) zgodnie ze schematem z tabeli oraz wprowadzić kolejno odpowiednio:

Rząd\ Probówka	Probówka I	Probówka II	Probówka III
Rząd I	5 cm^3 0,5% roztworu ksantanu	5 cm^3 0,5% roztworu alginianu sodu	5 cm^3 0,5% roztworu iotakaragenianu
Rząd II	5 cm^3 0,5% roztworu ksantanu	5 cm^3 0,5% roztworu alginianu sodu	5 cm^3 0,5% roztworu iotakaragenianu
Rząd III	5 cm^3 0,5% roztworu ksantanu	5 cm^3 0,5% roztworu alginianu sodu	5 cm^3 0,5% roztworu iotakaragenianu
Rząd IV	5 cm^3 0,5% roztworu ksantanu	5 cm^3 0,5% roztworu alginianu sodu	5 cm^3 0,5% roztworu iotakaragenianu

Do kolejnych części (rzędów) wprowadzić kolejno:

- I rząd - 1 cm^3 0,1% NaCl;
- II rząd - 1 cm^3 1% CaCl_2 ;
- III rząd - 1 cm^3 0,1% FeCl_3

Jeden zestaw umieścić w lodówce (temp. $4\text{ }^\circ\text{C}$) i obserwować zmiany co 15 minut.

Dokonać obserwacji zachodzących zmian po dodaniu i zmieszaniu powyższych roztworów, a następnie obserwować zmiany po umieszczeniu probówek w łaźni o temp. 56 °C (10 min) i następnie 100 °C (10 min).

SPRAWOZDANIE Z ĆWICZENIA NR 6***Hydrokoloidy w żywności****(powstawanie, żelowanie i podstawowe właściwości)***Ćwiczenie 1. Przygotowanie roztworów polisacharydów**

1. Która z metod przygotowywania roztworów hydrokoloidów wydaje się najbardziej efektywna i dlaczego? Co warunkuje dobre rozpuszczanie się substancji wielkocząsteczkowej w postaci proszku?

Ćwiczenie 2. Otrzymywanie roztworu koloidów hydrofilowych

1. Przedstawić krótką charakterystykę przejścia żel w zol i odwrotnie (czy są to procesy charakteryzujące się podobną szybkością zmian, jakie czynniki decydują o wystąpieniu tego zjawiska)?

Ćwiczenie 3. Badanie stabilności emulsji w obecności polisacharydów

1. Jakie są znane najważniejsze metody stabilizacji emulsji?

Ćwiczenie 4. Żelowanie polisacharydów

1. Krótko opisać przyczyny zachodzących zmian i ogólnie efekt soli metali o różnej na właściwości reologiczne roztworów polisacharydów.

2. Do jakich zastosowań w technologii żywności można wykorzystać powyżej zaobserwowane zjawiska?

Suma punktów