شیمی و فناوری پیشرفته غلات

دکتر مهدی کدیور
استاد گروه صنایع غذایی

پاییز ۱۴۰۲

شناسنامه درس

دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده کشاورزی
گروه صنایع غذایی

نام درس: صنایع غلات تکمیلی (۲ واحد نظری)

پیش‌نیاز: خواص بیوفیزیکی محصولات کشاورزی

مدرس: دکتر مهدی کدیور

محل و زمان تشکیل کلاس: چهارشنبه‌ها ساعت ۱۲-۱۰، کلاس ۸

ساعات رفع اشکال: دوشنبه ها ۱۰-۰۸

کتاب مرجع:

Wrigley, C. , Bekos, F. and Bushuk, W., 2006, Glaidin and Glutenin the unique balance of wheat quality, AACC, St. Paul. MN.

محتوای درس:

عوامل موثر بر کیفیت نان شامل خصوصیات کیفی آرد، فعالیت آنزیمی آرد، بهبود دهنده‌ها، ورآورنده‌ها (مخمر، خمیر ترش، ترکیبات شیمیایی) و چگونگی اثر این عوامل، شرایط مناسب تهیه خمیر، تخمیرهای اولیه، ثانویه و نهایی، خصوصیات رئولوژیک خمیر و اثر آن بر کیفیت پخت و نان، شرایط پخت مناسب نان، شرایط نگهداری مناسب نان، خصوصیات رئولوژیک نان و چگونگی ارزیابی کیفی آنها، راه‌های کاهش دورریز نان، تکنولوژی تولید محصولات غله‌ای شامل پرکهای صبحانه‌ای، بلغور و غذای کودک، تکنولوژی آماده‌سازی برنج و سیوس برنج، تکنولوژی تولید نشاسته از غلات، ایده‌های جدید در ارتباط با تولید محصولات غله‌ای.

نحوه ارزیابی:

میان‌ترم: ۷ نمره تکلیف درسی: ۳ نمره پایان‌ترم: ۱۰ نمره

درس گفتارهای شیمی و فناوری پیشرفته غلات

مقدمه:

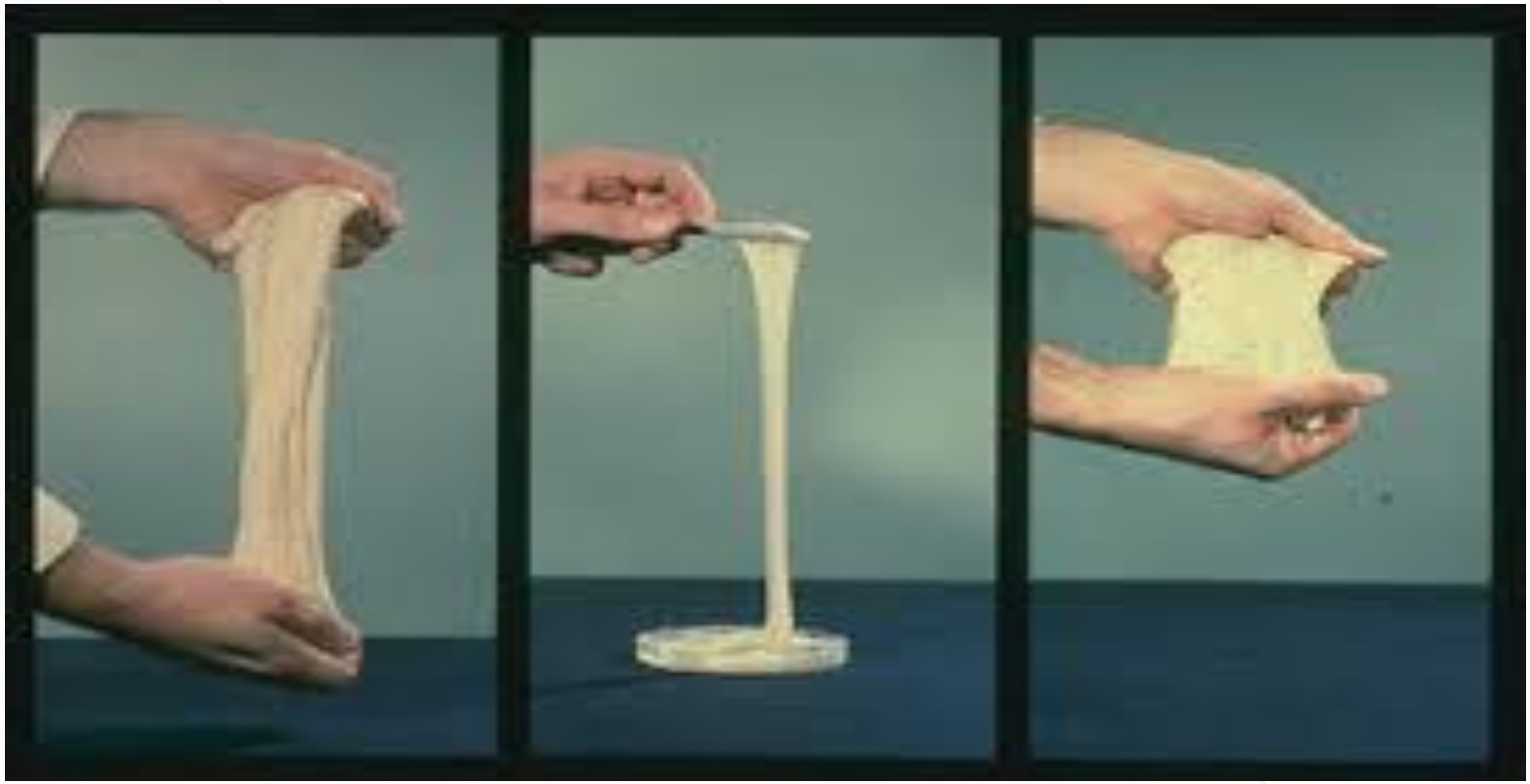
- تاثیر منحصر به فرد هر یک از اجزا موجود در غلات بر عملکرد و کیفیت آنها.
  - اولویت بررسی گندم به عنوان مهم ترین غله تولیدی و مصرفی در جهان
- اجزا شامل دو ترکیب اصلی پروتئین و نشاسته.
  - سایر اجزا کم مقدار اما همچنان دارای اهمیت.
- لزوم نگاهی عمیق تر به هر مورد بویژه گلوتن و نشاسته.

گلوتن:

- توده ایی لاستیک مانند باقیمانده پس از شستشوی خمیر آرد گندم و حذف نشاسته.
- بر اساس وزن خشک حاوی ۸۵-۷۵ درصد پروتئین، ۱۰-۵ درصد چربی و مقداری کربوهیدرات.
- اطلاق پروتئین به کل آن، بدلیل نقش کلیدی و مهم گلوتن در خواص نانوایی گندم.
  - جذب آب، ایجاد قوام، ویسکوزیته، الاستیسیته در خمیر.
- تشکیل گلوتن از صدها جز کوچکتر منومری، پیوسته به یکدیگر با پیوند های دی سولفید.
  - تشکیل انواع اُلیگومر و پلیمرها.
- ترکیب منحصر بفرد آمینو اسیدهای آن.
  - مقادیر بالای گلوتامین و پرولین.
  - مقادیر کم آمینو اسیدهای با گروه جانبی دارای بار (شارژ).

درس گفتارهای شیمی و فناوری پیشرفته غلات

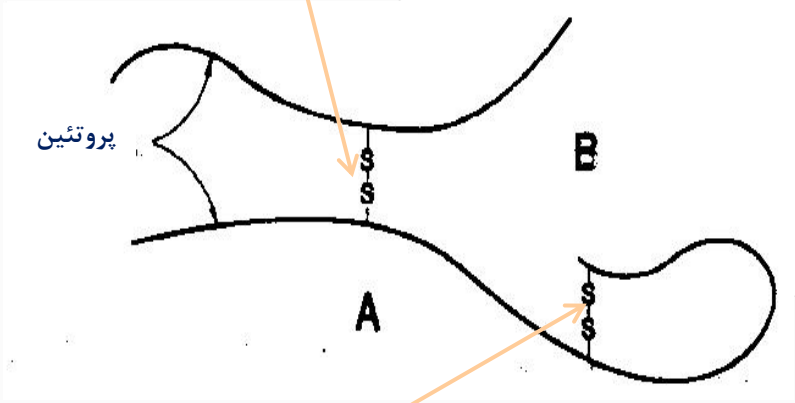
- تقسیم گلوتن به دو بخش مهم تا حدودی برابر بر اساس امکان حل شدن در محلول آب- الکل (۶۰ درصد).
  - گلیادین های محلول در الکل.
  - گلوتنینهای نامحلول در الکل.
- هر دو بخش دارای زیر مجموعه های پروتئینی متعدد، دارای اثر مشخص بر ویژگیهای رئولوژیکی خمیر.
  - و البته با عملکرد متفاوت.
  - دارای domain (ساختار های ویژه) در ترکیب خود.
    - توالی های مشابه آمینو اسیدی غنی از گلوتامین و پرولین.
- گلیادینها:
  - در فرم مرطوب (hydrated) دارای الاستیسیته و قوام کمتر در مقایسه با گلوتنینها.
  - اثر گذاری آنها بر ویسکوزیته و کشش پذیری خمیر.
- گلوتنینها:
- در حالت مرطوب دارای قوام و حالت الاستیک بوده، عامل قوی بودن خمیر و وجود الاستیسیته در آن.
- در یک تعریف ساده تشبیه گلوتن به یک چسب دو قلو (two component glue).
- نقش گلیادین به عنوان «نرم کننده» یا «حلال» برای گلوتنین.
- ضرورت وجود ترکیب مناسبی از دو جز برای ایجاد خواص منحصر بفرد ویسکوالاستیک در خمیر و کیفیت فراورده نهایی.



گلوتن　　گلیادین　　گلوتنین

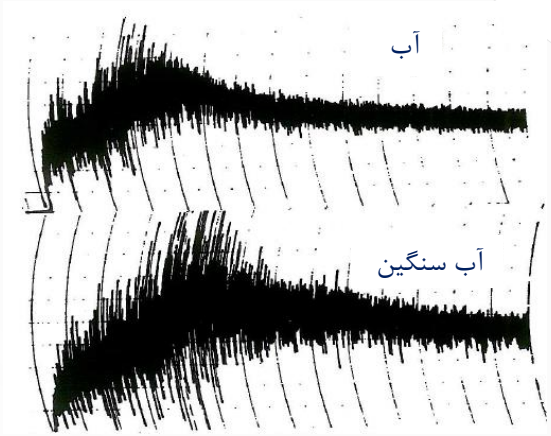
- حضور سیستئین به عنوان یک آمینو اسید کم مقدار در گلوتن.
  - دارای تاثیر شگرف بر ساختار و عملکرد گلوتن.
- اثر گذاری بیشتر سیستئینها به فرم اکسید شده.
- ایجاد پیوند کووالانس دی سولفیدی درون یک زنجیره (intrachain) و یا بین دو زنجیره (interchain).
  - تاثیر محسوس در واکنشهای اکسیداسیون-اِحیا در حین رشد دانه، فرایند آسیابانی، تهیه خمیر و پخت.
- تشکیل دیگر پیوند های کووالانس در حین تهیه خمیر.
  - شکل گیری پیوندهای عرضی تیروزین-تیروزین در گلوتن.
  - **ایجاد پیوند عرضی تیروزین-دی هیدروفرولیک اسید یا در واقع بین گلوتن و آرابینوزایلانها.**
    - **باعث افزایش ویسکوزیته و قوام خمیر.**
- تقویت ساختار کووالانسی شبکه گلوتن با پیوند های غیر کووالانسی
  - پیوندهای هیدروژنی، یونی و اکنشهای هیدروفوبیک و واندروالسی.
- گرچه انرژی کمتر از پیوند های کووالانس اما دارای نقش مهم در بهم پیوستگی گلوتن و ساختار خمیر.
- شواهد دال بر حضور و تاثیر پیوندهای هیدروژنی:
  - اثر تضعیف کننده اوره بر خمیر بدلیل اثر این ماده بر شکستن پیوندهای هیدروژنی.
  - اثر تقویت کننده آب سنگین (D_2O) بر خمیر بدلیل دادن پروتون و کمک به ایجاد پیوند های بیشتر هیدروژنی.
- نمایش اهمیت پیوند های یونی:
  - افزودن نمک طعام یا یونهای دو قطبی مانند آمینو اسیدها و اسیدهای دی کربوکسیلیک.

پیوند دی سولفید
بین دو زنجیره

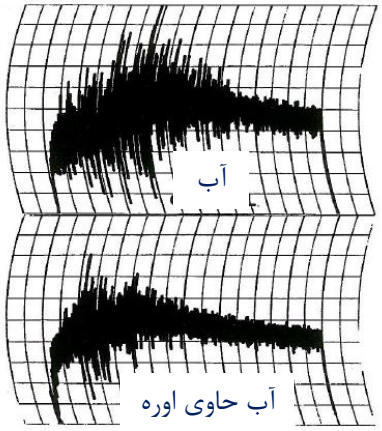


پیوند دی سولفید
درون زنجیره

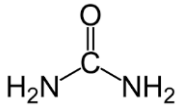
زنجیره های پروتئینی و پیوندهای
دی سولفید در آنها



اثر تقویت کننده آب سنگین بر خمیر



اثر تضعیف کننده اوره بر خمیر



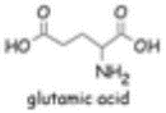
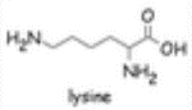
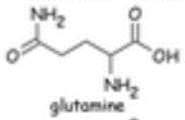
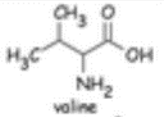
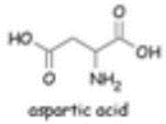
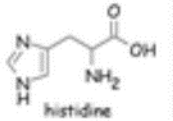
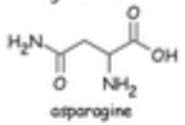
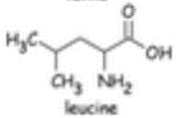
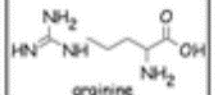
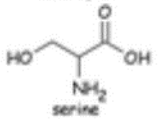
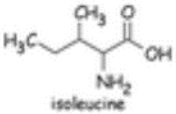
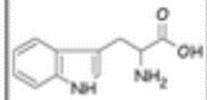
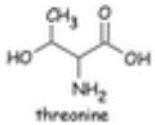
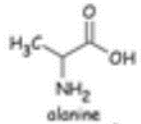
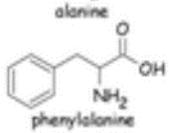
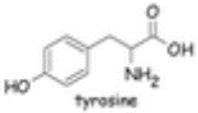
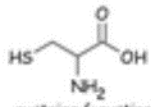
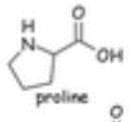
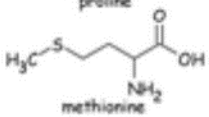
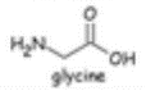
- تاثیر مثبت و معنی دار واکنشهای هیدروفوب بر ثبات شبکه گلوتنی و ساختار آن:
  - دارای تفاوت با سایر پیوندها-واکنشهای ترمودینامیکی، **افزایش انرژی آنها همگام با افزایش درجه حرارت**.
  - در فرایند پخت کمک به افزایش بیشتر ثبات در خمیر و شکل گیری بافت.

ترکیب آمینو اسیدهای گندم، آرد و پروتئین های محلول در آب و آب نمک گرم/۱۰۰ گرم پروتئین)

Amino Acid	Wheat	Flour	Albumins	Globulins
Lysine	2.8	2.0	4.8	5.1
Histidine	2.4	2.1	2.2	3.1
Arginine	4.4	3.2	5.2	10.7
Aspartic acid	4.9	3.8	7.7	8.0
Threonine	2.8	2.6	3.8	3.8
Serine	4.5	4.5	4.0	4.5
Glutamic acid	32.3	35.4	24.6	19.2
Proline	10.6	11.7	9.4	4.8
Glycine	4.0	3.4	4.2	4.8
Alanine	3.5	2.9	5.1	5.4
Cysteine	2.4	2.5	2.8	5.2
Valine	4.2	4.1	6.1	6.5
Methionine	1.2	1.2	1.9	2.0
Isoleucine	3.4	3.6	3.3	3.9
Leucine	6.7	6.7	7.2	7.4
Tyrosine	1.7	1.4	2.6	3.2
Phenylalanine	4.6	4.8	4.9	4.6
Ammonia	3.6	4.0	…	…

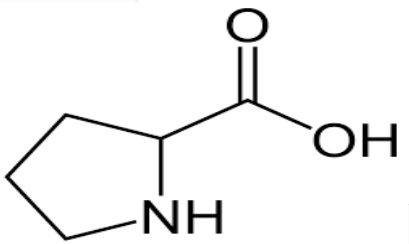
آمونیاک حاصل از هیدرولیز اسیدی پروتئین

درس گفتارهای شیمی و فناوری پیشرفته غلات

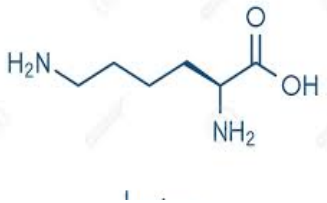
ACIDIC	BASIC	NEUTRAL (HYDROPHILIC)	NEUTRAL (HYDROPHOBIC)
 glutamic acid	 lysine	 glutamine	 valine
 aspartic acid	 histidine	 asparagine	 leucine
	 arginine	 serine	 isoleucine
	 tryptophan	 threonine	 alanine
			 phenylalanine
			 tyrosine
			 cysteine (+cystine)
			 proline
			 methionine
			 glycine

ترکیب اسیدهای آمینه گلوتن،
گلیادین و گلوتنین گندم، مول/۱۰۵ گرم پروتئین

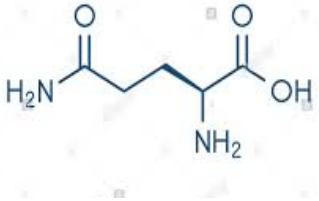
Amino Acid	Gluten	Gliadin	Glutenin
Arginine	20	15	20
Histidine	15	15	13
Lysine	9	5	13
Threonine	21	18	26
Serine	40	38	50
Aspartic acid	22	20	23
Glutamic acid	290	317	278
Glycine	47	25	78
Alanine	30	25	34
Valine	45	43	41
Leucine	59	62	57
Isoleucine	33	37	28
Proline	137	148	114
Tyrosine	20	16	25
Phenylalanine	32	38	27
Tryptophan	6	5	8
Cysteine	14	10	10
Methionine	12	12	12
Ammonia	298	301	240



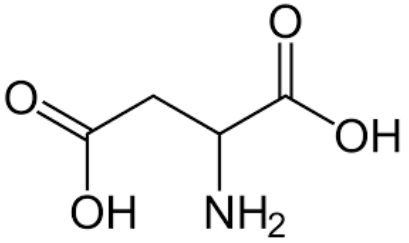
پرولین



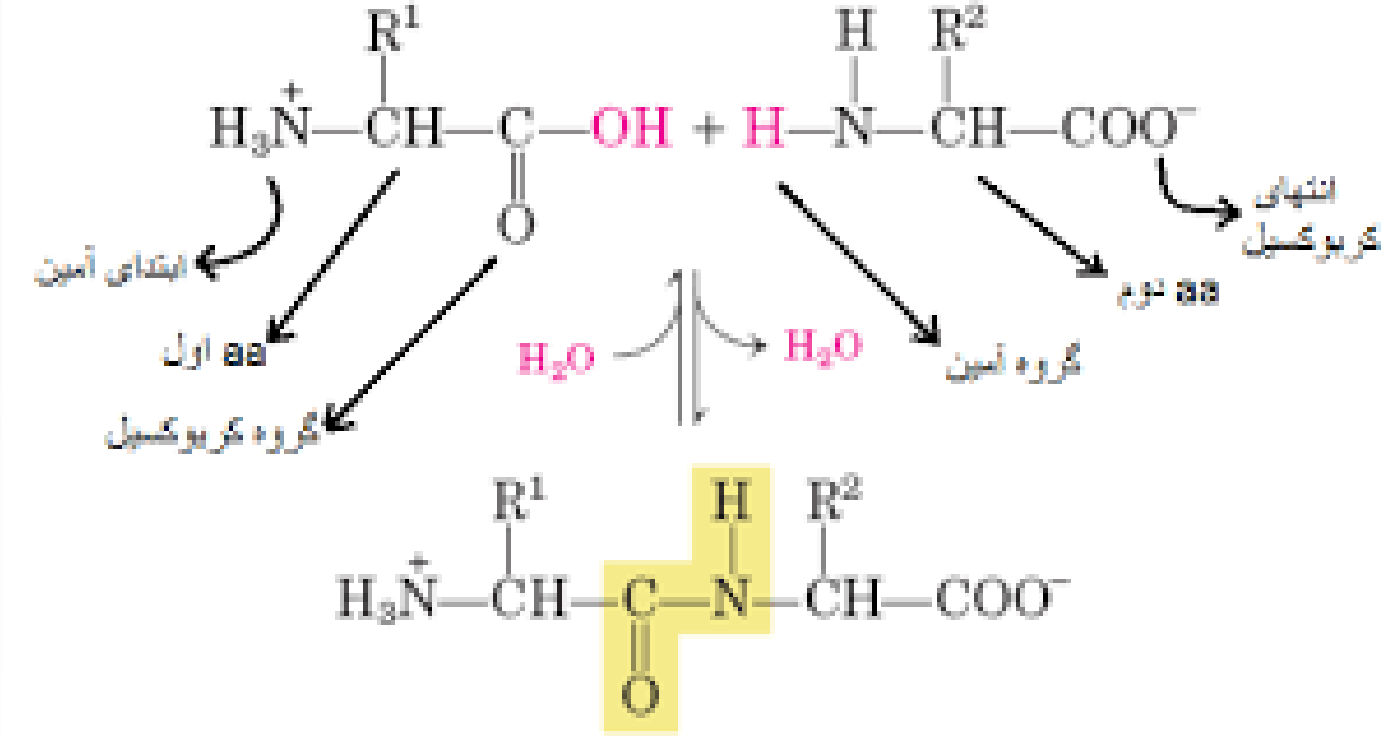
لیزین



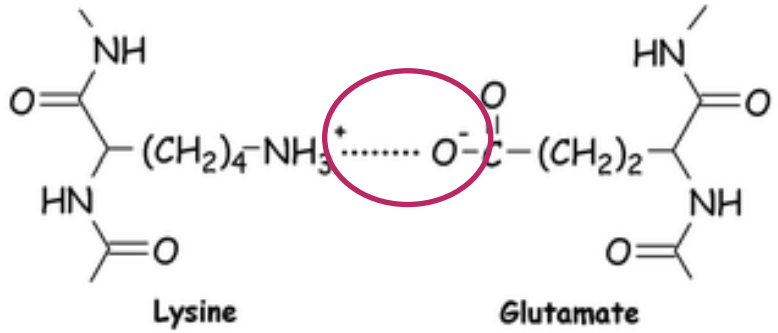
گلوتامین



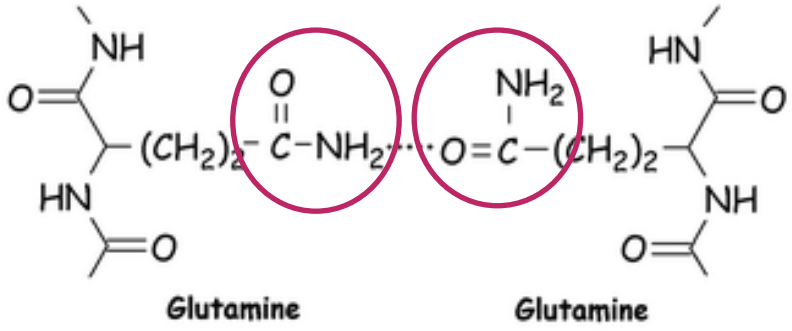
گلوتامیک اسید



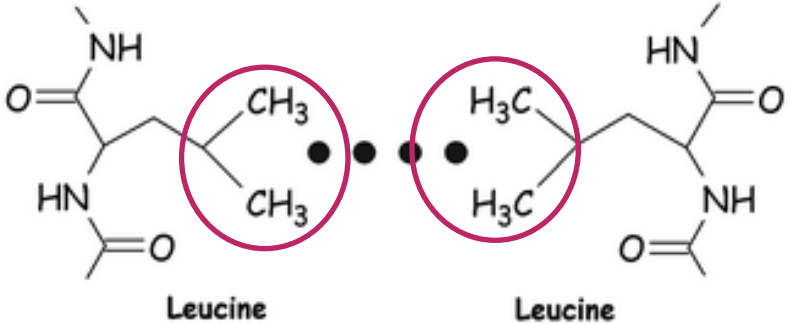
نحوه شکل گیری پیوند پپتیدی



پیوند یونی



پیوند هیدروژنی

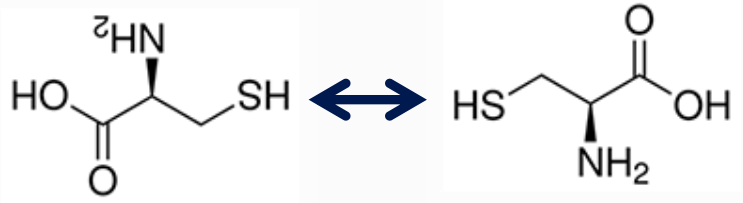


پیوند یا واکنش هیدوفوب

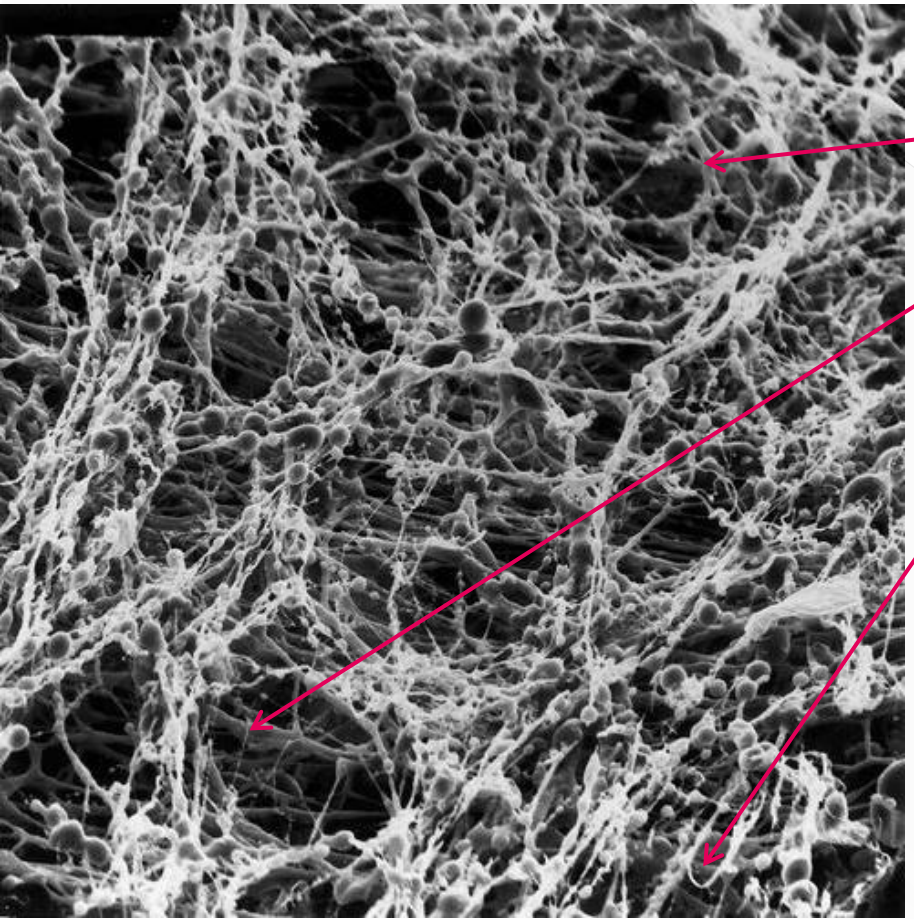
درس گفتارهای شیمی و فناوری پیشرفته غلات

- وجود مقدار زیادی اسید آمینه گلوتامین.
  - آزاد شدن مقدار زیادی آمونیاک بدنبال هیدرولیز اسیدی گلوتن.
    - تبدیل گلوتامیک اسید به گلوتامین.
    - وجود یک گروه آمیدی در گلوتامین.
- مقدار بسیار اندک اسید های آمینه دارای با (شارژ)
  - لیزین، تریپتوفان، هیستیدین، آرژنین و آسپارتیک اسید.
  - تاثیر اندک پیوند های یونی.
- اثر محسوس پیوندهای هیدروژنی و هیدروفوب بر شکل گیری، قوام و ثبات خمیر حاصل از آرد گندم.
  - مقدار فراوان گلوتامین (یک سوم کل اسیدهای آمینه گلوتن).
  - مقدار قابل توجه اسیدهای امینه هیدروفوب
- اثر معنی دار و محسوس پیوند های کووالانسی دی سولفیدی بسیار قوی
  - فعال بودن سیستئین با وجود مقدار کم آن.

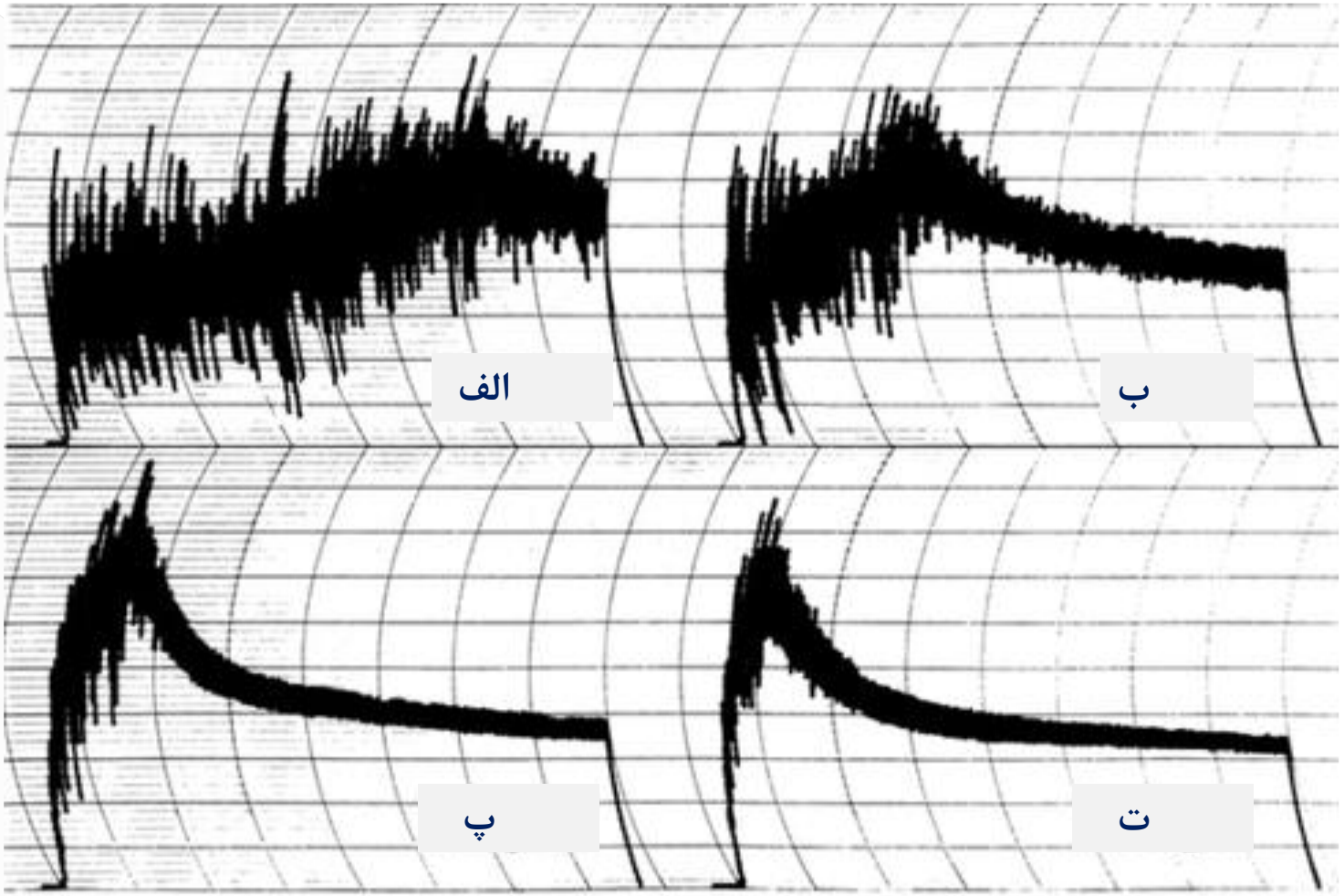
سیستئین



- اثر گذاری همه عوامل بر ویژگی **جمع شوندگی** (aggregation) خمیر تهیه شده از آرد گندم.
- بر اساس ویژگی (جمع شوندگی):
  - امکان تشکیل شبکه سه بعدی در خمیر و نگهداری گاز (ور آمدن).



تشکیل شبکه سه بعدی در خمیر ناشی از بهم پیوستن رشته های گلوتن به یکدیگر

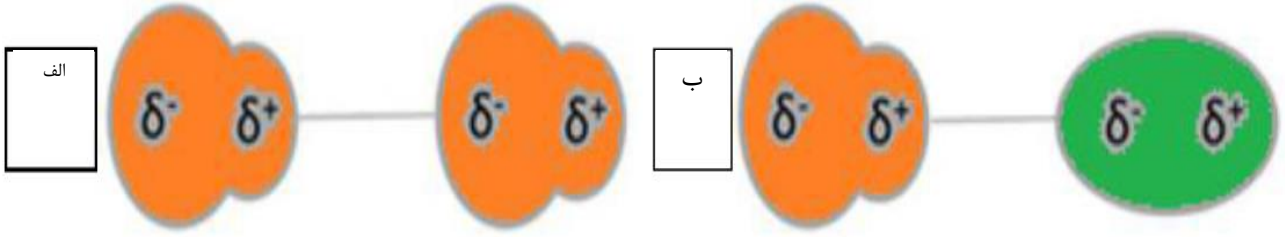


تفاوت فارینو گرام بر اساس میزان تاثیر ویژگی جمع شوندگی ناشی از پیوندها
الف: آرد بسیار قوی، ب: آرد قوی، پ: آرد ضعیف، ت: آرد بسیار ضعیف

- تبیین ویژگی جمع شوندگی بر اساس تئوری **DVLO:**
  - **Deryagin, Lanada, Verway, Overbeek**
- استفاده از این تئوری برای تبیین رفتار کلوئیدها.
- خمیر نوعی سامانه کلوئیدی از نوع گاز در جامد.
- بررسی نحوه نزدیک شدن یا از هم فاصله گرفتن ذرات.
- سه مکانیزم مطرح در این تئوری:
  - ۱-دافعه الکترواستاتیک:
  - جلوگیری از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر و مانع تشکیل یک تجمع پایدار.
    - وجود دو لایه الکتریکی در اطراف ذرات.
    - با کاهش فاصله ذرات، افزایش دافعه بصورت تصاعدی.
    - با افزایش شعاع ذرات، افزایش دافعه و بیشتر شدن آن.
    - آمینو اسیدهای موجود در ذرات آرد دارای بار و حالت قطبی.
    - بنابراین کمک پروتئینها به تشکیل لایه الکتریکی، عدم نقش آفرینی نشاسته و کربوهیدراتها در این زمینه.
  - ۲-جاذبه واندروالس:
  - برقراری نیرو و جاذبه واندروالس بین برخی مولکولهای بدون بار و خنثی (پیوند دی پل).
    - نسبت عکس جاذبه با فاصله، هر چه نزدیکتر نیروی جاذبه بیشتر.
    - افزایش جاذبه همگام با افزایش شعاع ذرات.
    - نیرویی ضعیف اما دارای تاثیر معنی دار و محسوس در ثبات پروتئین.

- ۳-تزاحم در آرایش فضایی:
- اثر گذاری آن در هنگام ظاهر شدن گروهها و مولکولها بر سطح ذرات.
  - در صورت دارا بودن اندازه بزرگ مانع کنار هم قرار گرفتن ذرات.
- مقایسه تفاوت گندمهای نرم و سخت و چگونگی تاثیر هر یک بر فرایند تهیه خمیر نان.
  - چرا و چگونه اندازه ذرات بر کیفیت خمیر موثر است؟
  - تولید ذرات زبرتر و بزرگتر حاصل از آسیاب گندمهای سخت در مقایسه با گندمهای نرم.
  - در ذرات زبر شعاع ذرات بیشتر و بنابراین تاثیر نیروی جاذبه واندروالسی بیشتر.
    - دلیل زبری بیشتر ذرات آرد گندم دروم، (سمولینا).
    - اتصال بسیار خوب ذرات در فراورده های پاستا.
  - از سوی دیگر بار و شارژ نه چندان زیاد در ساختار پروتئینی آرد گندم.
    - مقادیر کم و ناچیز آمینو اسیدهای بازی و اسیدی دارای شارژ.
    - افزودن مقداری نمک باعث کاسته شدن اندازه لایه الکترونی.
    - کاهش محسوس دافعه الکترواستاتیکی.
  - بدنبال تاثیر جاذبه نیروی واندروالس (زبری ذرات) و کاهش دافعه الکترواستاتیک (کمبود شارژ و اثر نمک).
    - بروز پدیده جمع شدن به شکل مناسب در خمیر، تشکیل شبکه سه بعدی، امکان نگهداری گاز.
  - نکته مهم دیگر:
  - پس از تاثیر نیروی جاذبه واندروالس و کنار هم قرار گرفتن ذرات بروز دو عامل دیگر
  - الف: حرکت بیشتر ذرات بسوی هم رسیدن به فاصله ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتری از یکدیگر.
  - ب: انجام واکنشهای هیدروفوبیک، یونی، هیدروژنی و کووالانسی در فاصله کمتر از ۱۰ نانومتر.

- بحث بیشتر در باره نیروهای موثر در ثبات ساختار پروتئین:
  - الف: واکنش های برخاسته از نیروهای درونی و ذاتی پروتئین.
  - ب: واکنش های تحت تاثیر حلال در بر گیرنده پروتئین.
  - از دسته اول واکنش های واندروالس و استریک، از دسته دوم پیوندهای هیدروژنی، الکترواستاتیک و واکنش هیدروفوب.
  - **واکنش استریک:**
    - از نظر تئوری، امکان چرخش ۳۶۰ درجه ایی زوایای پیوند پپتیدی.
    - در عمل گردش محدود پیوند بدلیل وجود اتمهایی در زنجیره جانبی.
    - محدودیت آرایش فضایی در زنجیره پلی پپتیدی.
  - **واکنش واندروالس:**
    - واکنشهای دی پل-دی پل بین اتمهای خنثی مولکول پروتئین.
    - پولاریزه شدن هر اتم با ابر الکترونی اتم دیگر بدنبال نزدیک شدن آنها به هم.
    - ایجاد نوعی حالت دو قطبی دارای حالت جاذبه و دافعه.
    - وابسته بودن اندازه نیروها به فاصله بین اتمها (ذرات) .
    - ضعیف بودن واکنش و تضعیف بیشتر با افزایش فاصله.
    - نادیده گرفتن آن در فاصله ۱۰ انگستروم.
      - مقدار انرژی ان بین ۰/۰۴ تا ۰/۱۹ کیلو کالری/مول.
    - بدلیل وجود اتم های بیشمار در ساختار پروتئین، اهمیت زیاد جمع جبری این انرژی در ثبات پروتئین.



نیروی دو قطبی-دو قطبی القایی نیروی دو قطبی-دو قطبی دائمی

نیروی دو قطبی القایی- دو قطبی القایی

انواع پیوند های واندروالس

الف: نیروی دو قطبی-دو قطبی (Kwesom) ب: نیروی دو قطبی دو قطبی القایی (Debye) پ: نیروی دو قطبی دو قطبی القایی (London)

پیوند هیدروژنی:

- ناشی از اتصال اتم هیدروژن متصل به یک اتم الکترونگاتیو مانند N, O, S به یک اتم الکترنگاتیو دیگر

D-H….A <----

- D و A بترتیب دهنده و گیرنده الکترون.
- قدرت و انرژی پیوند بین ۲ تا ۷/۹ کیلو ژول/مول.
- تغییر مقدار انرژی بسته به نوع اتم های الکترو نگاتیو و زاویه اتصال.
- بیشتر بین C=O و N-H.
- نوعی پیوند دی پل. دارای تاثیر بسیار در مورد گلوتن بدلیل حضور گلوتامین

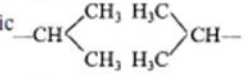
واکنش الکترو استاتیک:

- وجود گروههای قابل یونیزه شدن در آمینو اسیدها.
- در pH خنثی آسپارتیک و گلوتامیک اسید دارای بار منفی، لیزین و هیستیدین دارای بار مثبت.
- در pH قلیایی سیستئین و تیروزین نیز دارای بار منفی.
- **برابر بودن تعداد بارها فقط در pH ایزو الکتریک.**
- در غیر این حالت وجود فقط بارهای مثبت یا منفی بر روی مولکول.
- بی ثبات شدن ساختار پروتئین بدلیل وجود دافعه بین بارهای همنام.
- در صورت وجود فاصله (در هوا یا خلاء) بین ۳ تا ۵ انگستروم، انرژی واکنش ۶۶-۱۱۰ کیلوکالری/مول.
- در محلول آبی فقط ۰/۸۴ الی ۱/۴ کیلوکالری/مول.
- عدم تاثیر این واکنش برثبات پروتئین در گلوتن بدلیل کم بودن بار الکتریکی و تبدیل گلوتامیک اسید به گلوتامین.

درس گفتارهای شیمی و فناوری پیشرفته غلات

واکنشهای هیدروفوب:

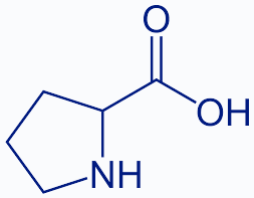
- عدم کفایت انرژی پیوندهای هیدروژنی و الکتراستاتیک برای راندن پروتئین بطرف folding.
- برقرار شدن واکنش های هیدروفوب بین گرو های غیر قطبی.
- از نظر ترمودینامیکی واکنشی نامطلوب بین آب و گروههای غیر قطبی.
- با ورود یک ماده هیدروفوب (مانند هیدروکربن) به آب،
- ایجاد نوعی حالت قفس مانند در اطراف آن، محدود شدن واکنش بین آنها.
- تمایل گروههای غیر قطبی به قرار گرفتن در کنار هم.
- محدود شدن تماس آنها با آب.
- ایجاد ساختار سوم و خروج گروههای غیر قطبی از فضای آبی.

Type	Examples	Bond strength (kJ/mole)
Covalent bonds	–S–S–	ca. –230
Electrostatic bonds	$-COO-H_3N^+-$	–21
	>C=O O=C<	+1.3
Hydrogen bonds	–O–H··· O<	–16.7
	>N–H··· O=C<	–12.5
Hydrophobic bonds		0.01[b]
	–Ala ··· Ala–	–3
	–Val ··· Val–	–8
	–Leu ··· Leu–	–9
	–Phe ··· Phe–	–13
	–Trp ··· Trp–	–19

پیوند های دی سولفید:

- تنها پیوند های کووالانس در زنجیره پروتئینها.
- تشکیل پل دی سولفید بدنبال جهت یابی مناسب دو اسید آمینه سیستئین و قرار گرفتن آنها کنار یکدیگر.
- اکسید شدن گروه های سولفیدریل توسط اکسیژن، تشکیل پیوند یا پل دی سولفید.
- کمک شایان این پیوند به ثبات پروتئین.
- در مورد گلوتن اولین گام در واکنش های پروتئینی، تشکیل این پیوند نیست!
- احتمال پائین واکنش گروههای تیول با یکدیگر، بنابراین نیاز به یک کاتالیزور طبیعی.
- تاثیر منحصر به فرد گلیادین در ایجاد این نوع پیوند.
- ابتدا برقراری واکنش بین بخش هیدروفوب گلیادین با بخش های هیدروفوب دو انتهای C و N گلوتنین.
  - گروه های SH بیشتر در قسمتهای انتهایی زنجیره گلوتنین
- کنار هم قرار گرفتن بخش های انتهایی حاوی آمینو اسید سیستئین.
- چالش اصلی ابتدا ایجاد واکنش غیر کووالانسی (هیدروفوب) و سپس بدنبال آن انجام واکنش کووالانسی (دی سولفید)

- **ترکیب آمینو اسیدها:**
- صرف نظر از مقدار بالای گلوتامین، حاصل از آمیدی شدن گلوتامیک اسید.
- وجود مقدار قابل ملاحظه پرولین، ۱۴ درصد اسیدهای آمینه گلوتن، از هر هفت آمینو اسید یکی پرولین.
- آمینو اسیدی با ساختار حلقوی، انعطاف ناپذیر و غیر قابل چرخش در بخش حلقه.
  - ایجاد مانع بر سر راه تشکیل ساختار مارپیچ آلفا.
- وجود مقدار قابل ملاحظه بخشهای هیدروفوب بر روی زنجیره پروتئینی (گلوتن).



پرولین

- **تاثیر سلولز و همی سلولز:**
- حذف فیبرهای پنج کربنه توسط سلولز و همی سلولز.
- کمک به حذف یا کاهش steric hinderance و کمک به جمع شدن گلوتن.

پتانسیل کلی بین ذرات:

- مجموع انواع بر هم کنشهای جذبی و دفعی:

$$W = w_{\text{گرما}} + w_{\text{جذب آب}} + w_{\text{هیدروفوبیک}} + w_{\text{استریک}} + w_{\text{الکترواستاتیک}} + w_{\text{واندروالس}}$$

- عدم تاثیر همه این برهمکنشها در انواع سامانه های کلوئیدی.
- غالب بودن دو یا سه واکنش بر بقیه.
- در تئوری DVLO فرض بر آن است که بر هم کنش کلی بین دو قطره یا ذره نتیجه بر همکنش جذبی واندروالس و برهم کنش دفعی الکترواستاتیک.

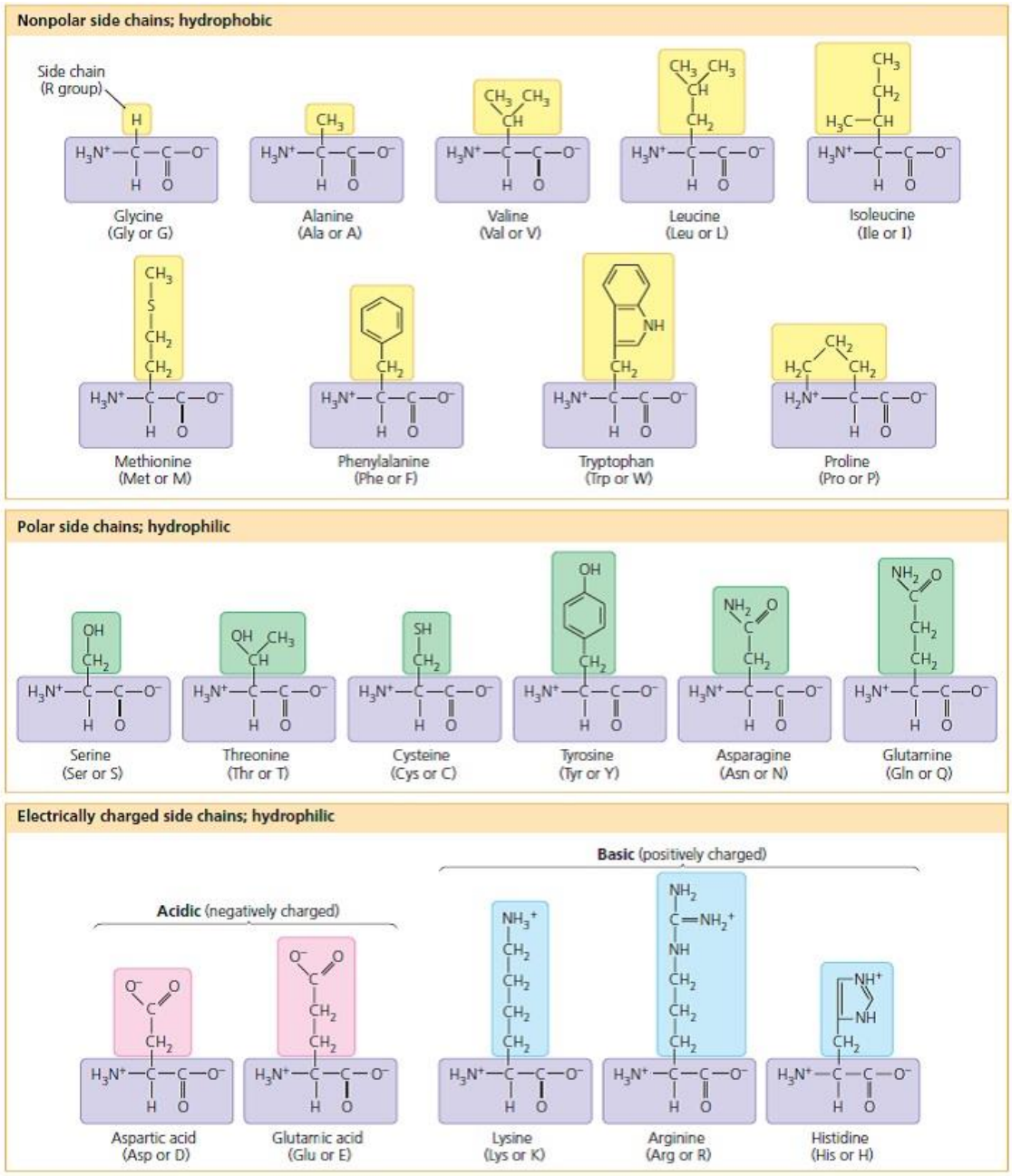
- پتانسیل بر همکنش واندروالس منفی (از نوع جذبی).
- پتانسیل برهمکنش الکترواستاتیک مثبت (از نوع دفعی).

- وابستگی پتانسیل کلی بین دو ذره به فاصله.
- عدم یکسان بودن وابستگی دو نیرو به فاصله.
  - متناسب بودن انرژی **جذبی** واکنش واندروالس با عکس فاصله به توان ۶.
  - نیروی جاذبه=$-1/x^6$
  - متناسب بودن انرژی **دفعی** واکنش واندروالس با عکس فاصله به توان ۱۲.
  - نیروی دافعه=$\frac{1}{x^{12}}$
- که در آن x برابر است با فاصله دو ذره.
- در زمان دور بودن دو ذره از هم، عدم وجود بر هم کنش موثر بین آنها.
- با نزدیک شدن ذرات به یکدیگر، ابتدا غالب شدن واکنشهای جذبی.
- ایجاد حداقل پتانسیل کلی به نام «حداقل پتانسیل ثانویه»
- در فواصل نزدیکتر غلبه برهمکنش دافعه الکترواستاتیک، جلوگیری از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر.
  - برگشت به «حداقل پتانسیل اولیه».
- وابسته بودن برهمکنش الکترواستاتیک به قدرت یونی و pH فاز آبی.
- در غلظت کم الکترولیتها (قدرت یونی کم)، بزرگ بودن مانع انرژی و در نتیجه جلوگیری از نزدیک شدن ذرات و ایجاد اثر جمع شوندگی.
- افزایش غلظت یون مترادف با کاهش دافعه الکتراستاتیک، کوچک شدن مانع انرژی.
- برایند کلی موثر بودن جاذبه واندروالسی با افزایش شعاع ذرات و فاصله بین آنها.

گلیادین ها:

- بیشتر بصورت منومر.
- تقسیم انواع آن در ابتدا به چهار دسته بر اساس نحوه حرکت آنها در pH پائین در الکتروفورز.
- بترتیب α, β, γ, ω گلیادین و بر اساس کاهش سرعت حرکت.
- مطالعات بعدی و بر اساس ترتیب آمینو اسیدها نشان داد حرکت در الکتروفورز شاخص خوبی برای این تقسیم بندی نیست.
- بر این اساس قرار گرفتن دو نوع α, β در یک گروه.
- امکان تفکیک بیشتر بخشهای مختلف گلیادین با استفاده از الکتروفورز دو بعدی و RP-HPLC.
  - امکان شناسایی بیش از یکصد جزء در گلیادین.
- در نهایت تقسیم گلیادین ها بر اساس ترتیب آمینو اسیدها، ترکیب آمینو اسیدی و وزن مولکولی به چهار گروه:
- ω5 , ω1,2 , α/β و γ.
  - در هر گروه وجود تفاوت اندک در ساختار آن هم بدلیل جایگزینی، حذف و یا اضافه شدن یک اسید آمینه.
- گلیادین نوع ω دارای تعداد زیادی گلوتامین، پرولین و فنیل آلانین، با هم ۸۰ درصد ترکیب آمینو اسیدی این جزء.
- گلیادین ω5 دارای وزن مولکولی بیشتر از ω1,2.
- بیشتر گلیادین نوع ω فاقد سیستئین بوده، عدم امکان شرکت در پیوند های دی سولفیدی.
- این دسته از پروتئینها تا حد زیادی شامل ردیفهای تکراری غنی از گلوتامین و پرولین.
  - مانند PQQPFPQQ

نحوه نامگذاری اسید های آمینه



Characterisation of gluten protein types

Type	MW × 10^{-3}	Proportions[a] (%)	Partial amino acid composition (%)				
			Gln	Pro	Phe	Tyr	Gly
ω5-Gliadins	49–55	3–6	56	20	9	1	1
ω1,2-Gliadins	39–44	4–7	44	26	8	1	1
α/β-Gliadins	28–35	28–33	37	16	4	3	2
γ-Gliadins	31–35	23–31	35	17	5	1	3
x-HMW-GS	83–88	4–9	37	13	0	6	19
y-HMW-GS	67–74	3–4	36	11	0	5	18
LMW-GS	32–39	19–25	38	13	4	1	3

- گلیادینهای , α/β و γ دارای وزن مولکولی شبیه به هم، دارای همپوشانی.
- دارای مقادیر بسیار کمتر گلوتامین و پرولین در مقایسه با انواع امگا.
- تفاوت معنی دار آنها از نظر تعداد اندکی آمینو اسید مانند تیروزین.
- هر یک از دو گروه دارای domain بسیار متفاوت در دو انتهای N و C.
- domain واقع در انتهای N (۴۰ تا ۵۰ درصد کل پروتئین) بیشتر حاوی ترتیب متوالی غنی از:
  - گلوتامین، پرولین، فنیل آلانین و تیروزین.
- واحدهای تکرار شونده گلیادین α/β بصورت QPQPFPQQPYP که ۵ بار تکرار شده.
- تفکیک شده از یکدیگر با یک اسید آمینه متفاوت.
- برای نوع γ این ترتیب بصورت QPQQPFP.
  - تا ۱۶ بار تکرار شده و جدا شدن آن با آمینو اسید های دیگر.

- در انتهای C هر دو گروه آلفا/بتا و گاما بصورت همولوگ.
- دارای ترتیب آمینو اسیدی غیر تکراری، حاوی مقدار کمتر گلوتامین و پرولین در مقایسه با انتهای N.
- شباهت زیادی به ترکیب معمول در گلوتن.
- با اندکی استثنا گلیادین های α/β دارای ۶ و گلیادین های γ دارای ۸ آمینو اسید سیستئین در انتهای C. توانایی تشکیل ۳ و ۴ پیوند عرضی (پل دی سولفیدی) مشابه، درون زنجیره.
- بررسی ساختمان دوم α/β و γ، نشان دهنده آرایش فضایی β-turn در بخش انتهای N
- وجود همین آرایش فضایی در نوع ω.
- وجود آرایش فضایی α-helix و β-sheet در انتهای غیر تکراری C.
- وابستگی توزیع گلیادینها در هر یک از این گروهها به:
  - واریته گندم (ژنو تیپ)، شرایط رشد گیاه (خاک، آب و هوا و نوع کود).
- اما در کل α/β و γ بخش اصلی گلیادین بوده، سهم بمراتب کمتر گلیادین نوع ω.
- جزء کوچکی از گلیادین ها بدلیل وقوع جهش دارای تعداد فرد سیستئین.
  - امکان اتصال به یکدیکر و یا به گلوتنین.
- دیده شدن آنها در الیگومرهای محلول در الکل گلیادین و یا در پلیمرهای نامحلول در الکل گلوتنین.
- نامیده شدن الیگومرهای محلول در الکل گلیادین به:
  - «گلیادین با وزن مولکولی بالا» یا «گلیادین به هم پیوسته» یا «گلوتنین محلول در الکل».

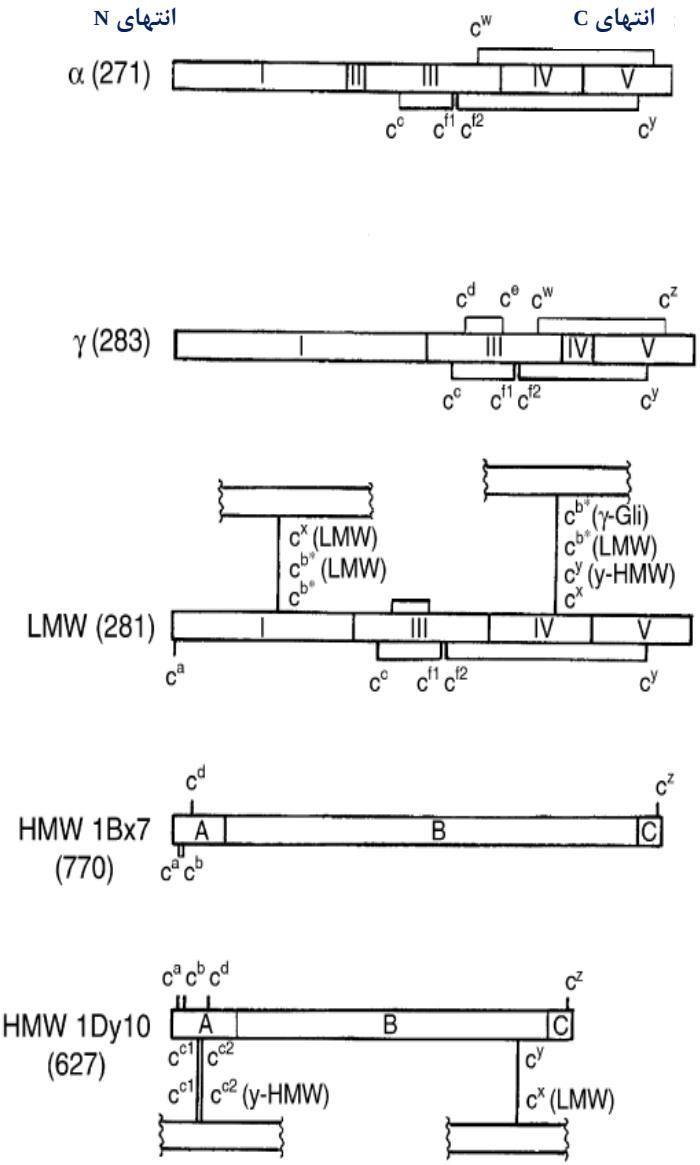
- این بخش حاوی گلیادین های α/β و γ و زیر واحدهایی با وزن مولکولی کم.
  - اتصال به یکدیگر از طریق پیوند های دی سولفید بین زنجیره.
- در نظر گرفتن این نوع از گلیادینها بمنزله terminator به هنگام پلیمریزه شدن گلوتنین.

گلوتنین ها:

- حاصل به هم پیوستن گروهی از پروتئین ها با استفاده از پیوند های دی سولفید.
- اندازه آنها از ۵۰۰۰۰۰ تا بیش از یک میلیون.
  - تعلق بخشی از گلوتنین ها به پروتئین بزرگ در طبیعت.
- توزیع وزن مولکولی گلوتنین ها عامل مهم ویژگیهای خمیر و عملکرد آن در حین پخت.
- بزرگترین پلیمر آن «گلوتنین ماکرو پلیمر» (GMP) دارای بیشترین اثر بر خواص خمیر.
- مقدار آن حدود ۲۰ تا ۴۰ میلی گرم در هر گرم آرد گندم.
- دارای همبستگی بسیار عالی با قدرت خمیر و حجم نان.
- در صورت احیا پلهای دی سولفید آن، بشکل زیر واحدهای با قابلیت حل شدن در الکل مانند گلیادینها.
- در این حالت مهمترین زیر واحدهای گلوتنین با وزن مولکولی کم (LMW-GS).
  - تشکیل ۲۰ درصد از کل پروتئینهای گلوتنی.
  - از نظر وزن مولکولی و ترکیب آمینو اسیدی شبیه به α/β و γ.

درس گفتارهای شیمی و فناوری پیشرفته غلات

- آنها هم دارای دو domain متفاوت.
  - انتهای N (بخش I)، غنی از واحد های تکرار شونده:
    - گلوتامین و پرولین بصورت QQQPPFS.
  - انتهای C (بخش III-V)، شبیه به همین بخش در α/β و γ.
- LMW-GS دارای هشت آمینو اسید سیستئین.
  - شش سیستئین در موقعیت شبیه به α/β و γ گلیادین.
    - قادر به ایجاد پیوند های درون زنجیره ایی.
  - قرار گرفتن دو سیستئین دیگر در بخشهای I و IV.
    - عدم امکان تشکیل پیوند دی سولفید درون زنجیره شاید بدلیل ممانعت فضایی.
    - بنابراین فراهم شدن امکان تشکیل پیوند دی سولفید بین زنجیره.
- سهم کمتر زیرواحدهای HMW-GS در بین پروتئینهای گلوتن (۱۰٪).
  - **هر واریته گندم دارای سه تا پنج عدد از این زیرواحدها.**
  - تقسیم بندی هر زیر واحد بر اساس وزن مولکولی به دو نوع x و y.
    - بترتیب دارای وزن مولکولی ۸۸۰۰۰-۸۳۰۰۰ و ۷۴۰۰۰-۶۷۰۰۰.
  - نامگذاری زیرواحدهای HMW-GS بر اساس:
    - کد گذاری ژنومی (A,B,D).
    - نوع (x y).
    - حرکت بر روی ژل الکتروفورز (۱۲-۱).
  - **در کل امکان تشکیل ۷۲ نوع HMW-GS**

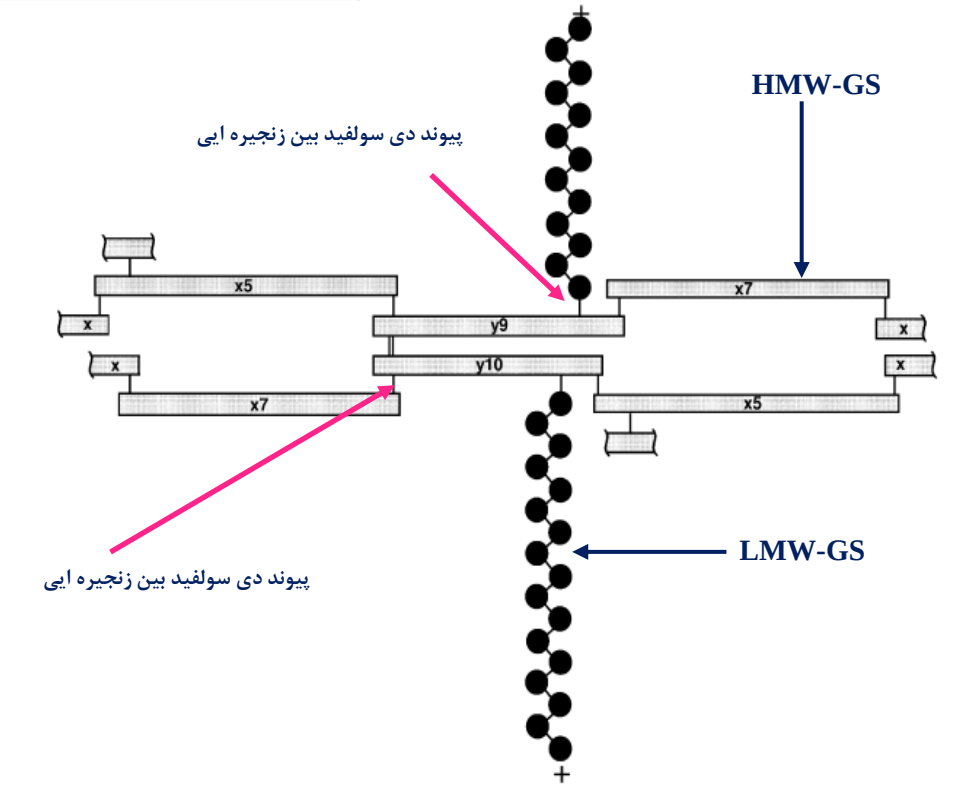


طی سال های ۱۹۲۳ الی ۱۹۳۳ زیست شناس مشهور روسی، واویلوف نظریه خود در مورد طبقه بندی ژنتیکی انواع گندم را ارائه نمود. بر اساس این نظریه وی گندم را به سه نوع تقسیم نمود که شامل گندم های دیپلوئید، تتراپلوئید و هگزاپلوئید می باشند. از تلاقی دو گندم وحشی دیپلوئید با ژنوم های AA (*Triticum boeticum*) و BB احتمالا (*Aegilops speltoids*) یک هیبرید عقیم AB بوجود آمده که بعدها طی یک پدیده نادرآمفی پلوئیدی تبدیل به هیبرید بارور با ژنوم AABB شده است که یک تتراپلوئید می باشد. از تلاقی گندم های تتراپلوئید AABB با یک گندم دی پلوئید DD (*T. tauschii*) یک هیبرید عقیم ABD بوجود آمده که بعدها در حین یک پدیده نادر، آمفی پلوئیدی دیگر، هیبرید بارور با ژنوم AABBDD یعنی یک هگزاپلوئید را ایجاد نموده است.

- ژنوم گندم نان دارای شش دسته کروموزوم، شامل سه گروه دو تایی از آنها.
  - دیپلوئید **A** دارای دو گروه (AA)، دیپلوئید **B** (BB)، دیپلوئید **D** (DD).
  - در واقع ترکیب سه گونه مختلف، هر سه دیپلوئید (هر یک دارای دو دسته کروموزوم یا ۷ جفت کرومزوم).
  - در کل ۴۲ کروموزوم که ژنها بر روی آنها قرار دارند.
  - به این ترتیب امکان کدگذاری یک HMW-GS (هگزاپلوئید) با ژنوم A، دیگری توسط ژنوم B ودیگری بوسیله ژنوم D.
  - اطلاعات پروتئینها در DNA آنها بصورت کدهای سه حرفی پشت سر هم.
  - بنابراین هر ژن برای یک نوع خاص پروتئین کد بندی شده و فرایند ساخت پروتئین بر اساس همان کد انجام میشود.

- هر HMW-GS دارای سه domain در ساختار خود.
  - domain غیر تکراری در انتهای N (A) شامل ۸۰ تا ۱۰۵ آمینو اسید.
  - domain تکرار شونده B در مرکز با ۴۸۰ الی ۷۰۰ آمینو اسید.
  - domain انتهای C با ۴۲ آمینو اسید.
  - حضور اغلب آمینو اسیدهای دارای بار (شارژ) در A domain و C .
  - همراه با قرار داشتن بیشتر یا همه سیستئینها در این دو بخش.
  - B domain دارای واحدهای تکرار شونده شش تایی QQPGQG به عنوان بدنه اصلی.
  - قرار گرفتن واحدهای شش تایی YYPTSP و سه تایی QQP یا QPG بین آنها.
  - بیشترین تفاوت بین دو نوع x و y در دو A domain و B.
  - به عنوان مثال در نوع y ۱۸ آمینو اسید مجاور هم از جمله دو سیستئین در A domain.
    - دارای تعداد اندکی واحد های تکرار شونده
    - وجود بیشتر واحد های تکرار شونده در بخش B نوع y.
  - با توجه به عدم حضور HMW-GS بصورت منومر.
    - **تشکیل پیوندهای دی سولفیدی بین زنجیره ایی در این بخش (HMW-GS) از گلوتن.**
  - نوع x بجز در زیر واحد Dx5 دارای ۴ سیستئین، ۳ عدد در A domain و ۱ عدد در C domain.
    - اتصال دو تا از سه سیستئین موجود در A domain بصورت درون زنجیره
    - دو عدد دیگر تشکیل پیوند های دی سولفید بین زنجیره ایی.
    - زیر واحد Dx5 دارای یک سیستئین اضافی در ابتدای B domain، درگیر تشکیل یک پیوند دی سولفید دیگر.

- نوع y دارای ۵ سیستئین در A domain
  - یک عدد از آن در هر یک از دو B ,C domain.
- ایجاد پیوند بین زنجیره ایی فقط بین سیستئین های مجاور یکدیگر آن هم بصورت موازی با سیستئین های یک نوع y دیگر.
- در کنار آن تشکیل یک پیوند دی سولفید دیگر توسط سیستئین موجود در B domain نوع y با سیستئین موجود بر روی LMW-GS.



- مطالعات صورت گرفته در مورد ساختمان دوم B domain نشان دهنده ساختار نوع β.
- کمک به ایجاد نوعی حالت فنر مانند تاثیر گذار بر الاستیسیته گلوتن (خمیر).
- دو A domain و C دارای ساختار کروی حاوی مارپیچ α.
- **در کل خواص خمیر بشدت تحت تاثیر تعداد HMW-GS**
- در میان آنها تاثیر نوع x مهم تر از اثر گذاری نوع y.
- در میان انواع HMW-GS زیر واحد Dx5 (بدلیل سیستئین اضافه در بخش B مناسب برای تشکیل پیوند) و Bx7 (بدلیل مقدار فراوان)، مهم ترین زیر واحدهای موثر بر کیفیت خمیر و حجم نان.

پیوند های دی سولفید:

- **نقش مهم آنها در تعیین ساختار و عملکرد گلوتن.**
- **نوع** α/β و γ بترتیب دارای سه و چهار پیوند دی سولفیدی.
- LMW-GS و HMW-GS دارای هر دو نوع پیوند درون و بین زنجیره ایی.
- ساختار ناپایدار دی سولفید گلوتنین در حالت طبیعی.
  - تغییر مدوام آن از مرحله بلوغ (رسیدن) دانه تا پخت نان.

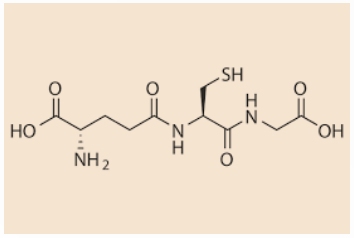
- همگام با آن نحوه توزیع وزن مولکولی گلوتنین از عوامل مهم کیفیت خمیر
  - تاثیر مستقیم پیوند های دی سولفیدی بر وزن مولکولی و نحوه توزیع آن.

تعداد و نوع تشکیل پیوندهای دی سولفید تحت تاثیر:

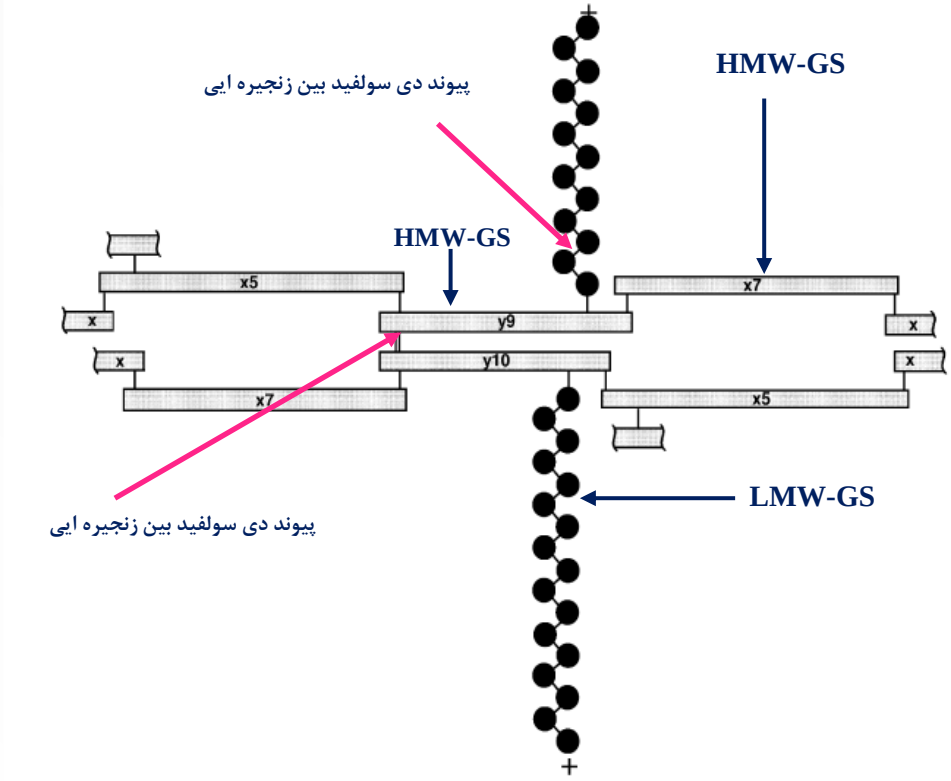
- عوامل ژنتیکی (حضور زیر واحد Dx5، نسبت HMW-GS به LMW-GS، مقدار terminators).
- عوامل محیطی (کمبود سولفور، استرس های آبی و گرمایی).
- وضعیت redox (حضور مواد اکسید یا احیا کننده).

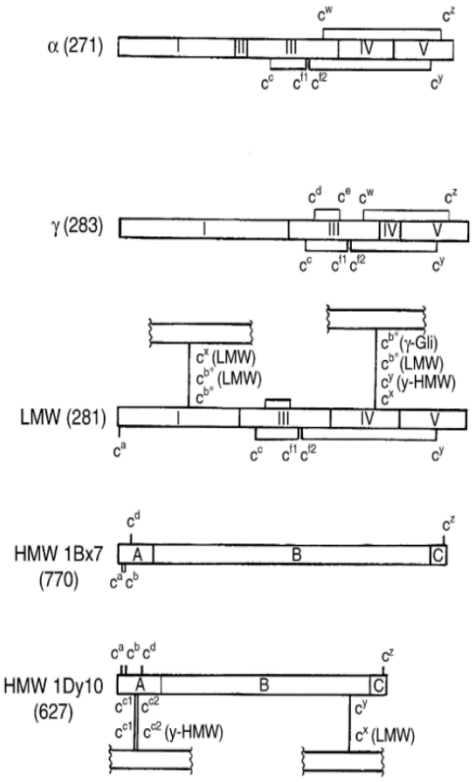
تشکیل سریع پیوند های دی سولفید پس از سنتز پروتئین در شبکه آندوپلاسمی.

- تشکیل سریعتر پیوند های دی سولفیدی درون زنجیره در مقایسه با انواع بین زنجیره.
- جهت رشد پلیمر نیاز به تشکیل حداقل دو پیوند دی سولفید بین زنجیره ایی.
- بطور معمول LWW-GS و HMW-GS عامل افزایش اندازه و وزن گلوتنین.
  - در عمل مشاهده اتصال عرضی بین LWW-GS و HMW-GS.
- برقراری پیوند دی سولفید بین سیستئین واقع در HMW-GS B domain نوع y با سیستئین واقع در IV domain LWW-GS.
- ترمیناتورها عامل موثر بر پلیمریزه شدن/نشدن گلوتنینها.
  - شامل گلیادین های کوچک دارای یک سیستئین منفرد و یا گلوتاتیون.
  - **گلوتاتیون تری پپتیدی تشکیل شده از گلوتامیک اسید، سیستئین و گلیسین.**



- کمیت زیرواحدهای گلوتنین:
  - نسبت LMW-GS به HMW-GS حدود ۱:۲.
  - نسبت نوع x به نوع y حدود ۱:۲/۵.
  - در کل «یک مولکول دو واحدی گلوتنین» شامل ۲ HMW-GS از نوع y، ۴ HMW-GS از نوع x، حدود ۳۰ LMW-GS.
    - متصل به هم از طریق پیوند های کووالانس دی سولفیدی.
    - وزن مولکولی این ساختار دو واحدی حدود ۱/۵ میلیون
  - GMP می تواند حاوی تا ده مورد از این ساختار دو واحدی همرا با افزایش نسبت نوع سنگین به سبک و نوع x به y باشد.





درس گفتارهای شیمی و فناوری پیشرفته غلات

- شناخت و اهمیت پیوند های دی سولفید:
- افزودن مواد احیا کننده باعث تضعیف خمیر، مواد اکسید کننده عامل تقویت و قویتر شدن خمیر.

› فرایند تهیه نان و ارتباط آن با واکنشهای متوالی redox در بین پلیمرهای گلوتنین.

- اکسید شدن گروههای SH آزاد و در نتیجه پلیمریزه شدن گلوتنین.
- آغاز تاثیر terminators و توقف پلیمریزه شدن.
- تبادل واکنش های SH/SS بین گلوتنین ها و ترکیبات دارای تیول (SH) آزاد.

› اثر محسوس اکسیژن در تشکیل پلیمر سنگین گلوتنین در حین خمیر کردن.

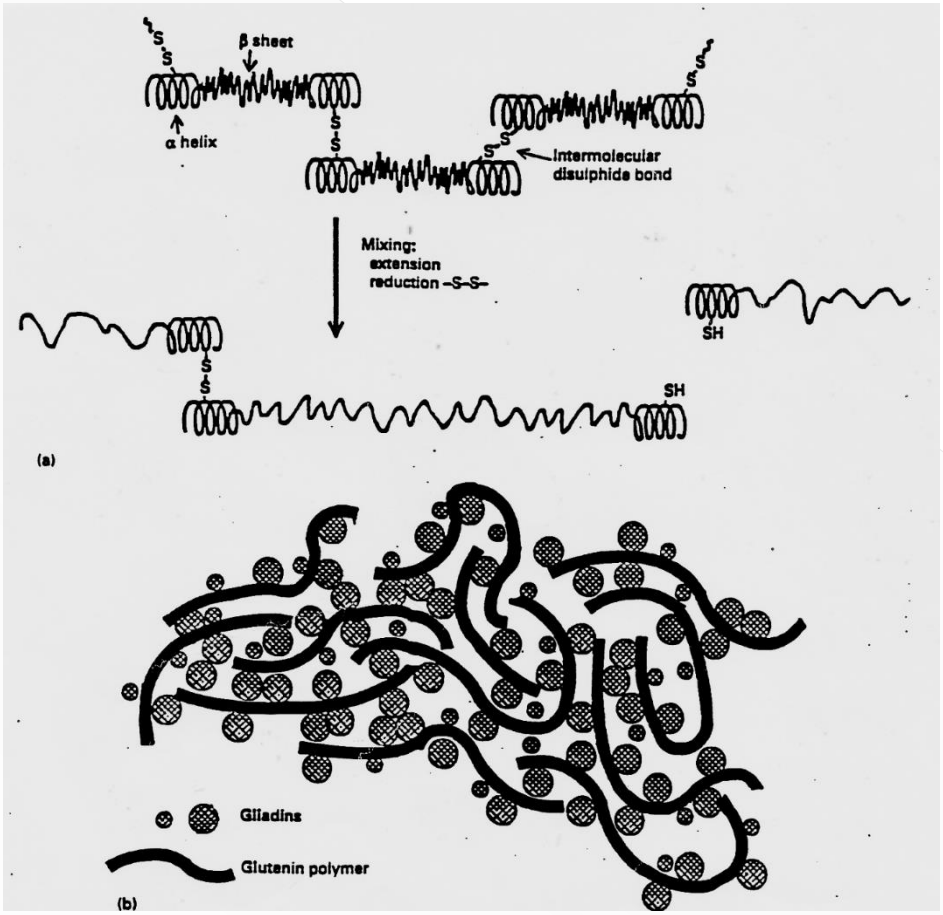
- تاثیر مشابه مواد اکسید کننده مانند اسکوربیک اسید (پس از اکسید شدن و تبدیل به دی هیدرواسکوربیک اسید).

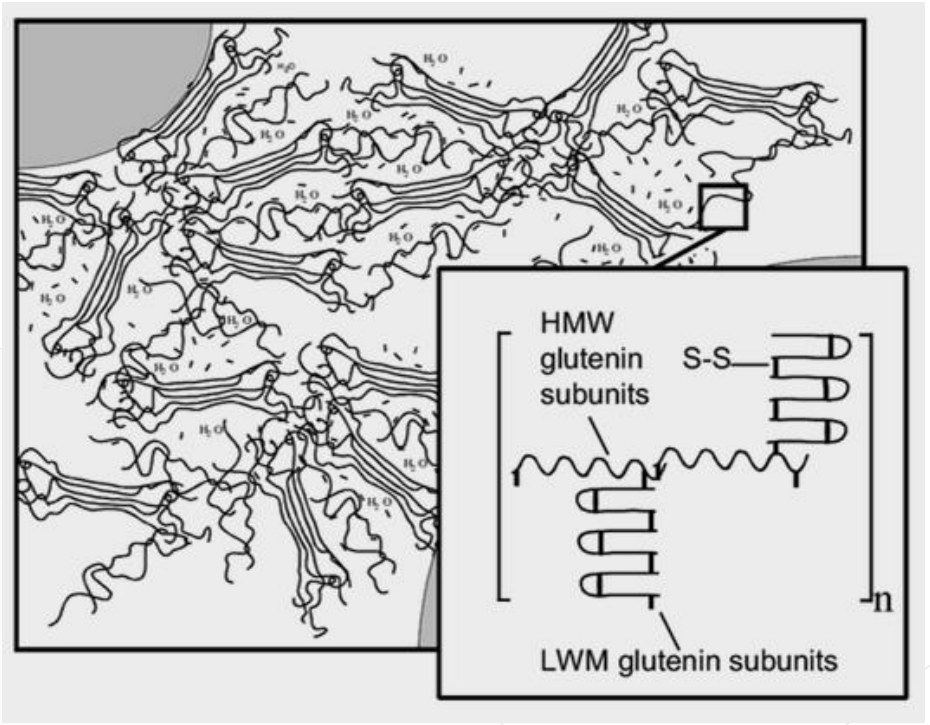
› ایجاد تغییرات شدید در ساختار گلوتنین و عملکرد آن در فرایند پخت.

- انجام واکنش های بین زنجیره ایی از نوع دی سولفید و بین گلیادین و گلوتنین.
  - عامل موثر در تاثیر گذاری حرارت بر خمیر و شکل گرفتن نهایی آن.

› **چند نکته:**

- گلوتن دارای کیفیت خوب، دارای واکنش های هیدروفوب بیشتر.
  - میزان اثرگذاری پیوند های هیدروژنی، یونی و واکنشهای هیدروفوب ور گلوتن قوی بترتیب، ۵۶/۳، ۱۷/۳ و ۲۶/۴ درصد.
  - این مقادیر در گلوتن های ضعیف بترتیب ۸۰/۱، ۱۲/۸ و ۷/۱ درصد.
- گلوتنین آرد ضعیف دارای هیدروفوبیستی کمتر از گلوتنین آرد قوی.
- گلیادین آرد ضعیف دارای هیدروفوبیسیتی بیشتر از گلیادین آرد قوی.

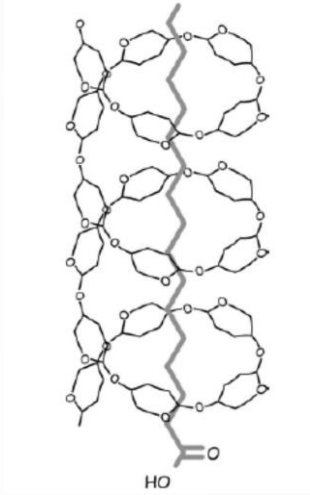




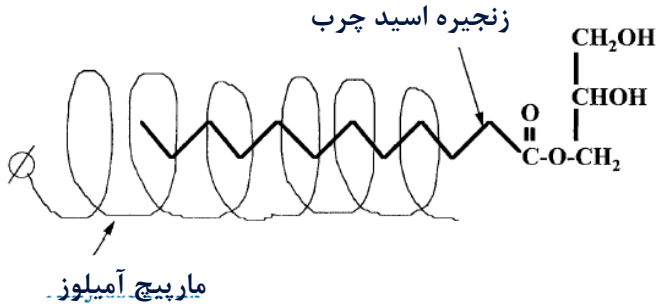
دو نما از نحوه اتصال گلیادین به گلوتنین

نشاسته:

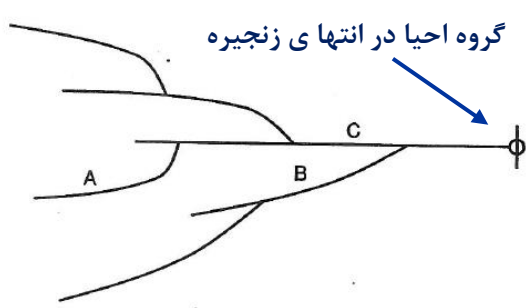
- ترکیبی از دو پلیمر گلوکز احاطه شده در ساختاری نیمه بلورین گرانولی.
  - آمیلوپکتین، مولکول بزرگتر، دارای پیوند های α-۱ و ۴ و α ۱ و ۶ (شاخه ها) و وزن مولکولی $۱۰^{۸}$
  - دارای سه نوع زنجیره A (α-۱ و ۴)، B (α-۱ و ۴ و α ۱ و ۶) و C (α-۱ و ۴ و α ۱ و ۶) و یک گروه احیا در انتها.
  - آمیلوز دارای پیوند های α-۱ و ۴ و تعداد کمی شاخه و وزن مولکولی $۱۰^{۵}$
  - دارای ساختمان مارپیچ، با پیوند های هیدروژنی در درون خود، ایجاد حالت هیدروفوب، امکان انجام واکنش با چربیها.



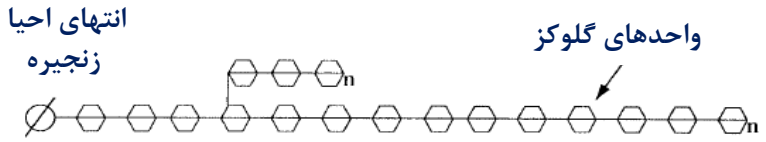
نمای مارپیچی آمیلوز
و حالت هیدروفوب داخلی

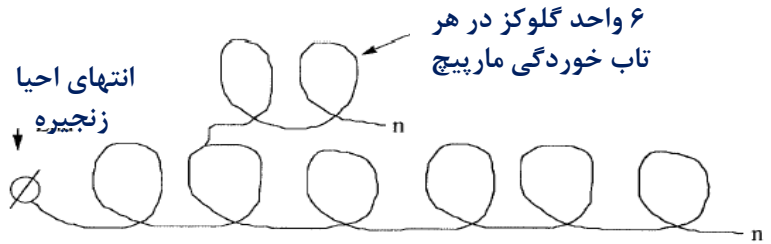


کمپلکس آمیلوز نشاسته با اسید چرب



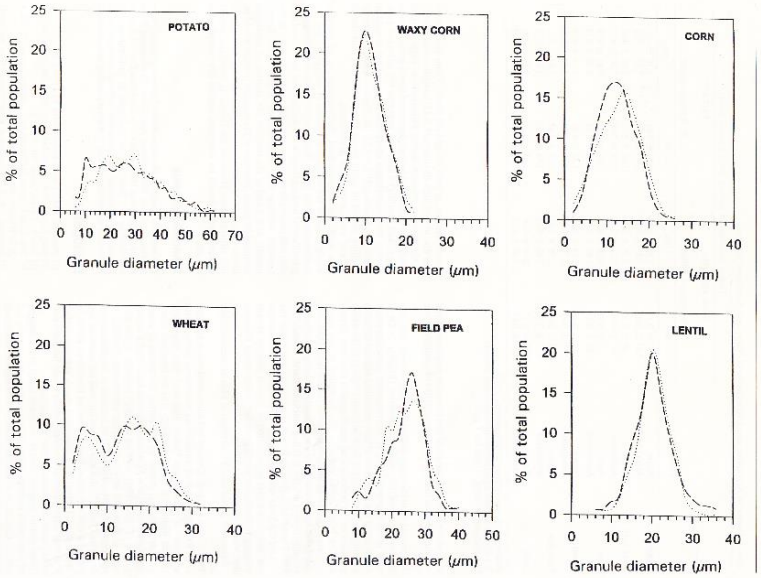
زنجیره های A، B و C آمیلوپکتین





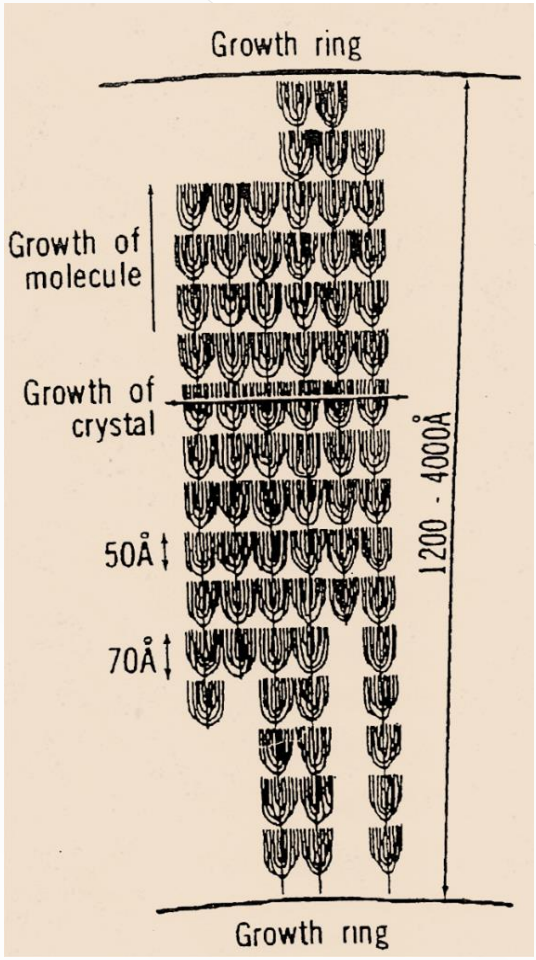
زنجیره ساده و مارپیچی آمیلوز

شکل و نحوه جهت گیری نشاسته در ساختار گرانولی:



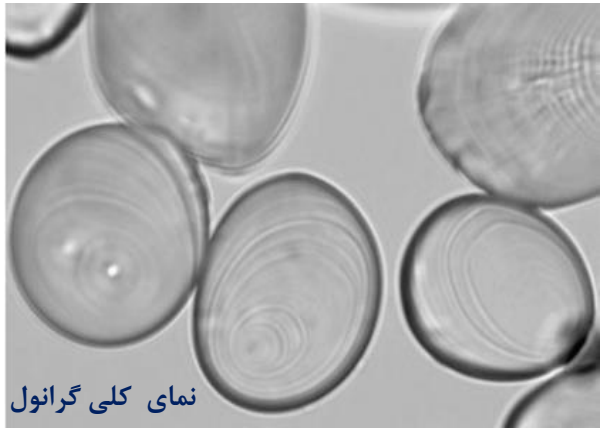
- گرانولها دارای ساختار میکروسکوپی منحصر بفرد.
- اندازه گرانولی و شکل متفاوت.
  - بر حسب نوع گیاه و شرایط محیطی رشد آن.
  - ساختار وابسته به غلظت ساکارز و آنزیم های سازنده نشاسته.
- **فرضیه اول:**
- خوشه آمیلوپکتین بصورت عمود بر سطح گرانول.
  - شبیه به سوزن فرو رفته در توپ تنیس.
  - دارای ابهام در محل قرار گرفتن آمیلوز.
- تشکیل و رشد گرانول بصورت حلقه های متحد المرکز شبیه به لایه های پیاز.
  - عمق (طول) ساختار عمودی (شعاع لایه گرانول) ۴۰۰۰-۱۲۰۰ انگستروم
  - عرض آن ۷۰ تا ۵۰ انگستروم.
  - قرار داشتن یک بخش غیر احیا در انتهای زنجیره.
- فرضیه **دیگر** با کارایی بهتر در توصیف ساختار:
  - تشکیل و رشد گرانول بصورت شعاعی.
  - قرار گرفتن آمیلوز در میان آمیلوپکتین بصورت چند در میان و با جایگاه مشخص.
  - تبیین بسیار خوب ساختار نیمه بلورین نشاسته.

درس گفتارهای شیمی و فناوری پیشرفته غلات

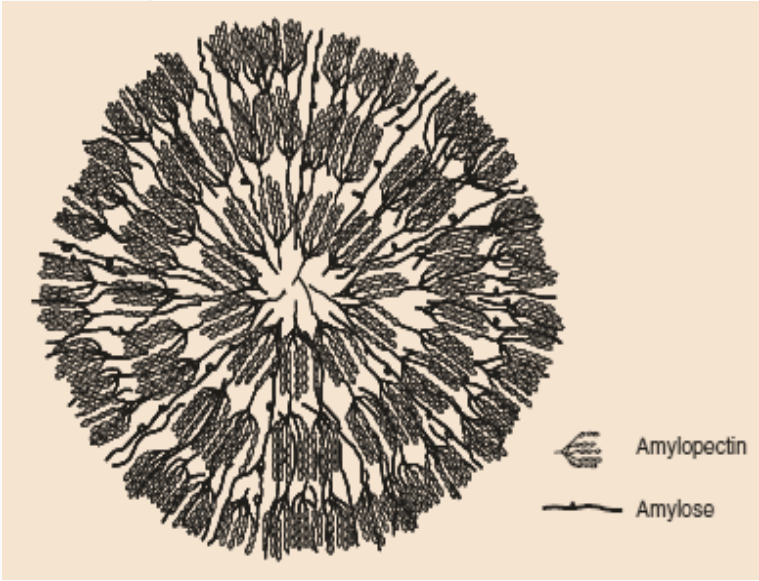


فرضیه اول؛ خوشه عمود بر گرانول

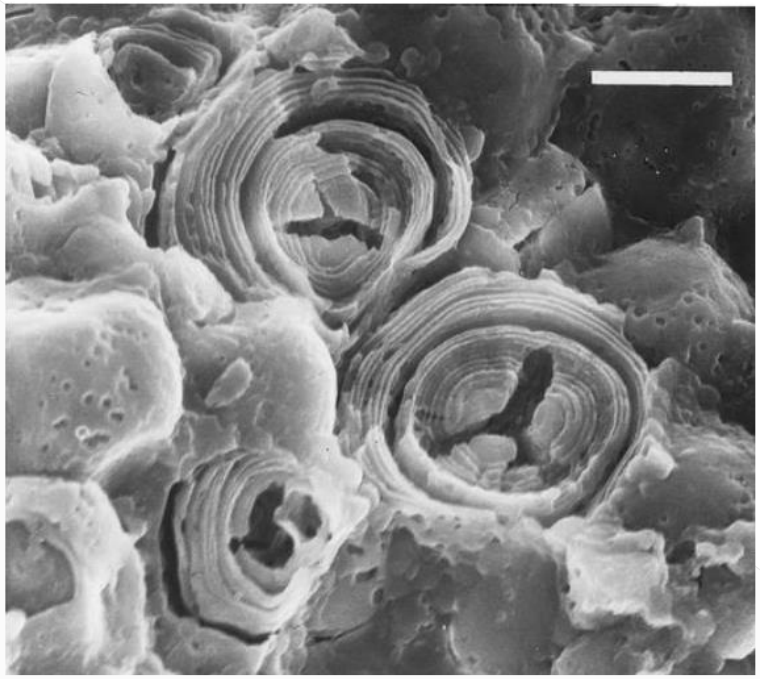
تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی
نشان‌دهنده انواع گرانول‌ها از نظر شکل واندازه
a و b گندم-c ذرت دندان اسبی-d- ذرت با آمیلوز فراوان
e- سیب‌زمینی-f تاپیوکا--g برنج

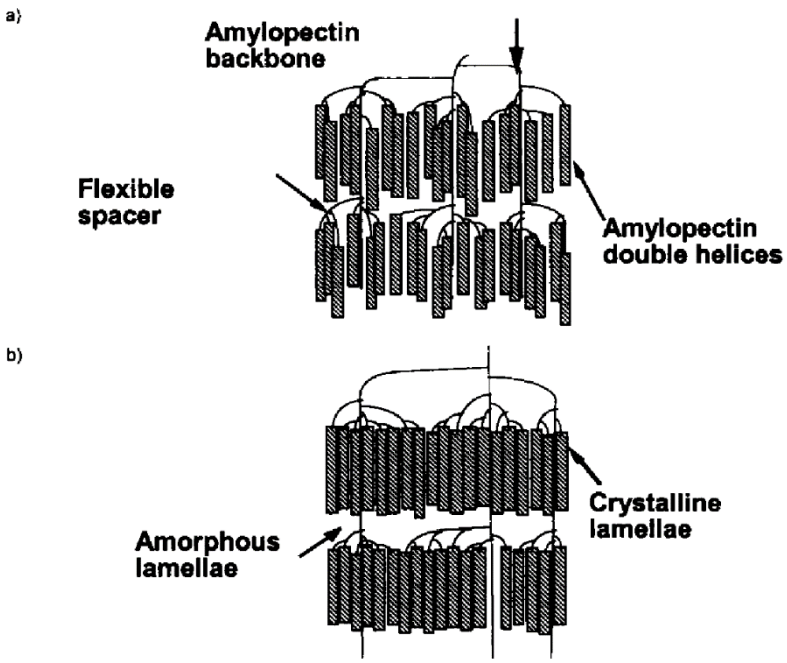


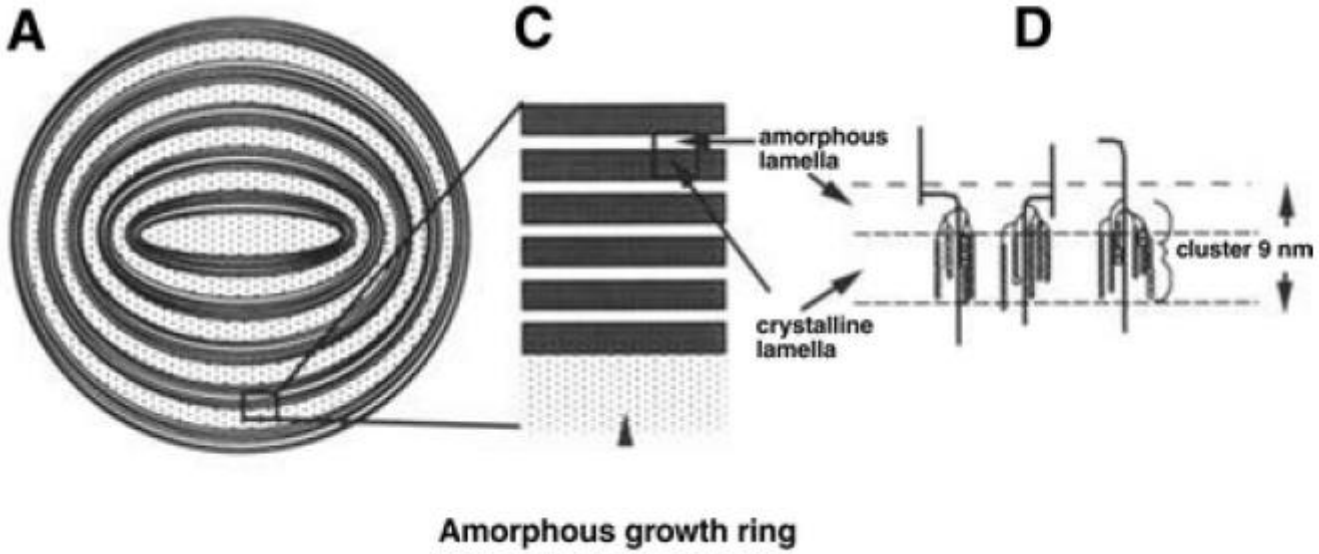
نمای کلی گرانول



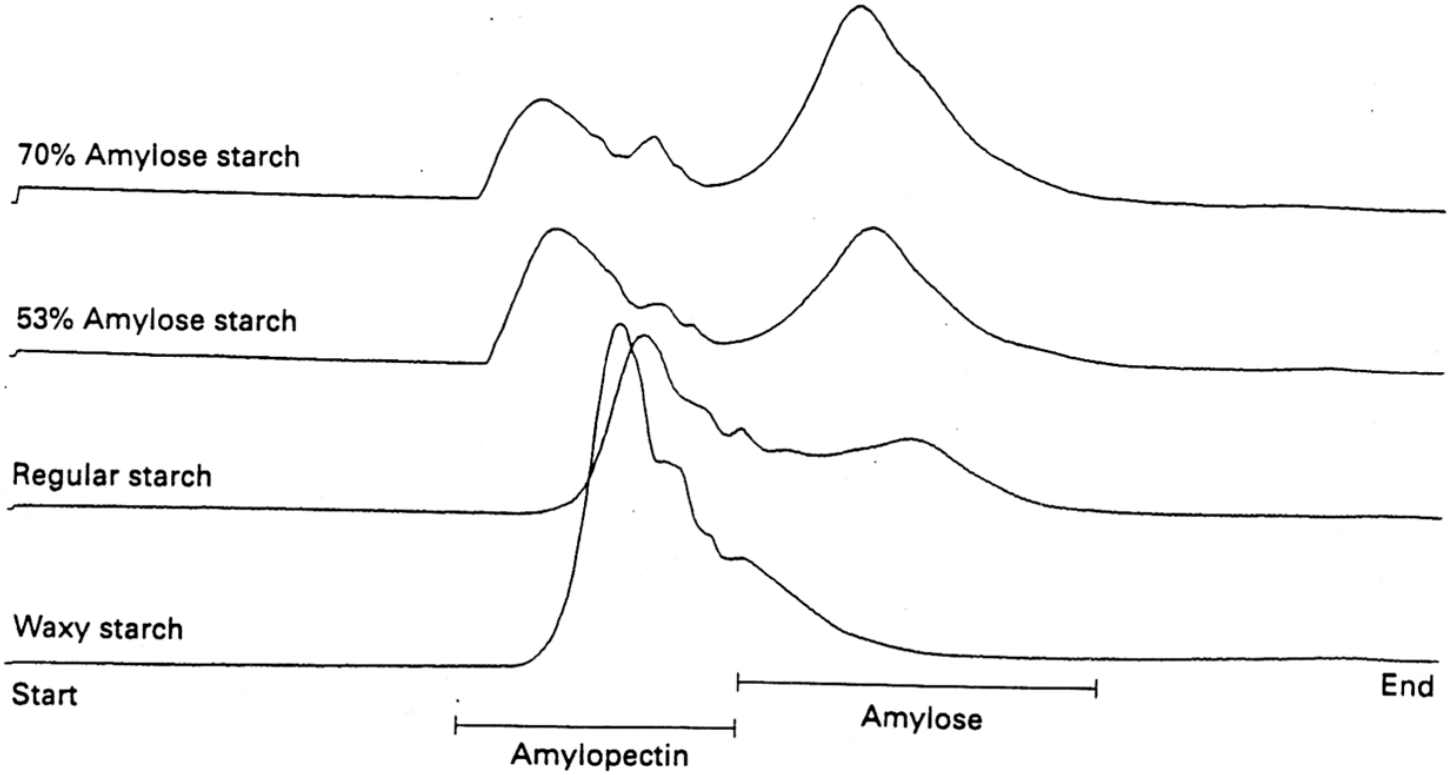
فرضیه دوم؛ مقطع عرضی گرانول



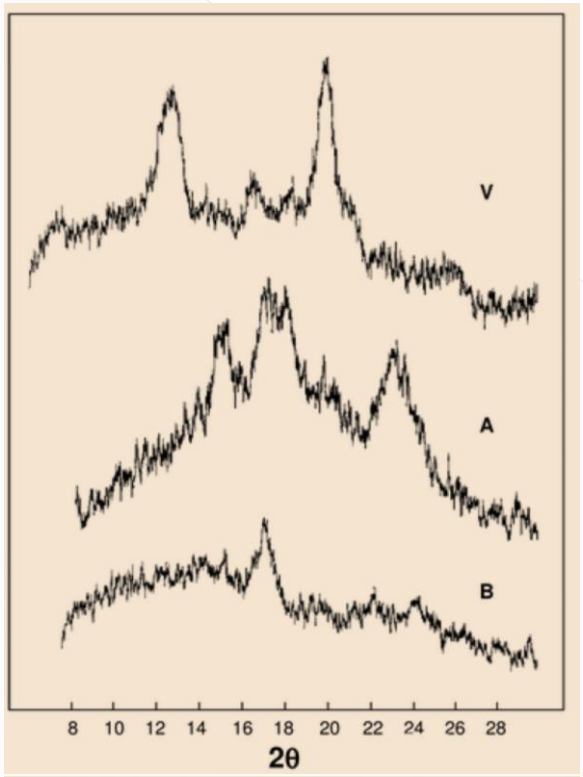

a)
Amylopectin backbone
Flexible spacer
Amylopectin double helices
b)
Crystalline lamellae
Amorphous lamellae

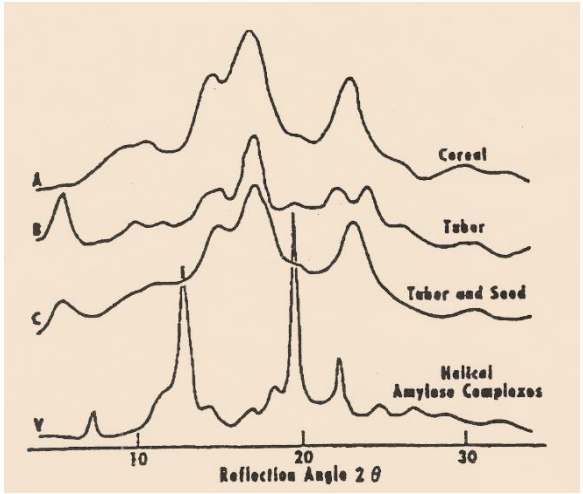

A
C
D
amorphous lamella
crystalline lamella
cluster 9 nm
Amorphous growth ring

- **جدا سازی آمیلوپکتین از آمیلوز:**
  - **روش کروماتوگرافی تفکیک بر اساس اندازه (HPSEC)**



Typical high-performance size exclusion chromatograms (HPSEC) of 70 and 53% high-amylose maize, regular maize, and waxy maize starches. Figure shows chromatogram start point, amylopectin and amylose peaks, and chromatogram end-point. Starch was dispersed in methyl sulphoxide before injection into thhe HPSEC system consisting of four columns linked in series. Carbohydrate was detected using a refractive index detector.

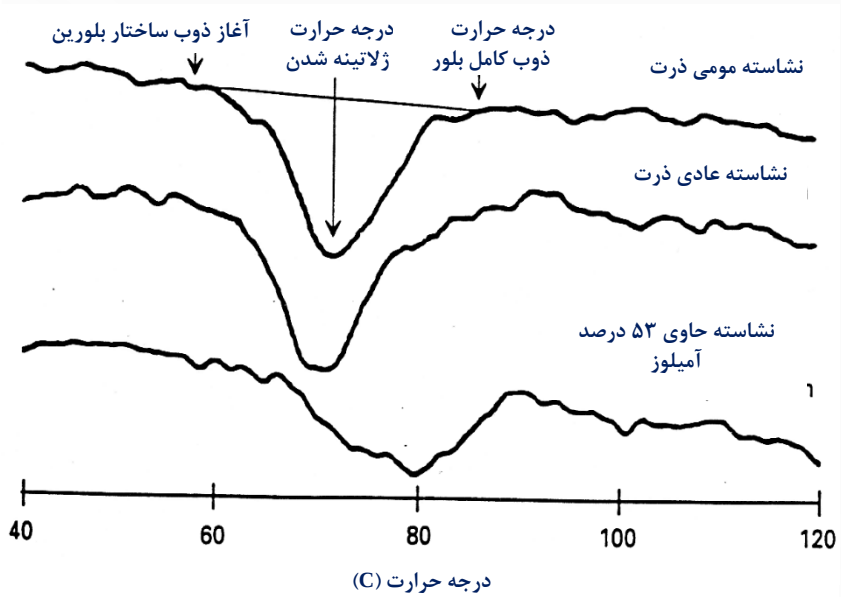




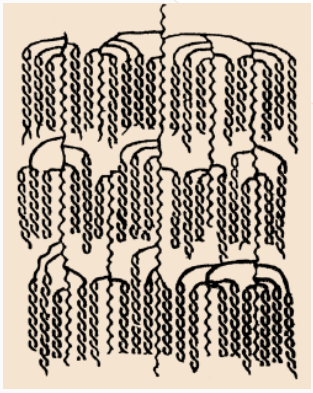
- بررسی ساختار بلورین و میزان تبلور در نشاسته.
  - تبلور در نشاسته دارای نظم بسیار خوب و دارای طرح های منحصر بفرد.
    - استفاده از اشعه x. (XRD)
  - امکان تهیه انواع طیفها بر حسب نوع تبلور و شدت آن در انواع نشاسته.
  - بر این اساس تقسیم نشاسته بر حسب چهار نوع A، B، C، V.
    - نوع A نشاسته انواع غلات.
    - نوع B نشاسته با آمیلوز بالا، نشاسته سیب زمینی و حبوبات.
      - ناشی از بلور آمیلو پکتین.
    - نوع C نشاسته کاساوا (تاپیوکا)، ترکیب دو نوع اول و دوم.
    - نوع V نشاسته کمپلکس شده با چربی.

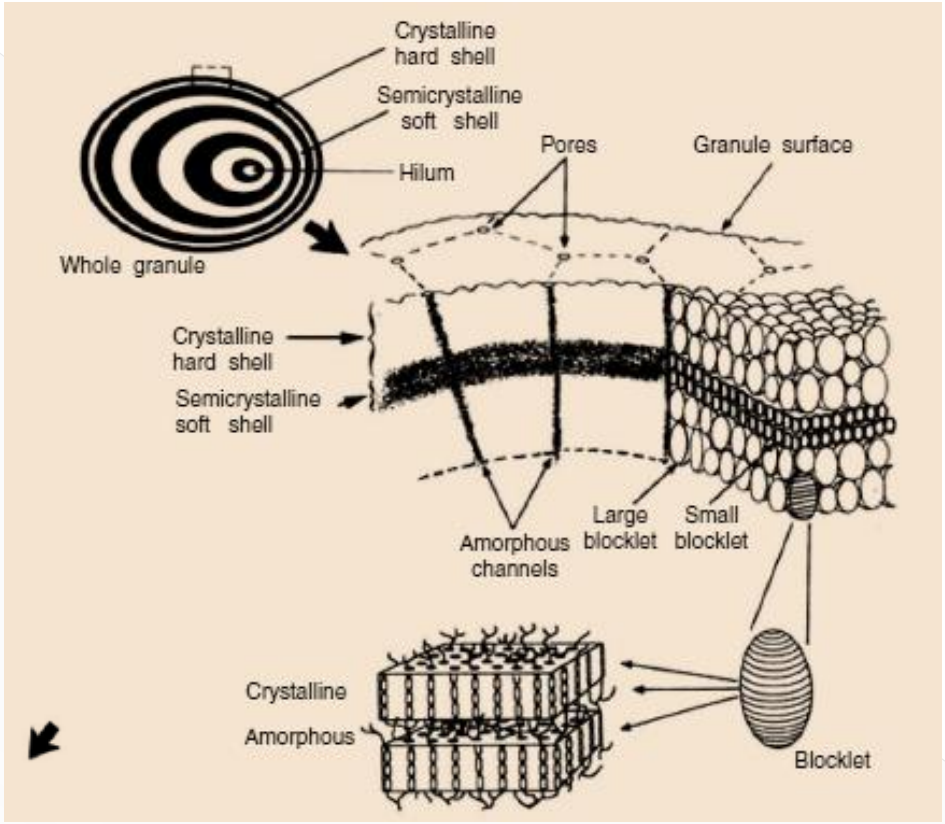
بررسی نحوه ذوب ساختار بلورین نشاسته.

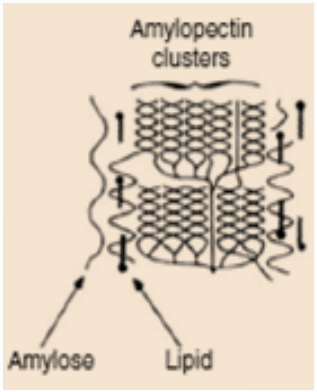
- گرانول نشاسته دارای ساختار منظم نیمه بلورین، آمیلوپکتین بلورین، آمیلوز آمورف.
  - ذوب نواحی بلورین، بطور غیر مستقیم تحت کنترل نواحی آمورف احاطه کننده آن.
  - نرم شدن نواحی آمورف قبل از ذوب نواحی بلورین، تاثیر عمیق نواحی آمورف بر رفتار پلاستیکی نشاسته.
- اندازه گیری تغییر ظرفیت حرارتی یک ماده (نشاسته) یا **انتالپی** به عنوان تابعی از درجه حرارت.
  - تعین دمای ژلاتینه شدن، تاثیر مقدار آب بر ژلاتینه شدن نشاسته، شدت بیاتی شدن (تنزل کیفیت نشاسته).
- بررسی این موارد با استفاده از روش گرمایش روبشی (DSC) و رسم گراف آن.
  - **در گراف DSC پیک گرمازا بطرف بالا (تشکیل بلور) و پیک گرماگیر به سمت پائین (ذوب بلور).**
  - شروع پیک آغاز ذوب ساختار بلورین.
  - پیک نشان دهنده دمای ژلاتینه شدن.
  - انتهای پیک دمای ذوب کامل بلور.
  - سطح زیر پیک نشان دهنده انتالپی بر حسب J/g .
  - انرژی لازم برای تبدیل نشاسته از حالت منظم به نامنظم



- انتالپی ژلاتینه شدن در واقع نشان دهنده از هم گسیختگی نظم دو مارپیچی درون گرانول نشاسته.
- به هم پیوستگی گرانول نشاسته در درجه اول بدلیل همین ساختار دومارپیچی.







- با تعیین انتالپی و درجه حرارت ژلاتینه شدن.
- امکان بررسی اثر فرایند ها و مواد افزودنی بر رفتار نشاسته حین ژلاتینه شدن.

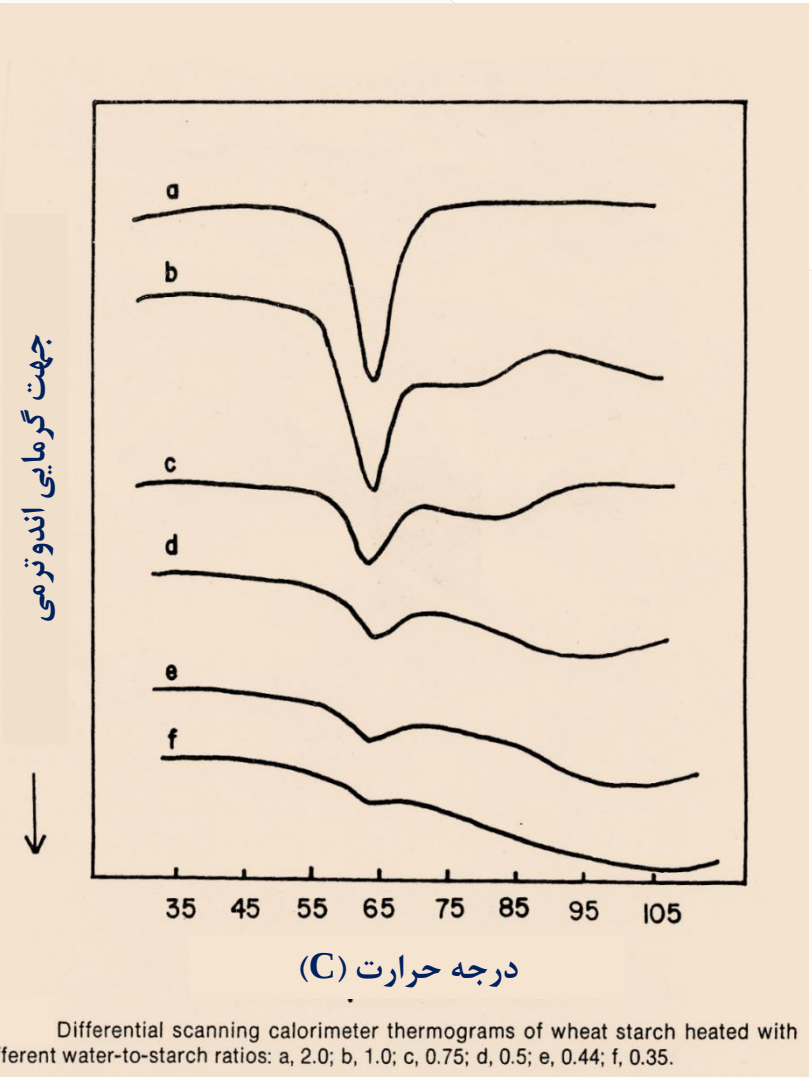
Thermal Characteristics of Native and Autoclaved Starches.

Starch source	Treatment	Transition temperatures (°C)[a]			Enthalpy[b] (J/g)
		Onset	Peak	Conclusion	
Potato	Native	59.1	67.8	77.0	11.3
	Autoclaved[c]	57.8	65.8	74.8	7.4
Waxy corn	Native	63.0	73.3	83.8	14.5
	Autoclaved	62.5	73.3	84.1	13.4
Corn	Native	62.8	71.5	80.5	10.2
	Autoclaved	63.0	71.4	80.7	8.7
Wheat	Native	57.5	64.0	74.0	6.8
	Autoclaved	59.9	66.5	77.6	5.0
Field pea	Native	59.2	69.8	81.8	7.9
	Autoclaved	60.0	70.1	82.2	5.5
Lentil	Native	58.8	65.5	77.2	9.7
	Autoclaved	58.7	65.4	77.8	8.7

DSC Characteristics of Native and Cationic Corn and Pea Starches.

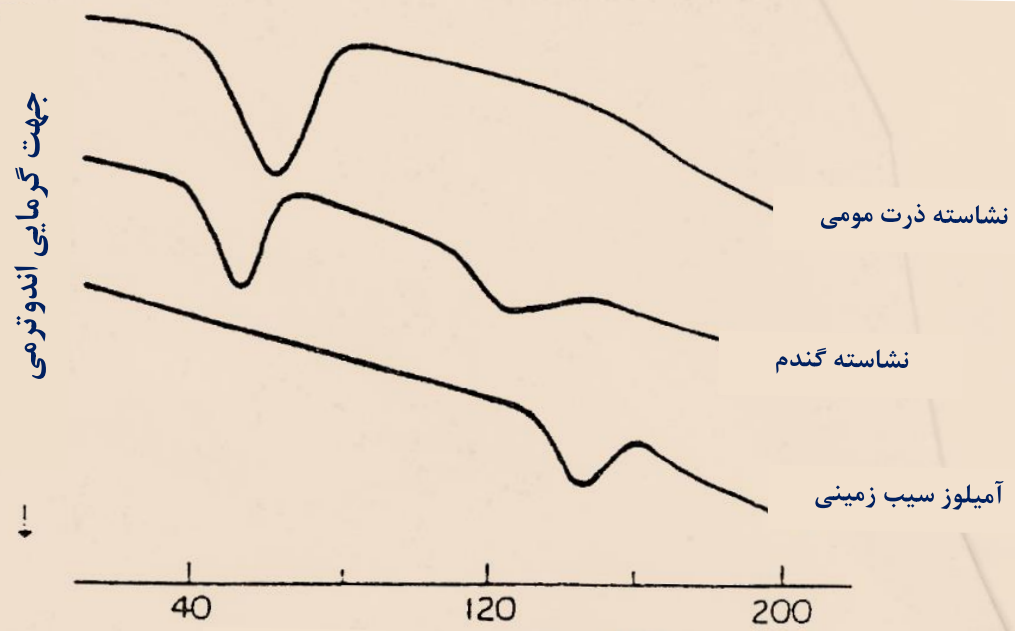
Type of starch	DS (number of cationic groups/ glucose unit)	Endothermic transition			Enthalpy of gelatinization ΔH_G (cal/g)
		Onset T_o (°C)	Peak T_p (°C)	End T_c (°C)	
Commercial corn	Native	66.0	72.3	80.4	2.64
	0.000	65.4	71.8	80.0	2.40
	0.020	62.2	68.6	77.4	2.04
	0.039	56.9	63.2	75.5	1.88
	0.055	51.5	58.2	70.5	1.72
Commercial pea	Native	58.2	65.6	80.8	2.12
	0.000	59.4	66.7	79.5	2.20
	0.021	57.0	62.6	75.0	2.48
	0.042	53.0	59.5	75.3	1.76
	0.050	50.0	55.8	71.4	1.52
Refined pea	Native	58.3	68.8	83.2	1.72
	0.000	58.8	67.2	81.0	1.92
	0.021	56.9	64.3	77.2	1.96
	0.040	55.8	61.4	73.8	1.64
	0.056	54.6	60.7	72.5	1.36

- اثر مقادیر مختلف آب بر آغاز ذوب ساختار بلورین، درجه حرارت ژلانینه شدن (بیشینه انرژی اندوترمی) و درجه حرارت ذوب کامل بلور.
  - وجود یک پیک شارپ در حضور مقدار زیاد آب (a).
  - آغاز پیک زمان از دست رفتن حالت نیمه شفاف نشاسته.
  - با کاهش نسبت آب، پهن تر شدن منحنی (bimodal).
  - در کمترین نسبت آب عدم مشاهده پیک مشخص.
- در صورت افزودن نمک یا قند،
  - افزایش درجه حرارت ژلاتینه شدن.
  - کاهش انتالپی.
  - بدلیل وجود رقابت در استفاده از آب.
  - ممانعت از هیدراته شدن گرانولها.



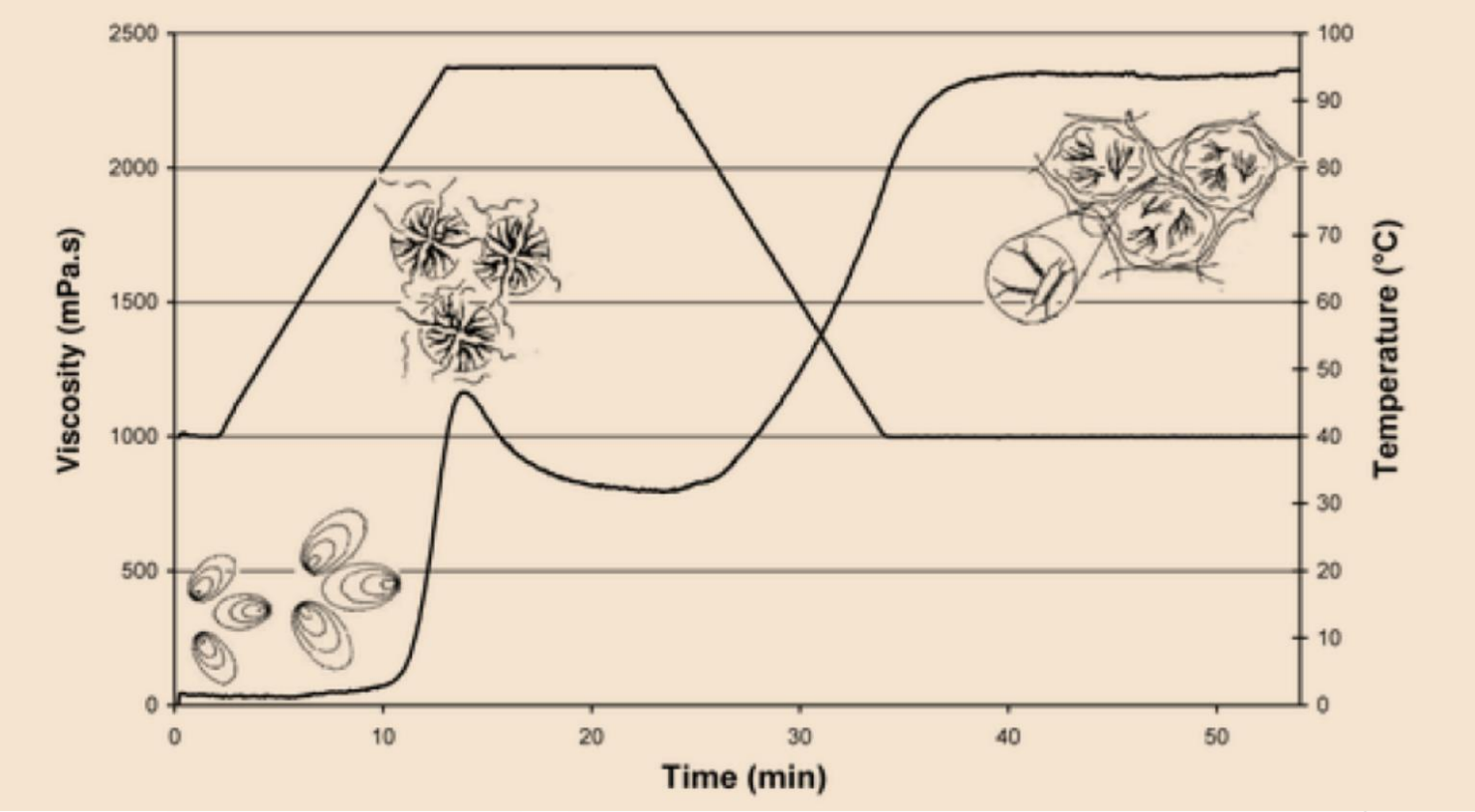
Differential scanning calorimeter thermograms of wheat starch heated with ferent water-to-starch ratios: a, 2.0; b, 1.0; c, 0.75; d, 0.5; e, 0.44; f, 0.35.

- پدیده تنزل کیفیت (برگشت) نشاسته:
  - انجام واکنش آمیلوز با خود بدلیل ماهیت خطی، تبلور مجدد نشاسته.
    - در محیط قلیایی بدلیل نشستن بارهای مثبت بر روی گروههای هیدروکسیل، دافعه زیاد، محلول ماندن آمیلوز.
    - در نشاسته مومی (فقط حاوی آمیلو پکتین) دارای یک پیک اندوترمی در ۶۰ درجه سانتی گراد (اندوترم بیاتی). در نشاسته گندم دو پیک اندوترمی در بترتیب ۵۰ و ۱۲۰ درجه سانتی گراد، در آمیلوز یک پیک در محدوده ۱۵۰-۱۲۰ درجه سانتی گراد.

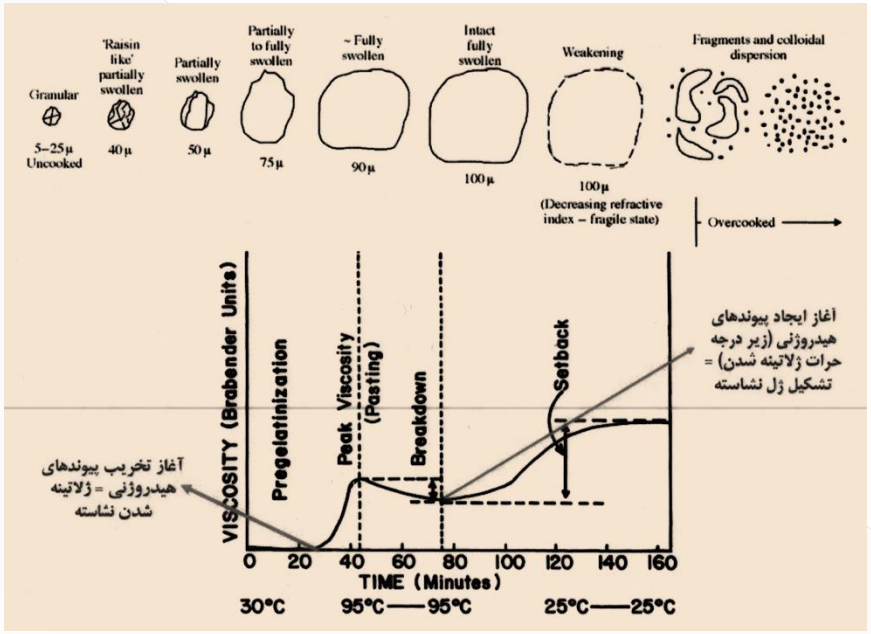


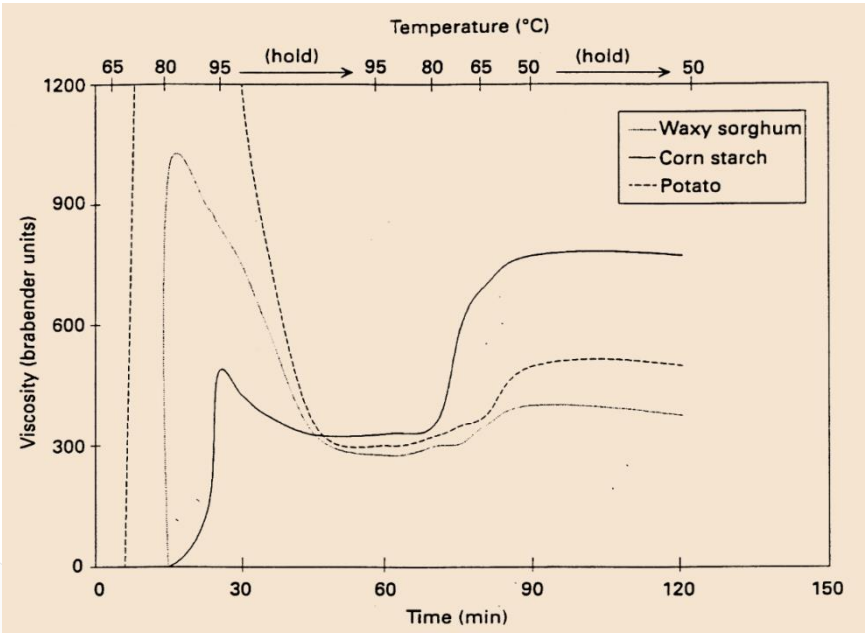
Typical DSC thermal curves of retrograded (a) waxy maize (40% w/w), (b) wheat starch (40% w/w), and (c) potato amylose (40% w/w) gels; following cooking, the gels were stored at 6°C for 6 h prior to calorimetry. From Biliaderis, ref. 7.

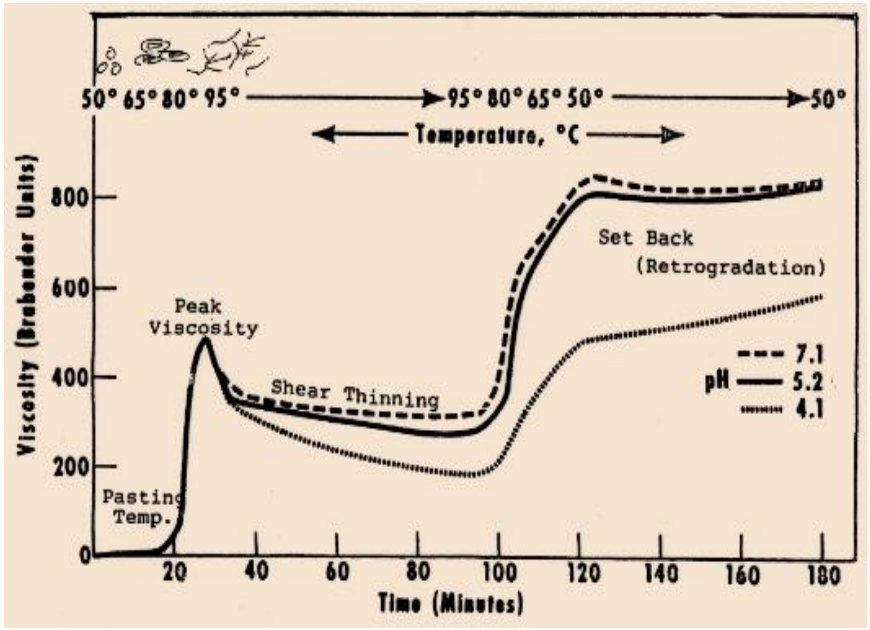
- تاثیر بسیار محسوس مقدار آمیلوز بر رفتار نشاسته (ژلاتینه شدن).
  - بررسی تاثیر آمیلوز در حضور آب و درجه حرارت با آمیلوگراف یا RVA.
  - نشاسته های مختلف دارای گراف آمیلو گرام متفاوت.
  - امکان بررسی تاثیر عوامل مختلف بر نحوه ژلاتینه شدن در نشاسته.

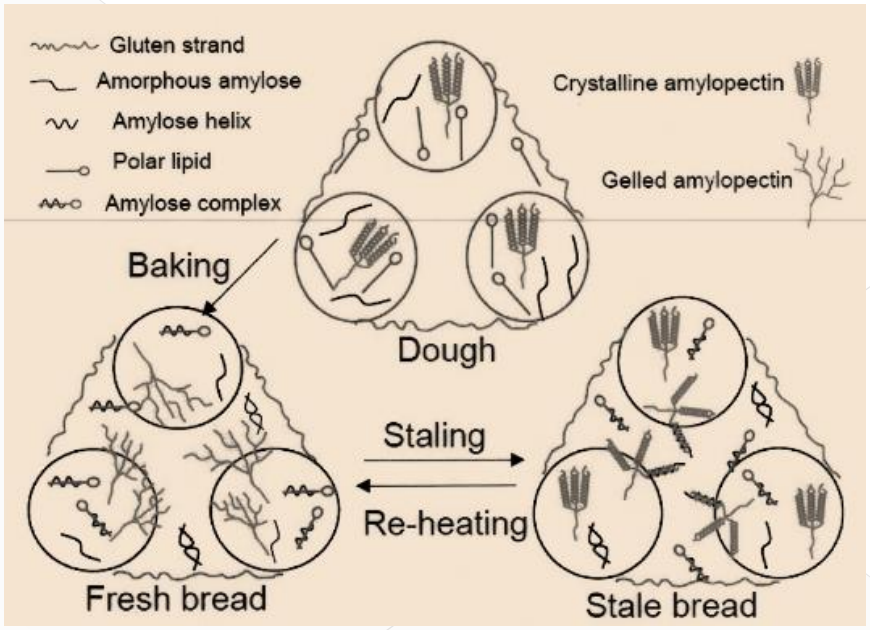


درس گفتارهای شیمی و فناوری پیشرفته غلات









تعدیل یا تغییر خواص نشاسته (Starch Modification):

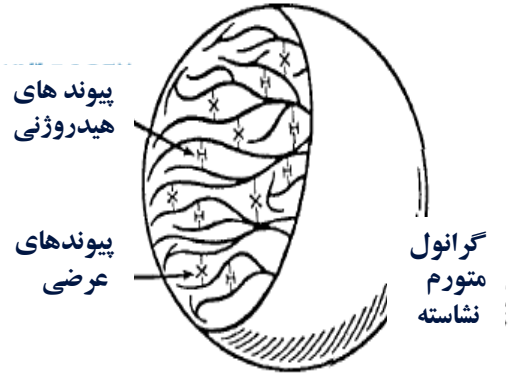
- خواص منحصر به فرد نشاسته طبیعی حاصل از منابع مختلف قابل استفاده در انواع فراورده ها.
  - فاقد ویژگی لازم جهت بکارگیری در دامنه وسیعی از مواد غذائی.
  - به دلیل تنوع مواد غذایی نیاز به تولید نشاسته‌ای با توانایی تحمل دامنه گسترده‌ای از فرآیندها.
- اهمیت نحوه رفتار نشاسته در فراورده به هنگام توزیع، انبارداری و....
  - بدلیل این نیازها ضرورت توجه و انجام انواع تعدیل و تغییر خواص نشاسته.

۱-تغییر و تعدیل شیمیایی نشاسته:

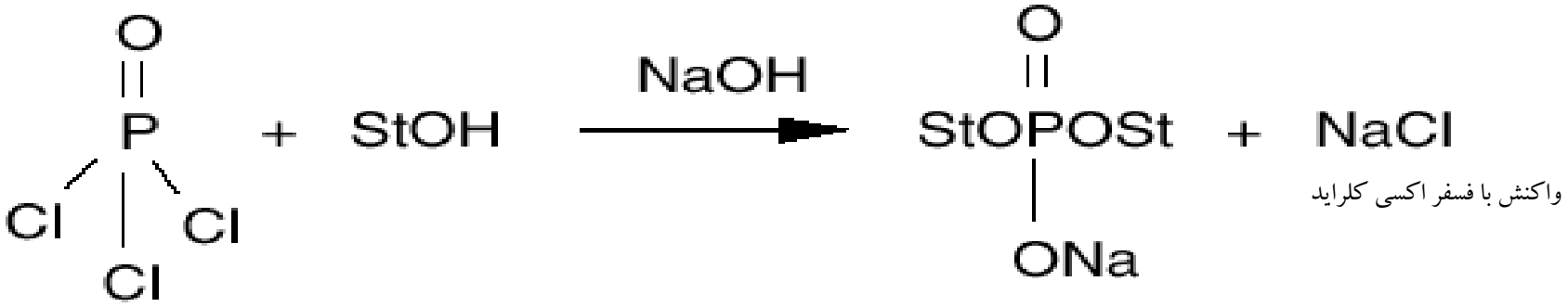
- مرسوم‌ترین تعدیل و تغییر در خواص نشاسته از طریق تیمار آن با مواد شیمیایی مجاز.
  - ایجاد تغییر در عملکرد نشاسته.
- تعدیل در محیط آبی و شامل واکنش مواد شیمیایی با گروههای هیدروکسیل پلیمر نشاسته.
- بعد از اتمام واکنش تنظیم pH محصول تا حد مطلوب و شستشوی آن و تبدیل به پودر خشک.
- بیان میزان و شدت تعدیل شیمیایی بر حسب درجه جایگزینی (degree of substitution).
  - نشان دهنده تعداد گروه های استات یا فسفات جایگزین شده با گروه های هیدروکسیل واحدهای گلوکز .
- در تجارت، تولید نشاسته تعدیل شده از طریق انجام اتصال عرضی (cross-linking) و یا واکنش‌های جایگزینی و یا هر دو روش.

الف: ایجاد اتصال (پیوند) عرضی:

- ایجاد اتصال عرضی معمول‌ترین روش تعدیل شیمیایی نشاسته.
- استفاده از مواد شیمیایی برای انجام واکنش با دو یا چند گروه هیدروکسیل نشاسته.
- **تشکیل پیوندهای عرضی یا نقاط جوش (weld spots)**
- مستحکم نمودن ساختمان گرانولی.
- کنترل شدت تورم گرانول‌ها توسط پیوندهای عرضی بوجود آمده.
- تولید نشاسته ای قادر به تحمل درجه حرارت بالا، بهم زدن شدید و شرایط اسیدی.
- هر دو نوع نشاسته دارای ویسکوزیته بهتر و باثبات‌تر و تحمل خوب به شرایط فرآیند (استفاده طولانی از حرارت، شرایط اسیدی و یا بهم زدن شدید) نسبت به نشاسته عادی.
- تأثیر چشمگیر ایجاد اتصال عرضی بدلیل جلوگیری از تورم شدید گرانولی حین حرارت دادن.
  - نامیدن این نوع نشاسته تعدیل شده به «نشاسته بازدارنده»

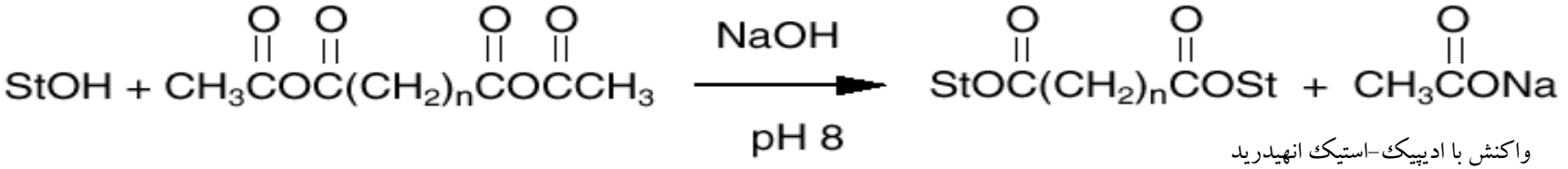


ساختمان گرانول نشاسته دارای پیوندهای عرضی



واکنش با فسفر اکسی کلراید

واکنش با تری متا فسفات



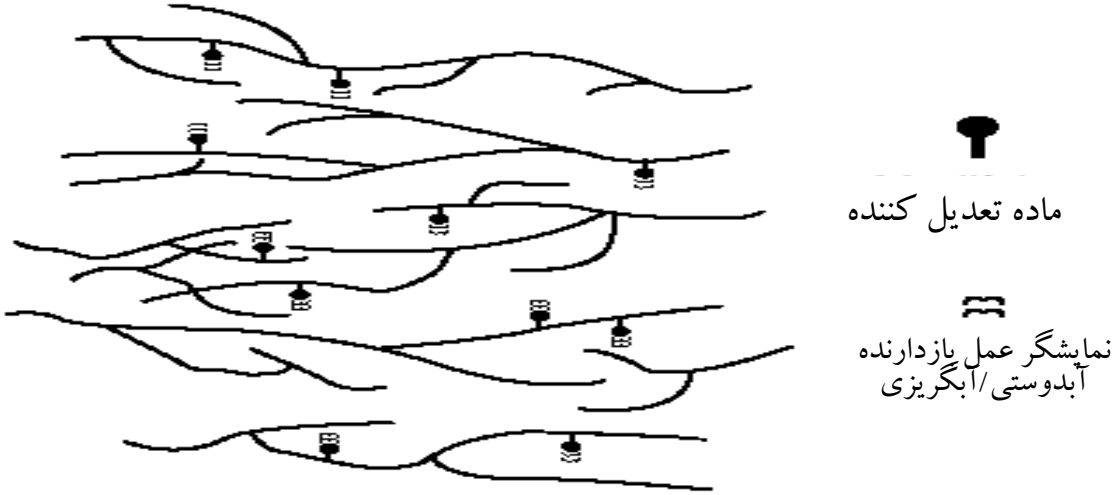
واکنش با ادیپیک-استیک انهیدرید

ایجاد اتصال عرضی بین نشاسته و ترکیبات شیمیایی
به ترتیب فسفراکسی کلراید، تری متافسفات و آدیپیک-استیک آنهیدرید

- فقدان هرگونه peak در ویسکوزیته نشاسته با اتصال عرضی بالا (۰/۰۸ درصد سدیم تری متافسفات)،
  - بیشتر به صورت منحنی با افزایش تدریجی ویسکوزیته.
- وجود انواع نشاسته تعدیل شده با تعداد اتصال عرضی بسیار متفاوت در بازار.
- ضرورت انتخاب مناسب ترین نوع آن بر حسب نوع فراورده برای دستیابی به بهترین نتیجه.
- بیشترین مورد مصرف این نوع نشاسته در صنعت غذا در مواقع انجام فرایند در شرایط اسیدی و یا به هنگام استفاده از همزن‌های پر قدرت همراه با درجه حرارت‌های بالا.
- عدم عملکرد مناسب این نوع نشاسته در صورت ایجاد اتصال زیاد و فقدان حرارت کافی.
- عدم تشکیل ژل در نشاسته ایی که بطور کامل در آن اتصال عرضی ایجاد شده.
  - قابل استریل و امکان استفاده به عنوان پوشش درون دستکش های ویژه جراحی بصورت یک لایه نازک.

ب: جایگزینی

- افزایش ویسکوزیته خمیر نشاسته به دنبال سرد شدن آن.
- شدیدتر بودن این افزایش در نشاسته دارای مقدار آمیلوز بیشتر، (بروز تنزل کیفیت
- به منظور جلوگیری از بروز پدیده فوق و به حداقل رساندن آن، لزوم تیمار نشاسته با موادی شیمیایی مانند گروه های استیل یا هیدروکسی پروپیل و وارد نمودن آنها به ساختار اصلی نشاسته.
  - «گروه های بلوک‌کننده.»

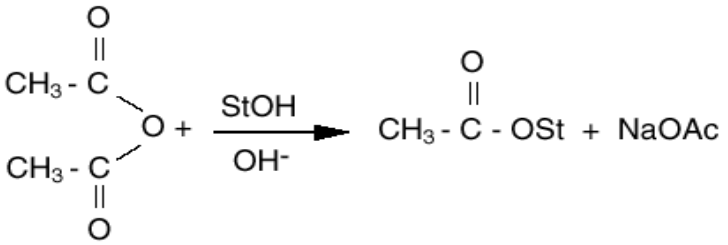


جایگزینی گروه های بازدارنده (بلوک‌کننده) در نشاسته

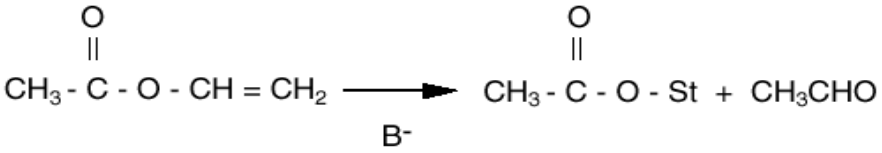
- کاهش درجه حرارت ژلاتینه شدن نشاسته با انجام این عمل.
- کمک به ثبات نشاسته با جلوگیری از اتصال مجدد پلیمرها در آن و بروز تنزل کیفیت.
- مناسب بودن استفاده از این نوع نشاسته در فراورده قابل نگهداری در درجه حرارت پایین یا بصورت منجمد.

A) استرهای نشاسته (استات نشاسته):

- استیله کردن نشاسته یکی از روش های معمول در صنعت به منظور تثبیت ویژگیهای آن..
- استفاده از نشاسته استیله شده در درجه اول به عنوان تغلیظ کننده.
  - دارای ثبات و شفافیت خوب، امکان استفاده در فراورده قابل نگهداری به صورت سرد و یا منجمد
  - امکان بروز لخته در صورت اضافه کردن آن به فراورده های لبنی.
  - به دلیل بی‌ثبات شدن پیوند استاتی در حضور مقدار بالای پروتیین.

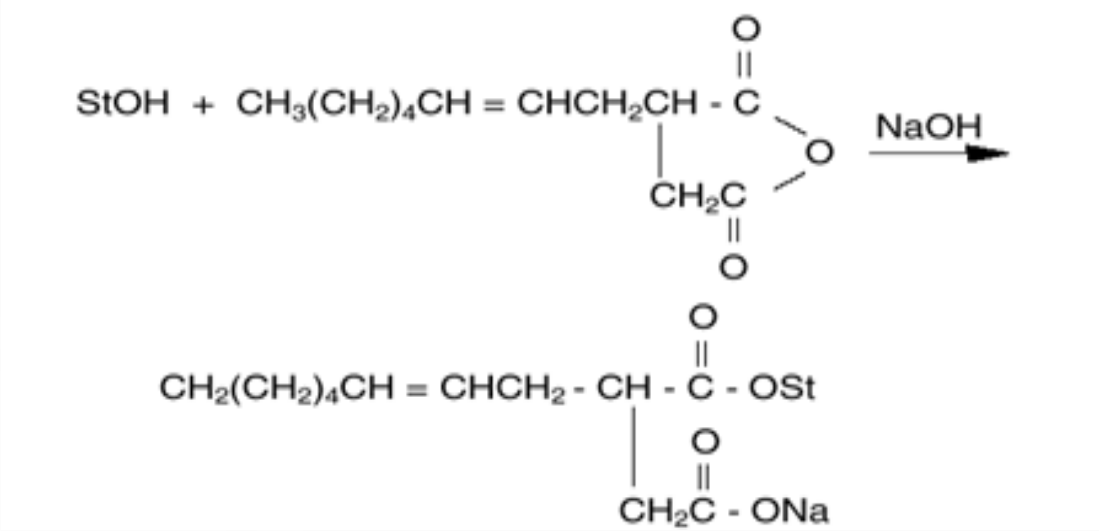


جایگزینی گروه های استات بر روی نشاسته



B) واکنش نشاسته با اکتنیل سوکسینیک آنهیدرید (OSA):

- ایجاد حالت آبگریز (هیدروفوب) در نشاسته بدلیل جایگزینی گروه های موجود بر روی آن با ترکیباتی مانند OSA و یا سوکسینیک آنهیدرید.
  - کاربرد به عنوان تثبیت‌کننده امولسیونی.
- واکنش شیمیایی جهت تهیه این نوع نشاسته شبیه به واکنش تهیه نشاسته استاتی.
  - با این تفاوت که در این روش حلقه هیدروفوب آنهیدرید مورد استفاده قرار گرفته.
  - محصول یک نیمه استر از اسید سوکسنیک.



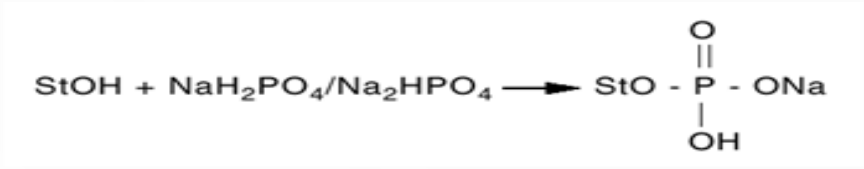
واکنش جایگزینی OSA بر روی نشاسته

- کاهش درجه حرارت ژلاتینه شدن با افزایش میزان جایگزینی.
  - تمایل نه چندان زیاد به تشکیل ژل حتی در نشاسته دارای آمیلوز فراوان.
  - کاربرد به عنوان تثبیت کننده در نوشابه‌ها و سُس‌های سالاد.
  - استفاده از آن به عنوان ماده پوشینه‌کننده مواد معطره و به عنوان ماده آبری‌کننده در نوشیدنیها.

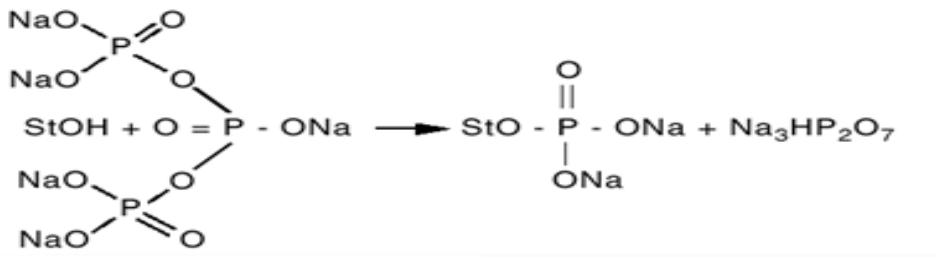
C) نشاسته فسفاته:

- تهیه نشاسته فسفاته از طریق ایجاد واکنش با ترکیباتی چون اُرتوفسفات سدیم و تری پُلی فُسفات سُدیم.
- انجام واکنش با اُرتوفسفات در درجه حرارت ۱۶۰-۱۲۰ درجه سانتی‌گراد بمدت ۳۰ دقیقه تا ۶ ساعت و در pH ۵ تا ۵/۶.

- نشاسته نوع فسفاته دارای شفافیت خوب و ثبات مناسب در درجه حرارت‌های پایین.
- دارای خاصیت امولسیون‌کنندگی، قابل استفاده برای تهیه سُس‌های سالاد.
  - کمک به ثبات امولسیون حاصل از روغن و سرکه.

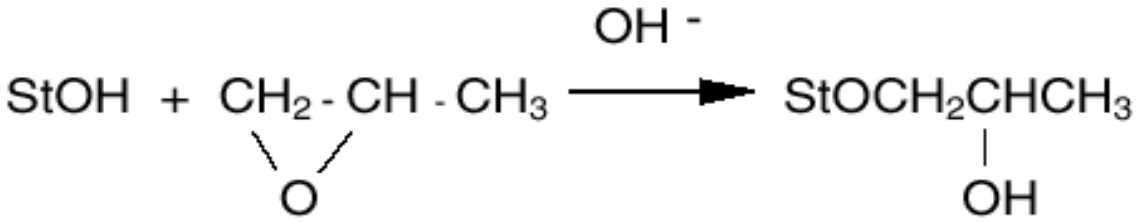


جایگزینی بترتیب اُرتو فسفات و تری پُلی فُسفات بر روی نشاسته



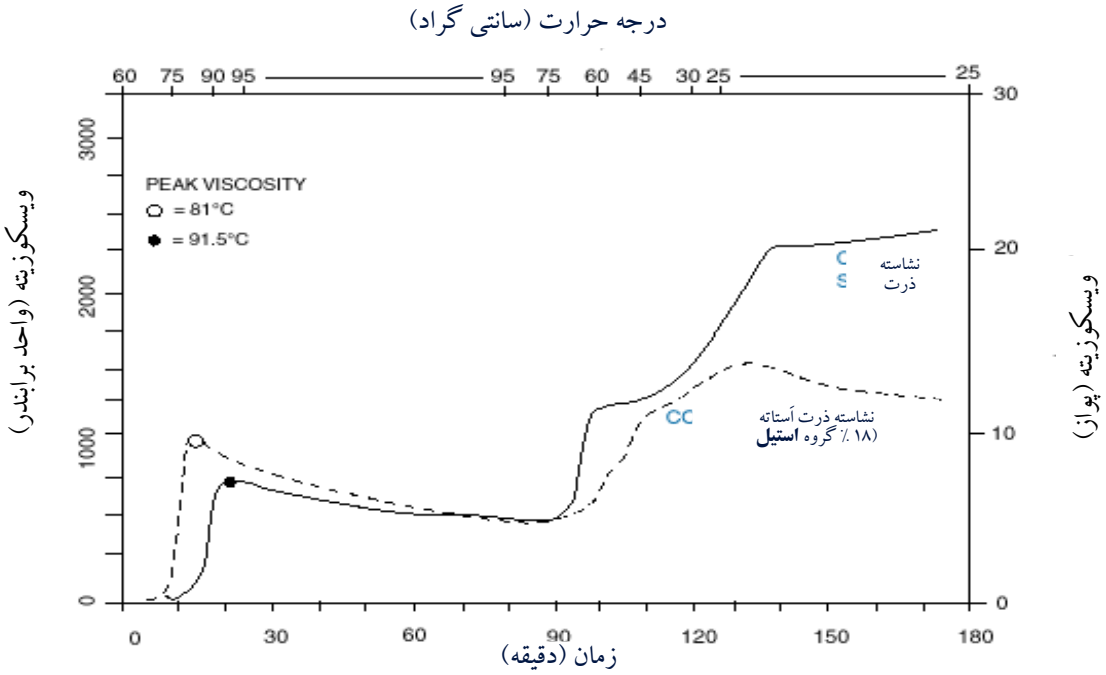
D) نشاسته اتری:

- تهیه نشاسته هیدروکسی پروپیله شده گامی بلند در تهیه نشاسته‌های تعدیل شده.
- دارای شفافیت بسیار خوب، ویسکوزیته بالا، سینرسیس کم، ثبات خوب هنگام فرآیند انجماد-رفع انجماد.
- بیشتر شدن این ویژگیها، در صورت انجام همزمان تیمار اتصال عرضی.
- استفاده از آن در طیف وسیعی از فراورده ها مانند انواع گریوی، پودینگ و سُس.
  - در این شرایط ایجاد حداکثر ۷ درصد گروههای هیدروکسی پروپیل.
- به دلیل کاهش درجه حرارت ژلاتینه شدن و دارا بودن حالت قلیائی زیاد، امکان وقوع تورم خود به خود گرانول‌ها، ضرورت افزودن سولفات سدیم (۵ تا ۱۰ درصد بر حسب وزن نشاسته).



جایگزینی هیدروکسی پروپیل بر روی نشاسته

- **در همه موارد جایگزینی** تأثیر شگرف و محسوس انجام این واکنش‌ها بر روی ویسکوزیته نشاسته.
  - در مقایسه با نشاسته طبیعی، افزایش حداکثر ویسکوزیته.
  - کاهش درجه حرارت و زمان ژلاتینه شدن با انجام این واکنش ها.
  - کاهش مرحله set back بویژه در نشاسته‌های حاوی آمیلوز، ثبات خوب در مقابل تنزل کیفیت.



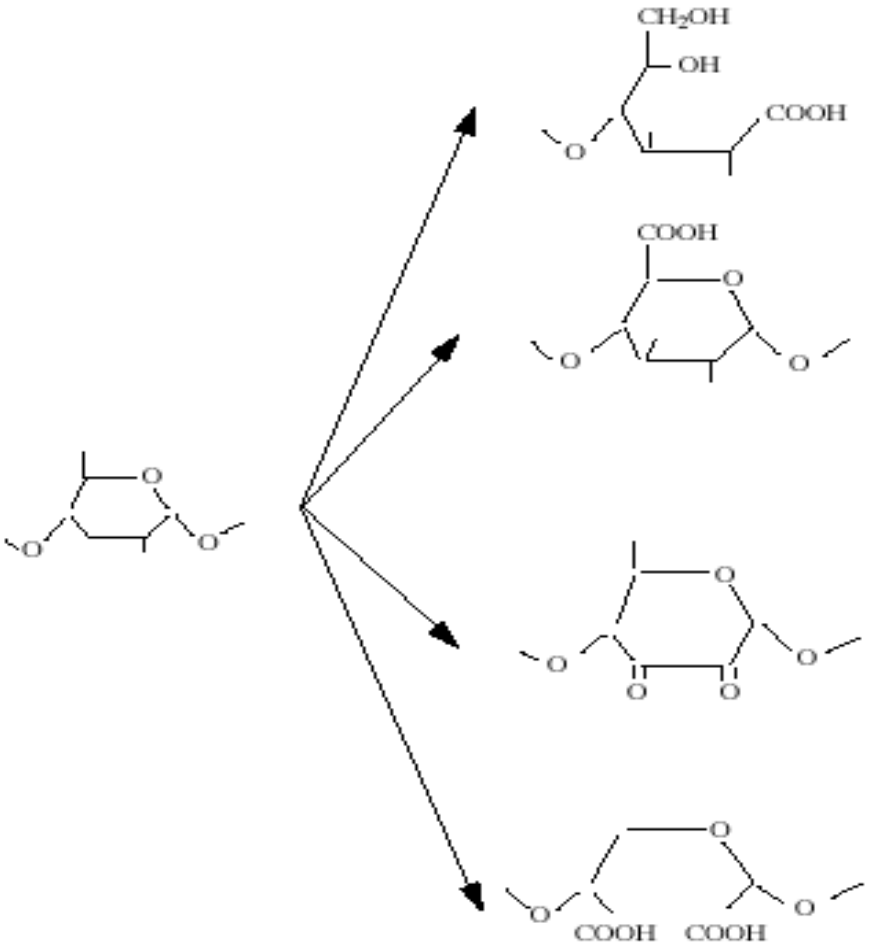
تأثیر جایگزینی (مانند استیله کردن) بر روی ویسکوزیته نشاسته

۲- هیدرولیز نشاسته:

- نشاسته دارای قسمت‌هایی با وزن مولکولی بالا، دارای خاصیت تغلیظ کنندگی بسیار خوب.
  - با انجام این تعدیل (هیدرولیز)، تولید نشاسته‌ای حاوی اجزایی با وزن مولکولی کم، ویسکوزیته پایین.
- مهم‌ترین روش های این نوع تعدیل: هیدرولیز اسیدی، اکسید کردن، دکسترینه کردن و هیدرولیز آنزیمی.
- **الف: هیدرولیز اسیدی نشاسته**
  - هیدرولیز هر دو نوع پیوند ۱و۴ و ۱و۶ توسط اسید، هیدرولیز بیشتر در نواحی بی‌شکل گرانول.
  - افزودن اسید در درجه حرارت بین ۲۵ درجه سانتی‌گراد تا کمی کمتر از درجه حرارت ژلاتینه شدن نشاسته (۵۵ درجه سانتی‌گراد).
  - انجام هیدرولیز تا حد مورد نظر و مطلوب.
  - در مرحله بعد خنثی کردن اسید، شستن نشاسته و خشک نمودن فراورده.
- هدف عمده از انجام هیدرولیز اسیدی، کاهش ویسکوزیته خمیر نشاسته گرم.
  - امکان استفاده از غلظت‌های بیشتر نشاسته.
  - نامگذاری این نوع فراورده ها را به نام **thin boiling** .
  - زیرا ضمن دارا بودن ویسکوزیته پایین، دارای قدرت تشکیل ژل.
  - استفاده از آنها در تهیه فراورده های قنادی بدلیل اهمیت تشکیل ژل در آنها.
  - آب نبات‌های حاوی این نوع نشاسته دارای بافت نرم و ژله‌ای.

ب:اکسید نمودن و رنگبری

- تعدیل نشاسته با استفاده از مواد اکسیدکننده .
  - بسته به نوع و مقدار ماده مصرفی نامیدن تعدیل به اکسید نمودن و یا رنگبری.
  - مواد رنگبر: پراکسید هیدروژن، آمونیوم پرسولفات، هیپوکلریت سدیم یا کلسیم، پرمنگنات پتاسیم وکلریت سدیم.
    - هیپوکلریت سدیم تنها ماده مجاز در مورد نشاسته.
    - حد مجاز این ماده برای اکسید نمودن (۵۵ گرم برای هر کیلو نشاسته)،
    - برای رنگبری (۲/۸ گرم به ازای هر کیلوگرم نشاسته).
- هدف اساسی از انجام عمل رنگ‌بری، بهبود رنگ سفید پودر نشاسته از طریق اکسید نمودن ناخالصی‌هایی چون کاروتن، زانتوفیل و سایر رنگیزه ها.
- اکسید شدن تعدادی از گروه های هیدروکسیل تحت تأثیر هیپوکلریت.
- استفاده از مواد اکسیدکننده بالاتر از حد مورد نیاز برای رنگبری.
  - باعث تولید نشاسته با ویسکوزیته پایین.
  - حدود ۲۵ درصد از ماده اکسیدکننده باعث شکسته شدن پیوندهای کربن-کربن، ۷۵ درصد بقیه عامل اکسید شدن گروه های هیدروکسیل.
- ویسکوزیته کم نشاسته اکسید شده، شفافیت بسیار عالی و پایدار در دمای پایین.
  - استفاده در تهیه خمیرهای نرم و شُل به منظور پوشش فراورده هایی مانند انواع گوشت و یا سبزیها.
    - چسبیدن کامل خمیر به ماده غذایی، ایجاد نوعی بافت برشته مانند پس از سرخ کردن.



واکنش‌های غالب در حین اکسید شدن نشاسته

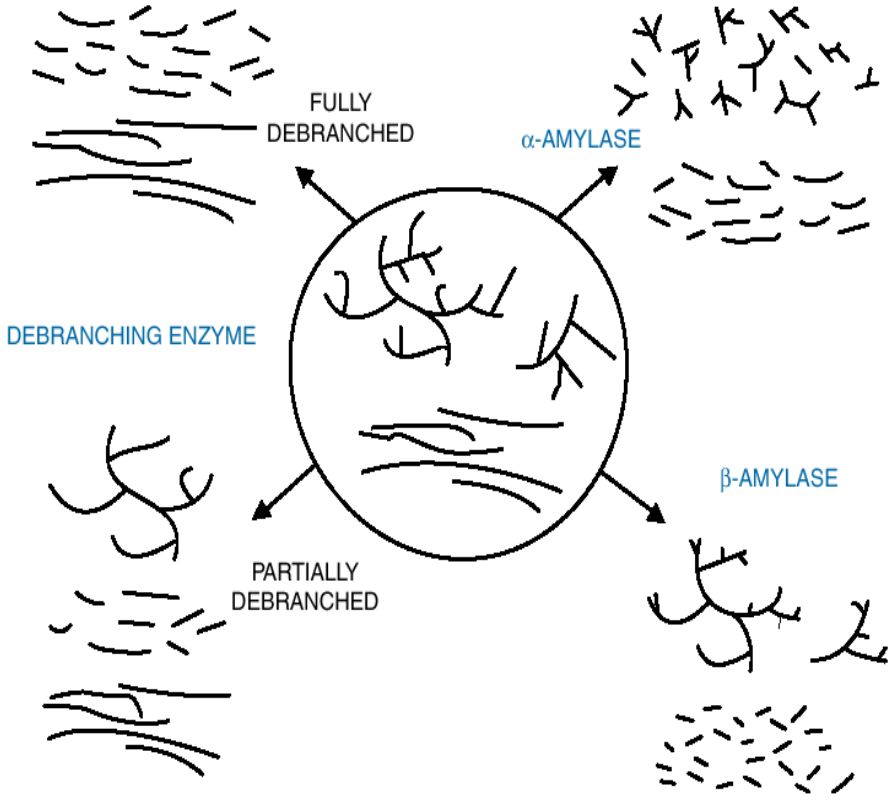
پ: دکسترینه کردن (Pyroconversion)

- در این روش تیمار نشاسته اسیدی شده با حرارت خشک.

- تولید انواع فراورده با تفاوت از نظر میزان ویسکوزیته، قابلیت حل شدن در آب سرد، انواع رنگ، مقدار قند احیا متفاوت و ثبات بر حسب شرایط واکنش از جمله pH، رطوبت، درجه حرارت، مدت زمان حرارت‌دهی.
  - بسته به شرایط به کار رفته تولید فراورده در دو رنگ زرد و یا سفید.
- برای تولید آن ابتدا پاشش (اسپری) اسید بر روی نشاسته به منظور هیدرولیز پیوندهای گلیکوزیدی.
  - اِعمال حرارت خشک همراه با بهم زدن آن.
  - هیدرولیز نشاسته در حین انجام این فرآیند، سپس تشکیل مجدد پلیمر.
- فرآورده حاصل دارای ویسکوزیته کم، قابلیت تشکیل خوب لایه و حلالیت خوب در آب.
- بکار گیری آن برای پوشش دهی فراورده های گوشتی و یا **جایگزینی با صمغ‌های گران قیمت.**
- استفاده از دکسترین با ویسکوزیته بالا به عنوان **جایگزین چربی** در فراورده های قنادی و لبنی.

ت: هیدرولیز آنزیمی:

- سابقه طولانی تبدیل نشاسته به قندهای ساده از طریق انجام تخمیر توسط آمیلازها.
- امکان استفاده از نشاسته طبیعی.
- تعدیل آنزیمی با استفاده از خمیر ژلاتینه شده نشاسته.
  - بدلیل حساسیت بسیار بالای آن به آنزیم.



هضم آنزیمی آمیلوز و آمیلوپکتین
توسط α و β آمیلاز و یک آنزیم شاخه‌شکن

- بیشترین تعدیل آنزیمی نشاسته، به منظور تبدیل آن به مالتودکسترین، شربت و قندهای ساده دکستروز.
- بدست آمدن فراورده های متنوع در پایان تعدیل آنزیمی، بر اساس اندازه مولکولی مواد تشکیل‌دهنده.

› هرچه مولکول‌ها کوچکتر، مخلوط شیرین‌تر، دارای معادل دکستروز (Dextrose Equivalent) بالاتر.
- معادل دکستروز برای نشاسته صفر و برای دکستروز کامل ۱۰۰.

› استفاده از آمیلاز برای تولید مالتودکسترین و شربت‌های با DE پائین.
- افزودن αآمیلاز همراه با β-آمیلاز، گلوکوآمیلاز و آنزیم‌های شاخه شکن، برای تولید شربت با DE بالا.

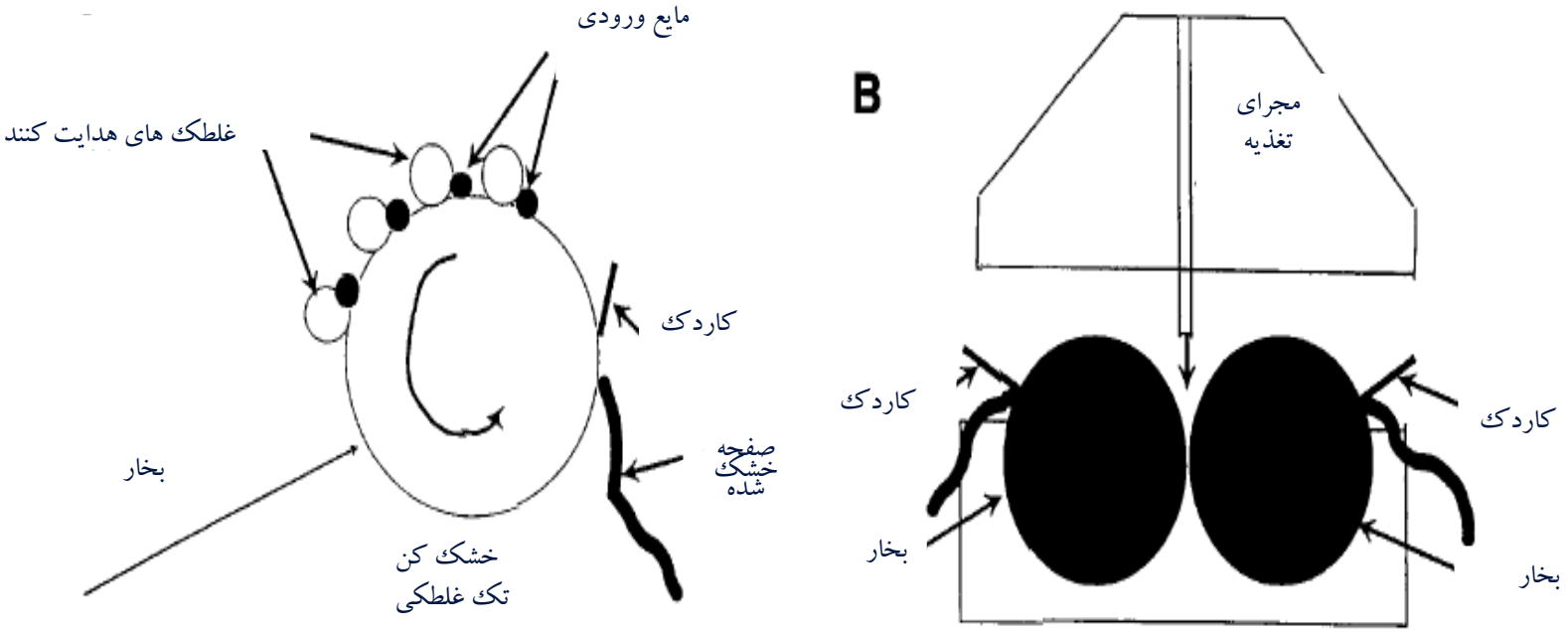
› تغییر DE همگام با پیشرفت واکنش، تغییر خواص عملکردی فراورده مانند حلالیت، شیرینی، ویسکوزیته، قابلیت جذب آب و تشکیل ژل.

◉ ۳-تعدیل فیزیکی نشاسته:

◉ الف: نشاسته پیش ژلاتینه:

› نشاسته پیش ژلاتینه یا نشاسته پیش ژل (pregel) و یا نشاسته فوری (instant starch)
- ریختن محلول نشاسته حداکثر با ۳۰ تا ۴۰ درصد ماده جامد روی غلطک خشک کن.
- ژلاتینه شدن نشاسته بدون از بین رفتن ساختار گرانولی، سپس تهیه پودر از آن با خشک کن غلطکی.
- **فراورده حاصل مانند نشاسته طبیعی دارای ساختار گرانولی.**

› استفاده از این نوع نشاسته به عنوان قوام دهنده در فراورده های با دمای پایین، مانند غذای کودک.



خشک کن های تک و دو غلطکی و بخشهای مختلف آنها

- جدا شدن لایه خشک تشکیل شده بر روی غلطک‌های داغ توسط کاردک، تبدیل به پودر.

- در صورت استفاده از دو غلطک ویسکوزیته اندکی بالاتر از خشک‌کن دارای یک غلطک.
- امکان تهیه لایه های نازکتر با استفاده از دو غلطک.
  - بلیل وارد آمدن نیروی shear کمتر.
  - فراورده حاصل، حالت دانه‌ای و کلوخه‌ای کمتر.
    - به دلیل کاهش مقدارگرانول‌های شکسته شده، ضخامت لایه و درجه حرارت پخت.
- تفاوت مهم این نوع نشاسته‌ها با نشاسته‌های تعدیل شده به روش شیمیایی.
  - تشکیل سریعتر ویسکوزیته.
  - در نوع پیش ژلاتینه، شباهت گرانول‌ها به اسفنج، جذب آب سریع.
- با توجه به آسیاب فراورده خشک شده، امکان کنترل فرآیند آسیاب و در نتیجه اندازه ذرات
- امکان تغییر نحوه حل شدن نشاسته پیش ژلاتینه و **نوع بافت** حاصل از آن.
  - آسیاب کامل پیش ژل باعث ایجاد **بافت نرم** ولی با قابلیت حل شدن کند.
  - پیش ژل تهیه شده به صورت زبر، دارای **بافت کلوخه‌ای** و قابلیت حل شدن سریعتر.

واکنش پروتئینها با فایتیک اسید:

- حضور فایتیک اسید (اینوزیتول هگزا فسفات) به شکل گسترده در دانه های گیاهان.
- منبع اولیه ذخیره فسفات و اینوزیتول در دانه.
  - اینوزیتول یا مزواینوزیتول یک الکل-قند حاوی شش گروه هیدروکسیل
    - در گذشته مشهور به ویتامین ب۸
    - دارای اثر درمانی و بهبود شرایط بدن.
- تجمع فایتیک اسید در دانه های تک لپه (کاریوپسیس) گندم، جو، برنج و ... در لایه آلورون.
- تشکیل لایه آلورون از دو قسمت:
  - گلوبوئید های (ساختار های گرانولی شکل) حاوی مقادیر فراوان فیتات
  - اجسام پروتئینی-کربوهیدراتی.
- مقدار فایتیک اسید در دانه های غلات بین ۰/۷ تا ۱ درصد.
- فراورده های مختلف حاصل از آسیاب گندم دارای مقادیر متفاوت فایتیک اسید.
  - سبوس دارای بیشترین مقدار و آرد سفید با درصد استخراج پائین (مانند ۷۵٪) کمترین مقدار.
  - در صورت جدا کردن گلوتن، افزایش مقدار آن تا ۱/۹ درصد.
- **بررسی نحوه انجام واکنش بین فایتیک اسید و پروتئین:**
  - بیشتر بر اساس واکنشهای الکترواستاتیکی.
  - توجه به ساختار فایتیک اسید، نشان دهنده مولکولی با دوازده اتم هیدروژن قابل تفکیک.
-

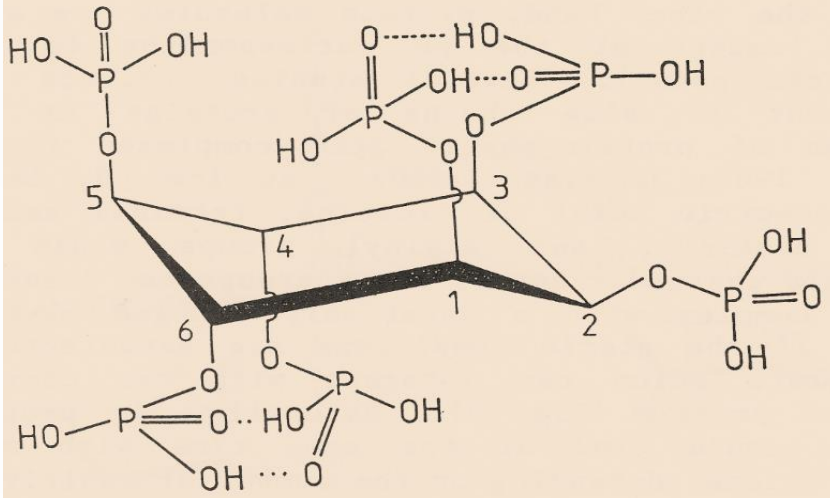
Phytic Acid Content of Some Cereals and Legumes

Product	Phytic acid* g/100g
Wheat cv. MV-4	0.85
Wheat cv. Besostaya-1	0.93
Wheat, durum, cv. GK Basa	0.72
Maize, yellow dent	1.02
Maize, flint	0.90
Maize, sweet	0.85
Barley	0.97
Oats	1.01
Soybean	1.43
Cowpea	0.42
Common bean	0.55
Peas	1.02

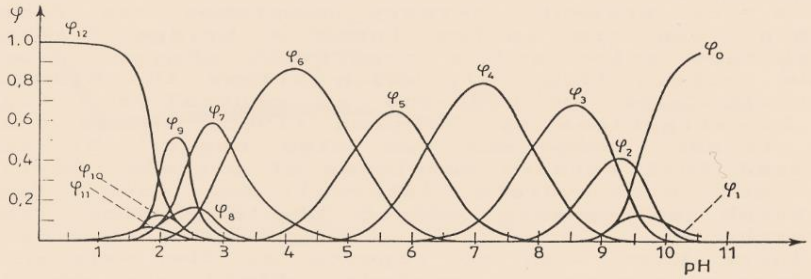
*Calculated phytic acid based on 28.20% phosphorus

Phytic Acid Content of Protein Preparations

Product	Phytic acid* g/100g
Soy protein isolate	0.82
Soy protein concentrate	1.81
Wheat gluten (vital)	1.90
Sunflower seed protein isolate	0.92

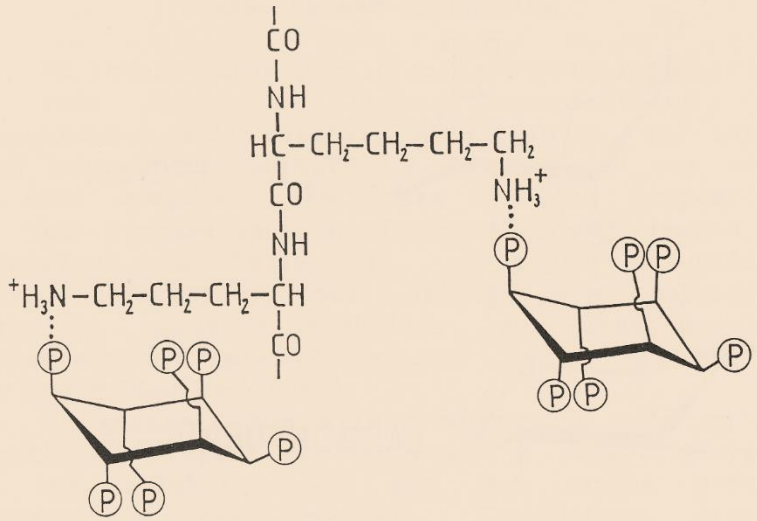


Chemical formula of phytic acid.

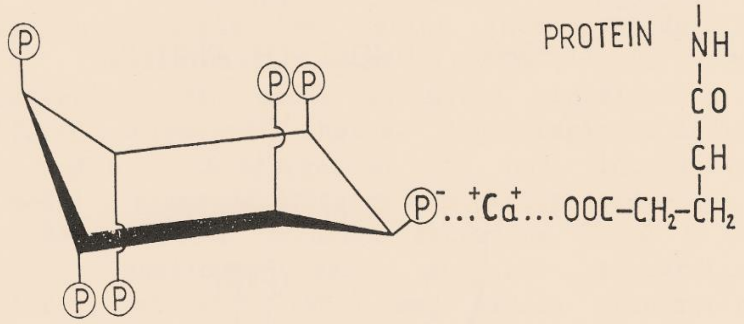


Degrees of protonation of phytic acid as a funciton of pH.

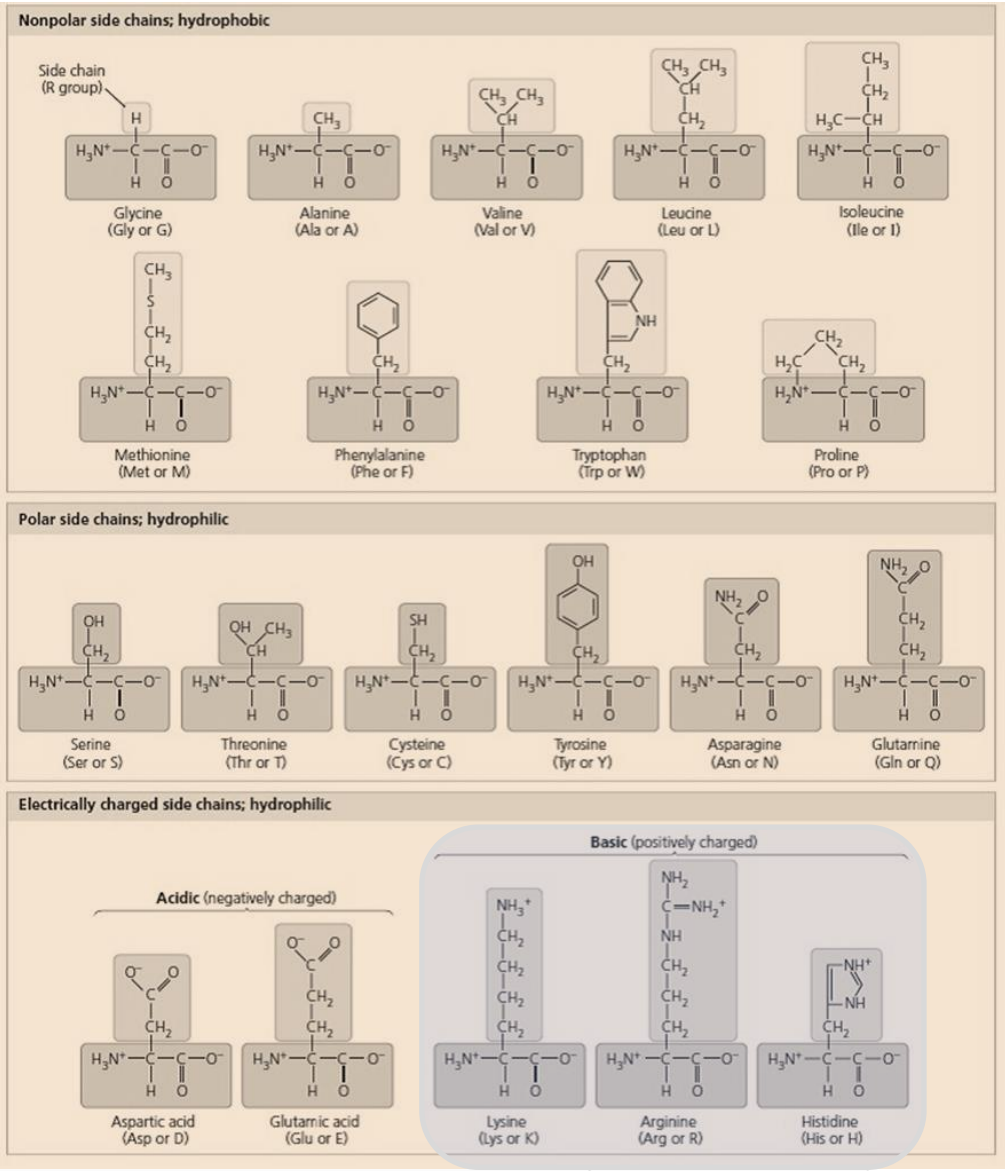
- بسته به pH امکان تشکیل انواع آنیونهای فایتیک اسید.
- امکان حضور همزمان انواع آنیونهای فایتیک اسید با درجات مختلف پروتون زایی.
- از سوی دیگر حضور مولکولهای پروتئینی دارای بار (بجز در محدوده pH ایزوالکتریک).
- بنابراین دخالت و تاثیر زنجیره جانبی پروتئینها در تشکیل کمپلکسهای پروتئین-فایتیک اسید.
- در pH پائین و کمتر از ایزوالکتریک، آمین انتهایی گروههای لیزیل، آرژنیل و هیستیدیل دارای بار مثبت.
  - امکان انجام واکنش مستقیم این گروهها با آنیون فایتیک اسید.
  - در صورت وجود آرایش فضایی مناسب، امکان ترکیب آنیون فایتیک اسید با دو گروه دارای شارژ پروتئینی.
  - در حالت طبیعی امکان ترکیب مولکول پروتئین بر حسب تعداد گروههای دارای بار مثبت و نیز آرایش فضایی با تعداد زیادی آنیون دارای بار منفی فایتیک اسید.
- در pH های میانی، فقط گروههای لیزیل و آرژنیل دارای با مثبت.
  - تا حدودی امکان انجام واکنش الکترواستاتیک.
- در pH بالا عدم انجام واکنش بین فایتیک اسید و پروتئین.
- افزایش احتمال انجام واکنش بین پروتئین و فایتیک اسید در صورت وجود اجزا دیگری در ماده غذایی.
- در صورت حضور کاتیون چند ظرفیتی، امکان تشکیل کمپلکسهای سه تایی پروتئین-کاتیون-فایتیک اسید.
  - **در اینحالت تاثیر کاتیون مانند یک پل بین آنیون فیتات و گروههای دارای بار منفی پروتئینی.**
  - به این ترتیب امکان برقراری اتصال فایتیک اسید با پروتئین در pH خنثی (میانی) و بالا.



Interaction between phytic acid and protonated arginyl and lysyl residues.

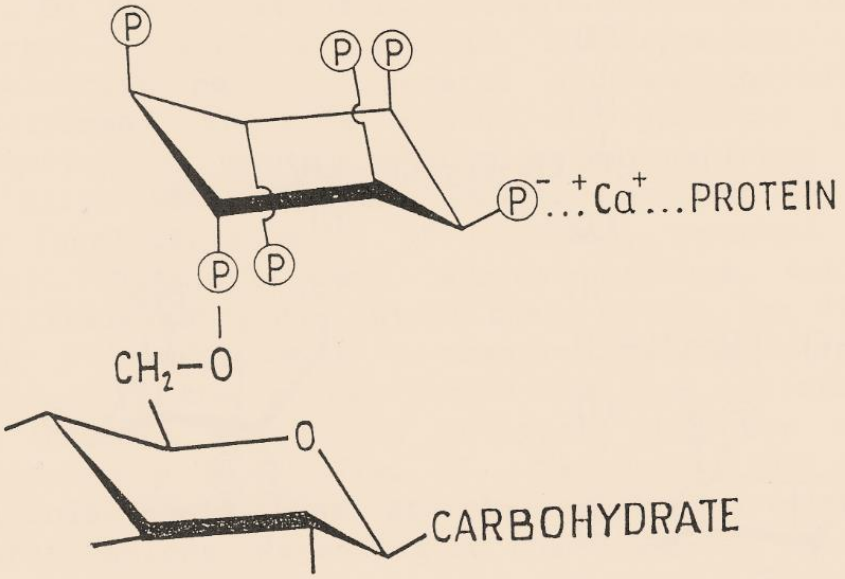


Hypothetical ternary interactions involving divalent calcium ions.

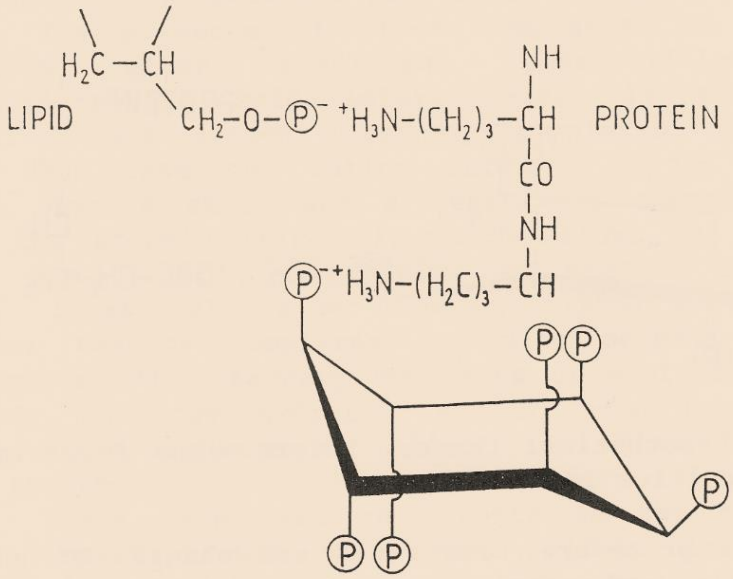


درس گفتارهای شیمی و فناوری پیشرفته غلات

- امکان تشکیل کمپلکسهای سه گانه دیگر و بر همین اساس.
  - کمپلکس فایتیک اسید-پروتئین-نشاسته.
- عدم گزارش کمپلکس سه گانه فایتیک اسید-پروتئین-چربی.
  - امکان انجام آن بصورت نظری.
- با آگاهی از جایگاه های انجام واکنش، امکان شناخت مکانیزم واکنش پروتئین با فایتیک اسید.
- همچون یک ابزار با تغییر pH، کمیت و کیفیت یونهای موجود در سیستم و انجام تعدیل های شیمیایی و آنزیمی
  - امکان ایجاد تغییر در گروههای پروتئینی و در نتیجه شدت انجام واکنش.
- در مطالعه افزودن فایتیک اسید به چهار پروتئین کنسانتره/ایزوله سویا،گلوتن فعال و کنسانتره پروتئینی لوپین.
  - بررسی تاثیر واکنش بین آنها بر حلالیت، جذب آب، جذب روغن، فعالیت امولسیونی، ثبات امولسیونی و حداقل مقدار لازم برای تشکیل ژل.
- در کل تاثیر کم فایتیک اسید بر خواص عملکردی فوق.
  - کاهش اندک حلالیت کنسانتره های پروتئینی لوپین و سویا.
  - فراورده های حاوی مقدار کم فایتیک اسید دارای اثر امولسیونی بهتر
  - دارای اهمیت بسیار از نظر تغذیه ایی.



Hypothetical complexes of phytic acid, protein and carbohydrate.



Hypothetical ternary complexes of phytic acid, protein and lipid.

- بررسی دیگر، مقایسه میزان اتصال فایتیک اسید به سه پروتئین سویا، آفتابگردان و گلوتن در pH اسیدی.
  - اتصال کمتر فایتیک اسید به گلوتن در مقایسه با دو مورد دیگر.
    - بدلیل تعداد کمتر گروههای کاتیونی در گلوتن.
- **در حضور یونهای کلسیم، منیزیم و روی کاهش امکان اتصال فایتیک اسید به پروتئینها.**
  - بدلیل شلاته کردن کاتیونها توسط فایتیک اسید و رقابت موجود بین این یونها و گروههای پروتئینی کاتیونی.
  - دلیل دیگر امکان شلاته کردن یونها بوسیله گروههای کاتیونی پروتئینی و در نتیجه عدم واکنش فایتیک اسید با پروتئین.
  - تاثیر قدرت کاتیون روی در مقایسه با دو کاتیون دیگر در اتصال به آنیون فایتیک اسید.
- در مورد گلیادین بیشترین امکان اتصال با فایتیک اسید در محدوده pH ۲/۵ تا ۳/۵.
  - در pH کمتر از ۲/۵ کاهش سریع اتصال و در pH بالاتر از ۳/۵ بشکل تدریجی.
  - دلیل وقوع این پدیده:
  - **در pH بسیار پائین فیتیک اسید فاقد هر گونه بار و عدم توانایی انجام واکنش الکترواستاتیکی با پروتئینها.**
  - در pH بالا عامل محدود کننده واکنش الکترواستاتیکی، کاهش بار بر روی مولکولهای پروتئین.
- امکان تاثیر و ارتباط انجام واکنش پروتئین (گلوتن) با فایتیک اسید و خاصیت جمع شوندگی.
  - تحت تاثیر pH بوده و با کاهش آن کم شدن اثر بر ویژگی جمع شدن پروتئین.

گندم دُرُوم (آرد سمولینا) و کیفیت پاستا (pasta):

تهیه پاستا (قبل از پخت)

- تاثیر محسوس و معنی دار گاما گلیادین بر کیفیت.
- در کنار آن اثر LMW گلوتنین بدلیل اتصال محکم آن با گاما گلیادین.
- کیفیت بهتر فراورده تهیه شده از واریته های دارای نسبت بالاتر گلوتنین به گلیادین.
- تاثیر مهم اندازه ذرات با توجه به غلبه نیروهای واندوالسی.
- تاثیر واریته، درصد استخراج، مقدار پروتئین، درصد آسیب نشاسته و مقدار رنگیزه زرد/قرمز.
- ایجاد رنگ نامطلوب در فراورده در صورت وجود مقدار زیاد آلبومین.
- کاهش تعداد گروههای تیول در هنگام اکستروژن و تداوم آن در ۵ ساعت اول دوره خشک کردن
  - تاثیر ابتدایی نیروی واندروالسی و نزدیک نمودن ذرات به یکدیگر و سپس انجام واکنشهای کووالانسی (دی سولفید).
- کاهش مقدار گلوبولینها در حین تهیه پاستا بدلیل اتصال با پروتئین های ذخیره ایی.
- عرض باند (نوار) در منحنی فارینوگرام سمولینا، شاخص خوبی از وضعیت کیفی آن.

تهیه پاستا (حین پخت)

- [illegible] در کیفیت بخت شامل وزن فراورده پخته شده، باقی ماندن بخشی رشته ها، رنگ فراورده
- در دوره پخت تاثیر بیشتر گلوتنین بر بخشی رشته ها در مقایسه با گلیادین

- با خشک کردن رشته ها در درجه حرارت بالا:
  - چسبندگی کمتر، حالت ارتجاعی بیشتر، فراورده تردتر و اتلاف کمتر (خروج ناچیز نشاسته).
  - افزایش سختی آب عامل چسبندگی بیشتر رشته ها بویژه در مورد اسپاگتی و در نهایت اتلاف بیشتر.
  - افزایش زمان پخت مطلوب بصورت خطی و همگام با افزایش مقدار پروتئین.

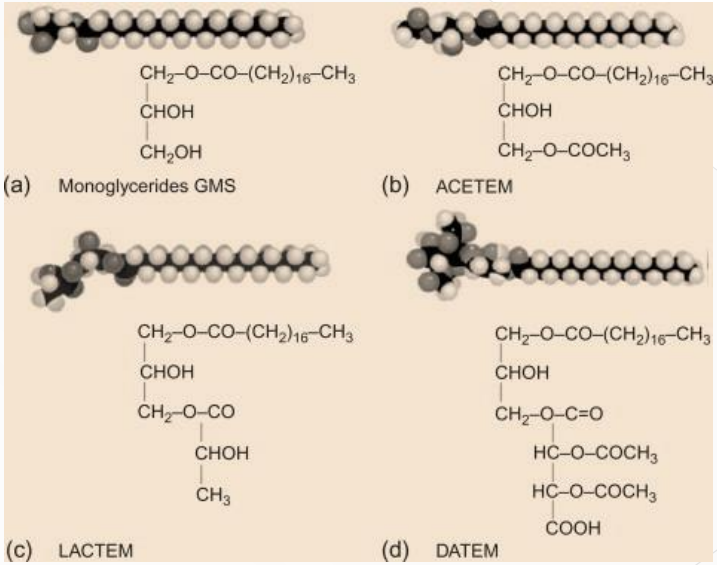
حرارت دادن آرد و اثر آن بر ویژگیهای آن:

- عامل بهبود قدرت آردهای ضعیف، همین تاثیر بر گندم.
  - واسرشتی گلوتن تا حدودی و در نتیجه کمک به aggregation گلوتن.
  - افزایش تحمل گلوتن به کشش و ایجاد تغییرات مثبت در آرایش فضایی آن.
    - تغییر شدت هیدروفوبیسیتی گلوتن تحت تاثیر حرارت.
  - افزایش مقدار پروتئین در گلوتن.
    - تاثیر حرارت در جدا شدن راحتتر گلوتن از نشاسته.
  - عدم تاثیر حرارت بر نشاسته و چربی و در نتیجه عدم تاثیر آنها بر رئولوژی خمیر.
  - تاثیر منفی پنتازون های محلول در آب بر مقاومت خمیر بدنبال حرارت دادن.

اثر انجماد بر خمیر نان:

- استفاده از خمیر نان منجمد در برخی نقاط دنیا.
- دارای کیفیت پائین تر در مقایسه با نمونه خمیر عادی.
- تضعیف خمیر در دوره انجماد و کاهش فعالیت حیاتی مخمر.
- آزاد شدن مواد احیا کننده از مخمر و در نتیجه احیا گلوتن، باز شدن پیوند دی سولفید و ضعیف شدن آن.

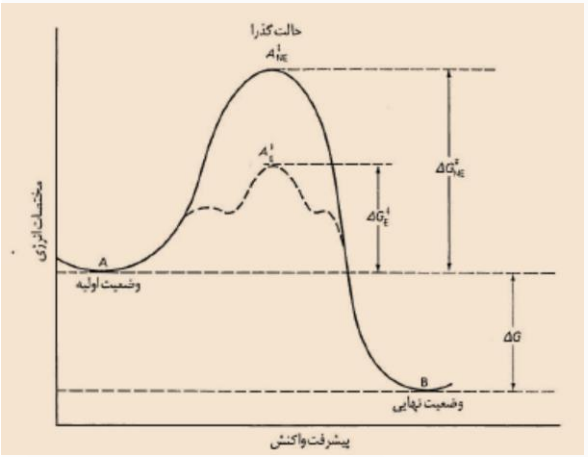
- توزیع مجدد آب در هنگام انجماد/رفع انجماد.
- تاثیر انجماد بر تعداد پیوندها در گلوتن و کاهش آنها.
- تشکیل بلورهای یخ و امکان شکسته شدن ماتریکس پروتئینی.
  - دی پلیمریزه شدن گلوتنین.
- افزایش زمان تخمیر و کاهش حجم نان همراه با بروز تغییرات نامطلوب دیگر.
- جبران بخشی از موارد نامطلوب با اضافه کردن افزودنیها مانند گلوتن فعال، اسید اسکوربیک، DATEM.
  - DATEM (DiAcetyl Tartaric acid Ester of Mono- and diglycerides, also E472e), an organic acid esters of monoglycerides, is **an emulsifier** primarily used in baking to strengthen the gluten network in dough. It is added to crusty breads, such as rye, to impart a springy, chewy texture. Other examples are, **ACETEM, LACTEM, CITREM.**



مقدمه:

نقش و تاثیر آنزیمها در فراورده های غلات:

- کاتالیزورهای حیاتی جهت سرعت بخشیدن به واکنشها، کنترل سرعت واکنش براساس مواد اولیه.
- انجام بسیاری از واکنش های شیمیایی از طریق ترکیب مواد اولیه:
  - واکنش هیدروژن با اُکسیژن برای تشکیل آب، عدم واکنش فوری، وجود یک قله یا آستانه سینتیکی (یک مانع).
  - عدم انجام واکنش در دمای معمولی و نیاز به دمای بالا، عدم امکان استفاده از شرایط فوق در موجود زنده.
  - انجام واکنش بیوشیمیایی فقط در دمای بدن، محیط خنثی و غلظت پائین.
  - نیاز به یک بیوکاتالیزور.



نحوه انجام واکنش در حضور یا بدون حضور آنزیم

- **عملکرد آنزیم.**
  - رفع مانع سینتیکی توسط آنزیم به عنوان بیوکاتالیزور در دمای موجود زنده.
  - میسر شدن انجام واکنش در محیط زنده با در نظر گرفتن انرژی مورد نیاز.
- **مزایای استفاده از آنزیم:**
  - توانایی انجام واکنش در دمای متعادل.
  - قابلیت عمل اختصاصی بالا.
  - ارتباط مناسب و دوستانه با محیط زیست
  - سرعت واکنش بالا.
  - از نظر اقتصادی به صرفه بودن.
- یافتن بهترین و مناسب ترین آنزیم برای انجام یک فرایند مستلزم دارا بودن اطلاعات در زمینه زمان انجام واکنش، درجه حرارت محیط انجام واکنش، حضور مهار کننده ها، ترکیب شیمیایی و pH.

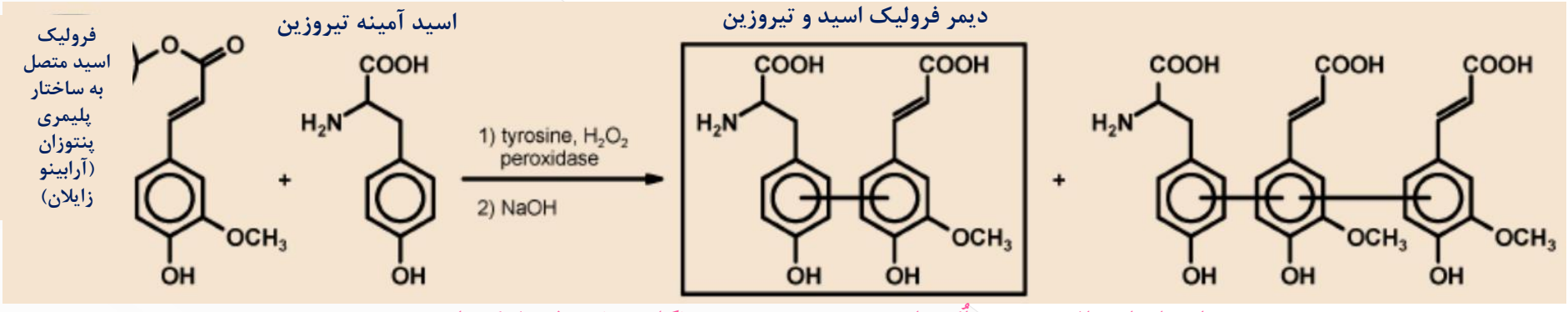
چند نکته مهم در باره مکانیزم های فعالیت آنزیمها:

- ۱-کاهش مانع انرژی فعال شدن.
  - کاهش آستانه انرژی لازم برای فعال کردن سوبسترا و بنابراین افزایش سرعت واکنش.
- ۲-تقرب یا نزدیک هم قرار گرفتن مواد واکنش دهنده به هنگام اتصال بر روی محل فعال آنزیم.
  - افزایش ۴-۲ برابری اتصال آنزیم لیپواکسیژناز به لینولئیک اسید و اُکسیژن در مقایسه با کنار هم قرار داشتن آنها در محلول.
- ۳- از دست دادن آب در کمپلکس آنزیم-سوبسترا.
  - تسهیل تبدیل به محصول بدلیل تثبیت واسطه های یونی بوسیله گروه های یونی زنجیره جانبی آمینو اسیدهای آنزیمها.
- ۴-نحوه اتصال در حالت انتقال.
  - بر اساس فرضیه همخوانی محل فعال آنزیم با ساختار سوبسترا.
    - همخوانی پروتئاز با ساختار چهاروجهی پیوند پپتیدی به هنگام هیدرولیز
    - همخوانی محل فعال آمیلاز با ساختار **semi-chair** قند های ۶ کربنه.
- ۵-اثر stereoelectron یعنی آرایش بهینه و تراز بندی هندسی مناسب اوربیتالهای مولکولی و اتمی.
- ۶-کاتالیز اتصال کووالانسی سوبسترا به زنجیره جانبی آمینو اسید آنزیم توسط خود آنزیم.

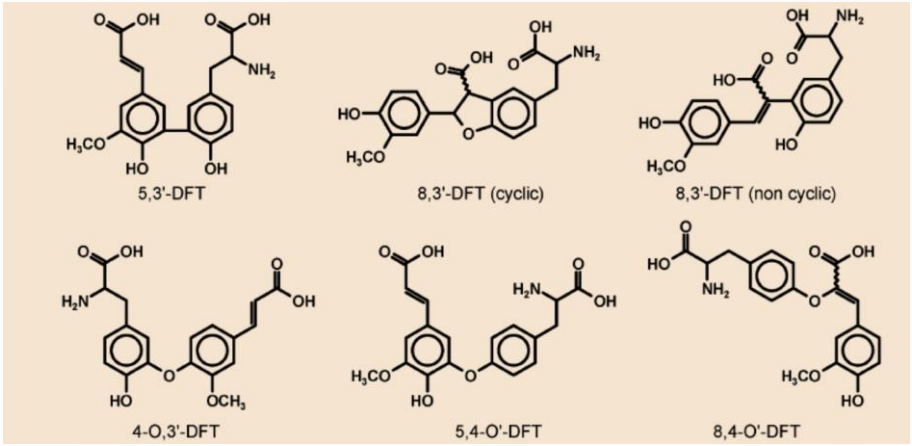
آنزیمها و فراورده های نانوایی:

- **اکسیدازها: کاتالیز بسیاری از واکنشهای اکسیداسیون.**
- اسکوربیک اسید اکسیداز با توانایی تشکیل رادیکال آزاد.
  - یک متالو آنزیم حاوی مس با توانایی تبدیل L-اسکوربیک اسید به L-د هیدرواسکوربیک اسید.
- واکنش با گروه سولفیدریل و تبدیل آن به پیوند دی سولفید، **افزایش ویسکوزیته و قوام خمیر.**
- **ایجاد اتصال عرضی کووالانسی بین زنجیره جانبی فرولیک اسید پنتوزان و تیروزین گلوتن.**

- گلوکز اکسیداز (تولید توسط *آسپرژیلوس نایجر* و *پنیسیلیوم نوتاتوم*).
  - اکسید نمودن گلوکز با استفاده از اکسیژن هوا، استفاده جهت حذف اکسیژن یا گلوکز (حذف گلوکز از پودر سفیده تخم مرغ برای جلوگیری از واکنش میلارد)، استفاده در تهیه سیب زمینی سرخ شده و ایجاد رنگ طلایی بجای رنگ قهوه ایی، جلوگیری از تبدیل رنگ صورتی به رنگ زرد در میگو با غوطه وری آن در محلول گلوکز اکسیداز. .
- **امکان اکسید نمودن گروههای سولفیدریل و افزایش تعداد پیوندهای دی سولفید، تقویت شبکه گلوتن.**



ایجاد اتصال عرضی اُکسایشی بین تیروزین (گلوتن) و فرولیک اسید



انواع دیمر های شکل گرفته بین تیروزین (گلوتن) و فرولیک اسید

- زمان رسیدن (maturation time) آرد چاودار ۲-۱ هفته و آرد گندم ۴-۳ هفته پس از آسیاب گندم.
- زمان مورد نیاز برای انجام فرایند اکسید شدن و ایجاد گلوتن قویتر.
- ارقام مختلف گندم دارای مقادیر متفاوت گروه تیول و پیوند دی سولفید.
  - همبستگی مستقیم بین گروه های سولفیدریل، پیوند های دی سولفید و نسبت آنها با کیفیت پخت.
  - ثبات خمیر بشدت تحت تاثیر تبادل اکسیداسیون-احیا در گلوتن و پپتید های کم وزن دارای گروه تیول.
  - انجام تبادل ناشی از اکسایش در گلوتن و گلوتاتیون.

غلظت گروهای تیول و پیوند های دی سولفید در آنواع ارقام گندم

Cultivar	SH	SS	SS/SH
	μmole per g flour		
Kolibri	1.15	12.5	10.9
Caribo topfit	0.88	12.2	13.9
Strong Canadian wheats	0.95	13.4	14.1
Inland wheat I[a]	0.75	10.2	13.6
Inland II[a]	1.05	12.6	12.0
Canadian Red Spring Wheat (CWRS)	1.26	12.9	10.2

مقدار گلوتاتیون احیا و اکسید شده در آنواع آرد گندم

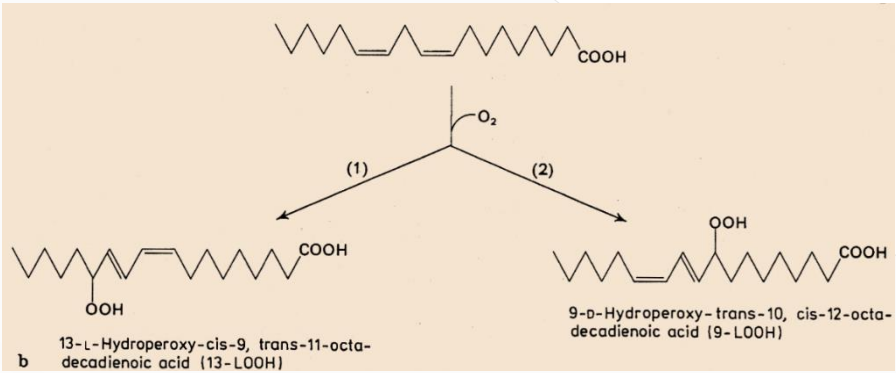
Wheat cultivar	Flour type	GSH	GSSG
		μmole/g flour	
Caribo topfit	550	0.29	0.19
Kolibri	405	0.27	0.26
Kolibri	550	0.32	0.27
Bussard	550	0.37	0.29
Kranich	550	0.40	0.19
Benno	405	0.46	0.37
Maris Huntsman	550	0.72	0.28

- تاثیر محسوس ورز دادن خمیر بر این گونه تبادلها، نشانه تاثیر هماهنگ ورود اکسیژن به خمیر و آثر کاتالیزی آنزیم.

تغییر در مقدار گروهای تیول و پیوند های دی سولفید حین تهیه و ورز دادن خمیر دو رقم گندم

Cultivar	Kneading time (min)	Found (μmole/g) GSH	Found (μmole/g) GSSG	Calculated (μmole/g) 2 × GSSG + GSH
Benno Flour	0	0.46	0.37	1.29
Dough	2	0.29	0.48	1.25
Dough	5	n.d.	0.66	1.32
Kolibri Flour	0	0.27	0.26	0.79
Dough	5	n.d.	0.44	0.88

- لیپواُکسیژناز، یک متالوآنزیم حاوی یک مول آهن به اِزای هر مول آنزیم.
  - فعال بودن آنزیم در حضور و غیاب اکسیژن، فعالیت بهتر آن در a_w کم.
  - غیر فعال شدن در حضور اَلکل، شباهت الکل به اَسیدهای چرب، اثر غیر فعال شدن رقابتی.



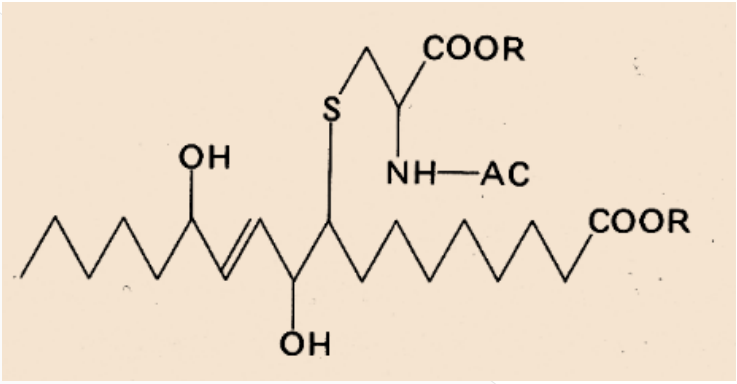
دو نوع ۹ و ۱۳ هیدروپراکسید تولید شده تحت تاثیر آنزیم لیپواکسیژناز

- دارای دو نوع I و II
  - نوع اول، فقط موثر بر اسیدهای چرب آزاد، قادر به تولید ۹ یا ۱۳-هیدروپراکسید از لینولئیک اسید.
  - نوع دوم، تاثیر کمتر بر لینولئیک اسید، اثر بیشتر بشکل کاتالیز اُتواُکسیداسیون و تولید هر دو نوع هیدروپراُکسید به مقدار مساوی.

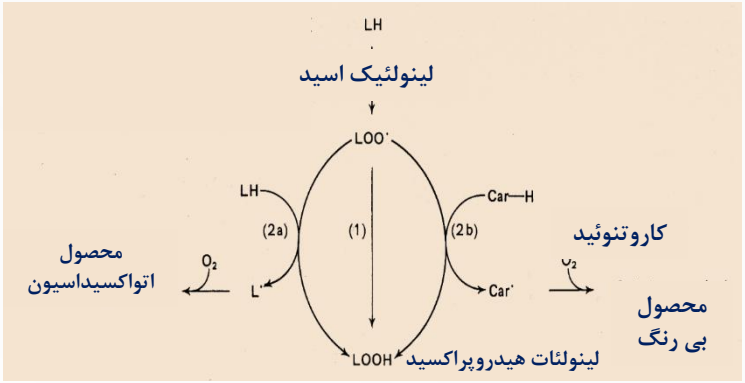
درصد و ویژگیهای لیپواکسیژناز حاصل از منابع مختلف

Food	pH optimum	Peroxidation specificity[a]		
		9-LOOH (%)	13-LOOH (%)	Type
Soybean, L-1	9.0	5	95	I
Soybean, L-2	6.5	50	50	II
Peas, L-2	6.5	50	50	II
Peanut	6.0	0	100	I
Potato	5.5	95	5	I
Tomato	5.5	95	5	I
Wheat	6.0	90	10	I
Cucumber	5.5	75	25	
Apple	6.0	10	90	
Strawberry	6.5	23	77	
Gooseberry	6.5	45	55	II

- تاثیر لیپواکسیژناز نوع دوم بر روی کاروتنوئیدها و کلروفیل و تبدیل آنها به **محصول بی رنگ**.
  - در مورد آرد نان (فارینا) مطلوب، در سمولینا نامطلوب.
- توانایی تاثیر بر سوبسترای استری و عدم نیاز به اثر گذاری لیپاز و آزاد شدن اسید چرب.
- **امکان انجام واکنش لینولئات هیدروپراکسید تولید شده با گروه های سولفیدریل گلوتن.**
  - **فراهم کردن زمینه اتصال کووالانسی اَسید چرب به پروتئین (گلوتن و اجزا آن)، افزایش هیدروفوبیسیتی گلوتن.**
  - **مقابله این واکنش با تاثیر مخرب به هم زدن بیش از حد خمیر.**



تشکیل کمپلکس چربی-پروتئین (گلوتن)
واکنش لینولئات ۱۳ هیدروپراکسید با اِن-استیل سیستئین



تولید محصول بی رنگ حاصل تاثیر لیپواکسیژناز نوع دوم
بر لینولئیک اسید

- استفاده در *فراورده های پاستا* باعث ایجاد مقاومت فراورده به پخت و چسبندگی کمتر سطح رشته ها با تولید S-S.

› از دیگر انواع اکسیدازها، پلی فنل اکسیداز، دارای اتم مس.

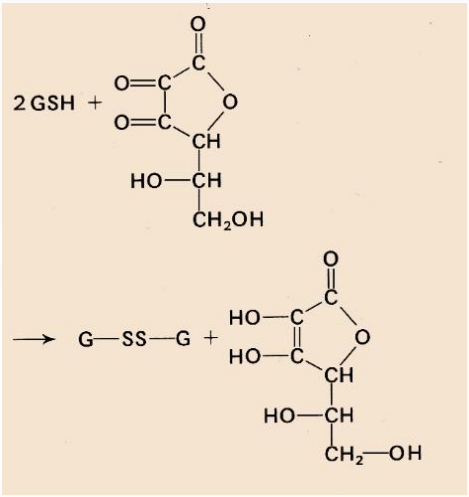
› دخالت در واکنشهای قهوه ایی شدن و تاثیر بر رنگ و **نیز بر طعم.**

› مورد دیگر دی سولفید اکسیدُرداکتاز و از جمله گلوتاتیون رداکتاز مخمر، یک فلاوپروتئین.

- احیا پیوند های کووالانسی دی سولفیدی، تاثیر آن بر گلوتاتیون و در نهایت بر گلوتن.
- تغییر فعالیت آن تحت تاثیر غلظت املاح.
  - کاهش مقدار آن در حضور فسفات بالا، افزایش در حضور مقادیر کم سدیم.
  - غلظت بهینه سدیم فسفات یا سدیم کلراید در دامنه ۰/۰۶ تا ۰/۱ مول.
- کاهش فعالیت در دوره رسیدن دانه (maturation)
- افزایش به هنگام وقوع جوانه زنی در دانه.

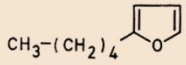
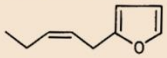
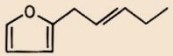
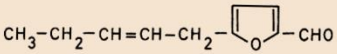
› آنزیم گلوتاتیون دِهیدوژناز، کاتالیز فرایند اکسید نمودن گلوتاتیون (GSH)

- در حضور دی هیدرواسکوربیک اسید، دارای فعالیت بالا در آرد گندم.
- آنزیم بیشتر یک دهنده هیدروژن تا گیرنده آن و لذا عدم اثر اکسیدکنندگی بر سیستئین.
- احیا دی هیدرواسکوربیک اسید (فرم اکسید شده اسکوربیک اسید).
- تبدیل مجدد اسکوربیک اسید نوع احیا تشکیل شده به نوع اکسید تحت تاثیر اکسیژن، حین به هم زدن خمیر.
- تاثیر کاتالیزوری گلوتاتیون دهیدروژناز در تشکیل فرم اکسید گلوتاتیون و در حضور فرم اکسید اسید اسکوربیک.



تبدیل گلوتاتیون حاوی یک گروه سولفیدریل به نوع اکسید آن

انواع ترکیبات فرار کربونیل دار و مشتقات فوران حاصل از تاثیر آنزیمهای اکسید کننده بر چربی و اسیدهای چرب.

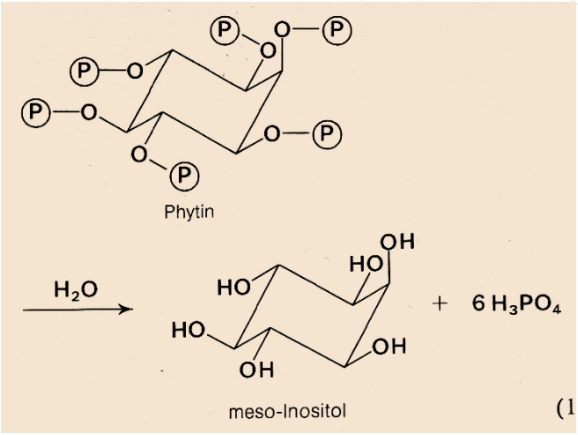
Compound	Precursor	Aroma description
 2-n-Pentylfuran	18:2 (9, 12)	Liquorice
 2-(cis-2′-Pentenyl)furan	18:3 (9, 12, 15)	Grass, butter note
 2-(trans-2′-Pentenyl)furan	18:3 (9, 12, 15)	Fatty-oily, metallic
 5-(Pentenyl)-2-furaldehyde	18:3 (9, 12, 15)	Liquorice

Oleic acid		Linoleic acid		Linolenic acid	
Heptanal	50	Pentanal	55	Propanal[b]	
Octanal	320	Hexanal	5,100	1-Penten-3-one	30
Nonanal	370	Heptanal	50	2tr-Butenal	10
Decanal	80	2tr-Heptenal	450	2tr-Pentenal	35
2tr-Decenal	70	Octanal	45	2c-Pentenal	45
2tr-Undecenal	85	1-Octen-3-one	2	2tr-Hexenal	10
		2c-Octenal	990	3tr-Hexenal	15
		2tr-Octenal	420	3c-Hexenal	90
		3c-Nonenal	30	2tr-Heptenal	5
		3tr-Nonenal	30	2tr,4c-Heptadienal	320
		2tr-Nonenal	30	2tr,4tr-Heptadienal	70
		2c-Decenal	20	2c,5c-Octadienal	20
		2tr,4tr-Nonadienal	30	3,5-Octadien-2-one	30
		2tr,4c-Decadienal	250	2tr,6c-Nonadienal	10
		2tr,4tr-Decadienal	150	2,4,7-Decatrienal	85

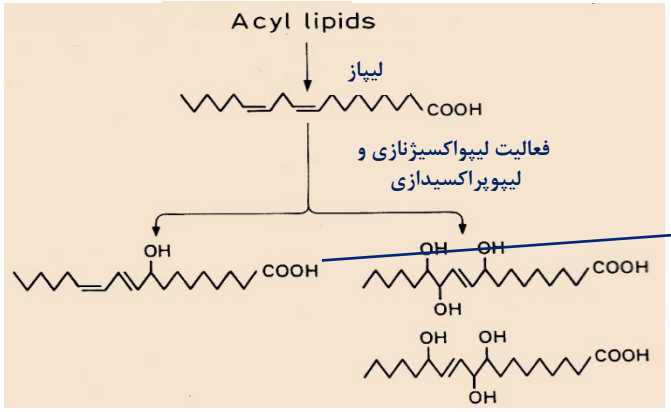
Compound	Odor description								Odor threshold value (ppb) in	
	sharp	oily fatty	tallowy	frying odor	green leafy	cucumber-like	fishy	orange peel-like metallic	paraffin oil	water
Aldehydes										
5:0	+								100	10
6:0			+		+				150	4.5
7:0		+							45	30
8:0		+							50	40
9:0			+						250	40
10:0								+	900	5
5:1 (2tr)		+			+				700	–
6:1 (2tr)		+			+				1,500	17
6:1 (3c)					+				100	0.3
7:1 (2tr)		+							14,000	50
8:1 (2tr)		+							7,000	4
9:1 (2tr)			+			+			3,500	0.08
7:2 (2tr, 4c)		+		+					50	–
7:2 (2tr, 4tr)		+							10,000	–
9:2 (2tr, 4tr)		+							460	90
9:2 (2tr, 6c)						+			2	0.05
9:2 (2tr, 6tr)			+		+				240	1
10:2 (2tr, 4c)				+					20	–
10:2 (2tr, 4tr)				+					200	0.07
10:3 (2tr, 4c, 7c)							+		–	–
Vinyl ketones										
1-Penten-3-one							+		3	1
1-Octen-3-one								+	0.1	0.1
1,cis-5-Octadien-3-one		+						+	0.1	0.001

هیدرولازها:

- استرهیدرولازها- استرازها و لیپازها:
- استرازها قادر به هیدرولیز استرهای کربوکسیلیک اسید محلول در آب مانند فیتاز و اثر آن بر فایتیک اسید.
  - فعال در pH بین ۵ تا ۶ و تولید فسفات و اینوزیتول.
- لیپازها هیدرولیز استرهای نامحلول در آب.
  - حضور قابل توجه در یولاف
  - هیدرولیز چربی دانه و ایجاد تلخی بسیار محسوس در آن.



تبدیل فایتیک اسید به مزو-اینوزیتول و فسفات



هیدرولیز چربی توسط لیپاز و در ادامه تولید ترکیبات بشدت تلخ مزه.

ترکیبات تلخ مزه حاصل هیدرولیز چربی توسط لیپاز

Compound	Threshold value for bitter taste (mmole/l)
13-Hydroperoxy-cis-9,trans-11-octadecadienoic acid	not bitter[a]
9-Hydroperoxy-trans-10,cis-12-octadecadienoic acid	not bitter[a]
13-Hydroxy-cis-9,trans-11-octadecadienoic acid	7.6–8.5[a]
9-Hydroxy-trans-10,cis-12-octadecadienoic acid	6.5–8.0[a]
9,12,13-Trihydroxy-trans-10-octadecadienoic acid	0.6–0.9[b]
9,10,13-Trihydroxy-trans-11-octadecadienoic acid	0.6–0.9[b]

[a] A burning taste sensation.
[b] A blend of the two trihydroxy fatty acids was assessed.

- آمیلازها.
  - کافی نبودن مقدار منو و دی ساکاریدها در آرد برای انجام تخمیر مناسب، در حدود ۰/۵ درصد.
  - لزوم تولید آن حین تخمیر برای رسیدن به حجم مناسب.
  - **اهمیت بیشتر α-آمیلاز در مقایسه با نوع β آن،**
  - لزوم فعالیت بهینه α-آمیلاز.
    - فعالیت بالا، چسبنده شدن خمیر، حجم کمتر خمیر و نان، فعالیت کم، کاهش حجم خمیر و نان، کاهش شدت رنگ.
  - اثر دیگر α-آمیلاز بطور غیر مستقیم بر رنگ سطح نان (واکنش مایلارد).
  - تاثیر α-آمیلاز باکتریایی و قارچی بر تازگی نان (زمان ماندگاری طولانی تر و نرمی بیشتر بافت نان).
  - **تاثیر α-آمیلاز باکتریایی در دقایق اولیه پخت، تاثیر کم در حین تخمیر.**

پروتئازها:

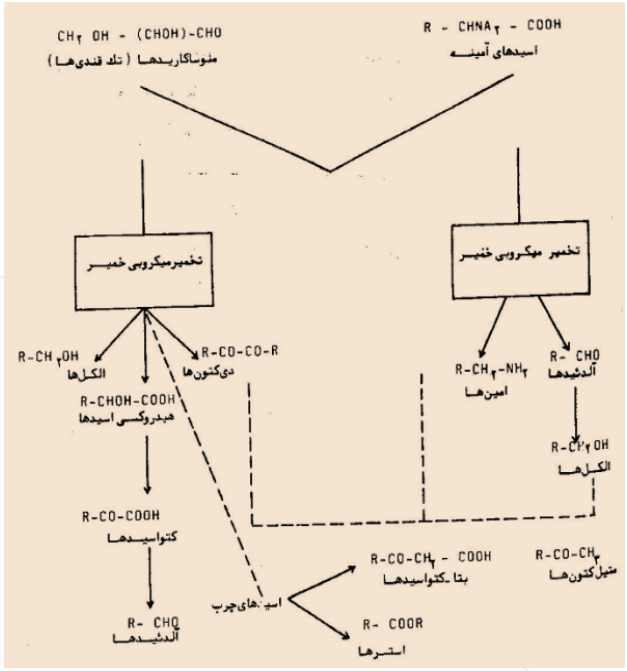
- پروتئازها آنزیم های موثر بر روی شبکه گلوتن با توانایی شکستن پیوندهای پپتیدی آن.
  - مورد استفاده ویژه برای تولید کروسان، بیسکویت و انواع کراکر، سبب نرم شدن و کاهش الاستیسیته خمیر.
  - امکان استفاده در آرد نان های مسطح در صورت قوی بودن آرد.
- عدم یکنواختی فعالیت پروتئازی در بخشهای مختلف دانه گندم.
  - بنابراین وجود فعالیت پروتئازی مختلف در انواع آرد حاصل از آسیاب.
- تاثیر بیشتر و معنی دار پروتئازها براسیدهای آمینه قلیایی.

درس گفتارهای شیمی و فناوری پیشرفته غلات

- فعالیت بیشتر پروتئازها در حضور ترکیبات سولفیدریلی مانند گلوتاتیون و سیستئین.
  - کاهش فعالیت در حضور اکسید کننده ها.
- بر حسب pH مطلوب تقسیم آنها به دو نوع فعال(۳/۸) و کمتر فعال (۴/۴).
- کاهش فعالیت آنها در حضور نمک سدیمی.
- تاثیر کم پروتئازهای اسیدی (تریپسین) بر گلوتن، تاثیر شدید پاپائین و تولید مقدار زیاد NPN.
- کم یا بی اثر بودن پروتئاز مخمر، اما باعث تورم گلوتن.
- تفاوت pH بهینه پروتئاز های باکتریایی (۷/۵) و قارچی (۵/۵).
- تقسیم نوع باکتریایی (*باسیلوس سوبتیلیس*) به دو نوع خنثی و قلیایی.
- نوع قلیایی فاقد اثر بر گلوتن، بدون تاثیر بر الاستیسیته خمیر، عدم استفاده در کوکی.
- نوع خنثی دارای تاثیر شدید، کاهش محسوس الاستیسیته و ویسکوزیته خمیر.
- با بررسی فارینوگرام، کاهش قوام خمیر با افزودن پروتئاز.
- پروتئاز (*آسپرژیلوس اُریزایی*)دارای فعالیت ضعیف تر، تاثیر کم بر الاستیسیته.
  - استفاده از پروتئاز ضعیف افزایش قابلیت تا خوردن خمیر.
  - افزودن پروتئاز قوی، چسبنده شدن خمیر و حذف الاستیسیته خمیر بطور کامل.
- کمک به حفظ گاز در آرد حاوی مقدار زیاد پروتئین، بهبود قابلیت کشش، بافت یکدست، هوا دهی خوب.
  - افزایش حجم نان و تقارن بسیار مناسب آن.

- لزوم استفاده جهت جلوگیری از انجام واکنش پروتئین ها با یکدیگر به هنگام تهیه کوکی و بیسکویت.
  - کمتر شدن برگشت پذیری خمیر حین پهن شدن.
  - اجتناب از سفت شدن فراورده نهایی.
- تاثیر پروتئازها بر زنجیره پپتیدی، آزاد نمودن اسیدهای آمینه موثر بر رنگ و طعم.
  - مصرف اسیدهای آمینه توسط مخمر، از دست دادن یک یا چند اتم کربن، تولید انواع اسیدها، الکلها، استرها و ترکیبات کربونیل دار.

اسیدهای آمینه	آلدئیدهای تولید شده
آلانین	استالدئیک
گلایسین	فرمالدئید
ایزولوسین	۲-متیل بوتانال
لوسین	ایزووالرآلدئید
متیونین	متیونال
فنیل آلانین	فنیل استالدئید
ترونین	۲-هیدروکسی پروپانال
سرین	گلایوکسال



- امکان بروز طعم تلخ در فراورده بدلیل تولید پپتیدهای هیدروفوب تلخ مزه.
- بروز طعم تلخ در ماده غذایی پس از انجام واکنش پروتئازی، مانند بروز طعم تلخ در پنیر و یا **نان بدلیل استفاده بیش از حد از پروتئاز جهت نرم نمودن گلوتن (پهن شدن اسانتر خمیر).**

- بطور کلی طعم آمینو اسیدها تابعی از آرایش فضایی آنها.
- تلخ یا بی مزه بودن تمام پپتید ها به استثنا استرهای دی پپتیدی آسپارتیک اسید.
  - بی ارتباط با آرایش فضایی یا ترتیب آمینو اسیدی آنها.

- مانند خود آمینو اسیدها شدت طعم تحت تاثیر میزان هیدروفوبیسیتی زنجیره جانبی آمینو اسید.
- دشوار بودن تعدیل آنزیمی پروتئین بدون ایجاد طعم تلخ.

آستانه چشایی انواع پپتیدها، اثر آرایش فضایی و ترتیب اسیدهای آمینه بر شدت تلخی

Peptide[a]	Taste	
	Quality	Intensity[b]
Gly-Leu	bi	19–23
Gly-D-Leu	bi	20–23
Gly-Phe	bi	15–17
Gly-D-Phe	bi	15–17
Leu-Leu	bi	4– 5
Leu-D-Leu	bi	5– 6
D-Leu-D-Leu	bi	5– 6
Ala-Leu	bi	18–22
Leu-Ala	bi	18–21
Gly-Leu	bi	19–23
Leu-Gly	bi	18–21
Ala-Val	bi	60–80
Val-Ala	bi	65–75
Phe-Gly	bi	16–18
Gly-Phe	bi	15–17
Phe-Gly-Phe-Gly	bi	1.0–1,5
Phe-Gly-Gly-Phe	bi	1,0–1,5

طعم تلخ دی پپتید، وابسته بودن آستانه چشایی (میلی مول/لیتر) به هیدروفوبیسیتی زنجیره جانبی آمینو اسید

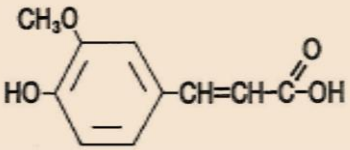
A / B	Asp	Glu	Asn	Gln	Ser	Thr	Gly	Ala	Lys	Pro	Val	Leu	Ile	Phe	Tyr	Trp
	0	0	0	0	0	0	0	0	85	26	21	12	11	6	5	5
Gly	0	–	–	–	–	–	–	0	0	–	45	75	21	20	16	17	13
Ala	0	–	–	–	–	–	–	0	0	–	–	70	20	–	–	–	–
Pro	26	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	6	–	–	–	–
Val	21	–	–	–	–	–	–	65	70	–	–	20	10	–	–	–	–
Leu	12	–	–	–	–	–	–	20	20	–	–	–	4.5	–	–	3.5	0.4
Ile	11	43	43	33	33	33	33	21	21	23	4	9	5.5	5.5			0.9
Phe	6	–	–	–	–	–	–	17	–	–	2	–	1.4	–	0.8	0.8	–
Tyr	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4	–	–	–	–
Trp	5	–	28	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

- A: اسید امینه اول، B: آمینو اسید دوم.

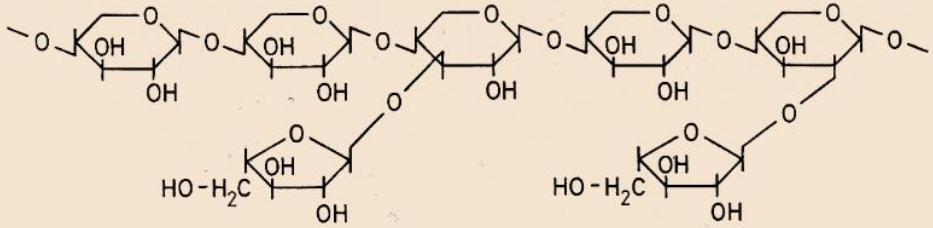
- اعداد جدول نشان دهنده آستانه تلخی هر اسید آمینه و ترکیب دو تایی آنها.
- عدد صفر به معنی بی مزه بودن یا شیرین بودن اسید آمینه.
- لیزین تلخ ترین آمینو اسید ، ترکیب والین با گلیسین تلخ ترین دی پپتید.

زایلاناز:

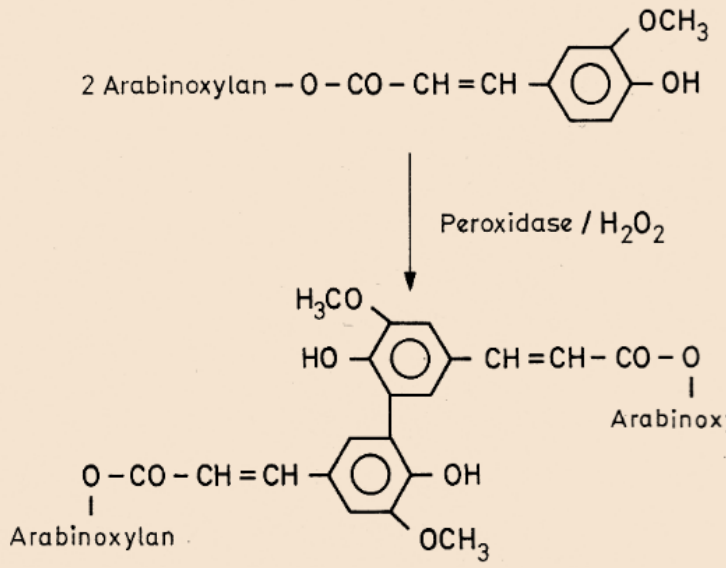
- آرابینو زایلانها در حد کمتر از ۲ درصد وزن آرد.
- جذب آب فراوان توسط آنها در خمیر با وجود مقدار کم.
  - آب موجود در خمیر به دو صورت آزاد و متصل، متصل برای پلاستیسایز شدن خمیر، آزاد برای تحرک خمیر.
  - **آرابینو زایلانها باعث افزایش ویسکوزیته خمیر از طریق انجام واکنش های ژله ایی شدن اکسایشی**
  - **اتصال عرضی فرولیک اسیدهای موجود بر روی زنجیره آرابینو زایلان با یکدیگر و با تیروزین گلوتن.**
  - با افزودن آنزیم زایلاناز، آزاد شدن مقداری آب، کاهش مقاومت به کشش، نرمتر شدن خمیر.
  - کیفیت فراورده نهایی یکدست تر
    - مقادیر بیش از حد آن باعث از دست رفتن خاصیت نگهداری آب در خمیر، کاهش شدید کیفیت.
- در حین مخلوط نمودن تغییر دائم مقدار آن بدلیل تبدیل بخش نامحلول به محلول.
- تاثیر افزودن آرابینو زایلان بر فارینوگرام تهیه شده ازخمیر.
  - افزایش جذب آب، افزایش زمان گسترش خمیر.
- افزایش حجم نان (بشدت تابع مقدار آن)، حفظ سلولهای گاز از پاره شدن و کاهش خروج کربن دی اکسید.
- دارای قدرت تثبیت حالت امولسیونی، به تاخیر انداختی بیاتی با جلوگیری از کنار هم قرار گرفتن رشته های آمیلوز.
- **افزودن زایلاناز دارای اثرات مثبت مانند افزایش حجم با تبدیل نوع نامحلول به محلول.**
- تشدید اثر آنزیم گلوکز اکسیداز و زایلاناز.



ساختار فرولیک اسید



ساختار آرابینو زایلان



ایجاد اتصال عرضی اکسایشی بین پنتوزانها
به کمک زنجیره فرولیک اسید

عملکرد چربیها در غلات:

- در بیشتر غلات بویژه گندم تشکیل دهنده بخش کوچکی ار دانه، متمرکز در جوانه.
  - یولاف تنها دانه غله دارای مقدار چربی قابل ملاحظه (۸-۵ درصد).
- تاثیر فیزیکی و شیمیایی چربی بر کیفیت آرد گندم و خمیر آن و لزوم تفکیک این دو اثر از یکدیگر.
- از دسته واکنشهای شیمیایی، امکان اکسید شدن لینولئیک اسید با اثر گذاری لیپواکسیژناز.
  - لینولئیک اسید نیمی از اسیدهای چرب آرد گندم.
- وابستگی میزان مصرف اکسیژن حین مخلوط کردن به مقدار چربی.
  - مصرف بالای اکسیژن توسط آردهای با درصد استخراج بالا/کامل.
  - تشکیل هیدروپراکسید حین مخلوط نمودن و تاثیر آن بر گروههای تیول.
  - افزایش مقاومت خمیر به کشش در اکستنسوگرافی، کاهش قابلیت کشش.
- ظهور هیدروپراکسیدها در خمیر حتی در غیاب اکسیژن.
  - امکان تشکیل آنها در آرد حین مسن کردن و سپس تاثیر آنها در دوره تهیه خمیر.
- بیرنگ شدن کاروتنوئیدهای آرد حین نگهداری بدلیل تاثیر شیمیایی هیدروپراکسیدها.
- نظریه حفاظت چربی از پروتئین در مقابل اکسید شدن با مصرف اکسیژن.

- در زمینه تاثیر فیزیکی لزوم توجه به چربیهای قطبی و غیرقطبی.
  - تاثیر فیزیکی چربی بدلیل اثر پلاستیسایزری (نرم کنندگی) آن.
  - تاثیر چربیهای قطبی بویژه گلیکولیپیدها بر خواص نانوایی (مانند حجم نان).
  - تاثیر انواع غیر قطبی بر رئولوژی خمیر.
- افزودن چربی به خمیر:
  - در مورد نان ۵-۱ درصد.
  - بهبود قابل ملاحظه حجم نان و مشاهده اثر آن در مرحله پخت.
  - **لزوم بالا بودن SFI چربی مورد استفاده، در غیر اینصورت کاهش حجم.**
    - در صورت استفاده از روغن مایع ایجاد رقابت بین هوا و روغن، از دست دادن گاز.
    - بستن روزنه های خمیر و کمک به حفظ گاز
  - تاثیر چربی به عنوان یک lubricant agent و اثر گذاری بصورت لایه بین رشته های گلوتن.
    - ایجاد فاصله در حد ۴۸-۴۵ آنگستروم بین رشته های گلوتن.
    - نشان دهنده ضخامت لایه بین مولکولی حاصل واکنش گلیکو و فسفو لیپیدها با گلوتن.
  - اثر چربی در به تاخیر انداختن دمای ژلاتینه شدن نشاسته در خمیر و ایجاد تاخیر در بیات شدن نان.
  - تاثیر محسوس چربی در کاهش سرعت خروج گاز از خمیر بویژه در خمیر (batter) کیک.

- افزودن امولسیفایر به خمیر:
  - فراهم نمودن زمینه اتصال اسیدهای چرب به مولکولهای دارای عامل کربوکسیل، هیدروکسیل و آمین
    - مانند DATEM، LACTEM، CITREM و...
  - اثر مثبت امولسیفایرها در به تاخیر انداختن بیاتی.
  - مانع نزدیک شدن رشته های آمیلوز به یکدیگر.

ایجاد تغییر (تعدیل) در خواص عملکردی پروتئینها:

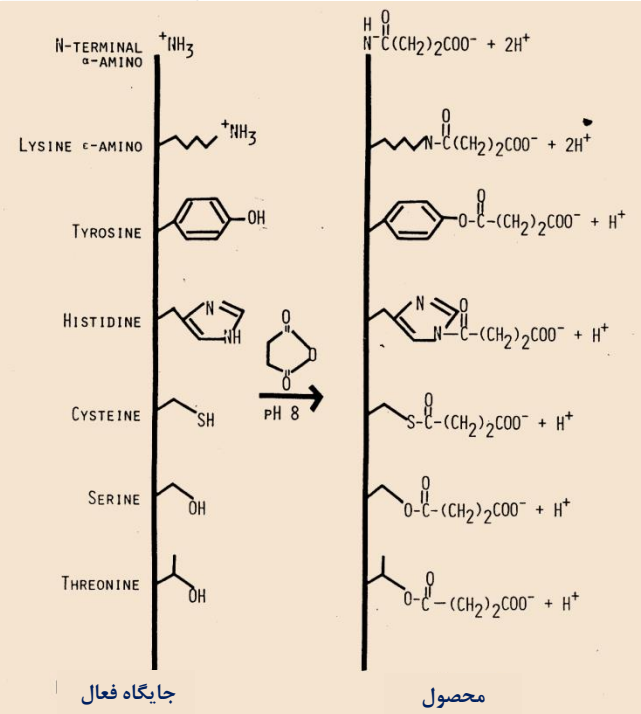
- ویژگیهای عملکردی نشان دهنده رفتار و عملکرد پروتئینهای غذایی حین تولید، فرایند، نگهداری و مصرف.
- ویژگیها تابعی از ترکیب شیمیایی، آرایش فضایی و ترکیب پذیری آنها با سایر اجزا مواد غذایی.
- انجام تعدیل بر روی پروتئین به منظور سازگار کردن آن با شرایط تولید یک فراورده شامل:
  - ایجاد و تثبیت امولسیون، جذب آب، تغییر ویسکوزیته، تشکیل ژل، ایجاد کف و ...
  - همزمان امکان ایجاد اثرات نامطلوب مانند واسرشتی، کاهش حلالیت، حذف بخشی از خصوصیات عملکردی با انجام تعدیل.
- **بنا بر تعریف تعدیل عبارت است از تغییر عمدی خصوصیات فیزیکی (آرایش فضایی) پروتئین به منظور بهبود خواص عملکردی آن.**
  - لزوم جلوگیری از تخریب آمینو اسیدهای ضروری و یا تشکیل مواد سمی حین انجام تعدیل.
  - حفظ ویژگی حلالیت پروتئین در حد قابل قبول پس از انجام هر نوع تعدیل.

مهم ترین خواص عملکردی پروتئینها در فراورده های غذایی

General Property	Functional Terms
Hydration	Solubility, dispersibility, wettability, water absorption, water holding capacity, swelling, thickening
Surface Activity	Emulsification, foaming (aeration whipping), protein/lipid film formation, lipid flavor, pigment binding
Textural Rheological	Elasticity, viscosity, grittiness, cohesiveness, chewiness, adhesion, aggregation, stickiness, gelation, dough formation, texturization, mouth-feel
Other	Color, flavor, odor, turbidity

روشهای مرسوم جهت تعدیل پروتئینها

Modification	Example
Textural	Extrusion Fiber spinning
Hydrolytic	Alkaline Acid Enzymatic (plastein reaction)
Derivatization	Cations Succinylation Acetylation
Complex Formation	Surfactants Carbohydrate



گروههای نوکلئوفیل فعال پروتئینها مستعد انجام اتعدیل از نوع آسیله شدن. آمینها فعالترین گروهها، گروه فنلی تیروزین دارای فعالیت کمتر نسبت به آمین، بندرت آسیله شدن دو آمینو اسید سیستئین و هیستیدین، تجزیه سریع محصول واکنش آنها در محیط آبی، گروه هیدروکسیل سرین و تره اونین دارای اثر نوکلوفیلی ضعیف، آسیله شدن به سختی.

تعدیل شیمیایی پروتئینها:

- ساختار اصلی پروتئین شامل چندین گروه جانبی فعال.
- انجام انواع تعدیل های شیمیایی با توجه به تنوع **گروه های فعال جانبی**.
- تعدیل شیمیایی گروههای فعال عامل ایجاد تغییر در عملکرد پروتئین.
  - بهبود خواص عملکردی با انجام تعدیل بر روی این زنجیره ها.
- تاثیر مستقیم آرایش فضایی بر خواص عملکردی.
  - اثر پذیری آرایش فضایی از ترکیب و ترتیب (ساختمان اول) آمینو اسیدها.
- ساختار دوم، سوم و چهارم بیشتر تحت تاثیر واکنشهای غیر کووالانسی.
  - تاثیر ویژه پیوند های کووالانسی دی سولفید بر ساختار سوم و چهارم پروتئین

نحوه آرایش فضایی بیشتر پروتئینها در محلول آبی:

- جهت گیری آشکار آمینو اسیدهای هیدروفیل مانند لیزین، سرین، تره اونین، آسپارتیک و گلوتامیک اسید در سمت فاز آبی.
- آمینو اسیدهای غیرقطبی مانند لوسین، والین، آلانین و... در قسمت داخلی و مرکز مولکول با توانایی انجام واکنشهای هیدروفوب.
- تعدیل گروههای فعال آشکار، عامل از هم گسیختگی واکنشهای غیر کووالانس.
  - تغییر آرایش فضایی پروتئین و در نتیجه خواص فیزیکی (عملکردی).
  -

انواع تعدیلها: (اسیله کردن)

- استیله کردن :
  - جابجا نمودن ϵ-NH2 کاتیونی لیزین با گروه استیل خنثی.
  - کاهش جاذبه الکترواستاتیک بین پلی پپتیدهای مجاور.
  - سست نمودن تاخوردگیهای درون زنجیره پپتیدی.
    - افزایش ملایم حلالیت پروتئین.
  - امکان کاهش قابلیت تشکیل ژل توسط پروتئین بدنبال کاهش حاذبه الکترو استاتیک.
  - کاهش ۲۰ درصدی ظرفیت نگهداری آب.
  - بهبود خاصیت نم پذیری (wettability) پروتئین.
  - کاهش قدرت تشکیل امولسیون، با تاثیر ناچیز بر قدرت کف کنندگی.
  - بطور کلی تاثیر بیشتر استیله نمودن بر ثبات حرارتی پروتئین و کمتر بر ویژگیهای عملکردی.
- سوکسینیله کردن:
  - واکنش سوکسینیک انهیدرید با گروه آمین آزاد و گروههای فنولی و تیول دو اسید آمینه تیروزین و سیستئین.
    - افزایش مقدار بار منفی بدلیل حضور آنیون سوکسینات.
    - تغییر آرایش فضایی و عدم ثبات ساختار.
    - افزایش تمایل پروتئین به تفکیک شدن و تبدیل به زیر واحدها.
  - با توجه به تغییر آرایش فضایی پروتئین، نفوذ راحتتر آب بدنبال سست شدن زنجیره پلی پپتیدی.
  - با افزایش بار منفی، ایجاد حالت دافعه، باز شدن زنجیره پلی پپتیدی، روشنتر شدن رنگ، افزایش دانسیته حجمی (پف کرده) و حلالیت.
    - با توجه به روشنتر شدن رنگ، امکان استفاده از این فراورده به عنوان سفید کننده قهوه (coffee whitener).
    - بهبود محسوس قدرت تشکیل امولسیون و ثبات آن پس از انجام این تعدیل.

Advanced Cereal Science and Technology

Professor Mahdi Kadivar
Department of Food Science
Isfahan University of Technology

Fall 2022