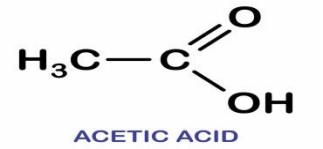
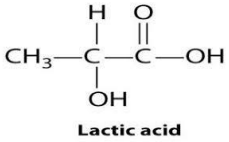
کربوهیدرات‌ها

فراوانترین ومتنوع ترین مواد موجود درطبیعت کربوهیدرات‌ها هستند.این ترکیبات همگی در طی فتوسنتز و به بوسیلهٔ آب و Co_2 ساخته می‌شوند. فرمول عمومی این دسته ترکیبات $C_n\ (H_2O)_n$ است اما لزوما همهٔ این ترکیبات از این فرمول تبعیت نمی‌کنند مثل پکتین و همی‌سلولز. از طرف دیگر ترکیباتی وجود دارند که از این فرمول تبعیت می‌کنند ولی جزء کربوهیدرات‌ها نیستند مثل اسید استیک واسید لاکتیک.





به هر حال با توجه به اینکه اولین کربوهیدرات‌هایی که مورد مطالعه قرار گرفتند حاوی کربن، هیدروژن واکسیژن بودند ودر آنها نسبت H بهOمشابه آب بود (نسبت۲به۱) به همین دلیل تحت عنوان کربوهیدرات‌ها نامگذاری شدند.

براساس تعریف فردی به نام روبیت درسال 1998،کربوهیدرات ها عبارتنداز: ترکیبات پلی هیدروکسی آلدئید یا پلی هیدروکسی کتون یا **ترکیبات مشتق شده** از آنها شامل:

۱- احیاءگروه کربونیل وایجاد قندهای ا لکلی مثل سوربیتول.

۲- اکسیداسیون گروه‌های کربونیل یا هیدروکسیل وایجاد قندهای اسیدی (sugar acid)

۳- جایگزینی یک یا چند گروه هیدروکسیل با گروه‌های شیمیایی مختلف مثل هیدروژن و تولید قندهای داکسی، یا گروه‌های آمینو و ایجاد قندهای آمینی.

۴- مشتق سازی (Derivatization) گروه‌های هیدروکسیل با ترکیباتی مثل اسید سولفوریک (سولفو قندها) یا اسیدفسفریک (فسفو قندها).

۵- پلی‌مرهای آن‌ها که دارای اتصالات پلی مری نوع استال هستند.

براساس فراورده‌های **حاصل از هیدرولیز(آبکافت)**،کربوهیدرات ها را به سه دسته تقسیم می‌کنند:

۱- منوساکاریدها(تک قندی):

ترکیباتی که دارای ۳ تا۹ اتم کربن هستند واین ترکیبات در اثر هیدرولیز به قند های ساده تر تبدیل نمی شوند. منوساکاریدها درآب به سادگی محلول هستند،در الکل به سختی ودر اترحل نمی‌شوند وترکیباتی خنثی و قابل تبلور هستند.

۲- الیگوساکاریدها:

این دسته دارای ۲ تا ۱۰واحد منوساکاریدی هستند. الیگوساکاریدها بر حسب واحد سازنده به دو دسته تقسیم می شوند:

ا لف) هموالیگوساکاریدها: از واحدهای سازنده یکسان تشکیل شده اند مثل مالتوز

ب) هتروالیگوساکاریدها: از واحدهای سازنده غیر یکسان تشکیل شده اند(رافینوز، ساکاروز)

۳- پلی‌ساکاریدها:

پلی ساکاریدها از تعدادی بیشتر از۱۰واحد منو ساکاریدی تشکیل شده‌اندکه به دو دسته تقسیم می‌شوند:

ا لف) هتروپلی ساکاریدها: مثل صمغ ها، پکتین

ب) هموپلی ساکاریدها: مثل نشاسته، سلولز،گلیکوژن

متخصصین تغذیه کربوهیدرات‌های غذایی رابه دودسته تقسیم میکنند:

۱-دردسترس available: کربوهیدرات‌هایی که به سادگی مورد استفادهٔ بدن قرارمی‌گیرند و متابولیزه می‌شوند. این دسته می‌توانند مونو، دی یا پلی ساکارید باشند مثل گلوکز، فروکتوز، ساکارز، نشاسته

۲-غیرقابل دسترس unavailable:کربوهیدرات‌هایی که به طور مستقیم توسط بدن انسان مورد استفاده قرارنمی‌گیرند و به وسیله باکتری های همزیست موجود در روده مورد استفاده قرار می‌گیرند و به اسیدهای چرب زنجیره کوتاه تبدیل می شوند، بنابراین به صورت کربوهیدرات مورد استفاده بدن قرار نمی‌گیرند که شامل پلی ساکاریدهای ساختاری دیواره سلولی گیاهان مثل سلولز یا ترکیبات پلی‌ساکاریدی پیچیده مثل پکتین و بتاگلوکان می باشند.

منوساکاریدها

تمام منوساکاریدها از گلیسرول به عنوان یک الکل تری ال مشتق می‌شوند. این مشتق شدن با جدا شدن دو اتم هیدروژن صورت می‌گیرد. اگر این جدا شدن از کربن شماره ۱ صورت گیرد ترکیب آلدئیدی به نام گلیسر آلدئید بوجود می‌آید که منشأتمام قندهای آلدهیدی است. اگر این جدا شدن از کربن شماره ۲ صورت گیرد ترکیب کتونی به نام دی هیدروکسی استن بوجود می آید که منشاً تمام قندهای کتونی است.

اگرهیدروژن ها از کربن

گلیسرول ⟶ گلسیرآلدئید (آلدوتریوز)

شماره ۱ جداشود

CH_2OH
|
$CHOH$ ⟶ دی هیدروکسی استن (ستوتریولوز)
|
CH_2OH

اگرهیدروژن ها از کربن

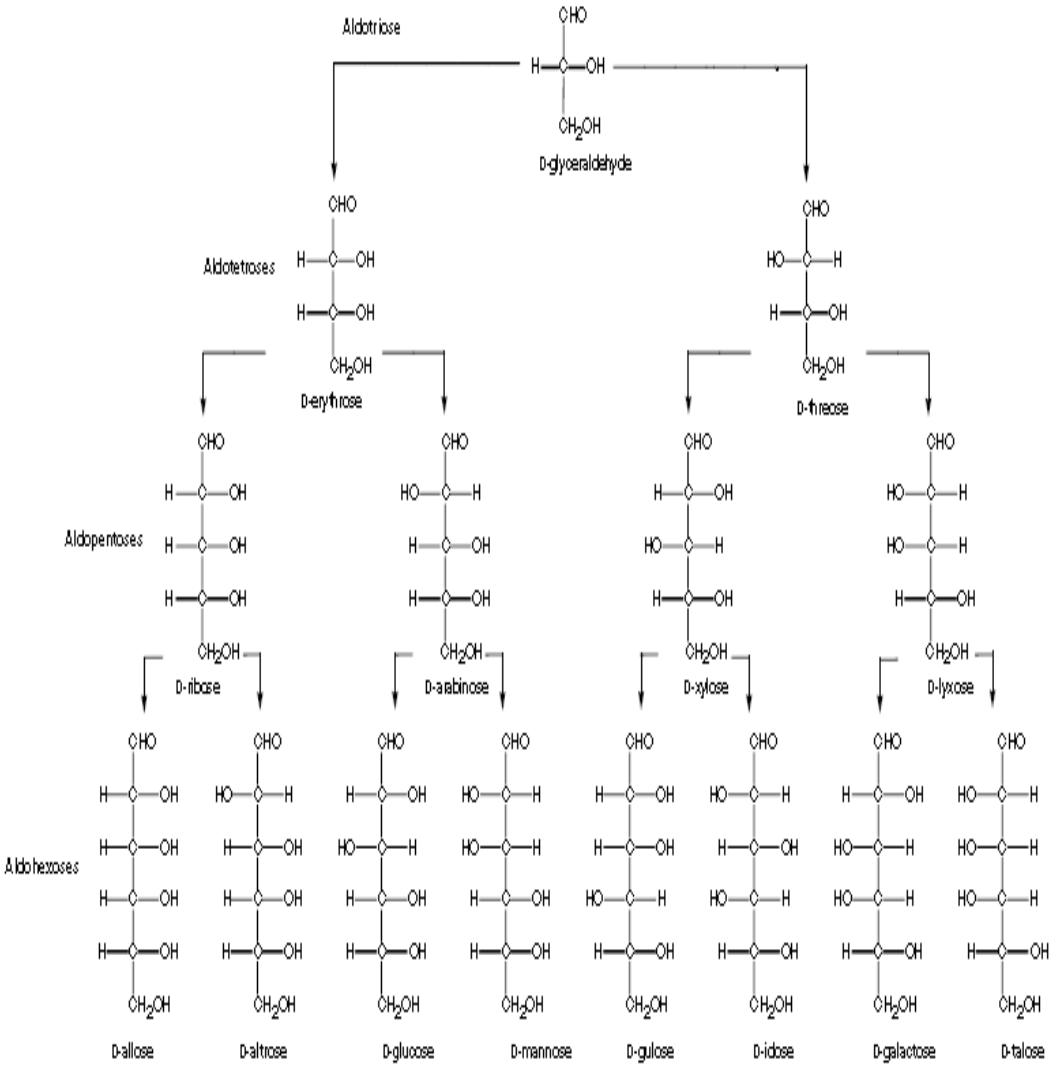
شماره ۲جداشود

جهت نامگذاری قندهای آلدئیدی از پیشوندآلدو+تعدادکربن+پسونداوز استفاده می کنیم:

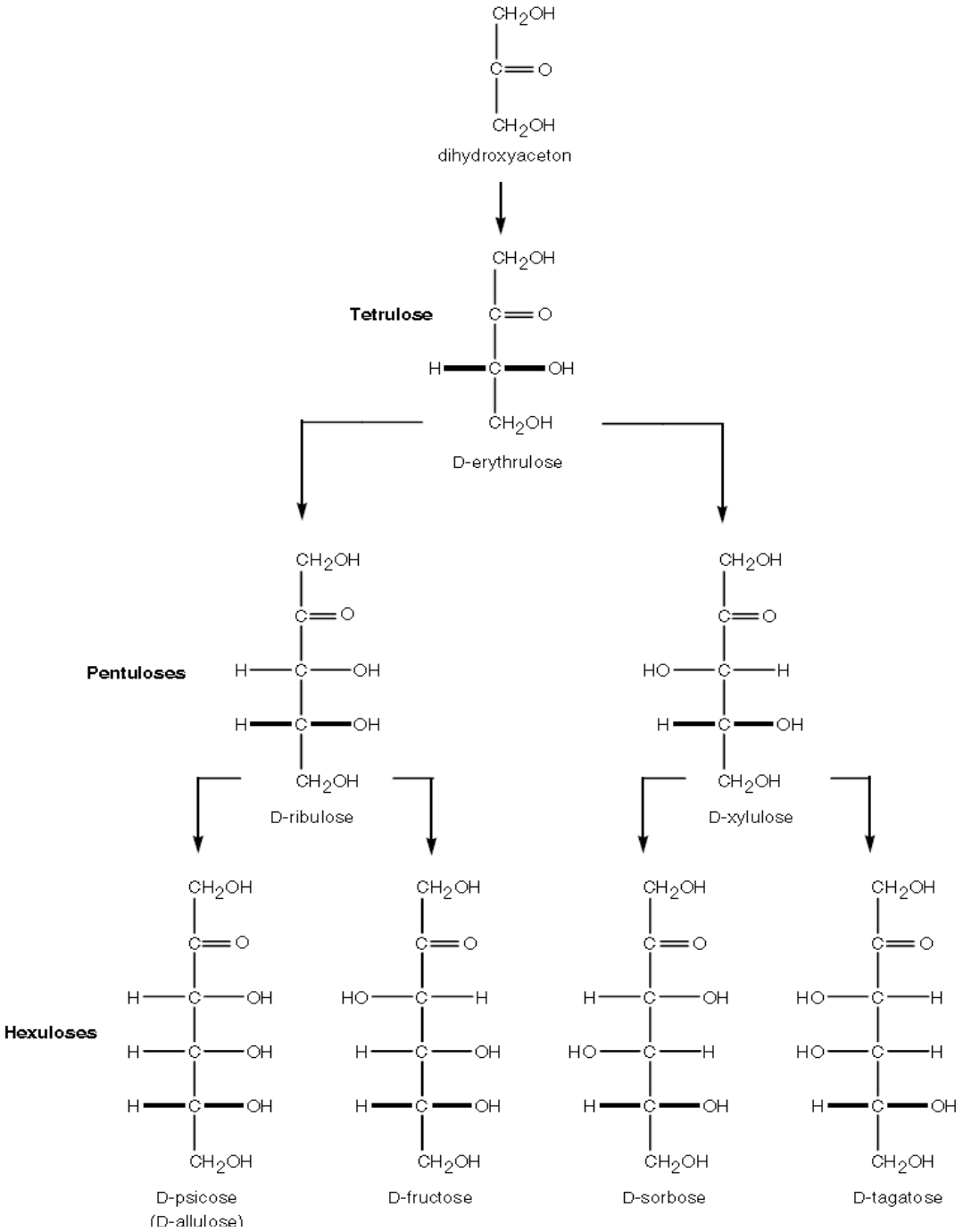
اوز+ تعداد کربن+ آلدو

برای نامگذاری قندهای کتونی از عبارت کتو(ستو)+تعدادکربن+اولوز استفاده می‌کنیم.

اولوز+ تعداد کربن + کتو


Aldotriose
D-glyceraldehyde
Aldotetroses
D-erythrose
D-threose
Aldopentoses
D-ribose
D-arabinose
D-xylose
D-lyxose
Aldohexoses
D-allose
D-altrose
D-glucose
D-mannose
D-gulose
D-idose
D-galactose
D-talose

D آلدوزها


dihydroxyaceton
Tetrulose
D-erythrulose
Pentuloses
D-ribulose
D-xylulose
Hexuloses
D-psicose
(D-allulose)
D-fructose
D-sorbose
D-tagatose

Dکتوزها

تقسیم بندی منوساکاریدها

تعداد اتم های کربن	نوع گروه کربونیلی	
	آلدئید	کتوز
۳	آلدوتریوز	تریولوز
۴	آلدوتتروز	تترولوز
۵	آلدوپنتوز	پنتولوز
۶	آلدوهگزوز	هگزولوز
۷	آلدوهپتوز	هپتولوز
۸	آلدواکتوز	اکتولوز
۹	آلدونونوز	نونولوز

براساس اینکه منوساکاریدها دارای عامل کتونی یا آلدئیدی باشند به دو دسته آلدهیدها (دارای عامل آلدهیدی) یا کتوزها (دارای عامل کتونی) تقسیم بندی می‌شوند.

- ساده‌ترین قند آلدئیدی گلسیر آلدئید وساده‌ترین قند کتوزی، دی هیدروکسی استن می‌باشد.

نکته :

قندهای osulose قندهایی هستند که هم دارای عامل آلدئیدی و هم عامل کتونی است و در واکنش قهوه‌ای شدن غیر آنزیمی (millard) تشکیل می‌شوند.

- جهت شناسایی آلدوزها وکتوزها از معرف سیلوانف استفاده می‌شود (معرف حاوی 0.05گرم رزوسینول در ۱۰۰ میلی لیتر اسید کلریدریک رقیق ۲:۱). افزودن معرف سیلوانف به محلول قندی و همچنین حرارت دادن محلول موجب دهیدراته شدن سریع‌تر قندهای کتوزی نسبت به آلدوزها وتشکیل سریع‌تر رسوب قرمز رنگ می‌شود. سرعت واکنش درمورد قندهای کتونی و آلدهیدی متفاوت است. کتوزها نسبت به آلدوزها سریعتر رسوب قرمز تشکیل می دهند.

ایزومری در مونوساکاریدها

۱.ایزومر نوری

تمام کربوهیدرات‌ها به استثنا دی هیدروکسی استن دارای کربن نامتقارن هستند (**کربن کایرال**: کربنی که به چهار گروه یا اتم متفاوت متصل است) و به همین دلیل دارای چرخش نوری هستند یعنی نور را در دوجهت متفاوت و با زاویه یکسان چرخش می‌دهند. بر این اساس قندها رامی توان به دودستهٔ راست گردان(+)(چرخش درجهت عقربه های ساعت) وچپ گردان (-)(چرخش بر خلاف عقربه های ساعت) تقسیم کرد. تعداد ایزومرهای نوری قندها از فرمول (۲^n)دست می‌آید. مثلا گلوکز دارای ۴ کربن نامتقارن و

۱۶ ایزومر نوری است در حالی‌که فروکتوز ۳ کربن نامتقارن و ۸ ایزومر نوری است. بنابراین همواره در تعداد کربن برابر قندهای کتونی یک کربن نامتقارن کمتر دارند و بنابراین تعداد ایزومری نوری آن‌ها نصف قندهای آلدئیدی است.

Number of Isomers in Monosaccharides

Monosaccharide	Number of Chiral Centers (n)	Number of Isomers (2^n)	Number of Enantiomers (2^{n-1})
Aldose			
Triose	1	2	1
Tetrose	2	4	2
Pentose	3	8	4
Hexose	4	16	8
Ketose			
Triulose	0	1	—
Tetrulose	1	2	1
Pentulose	2	4	2
Hexulose	3	8	4

۲.انانتیومر:

هرگاه گروه هیدروکسیل کربن یکی مانده به آخر(آخرین کربن کایرال) یا کربن کایرالی که دارای بیشترین شماره است درسمت راست فرمول زنجیره‌ایی فیشر قرارگیرد، قند حاصله از نوعD و اگر درسمت چپ قرارگیرد قند از نوع L است.

نکته:هیچ ارتباطی بین ایزومر نوری وانانتیومر وجود ندارد.مثلا D فروکتوز چپ گردان در حالیکه D گلوکز راست گردان نور پلاریزه است.

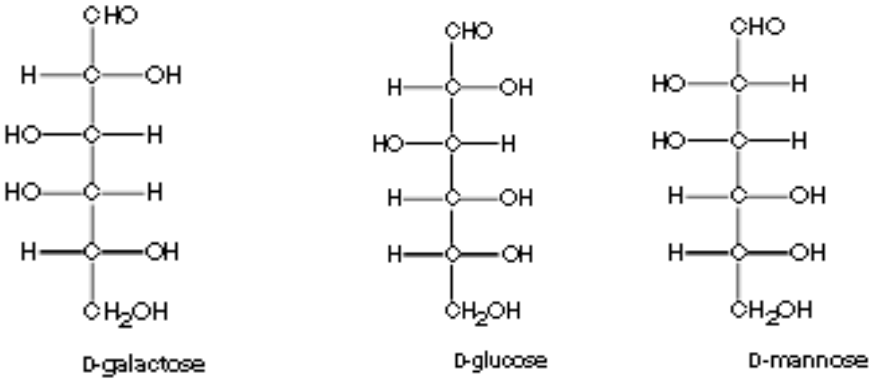
- اکثر قندهای شناخته شدهٔ طبیعی از نوع D هستند فقط یک استثنا دارد (L-آرابینوز) درحالی که دراسیدهای آمینه این قاعده برعکس است واسیدهای آمینه موجود دربدن ازنوع L هستند.

۳. اپیمری:

تفاوت قندهای اپیمری تنها ازنظر نحوهٔ استقرار حول یک اتم کربن است یا به عبارت بهتر قندهایی که دریک استخلاف یکی از اتم‌های کربن باهم اختلاف دارند تحت عنوان اپیمر شناخته می‌شوند.

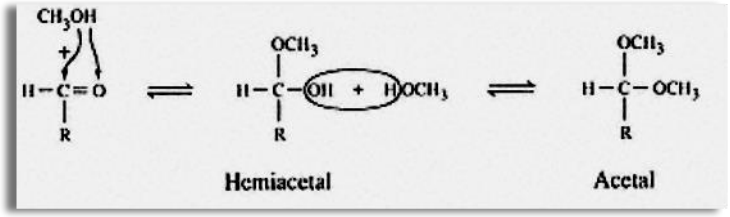
مثلا گلوکز و مانوز که اختلاف آنها در کربن ۲ است.

گلوکز و گالاکتوز که اختلاف در کربن ۴ است. ولی مانوز و گالاکتوز اپیمر نیستند چون در دو استخلاف متفاوتند(کربن ۲و۴)



۴.ایزومرحلقوی

گروه کربونیل آلدئیدها بسیارفعال است و به سادگی به وسیلهٔ الکترون‌های غیر اشتراکی اتم اکسیژن یک گروه هیدروکسیل مورد حمله قرار می گیرد وایجاد همی استال می کند. این واکنش می تواند در داخل مولکول کربوهیدرات‌ها نیز به وقوع بپیوندد به طوری که عامل کربونیل با یکی از عوامل هیدروکسیل داخل زنجیره اتصال برقرار کرده وپل اکسیژنی به وجود می‌آورد علاوه براین همی استال تشکیل شده می‌تواند با گروه هیدروکسیل یک الکل دیگر وارد واکنش شده وتشکیل استال بدهد.



فرم زنجیری (فشیرFischer) کربوئیدرات‌ها فقط برای بیان سادهٔ آلدوزها وکتوزها استفاده می شود ولی پاسخگوی یکسری خواص شیمیایی نیست:

۱-متیلاسیون قندها:

براساس آزمایشات انجام گرفته مشخص شده که گروهCH_3 درکربن شماره ۵گلوکز نمی تواند جایگزین OHباشد اما در کربن های دیگر جایگزین می شود. براین اساس مشخص شده که عامل OHکربن شماره ۵ درگیر در ساختار حلقوی است.

۲-موتاروتاسیون قندها:

وقتی قند گلوکز درآب حل می شود چند نوع ترکیب باچرخش ویژه، متفاوت به وجود می آیدکه باتوجه به این دو مورد بالا تحقیقات انجام شده نشان می دهد که بین کربن 1و5یا1و4گلوکز پل اکسیژنی به وجود می آید که درحالت اول حلقه ۶ ضلعی یا پیرانوز ودر حالت دوم حلقهٔ ۵ ضلعی یا فورانوز تشکیل می شود.

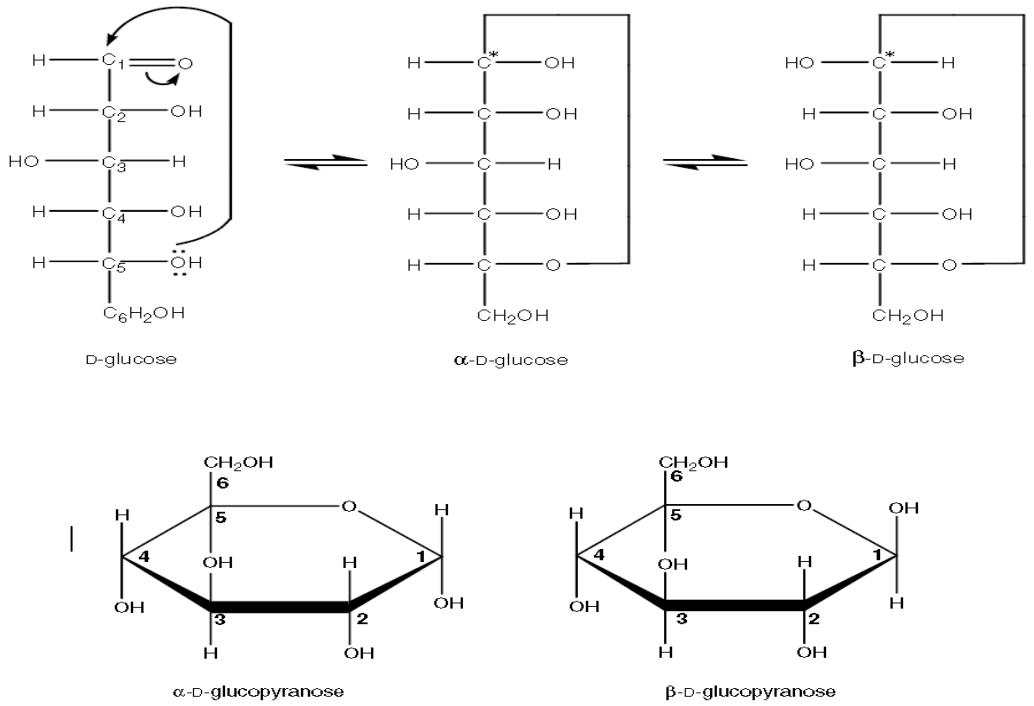


FIGURE 1.5
Cyclic structures of α-D-glucopyranose and β-D-glucopyranose.

از آنجا که بسیاری از خصوصیات شیمیایی قندها بافرمول باز(فیشر)قابل توجیه نیست، فرمول بسته یا طرح هاورس(Haworth) دررابطه با قندها پیشنهاد شده است.

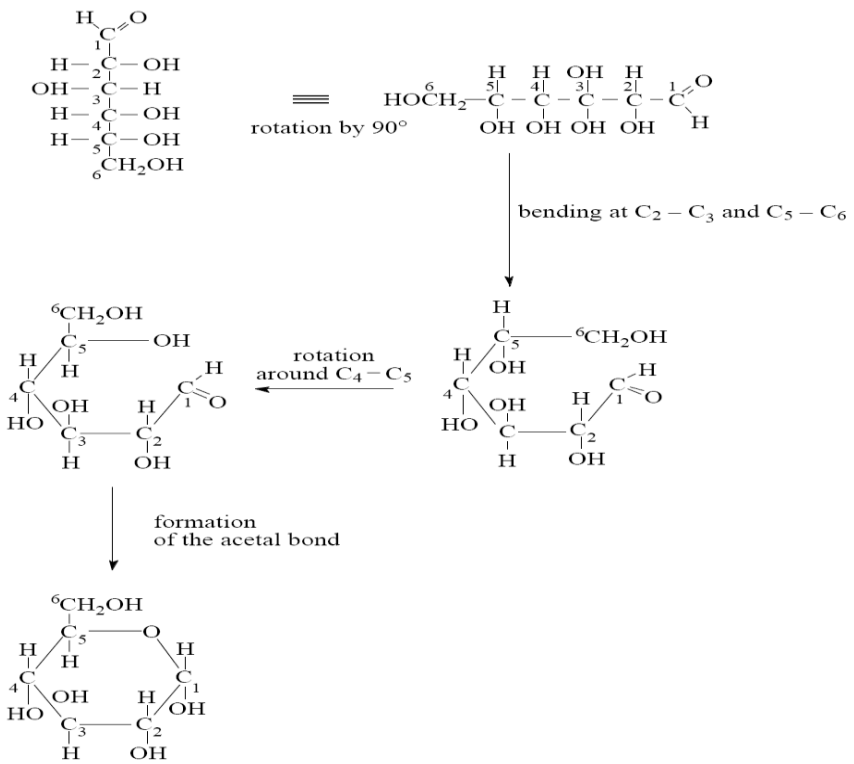
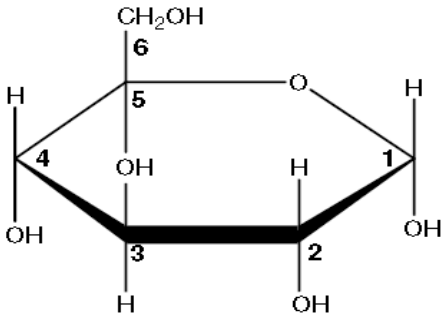


FIGURE 1.3 Conversion of open-chain structures into cyclic structures.

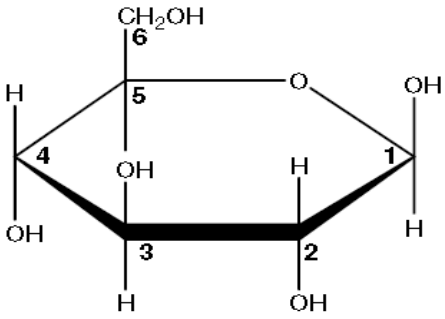
- به فرمول حلقوی قندها در اشکال فورانوز و پیرانوز اصطلاحا **طرح هاورس** گفته می شود به عنوان مثال درگلوکز اگر بین اتم کربن 1و5 پل اکسیژنی ایجاد گردد حلقهٔ پیرانوزتشکیل می گردد ولی اگربین 1و4 پل اکسیژنی ایجادگردد حلقهٔ فورانوز ایجاد می‌گردد. درحالی که اگر درقندهای کتوزی مثل فروکتوز بین اتم های کربن ۲و۵ پل اکسیژنی به وجود بیاید حلقه فورانوز واگر بین اتم های کربن ۲ و۶ پل اکسیژنی به وجود بیاید حلقه پیرانوز ایجاد می‌گردد. در این حالت ساختمانی، یک اتم کربن نامتقارن اضافه می شود که به عنوان **کربن آنومری** شناخته می شود.
- قوانین زیر در زمان تبدیل شکل خطی قندها (طرح فشیر)به ساختمان حلقوی یا فرمول هاورس مورداستفاده قرار می گیرد.

۱. همهٔ گروه های هیدروکسیل واقع درسمت راست فرمول فشیر در پایین صفحهٔ حلقه قرار می‌گیرند و همهٔ گروه‌های هیدروکسیل واقع در سمت چپ، دربالای صفحه حلقه قرار می‌گیرند.
۲. درD-آلدوزها (فرم طبیعی قندها) گروه CH_2OHدر بالای صفحه قرار می‌گیرد در حالی که درL-آلدوزها درزیر صفحهٔ حلقه قرارمی‌گیرد.
۳. درD-گلوکز و سایر قندهای فرمD در آلفا آنومرها گروهOHدر کربن آنومری (کربن شمارهٔ یک) درپایین صفحه قرارمی‌گیرد درحالی‌که در بتا آنومرها عاملOHکربن شمارهٔ یک دربالای حلقه قرار می‌گیرد (درآلدئیدها کربن۱آنومری است ولی درکتوزها کربن ۲آنومری است) در انواع فرم L قندها این وضعیت برعکس است یعنی L-α منوساکاریدها عاملOH کربن آنومری دربالای صفحه ودر L-β آنومرها عامل OHکربن آنومری درپایین صفحه قرارمی گیرد.
۴. کربن آنومری در کتوزها، کربن شمارهٔ ۲ است.

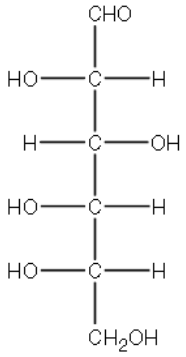
- هگزوزها اغلب به شکل پیرانوز و به ندرت به شکل فورانوزی دیده می‌شوند. ساختمان پیرانوزی اغلب پایدارتر از انواع فورانوزی است. از طرف دیگر ساختمان فورانوزی اغلب در قندهای نوع کتوزی دیده می شود.



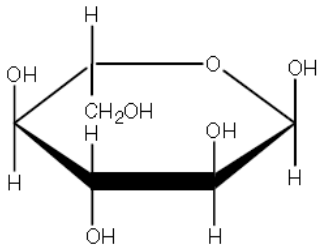
α-D-glucopyranose



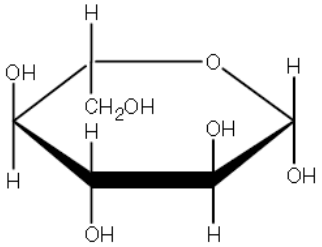
β-D-glucopyranose



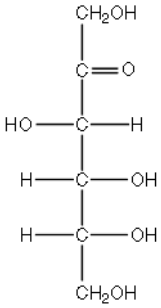
L-glucose



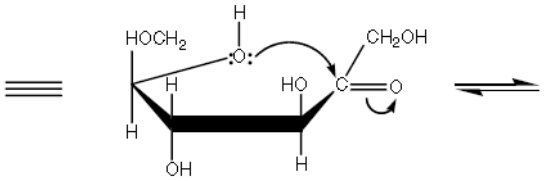
α-L-glucopyranose

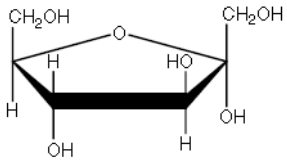


β-L-glucopyranose

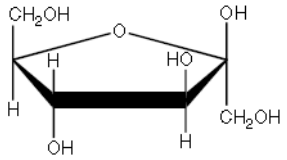


D-fructose





α-D-fructofuranose

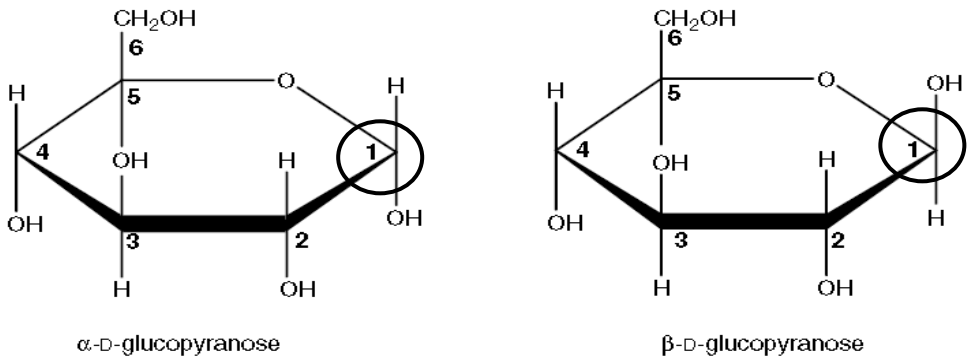


β-D-fructofuranose

۵.ایزومرآنومری

این ایزومر یکی از نتایج ایجاد پل اکسیژنی است وشامل ایزومرهای آلفا (α) وبتا (β)می باشد. در واقع کربن آنومری، کربنی است که در همی‌استال حلقوی به وجود می‌آید ونحوهً استقرار حول این اتم کربن (کونفیگوراسیون) باعث ایجاد ایزومری‌های آلفا و بتا می‌شود.

در آلفا آنومرها گروه هیدروکسیل کربن شماره ۱نسبت به عامل CH_2OH حالت ترانس دارد درحالی که در بتا آنومرها گروه هیدروکسیل کربن شمارهٔ ۱نسبت به عامل CH_2OH حالت سیس دارد (این وضعیت سیس و ترانس هم در نوع قندهای سری D و هم سری L صادق است).



آنومرهای α و β گلوکو پیرانوز(کربن آنومری با دایره مشخص شده است)

نمایش کنفورماسیونی(ساختار سه بعدی منوساکاریدها):

باوجود اینکه طرح فشیر و هاورس بعضی از ساختارهای فضایی گروههای هیدروکسیل را نمایش می‌دهند اما نمی‌توانند به طور روشن اشکال واقعی مولکول‌ها را نمایش دهند.

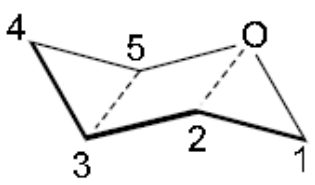
مدل‌های سه بعدی با استفاده از طول و زوایای دقیق کربن‌های چهار وجهی نشان داده که حلقهٔ پیرانوزی و فورانوزی به صورت مسطح نیستند. چرخش حول پیوندهای کربن-کربن و کربن-اکسیژن درداخل حلقه می‌تواند اشکال متعددی از حلقه رادر یک فضای سه بعدی ایجاد کند.حلقهٔ فورانوزی و پیرانوزی می‌توانند به صورت اشکال کنفورماسیونی و قابل تبدیل به یکدیگر وجود داشته باشند که ازنظر ثبات ترمودینامیکی با یکدیگر متفاوت هستند.

۱. کنفورماسیون حلقهٔ پیرانوز:

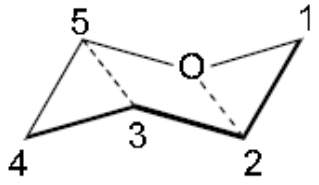
اشکال شناخته شده در رابطه با حلقه پیرانوزی عبارتنداز:

- صندلی chair(c)
- قایق Boat(B)
- نیمه صندلی Half chair(H)
- مورب Skew(S)
- مبل راحتی Sofa form

- قوانین زیر برای مشخص کردن اشکال ایزومری مختلف مورداستفاده قرار می‌گیرند: حرف مورد استفاده برای مشخص کردن شکل (مثلا B برای قایق و C برای صندلی) در دو طرف توسط دو عدد احاطه می‌شود که عدد ماقبل از حرف مربوط به صورت نمایی نوشته می‌شود و مشخص کنندهٔ اتم کربنی است که در بالای صفحهٔ حلقه قرار می‌گیرد و عدد بعد از حرف مربوط به شکل به صورت زیرنویس نوشته می‌شود و نشان دهندهٔ اتم کربنی است که در زیر صفحهٔ حلقه قرار می‌گیرد.
- دو فرم برای صندلی امکان پذیر است.

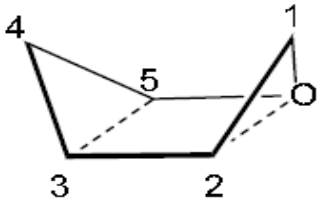


$^{4}C_{1}$

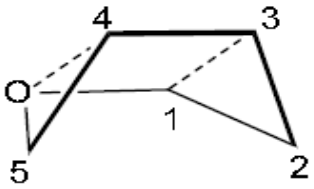


$^{1}C_{4}$

قایق(Boat): ۶ فرم برای آن وجود دارد که دو تای آن در زیر آمده است:



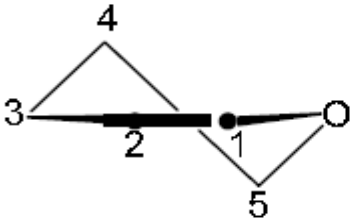
$^{1,4}B$



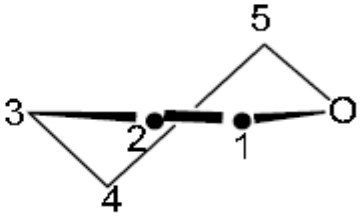
$B_{2,5}$

- مثلااگر $B_{2,5}$ داشته باشیم منظور این است شکل قایق است (B) وهردوکربن ۲و ۵ درپایین حلقه قرار دارند.

نیمه صندلی(Half Chair): در این حالت ۱۲ فرم امکان پذیر است که دو تای آن‌ها در زیر آمده است:

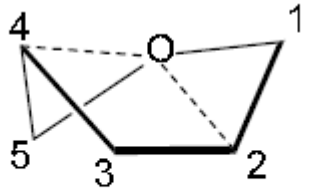


$^{4}H_{5}$



$^{5}H_{4}$

فرم مورب(Skew): ۶ فرم امکان پذیر است که یک فرم آن به صورت ذیل است:



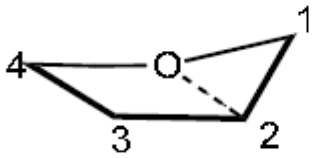
$^{1}S_{5}$

2- کنفورماسیون حلقهٔ فورانوز

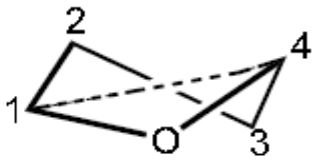
اشکال سه بعدی عمده دررابطه با قندهای فورانوزی عبارتنداز:

۱.فرم پاکت نامه‌ای Envelope(E) ۲.پیچ دارTwist(T)

که برای هر یک ۱۰ فرم وجود دارد.



^{1}E

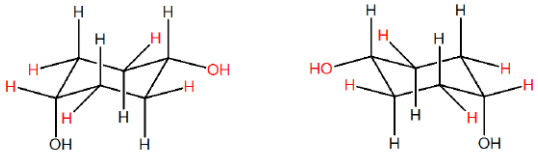


$^{2}T_{3}$

ازبین اشکال مختلف کنفورماسیونی معمولا همیشه یکی از آن‌ها به عنوان فرم مطلوب درنظر گرفته می‌شود و این شکل مطلوب، شکلی است که **دارای حداقل انرژی آزاد** است. انرژی آزاد کنفورماسیونی براساس جاذبه و دافعهٔ واقعی بین اتم‌ها و براساس نیروهای واندروالس، واکنش‌های قطبی، هیدروفوب و اثرات مربوط به پیوند هیدروژنی و همچنین فشارهای مربوط به طول و زوایای پیوندی محاسبه می‌شود. کنفورماسیون یک ملکول قند در حالت جامد ضرورتا مشابه حالت آن درمحلول نیست.

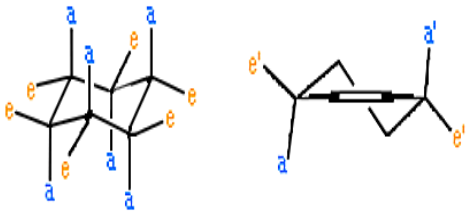
به عنوان مثال زمانی که D-گلوکز درآب حل می‌شود تعادلی به وجود می‌آید که در آن آنومرB در کنفورماسیون $^{4}C_{1}$به عنوان کنفورماسیون مطلوب درنظرگرفته می شود. به دلیل اینکه دراین حالت گروه‌های پرحجمOH و CH_2OHمکان‌هایی را اشغال می‌کنندکه نسبت به محور قائم فرضی که ازصفحهٔ حلقه عبور می کند حالت عمودی دارند که اصطلاحا به آنها اتصالات نوع استوایی (Equatorial)گفته می‌شود.در این حالت چون بین گروه‌های حجیم فضای بیشتری وجود دارد از اینرو شکلی با انرژی پایین و حداقل عکس العمل بین گروه‌های حجیم را بوجود می آورد.

درحالی که درحا لت $^{1}C_{4}$ گروههای پرحجم CH_2OH وOH نسبت به محورقائم فرضی به صورت موازی قرارمی‌گیرندکه دراین حالت آن‌ها را به عنوان اتصالات محوری (axial) می‌شناسیم که شکلی با انرژی بالا وحداکثر عکس العمل بین گروه‌های حجیم به وجود می‌آید.



Axial

Equatorial



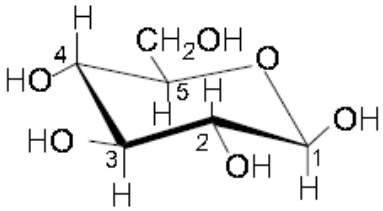
a = axial

e = equatorial

a' = pseudo-axial

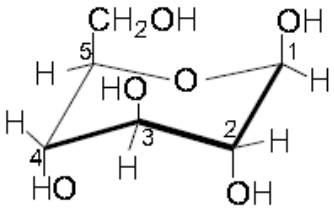
e' = pseudo-equatorial

$^4C_1$



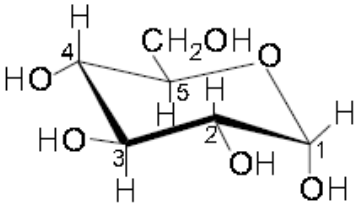
β-D-Glucopyranose
(64%)

$^1C_4$



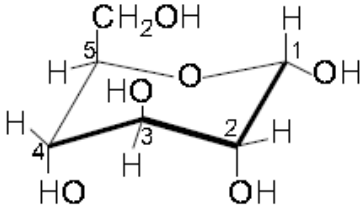
β-D-Glucopyranose
(minor)

$^4C_1$



α-D-Glucopyranose
(36%)

$^1C_4$



α-D-Glucopyranose
(minor)

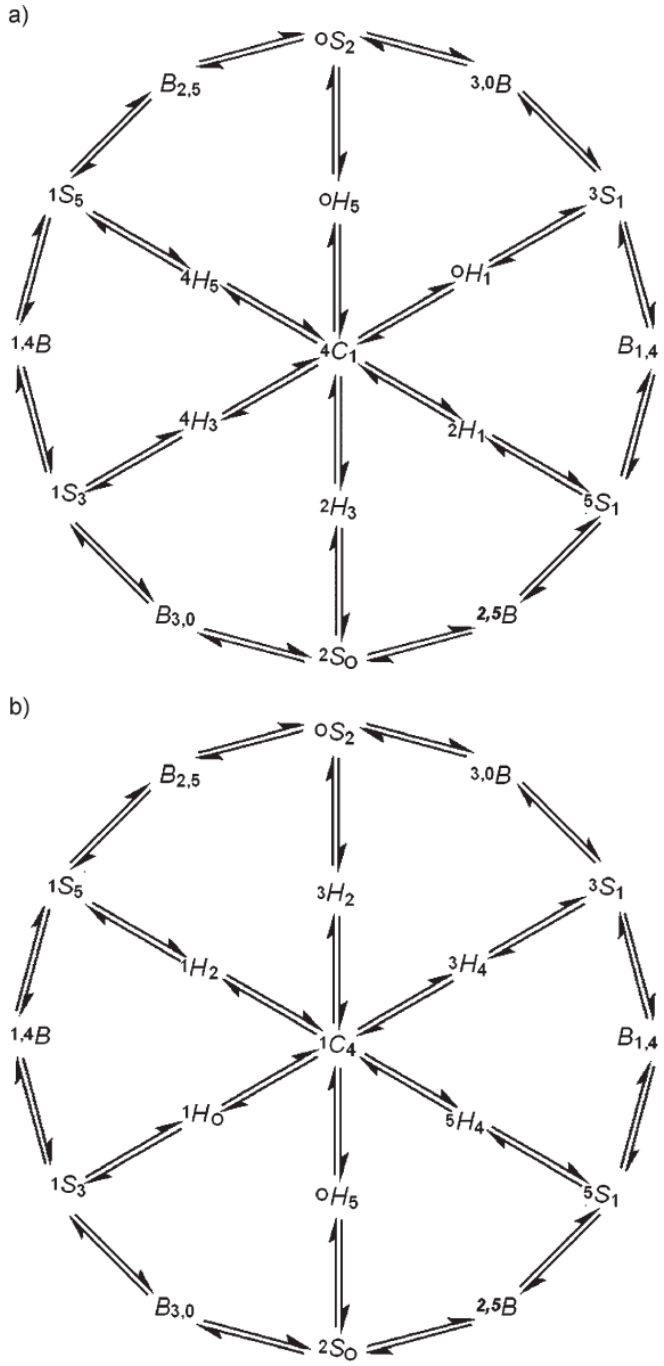


Figure 2.6 Conformations on the surface of the Cremer Pople sphere for a pyranose ring: (a) Northern hemisphere; (b) Southern hemisphere.

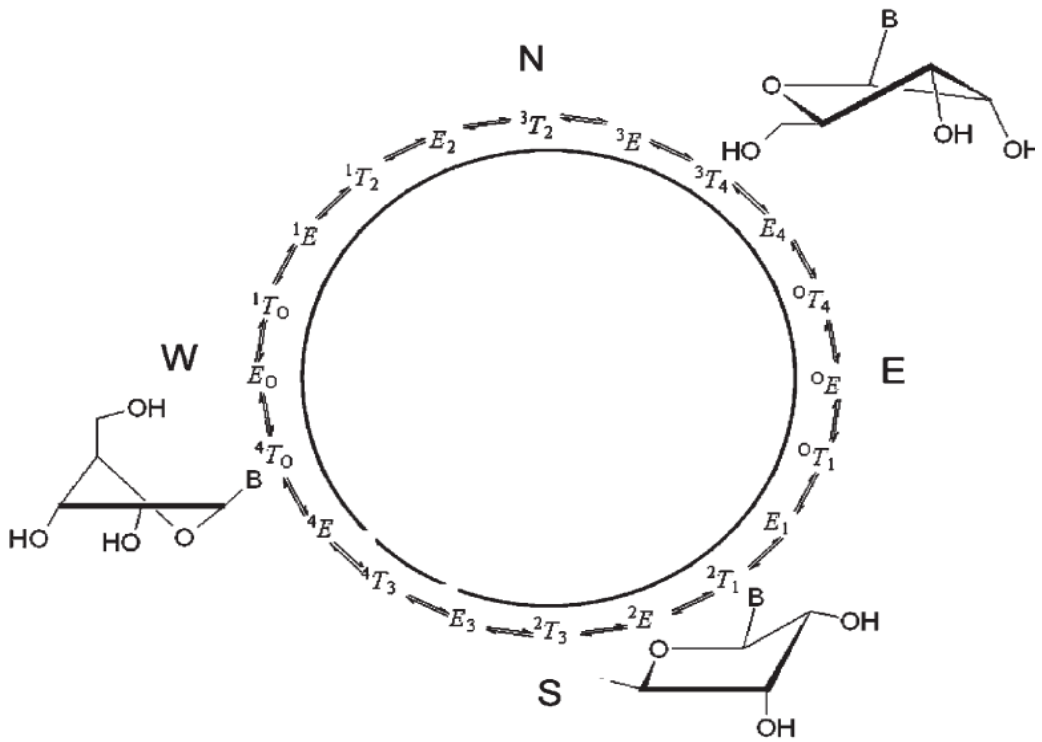


Figure 2.4 Conformational itinerary of a furanose ring.

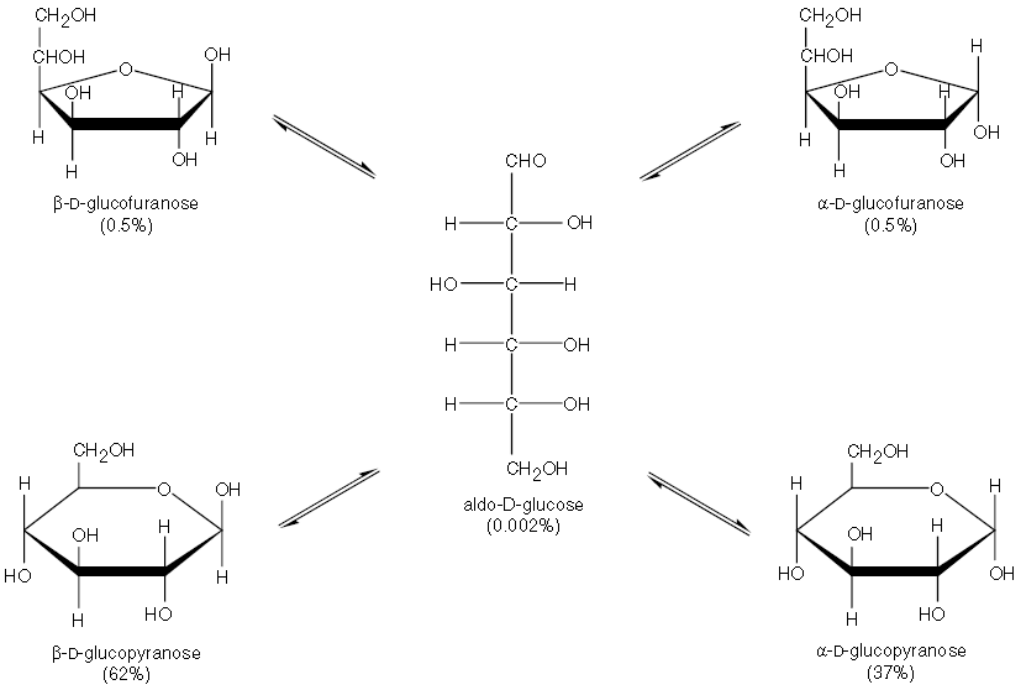
موتاروتاسیون:Mutarotation

آنومرهای بتا و آلفا می‌توانند به یکدیگر تبدیل شوند که این عمل طی پدیدهٔ موتاروتاسیون به وقوع می پیوندد و اولین واکنشی است که بعد از حل کردن قندهای احیاکننده درآب ایجاد می‌شود. به عنوان مثال زمانی که گلوکز را درآب حل می‌کنیم تغییرات ساختاری دراطراف کربن شمارهٔ۱به وجود می‌آید که یکی ازمهم‌ترین آن‌ها تغییرآرایش حول کربن شمارهٔ۱است که این تغییر درآرایش با تغییر در چرخش نوری همراه است. درنتیجه موجب تشکیل مخلوطی از ترکیبات می‌شود که با یکدیگر درحالت تعادل هستند. این پدیده اولین بار درD-گلوکز مشاهده شده است.

اگرD-α-آلفاگلوکزپیرانوز بازاویهٔ چرخش۱۱۲+ و D-β-بتا گلوکز پیرانوز با زاویهٔ چرخش ۱۹+ را درآب حل کنیم محلول حاصل به حالت تعادلی می‌رسد که برابر با ۵۲/۷ + است. ازنظرتئوری مخلوط حاوی پنج شکل ساختمانی است شامل:

- D –α-گلوکوپیرانوز
- D –β-گلوکوپیرانوز
- D –α-گلوکوفورانوز
- D-β-گلوکوفورانوز
- آلدئیدآزاد به فرم زنجیره باز

چهارساختمان حلقوی از طریق فرم زنجیره باز به یکدیگر قابل تبدیل هستند.لازم به ذکر است کـه ایـن فراینـد درصورتی که هریک از5 فرم به عنوان مادهٔ شروع کننده وجود داشته باشند به وقوع می پیوندد.



انواع موتاروتاسیون

تعداد اشکال مختلف موجود در مقادیر قابل اندازه‌گیری در وضعیت تعادل منجر به تقسیم‌بنـدی موتاروتاسـیون به دو دسته ساده و پیچیده می شود.

در موتاروتاسیون ساده حداقل دو ترکیب عمده در حالت تعادل وجود دارد.

$$\alpha \rightleftarrows \beta$$

در حالیکه حضور حداقل سه ترکیب در مقادیر قابل اندازه‌گیری، ویژگی موتاروتاسیون پیچیده است.

$$\alpha \rightleftarrows \gamma \rightleftarrows \beta$$

عوامل موثر بر موتاروتاسیون

۱- دما

Q_{10} (سرعت واکنش در دمای T+10 نسبت به سرعت واکنش در دمای T) واکنش موتاروتاسیون بـین ۱/۵- ۳ است یعنی اگر دما را۱۰ درجه بالا ببریم سرعت واکنش ۱/۵ -۳ برابر می شود.

۲-pH:

اسید و باز هردو سرعت موتاروتاسیون را افزایش می‌دهند امـا تـاثیر غلظـت OH^-حـدود ۱۷تـا۱۸ برابـر تـاثیر غلظت H^+ است.

۳-آنزیم‌ها:

برخی آنزیم‌ها نظیر آنزیم موتاروتاز که از یک گونه پنی سیلیوم گرفته می‌شود باعث تسریع واکنش‌های موتاروتاسیون می شود.

۴- قطبیت حلال:

سرعت و مقدار نسبی محصولات تحت تاثیر قطبیت حلال قرار دارد به طوری که حلال‌های با قطبیت کمتر سرعت موتاروتاسیون را کاهش می‌دهند.

نکته: پنتوزها، دی ساکاریدها و الیگوساریدها هم قادر به انجام موتاروتاسیون هستند فقط باید دارای کربن آنومری آزاد باشند(دارای خاصیت احیا کنندگی باشند).

واکنش‌های قندها

۱- **احیا کنندگی قندها** Reducing sugar: تمام منوساکاریدها و بخش عمده دی ساکاریدهابه علت اینکه دارای گروه های کربونیلی هستند دارای خاصیت احیا کنندگی هستند که این خاصیت احیاکنندگی رادر آزمایشگاه با استفاده از یونهای Cu^{2+} و Ag^{+} تشخیص می‌دهند.

برای تشخیص خاصیت احیاکنندگی قندها از معرف های Tollen reagent (Ag^{+}) , Benedicts regent (Cu^{2+}) استفاده می شود که معرف تولن $\{Ag(NH_3)_2oH\}$است و در اثر احیا Ag^{+} به Ag° تبدیل می‌شود و ایجاد رنگ نقره‌ای آینه‌ای می‌کند.

معرف بندیکت یک محلول قلیایی از کمپلکس سیترات مس است شامل: کربنات سدیم +سیترات سدیم +سولفات مس(II)که در اثر تبدیل Cu^{2+} به رسوب Cu_2O رنگ قرمز آجری ایجاد می کند.

واکنش کلی:

Oxidation Using Benedict's or Fehling's Solution:

$$\underset{\text{aldose}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-H} + \underset{\text{deep blue}}{2Cu^{2+} + 5OH^-} \rightleftharpoons \underset{\text{carboxylate}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-O^-} + \underset{\text{brick red}}{Cu_2O_{(s)}} + 3H_2O$$

Oxidation Using Tollen's Reagent

$$\underset{\text{aldose}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-H} + \underset{\text{colourless}}{2Ag(NH_3)_2^+ + 3OH^-} \rightleftharpoons \underset{\text{carboxylate}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-O^-} + \underset{\text{silver mirror}}{2Ag_{(s)}} + 4NH_{3(g)} + 2H_2O$$

جهت تشخیص خاصیت احیا کنندگی از محیط قلیایی استفاده می‌کنیم. در آزمایشگاه‌های تجزیه مواد غذایی برای اندازه‌گیری کمی خاصیت احیاکنندگی قندها از معرفی به نام معرف فهلینگ استفاده می‌شود که با قند احیا کننده ترکیب می‌شود و رسوب قرمز ایجاد می‌کند.

معرف فهلینگ شامل دو محلول فهلینگ A (سولفات مس) و فهلینگ B (تارتارات مضاعف سدیم و پتاسیم +سود) است.

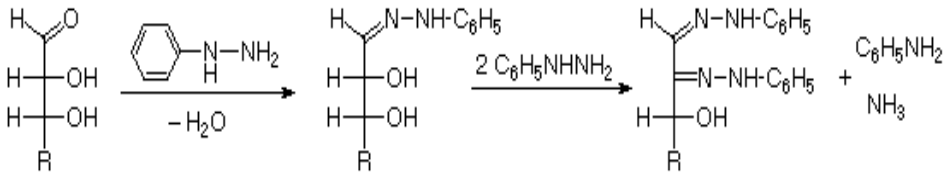
معرف فهلینگ در مجاورت قند احیاکننده، احیا می‌شود و قند اکسید می‌شود. مشابه این واکنش را هم معرف بندیکت انجام می‌دهد فقط تفاوتی که وجود دارد این است که حساسیت آن خیلی بیشتر از فهلینگ است.

۲-واکنش با فنیل هیدرازین (تشکیل اوزازونها Osasones)

قندهای احیاکننده در حضور اسید استیک و حرارت از طریق گروه کربونیل خود با فنیل هیدرازین واکنش داده و اوزازون‌ها را تشکیل می‌دهندکه ترکیبات کریستاله زرد رنگی هستند که نسبت به قندهای سازنده خود **حلالیت کمتری** دارند و در اثر سرد کردن می‌توانند جدا گردند.

این واکنش از دو جنبه حائز اهمیت است. اولا اوزازون‌های هر قند دارای نقطه ذوب متفاوتی است به همین دلیل می توانیم با استفاده از این خصوصیت، نوع قندشرکت کننده در واکنش را شناسایی کنیم.

ثانیا زمان کریستالیزاسیون اوزازون‌ها از یک محلول داغ در طی فرایند سرد کردن بستگی به نوع قند اولیه شرکت کننده در واکنش دارد که به عنوان مثال این زمان برای مانوز نیم دقیقه است، فروکتوز ۲دقیقه،گلوکز بین ۴ تا ۵ دقیقه، گالاکتوز بین ۱۵ تا۱۹ دقیقه و در مورد قندهای مالتوز و لاکتوز، اوزازون‌های آن‌ها در آب داغ محلول هستند و به سادگی رسوب نمی کنند.



۳-اکسیداسیون قندها

۱.اسیدهای آلدونیک

در اثر اکسیداسیون عامل آلدئیدی، آلدوزها تحت شرایط اکسید کننده ملایم، اسیدهای آلدونیک به وجود می آیند مثل تبدیل گلوکز به گلوکونیک اسید.

این واکنش می تواند هم به صورت شیمیایی وهم به صورت آنزیمی(توسط آنزیم گلوکز اکسیداز) انجام بگیرد و در اثراین واکنش گروه کربونیل تبدیل به گروه کربوکسیل می‌شود. به عنوان مثال در صنعت تخمیر با استفاده از کپک آسپرژیلوس نایجر(*Aspergillus niger*)گلوکز تبدیل به D گلوکونیک اسید می‌شود.

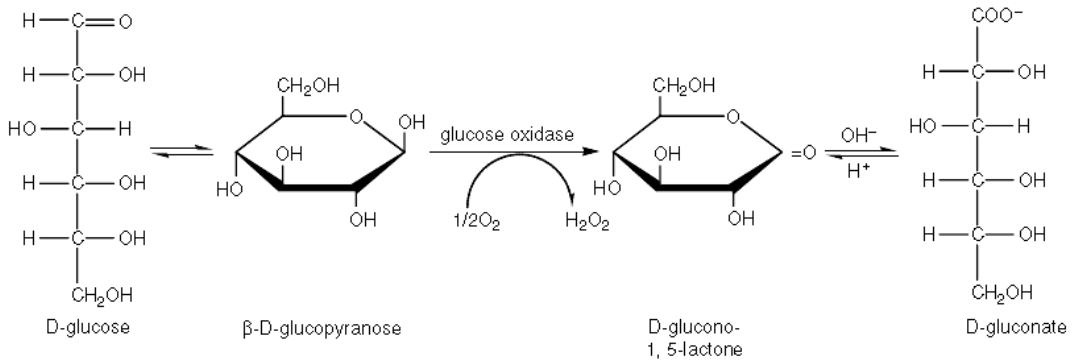
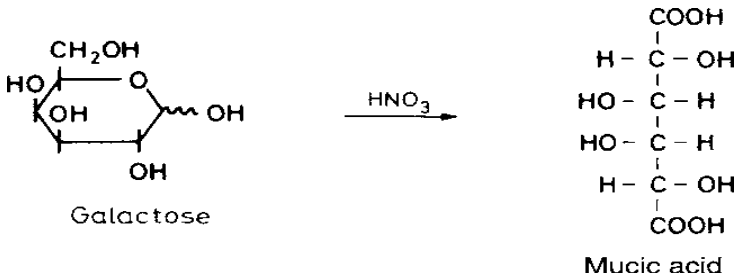


FIGURE 1.32
Glucose oxidase-catalyzed oxidation of D-glucose

*این واکنش کاربرد مهمی در صنعت مواد غذایی دارد به طوری که در اثر این واکنش، اکسیژن از محیط حذف می شود. بنابراین در مواردی که اکسیژن اثرات منفی در نگهداری محصول دارد می‌توانیم از این واکنش استفاده کنیم. مثلا در صنعت نوشابه‌سازی، اکسیژن دارای اثرات منفی طعمی یا رنگی است. بنابراین در این حالت با افزودن گلوکز و گلوکز اکسیداز به نوشابه، اکسیژن تحت این واکنش مصرف می‌شود و اثر منفی روی محصول نمی‌تواند داشته باشد.

۲.اسیدهای آلداریک

اگر شرایط اکسیداسیون شدیدتر باشد مثل مواقعی که از اسید نیتریک استفاده می کنیم علاوه بر عامل آلدئیدی گروه CH_2OH هم دچار اکسیداسیون می‌شود که در این حالت اسیدهای آلداریک تولید می شوند. مثلا در مورد گلوکز اسید تشکیل شده اسید گلوکاریک است و در مورد گالاکتوز، گالاکتاریک اسید (اسید موسیک)



۳.اسید های اورونیک

اگر عامل آلدئیدی به شکلی حفظ شود و فقط عامل CH_2OH اکسید شود اسیدهای گروه اورونیک بدست می‌آیند که بهترین مثال اسیدگالاکتورونیک است که در اثر اکسید شدن گالاکتوز بدست می آید. گالاکتورونیک اسید واحد سازنده پکتین است.

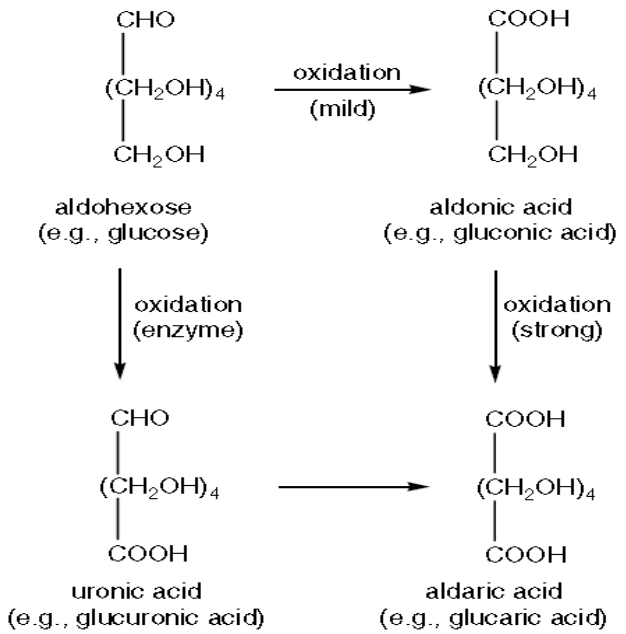
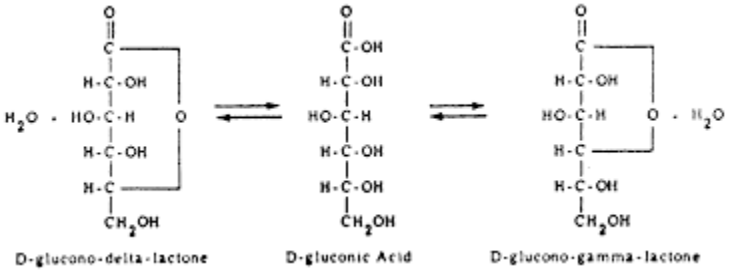


FIGURE 1.33
Oxidation reactions of aldoses.

*اسید های تولید شده از قندها (معمولا اسیدهای آلدونیک) می‌توانند در تشکیل لاکتون‌ها که برخی از آن‌ها طعم‌های خاصی را در مواد غذایی ایجاد می‌کنند مورد استفاده قرار بگیرند. لاکتون‌ها استرهای حلقوی هستند که محصول کندانس شدن یک گروه الکلی و یک اسید کربوکسیلیک هستند. در واقع در اثر واکنش بین عامل کربوکسیل ویکی از عوامل OH داخل زنجیره، این ترکیبات (لاکتون‌ها) به وجود می‌آیند. دلتا و گاما لاکتون‌ها پایدارترین نوع آن‌ها هستند.



۴-احیا به قندهای الکلی:

هرگاه عامل کربونیلی قند توسط یک عامل احیا کننده، احیا شود، الکل قندها (آلدیتول ها) بدست می‌آیند.

در قند الکی عامل آلدئیدی ⟵ تبدیل به عامل الکلی

* قندهای الکلی نسبت به قندهای معمولی بسیار آهسته‌تر در روده جذب می شوند و به همین دلیل این قندها در تهیه فراورده های رژیمی استفاده می شوند، مخصوصا غذاهایی که برای افراد دیابتی تولید می‌شوند.

*مهمترین قندهای الکلی که در مواد غذایی وجود دارند عبارتند از :

سوربیتول (گلوسیتول):این قند رایج‌ترین و گسترده‌ترین آلدیتول موجود در میوه هاست و در گلابی وتوت فرنگی به مقدار زیاد وجود دارد . فقط استثنائا انگور فاقد سوربیتول است. سوربیتول از احیای گلوکز و فروکتوز بدست می آید و کاربردهای زیادی در مواد غذایی دارد. به عنوان مثال در جلوگیری از بیات شدن نان.

*درصنعت جهت تولید سوربیتول،گلوکز تحت فشار گاز ئیدروژن و در مجاورت کاتالیزور Ni(نیکل) ئیدروژنه می شود.

*وجود تعداد زیادی عوامل الکلی در سوربیتول باعث خاصیت آبدوستی می‌شود.

زایلیتول :این قند همانند سوربیتول درتولید فرآورده‌های رژیمی استفاده می‌شود و از طرف دیگر از آنجایی که شیرینی آن معادل با ساکارز است و توسط میکروارگانسیم‌های دهان ودندان نیز قابل تخمیر نیست از این قند در تولید آدامس استفاده می کنند.این قند از احیای قند زایلوز بدست می آید و در گل کلم، قارچ، توت فرنگی و تمشک وجود دارد.

Table 1: Relative sweetness and energy content of polyols

Compound	Relative sweetness	Glycemic Index	kJ content per gram
Sucrose	100%	60	16
Maltitol	75%	36	13
Xylitol	100%	13	14
Isomalt	55%	9	11
Sorbitol	60%	9	12
Lactitol	35%	6	11
Mannitol	60%	0	8
Erythritol	70%	0	1

از احیاءگلوکز ⟵ سوربیتول (در شکلات سازی از کریستالیزه شدن محصول جلوگیری می کند)

از احیاء مانوز ⟵ مانیتول (در کرفس و قارچ)

از احیاء زایلوز ⟵ زایلیتول

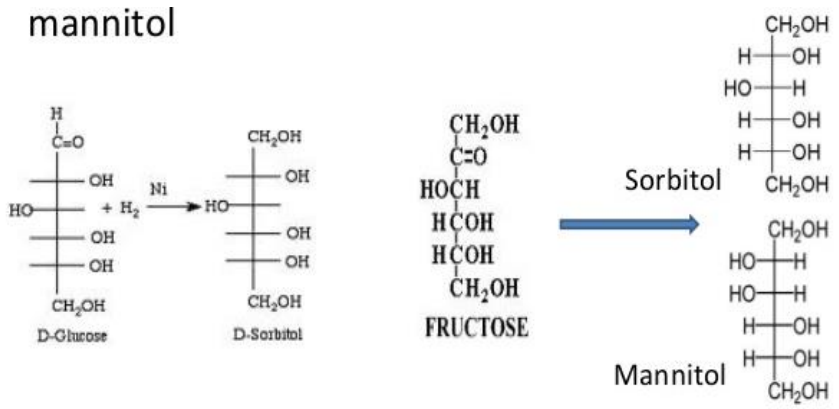
از احیاءگالاکتوز ⟵ گالاکتیتول (دولسیتول)

از احیاءفروکتوز ⟵ سوربیتول ومانیتول

از احیاءدی هیدروکسی استن ⟵ گلیسرول

از احیاءگلیسرآلدئید ⟵ گلیسرول

از احیاءریبوز ⟵ ریبیتول (جزیی ازکوآنزیم FAD است)



۵- واکنش گروه کربونیلی با عامل آمینی پروتئین ها یا اسیدهای آمینه

Maillard reaction ⟵ قهوه ای شدن غیر آنزیمی

این واکنش بین عامل کربونیل قند احیاء کننده و عامل آمینی پروتئین ها یا اسیدهای آمینه طی مراحل پیچیده ایی صورت می‌گیرد گه در نهایت موجب ایجاد رنگ های ملانوئیدین و همچنین ترکیبات طعمی در مواد غذایی می شود (قند های غیر احیاء کننده وارد واکنش مایلارد نمی شوند).

۶- واکنش با اسید قوی و دمای بالا

۱- پنتوزها در اثر اسید قوی و دمای بالا به فوروفورال تبدیل می شوند:

$$\text{پنتوز} \xrightarrow{\text{اسید قوی و حرارت بالا}} 3H_2O + \text{فوروفورال}$$

فورفورال با ترکیب شیمیایی فلوروگلوسینول ترکیب می شود و رنگ قرمز به وجود می آورد و می توان با روش اسپکتروفتومتری آن را اندازه گیری نمود .

۲- هگزوزها در اثر اسید قوی و دمای بالا به هیدروکسی متیل فوروفورال (HMF)تبدیل می شوند:

$$\text{هگزوز} \xrightarrow{\text{اسید قوی و حرارت بالا}} 3H_2O + \text{هیدروکسی متیل فوروفورال}$$

مقدار هیدروکسی متیل فورفورال یکی از شاخص های تشخیص عسل مصنوعی از عسل طبیعی است .در عسل طبیعی نسبت گلوکز به فروکتوز برابر است ولی پس از مدتی مقدار فروکتوز افزایش می یابد. در عسل مصنوعی با استفاده از اسید، قند ساکارز را می‌شکنند وتبدیل به فروکتوز و گلوکز می‌کنند منتهی در اثر حرارت دادن در نتیجه حضور اسید، ترکیب هیدروکسی متیل فورفورال تشکیل می‌شود. هیدروکسی متیل فوروفورال با رزورسینول واکنش داده و ایجاد رنگ قرمز می‌کند.

تست مولیش Molisch:

اساس تست مولیش هم واکنش فوق می باشد. این تست یک آزمون آزمایشگاهی برای تشخیص کربوهیدرات‌ها است مثلا آب ورودی به کوره بخار نباید در آن قند باشد. چون در صورت وجود قند در دمای بالای کوره بخار قند به هیدروکسی متیل فوروفورال (HMF) تبدیل می‌شود و این ترکیب در محیط اسیدی به اسید فرمیک و اسید لولینیک تبدیل می شود. وجود این اسیدها موجب خورندگی کوره بخار و افزایش خطر ترکیدن آن می شود. برای تشخیص وجود قند در آب کوره بخار، به نمونه مورد آزمایش اسید سولفوریک غلیظ اضافه می کنند سپس از معرف مولیش (α -نفتل الکلی) به نمونه اضافه می‌شود. درصورت وجود قند، حلقه بنفش رنگ بر روی سطح آب ایجاد می گردد که شاخص وجود کربوهیدرات‌ها می باشد.

اسید فرمیک+ اسید لولینیک $\xrightarrow{\text{محیط اسیدی}}$ هیدروکسی متیل فوروفورال + $3H_2O$ $\xrightarrow{\text{اسید قوی و حرارت بالا}}$ هگزوز

۷- تشکیل گلیکوزیدها

در این ترکیبات گروه هیدروکسیل کربن آنومری در قند با گروه های OH، SH، NHترکیبات دیگر مثل سایر قندها ،استروئیدها یا فنل ها ترکیب می شود و با از دست دادن یک مولکول آب گلیکوزیدهای غیر احیا کننده به وجود می آید.

OH ⟵ **O-گلیکوزید**

بر حسب اینکه کدام گروه (عامل) شرکت کرده باشند داریم : **SH** ⟵ **S-گلیکوزید**

NH ⟵ **N-گلیکوزید**

*پیوند گلیکوزیدی تشکیل شده نسبت به شرایط اسیدی حساس و نسبت به شرایط قلیایی مقاوم است . درضمن آنزیم های گلیکوزیدازها (جزءدسته هیدرولازها) قادر به شکستن پیوندهای گلیکوزیدی هستند .

گلیکوزید $\xrightarrow{\text{اسید یا آنزیم}}$ بخش قندی+ بخش غیر قندی

(گلیکون) (آگلیکون)

GLYCON **AGLYCON**

*چنانچه عامل الکلی به کار رفته در تشکیل پیوند مربوط به یک منوساکارید دیگر باشددراینصورت گلیکوزید تشکیل شده به نام دی ساکارید خوانده می شود .

*زمانی که الکل به کار رفته یک قند نباشد بخش قندی گلیکون و بخش غیر قندی تحت عنوان(آگلیکون)شناخته می شود.

واکنش تشکیل گلیکوزید:

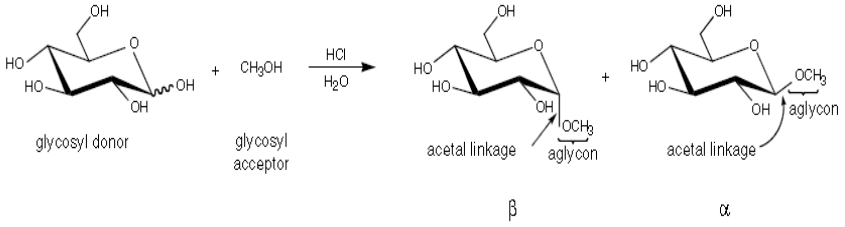


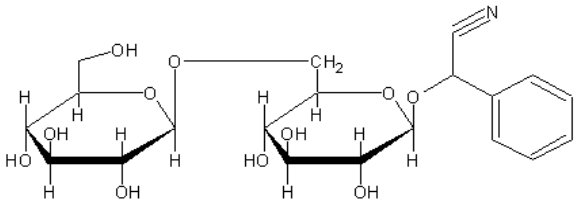
FIGURE 1.17
Formation of acetal linkage.

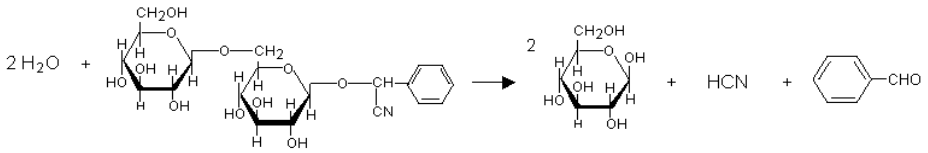
از مهمترین ترکیبات گلیکوزیدی در مواد غذایی می توان موارد زیر را نام برد.

الف)آمیگدالین: این ترکیب در بادام تلخ وجود دارد. در اثر آنزیم موجود در بادام(امولزین) :

آمیگدالین $\xrightarrow{\text{Emulsin آنزیم}}$ بخش غیر قندی + جنیتوبیوز

آمیگدالین که در بادام تلخ است از یک بخش قندی و یک بخش غیر قندی تشکیل شده است. از هیدرولیز کامل آمیگدالین بنزآلدئید و اسید هیدروسیانیک به دست می آید. آمیگدالین چون در اثر هیدرولیز اسید سیانیک می دهد جزوترکیبات سیانیدزا است.





Water + amygdalin → 2 glucose + cyanide + benzaldehyde

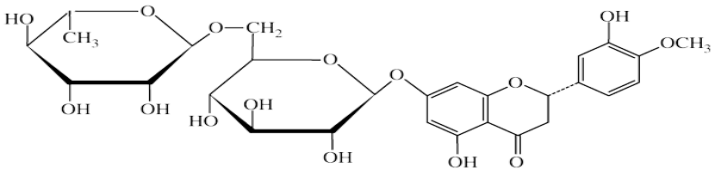
ب)گلیکوزیدهای فلانوئیدی:

مهمترین آنها هیسپریدین ونارنگین هستند که در پوست مرکبات حضور دارند.

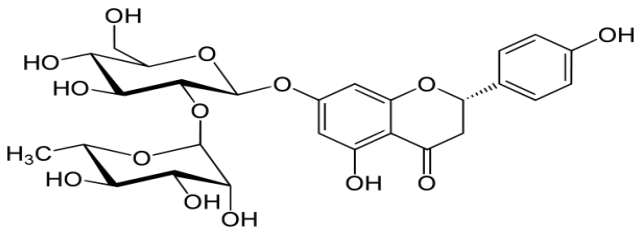
Naringin ⟶ روتینوز +Naringenin

Hespridin ⟶ روتینوز + Hespritin

قند روتینوز یک دی ساکارید و شامل یک مولکول رامنوز(۶-داکسی مانوز) و یک مولکول گلوکز است که با پیوند ۱به ۶ به یکدیگر متصل هستند.



HESPERIDIN



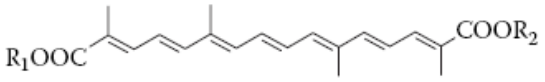
Naringin

ج)کروسین

نوعی رنگدانه است و رنگ زرد زعفران ناشی از کروسین است . جزء ترکیبات کارتنوئیدی است .

(دی کربوکسیلیک اسید) crocetin+ ژنیتوبیوز ⟶ crocin

ساختار کروسین در شکل زیر آمده است. اگر R_1 و R_2 ئیدروژن باشند کروستین بوجود می آید. با جـایگزینی قند ژنیتوبیوز در دو انتهای ملکول کروسین بوجود می آید.



د)سینیگرین:

سینیگرین ترکیب گلیکوزیدی موجود در دانه خردل (mustard)است که هم دربذر و هم در ریشه آن وجـود دارد .این ترکیب متعلق به دسته s-گلیکوزیدها است ودر واقع متعلق به دسته بزرگتری از ترکیبات تحت عنوان گلوکوزاینولاتها است.آنزیم تیو گلوکوزیداز thioglucosidaseبا نام معمول«میروزیناز»،گلوکوزاینولات را مـی شکند. فرمول عمومی گلوکوز اینولاتها به صورت ذیل است:

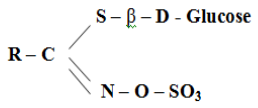


Fig 1. General Formula of glucosinolates

تفاوت گلوکزاینولاتها در زنجیره جانبی(R) آنها می باشد که بر این اساس انواع مختلف گلوکزاینولات بوجود می آیند. مثلا زنجیره جانبی در سینیگرین ۲-پروپنیل است.

Oilseed species	Glucosinolate	Organic radical (R)
Brassica napus	Gluconapin	3-Butenyl
	Progoitrin	2-Hydroxy-3-butenyl-
	Glucobrassicanapin	4-Pentenyl
	Gluconasturiin	2-Phenylethyl
	Glucoiberin	3-Methylsulfinylpropyl
	Sinalbin	p-Hydroxybenzyl
B. campestris	Gluconapin	3-Butenyl
	Progoityrin	2-Hydroxy-3-butenyl-
	Glucobrassicanapin	4-Pentenyl
	Glucoalyssin	5- Methylsulfinylpentyl
	Glucoraphanin	4- Methylsulfinylbutyl
B. Juncea	Sinigrin	2- Propenyl

گلزا Rapeseed وخردل Mustard هر دو متعلق به خانواده براسیکاسه Brassicaceae هستند.واریته های اصلاح شدۀکلزا که Duble zero(OO)نامیده می‌شوند دو خاصیت اصلاح شده دارند.

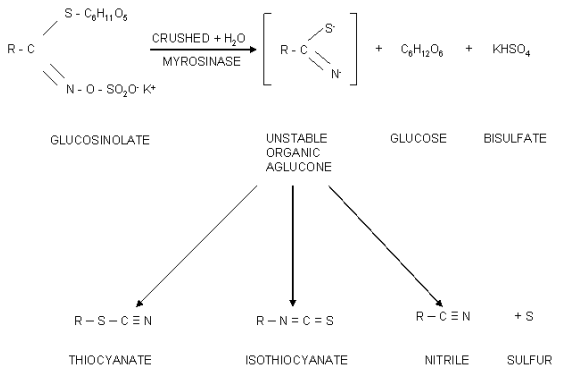
۱-اسید اروسیک آنها را پایین آورده اند یعنی به کمتر از ۱ درصد

۲-مقدار گلوکز اینولات آنها را کاهش داده اند به کمتر از ۳۰ میکرومول

*طعم تند داخل خردل به خاطرترکیبی به نام ایزوتیوسیانات است که در اثر فعالیت آنزیمی و شکستن سینیگرین حاصل می شود.

- اگر ترکیب گلوکزاینولات شکسته شود اول قند آن جدا می شود و بقیه ترکیبات ،آگلیکونهای ناپایداری هستند که به ترکیباتی مثل نیتریت ،سولفور،ایزوتیوسیانات و تیوسیانات تبدیل می شوند .

- ایزوتیوسیانات در عمل جذب ید دخالت می کند و بنابراین درگواتر موثر است(ترکیبی گواترزا است).



ه)ساپونین

ترکیبی است که در اسفناج، بادام زمینی، سویا و چغندر وجود دارد که این ترکیب هم دارای طعم تلخ است و هم کف زا است که در فرایند تغلیظ شربت قند(قند حاصل از چغندر)کف مشکل زا است و باید حتما از مواد ضد کف استفاده کنیم.

– ساپونین دارای اثرات سمی در انسان است و باعث همولیز گلبولهای قرمز انسان می شود و همچنین در اثر مهار آنزیم کولین استراز باعث فلج سیستم های عصبی می شود .

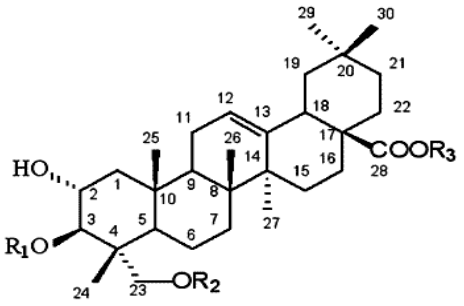
– این ترکیب هم همانند سایر گلیکوزیدها از یک بخش قندی و یک بخش غیر قندی تشکیل شده که بخش قندی آن می تواند از هگزوزها ،پنتوزها نظیر گلوکز،آرابینوز،زایلوز یا گلوکورونیک اسید به وجود بیاید.

بخش غیر قندی که معروف به ساپوژنین است می تواند یا ترکیب استروئیدی باشد یا یک ترکیب تری ترپنوئید که درواقع اگر از تری ترپنوئید باشد به نام اسید ساپوژنین واگر از ترکیب استروئیدی باشد به نام نوترال ساپوژنین نامیده می شود .

ساپونین ← بخش قندی شامل گلوکز، آرابینوز، زایلوز و اسید گلوکورونیک

ساپونین ← بخش غیر قندی(ساپوژنین) شامل: ۱– اسید ساپونین‌ها که از واحدهای تری ترپنوئیدی ساخته شده اند و ۲– Neutral saponin که یک ترکیب با ساختار استروئیدی است.

– تری ترپنوئید ها گروه بزرگی از ترکیبات هستند که شکل ساختمانی آنها حاوی ۴ الی ۵ حلقه است و از تعداد زیادی واحد ایزوپرن(C_5ایزوپرن) واز ۳۰ اتم کربن با اکسیژن های زیاد به هم متصل شده اند ،ساخته شده اند.



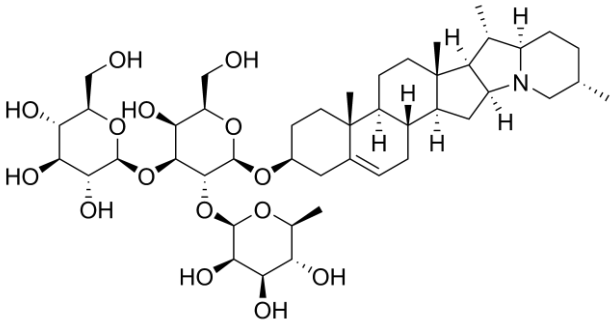
و)سولانین solanin:

این ترکیب از یک بخش قندی تری ساکاریدی (شامل گلوکز+گالاکتوز+رامنوز)ویک بخش غیر قندی استروئیدی به وجود آمده است .این ماده در زیر پوست سیب زمینی وجود دارد و مصرف آن می تواند باعث همولیز گولبولهای قرمز خون انسان شود.

– این ترکیب یک ماده ضد قارچی است که سیب زمینی جهت محافظت خودش از حملات قارچی به وجود می آورد . در هر صورت سبزی زیر پوست سیب زمینی یا مربوط به سولانین است یا کلروفیل.

– برای از بین بردن سولانین می توانیم از محیط اسیدی استفاده کنیم چون همانطور که گفتیم پیوند گلیکوزیدی نسبت به شرایط اسیدی حساس است.

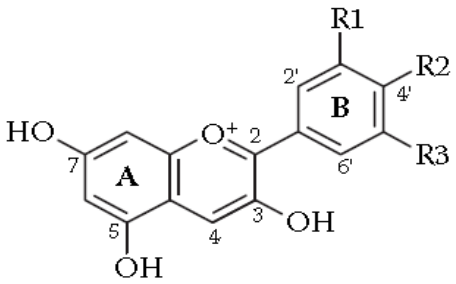
– هر چه مقدار سولانین در سیب زمینی بیشتر باشد قابلیت نگهداری آن بیشتر است بنابراین همیشه توصیه می شود که سیب زمینی پائیزی که دارای مقدار بیشتری سولانین نسبت به سیب زمینی بهاره است جهت انبار داری استفاده شود.



ز)آنتوسیانین

آنتوسیانین ها رنگدانه هایی هستند که در میوه ها و گلها وجود دارند. ساختار آنها شامل قند (گلوکز، رامنوز، روتینوز) + آنتوسیانیدین است. تنوع زیاد آنتوسیانین ها به دلیل تنوع در ساختمان اولیه آنهاست. به دلیل اینکه اولا چندین نوع مختلف آنتوسیانیدین وجود دارد و ثانیا قند های مختلفی می توانند در ساختار آنتوسیانین ها وجود داشته باشند.

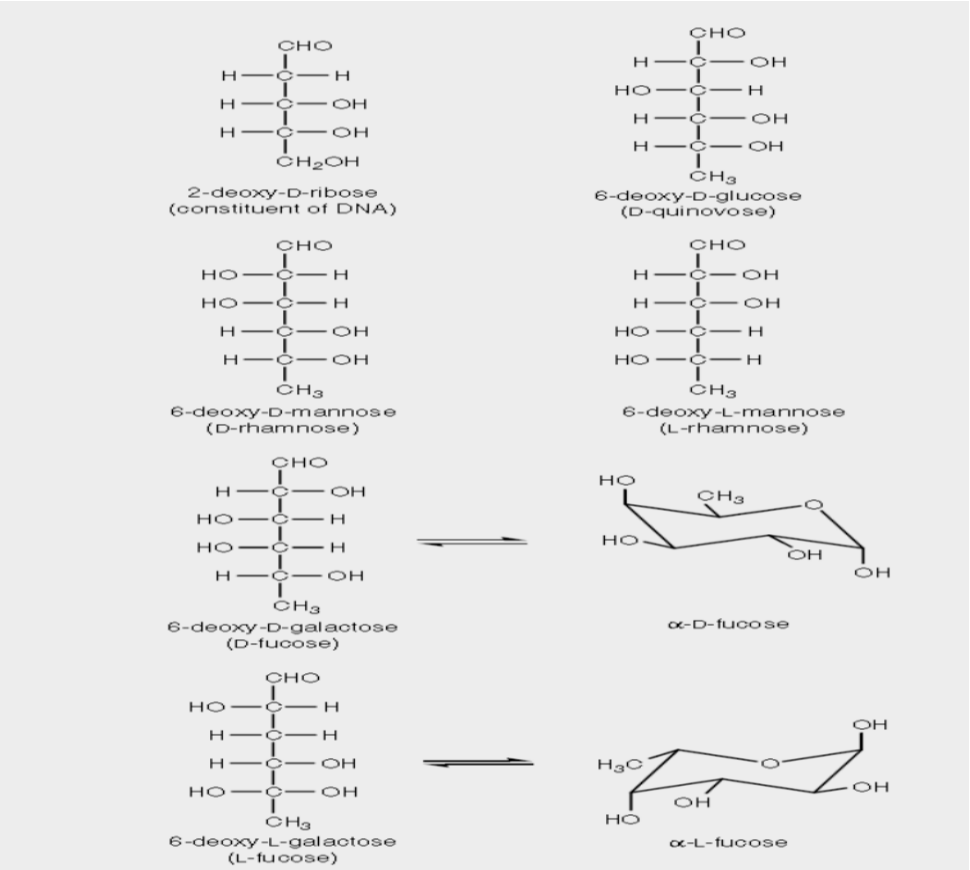
(بیشتر موارد گلوکز) بخش قندی+آنتوسیانیدین ⟶ آنتوسیانین



Anthocyanidins	Substitution pattern		
	R1	R2	R3
Pelargonidin (plg)	H	OH	H
Cyanidin (cyd)	OH	OH	H
Delphinidin (dpd)	OH	OH	OH
Peonidin (pnd)	OCH_3	OH	H
Petunidin (ptd)	OCH_3	OH	OH
Malvidin (mvd)	OCH_3	OH	OCH_3

۸-داکسی قندها

قندهایی هستند که گروه OH یکی از کربنهای آنها اکسیژن خود از دست داده است مثل داکسی ریبوز که درساختمان DNA وجود دارد.



سایر قندهای داکسی عبارتند:

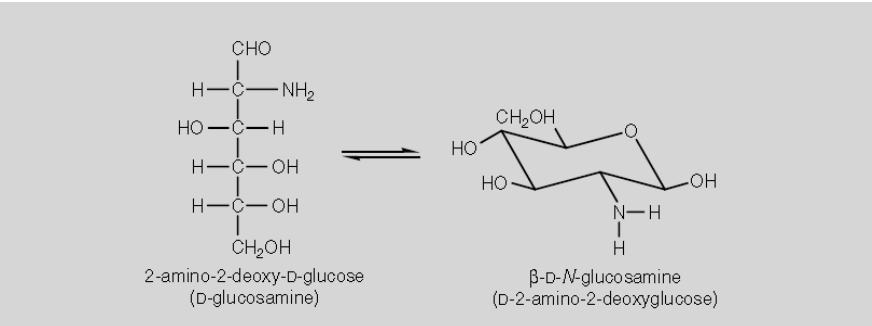
*داکسی مانوز(رامنوز):در ساختارروتینوز،صمغ عربی و صمغ ژلان وجود دارد.

داکسی گالاکتوز(L فوکوز) یکی از قندهایی است که در صمغ کتیرا وجود دارد.

۹- قندهای آمینه

در اثر جایگزین شدن گروه آمینه یا NH_2 به جای گروه هیدرو کسیل متصل به کربن شماره ۲ در ملکول قند، قندهای آمینه بوجود می آیند. مثال عمده در این زمینه گلوکز آمین است که همراه بسیاری از پلی ساکاریدها در بافتهای حیوانی وجود دارد و یکی از اجزای اصلی پلی ساکارید کیتین است که پوشش سخت خارجی حشرات و سخت پوستان را تشکیل می دهد.

مثال دیگر گالا کتوزآمین است که در پروتئین شیر (کازئین) وجود دارد.



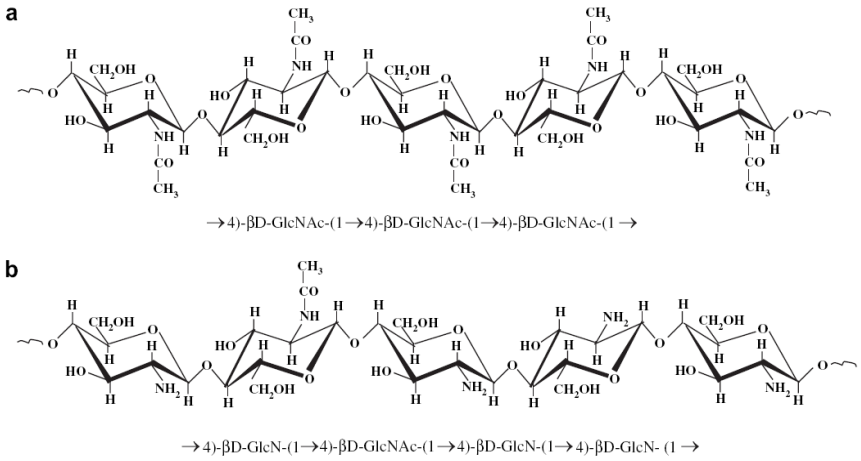
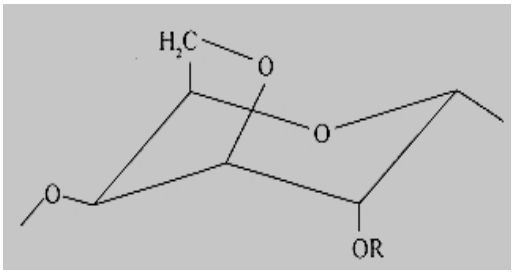


Fig. 2. Primary structure of (a) chitin and (b) chitosan.

۱۰- قند های انهیدرو(قند بدون آب):

قندهایی هستند که یک مولکول آب از دست داه اند. این قند ها به صورت طبیعی در پلی ساکاریدهای حاصل از جلبک های دریایی مثل آگارو آلژیناتها وجود دارند.



A 3,6-anhydro-a-D-galactopyranosyl unit found in red seaweed polysaccharides.

واکنش قندها در محیط‌های اسیدی و قلیایی

محیط اسیدی: اسیدها بر روی قند اثر می‌گذارند و اگر قند به صورت پلی ساکارید باشد آن را به منوساکارید های مربوطه، تبدیل می‌کند که این عمل به نام هیدرولیزشناخته می‌شود .

در محیط اسیدی عکس واکنش فوق صورت می‌گیرد به طوری که منوساکاریدها به هم متصل می‌شوند و پلی ساکاریدهای برگشتی را به وجود می آورند:

پلی ساکارید $\xrightarrow[\text{Inversion}]{\text{اسید}}$ منوساکارید $\underset{\text{Reversion}}{\rightleftharpoons}$ Reversion Polysoccharides

پلی ساکارید برگشتی

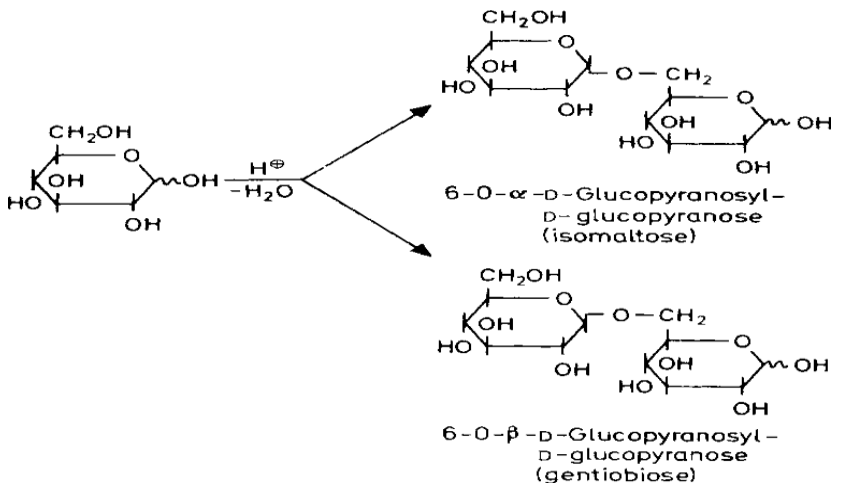
اساسا در واکنش های Reversion (برگشت) پیوند های گلیکوزیدی از نوع ۶ ⟵۱ به وجود می‌آید. به طور کلی وقتی یک محلول اسیدی با غلظت قند بالا را در دمای محیط به مدت طولانی رها می‌کنیم، دی‌ساکاریدهای جدیدی به وجود می‌آید که تولید آن‌ها در اثر واکنش‌های برگشتی است که در این دی ساکاریدها پیوند گلیکوزیدی عمده از نوع (۶ ⟵۱)α و (۶ ⟵۱)B است بنابراین در رابطه با گلوکز دو قند «جنیتوبیوز» و «ایزومالتوز» محصولات عمده هستند اما علاوه بر آن‌ها ترکیبات دیگر هم به وجود می‌آیند که عبارتند از:

سلوبیوز(α یاB)

B-D-Glucopyranosyl(1 ⟶ 4)-B-D-glucopyranose
B-D-Glucopyranosyl(1 ⟶ 4)-α-D-glucopyranose

ترهالوز B-D-Glucopyranosyl(1⟶1)B-D-glucipyranoside

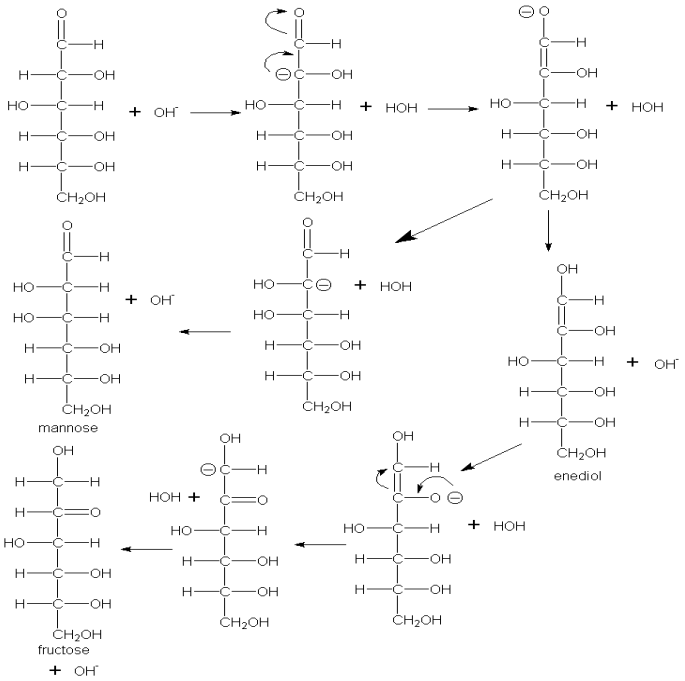
سوفروز B-D- Glucopyranosyl(1⟶2)B-D-glucopyranose



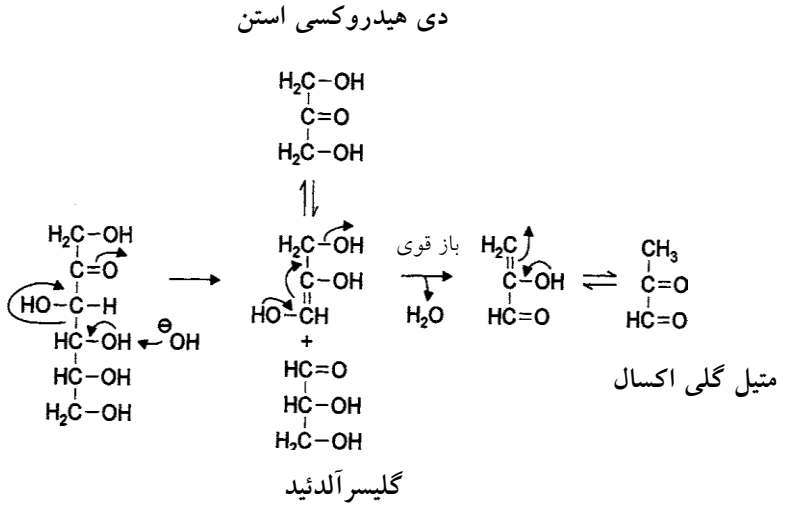
واکنش قندها درمحیط قلیایی

آلدوزها وکتوزها در حضور قلیا انولیزه می‌شوند. ترکیبات انولی تشکیل شده ناپایدارند و سریعا به ترکیبات دیگر تبدیل می شوند. بنابراین بازها قندها را به اپیمر و ایزومر قند مربوطه تبدیل می کنند. به عنوان مثال در حضور قلیا، گلوکز و فروکتوز از طریق ۱و۲ اندیول در حال تعادل قرار می‌گیرند.

اگر غلظت قلیا زیاد باشد بازها قندها را می‌شکنند و قطعه قطعه شدن Fragmentation به وقوع می پیوندد.



*اگر غلظت قلیا از ۰/۵نرمال بیشتر باشد واکنش شکستن قند به وقوع می پیوندد.



– واکنش ایزومریزاسیون فوق (در محیط قلیایی) می‌تواند درمورد دی ساکاریدها هم به وجود بیاید و فرم آلدوزی آنها را به فرم کتوزی تبدیل شود. بهترین مثال در این رابطه تبدیل قند لاکتوز به لاکتولوز است که در حضورکاتالیست آلومینات سدیم به وقوع می پیوندد.

Lactose : (4-o-B-D-galactopranosyl-D-glucopyranose)(1 ⟶ 4)
Lactoluse: (4-o-B-D-g galactopranosyl-D-Fructofranose)(1 ⟶ 4)

در تهیه شیرخشک از شیر خام با قلیایی ضعیف کردن محیط اجازه می‌دهیم که واکنش ایزومریزاسیون فوق اتفاق بیفتد و لاکتوز تبدیل به لاکتولوز شود که این امردو مزیت دارد:

۱–ازکلوخه شدن شیرخشک درطی نگهداری به دلیل کریستاله شدن لاکتوز جلوگیری می شود.

۲–لاکتولوز برروی فلورمیکروبی رودهٔ کودکان تأثیر مثبت دارد (درواقع یک پری بایوتیک است).

مونوساکاریدها

مهم‌ترین مونوساکاریدها از نظر مواد غذایی:

۱– **پنتوزها**: پنتوزها برخلاف هگزوزها معمولاً به فرم آزاد درطبیعت یافت نمی شوند و عمدتاً به فرم‌های پلی‌مری وجود دارند. پلیمرهای آنها به اسم پنتوزان‌ها می‌شناسند. مثلا آرابان پلیمری از آرابینوز و زایلان پلیمری از زایلوز(قند چوب) است.

۲– **هگزوزها**: درطبیعت مهم‌ترین قندها، قندهای شش کربنه (هگزوزها) هستند که به دودسته تقسیم می شوند:

۱–آلدوهگزوزها مثل گلوکز،گالاکتوز، مانوز

۲–ستوهگزوها مثل فروکتوز، سوربوز

گلوکز:این قند دراغلب میوه‌های شیرین وجود دارد و در واقع فراوان ترین منوساکاریدها موجود در طبیعت است. این قند به صورت آزاد درمیوه‌ها، سبزی‌ها و عسل و به فرم ترکیبی دربسیاری از ا لیگوساکاریدها وپلی ساکاریدها وجود دارد. قندگلوکز اغلب به شکل D– پیرانوز درموادغذایی دیده می‌شود. شیرینی گلوکزکمتر از ساکارز است ولی برای شیرین کردن مواد غذایی استفاده می‌شود (مبنای شیرین ساکارز است که آنرا معادل ۱۰۰می گیریم و شیرینی گلوکز ۷۴ است).

Relative sweetness

Relative sweetness of carbohydrates

Fructose	173
High-Fructose Corn Syrup	120
Sucrose	100
Glucose (dextrose)	74
Sorbitol, mannitol	50-55
Corn syrup	40
Galactose, Maltose	32
Lactose	15

قندگلوکزدرفراورده‌های تخمیری اهمیت زیادی دارد مثل تولید ماست یا خیلی از فراورده‌ها مثل شوریجات.گلوکزدرطی فرآیند تخمیر بی‌هوازی ابتدا به اسید پیرویک و سرانجام تبدیل به اسید لاکتیک می شود:

گلوکز ⟶ ⟶ ⟶ اسیدپیرویک ⟶ ⟶ اسیدلاکتیک
(بی هوازی: ⟶ ⟶ ، بی هوازی: ⟶ ⟶)

اسید لاکتیک در فرآورده‌های لبنی نقش مهمی دارد و pH جلوگیری از رشد باکتری‌ها می‌گردد. علاوه بر این کازیین شیر منعقد شده و شیر به ماست تبدیل می‌گردد.

گالاکتوز: این قندبه فرم آزاد به ندرت درطبیعت یافت می‌شود غالبا به صورت ترکیب شده در ساختار اولیگوساکاریدهای رافینوز، لاکتوز وصمغ گوار(Guar Gum) وجود دارد.

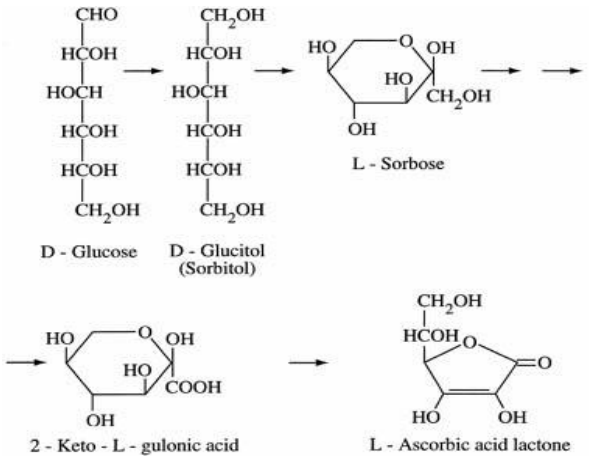
گالاکتوز به سختی در آب حل می‌گردد ولی گلوکز راحت‌تر حل می شود. در آب سرد ملکول‌های گالاکتوز از گلوکز تفکیک می‌شوند بدین وسیله می‌توان آن‌ها را از همدیگر تفکیک نمود. فرمD-پیرانوز گالاکتوز معمولاًدر طبیعت موجود است. این قند یکی از قندهای رایج درساختمان گلیکولیپیدها است (بخش لیپیدی+قند).

مانوز: اپیمرگلوکز و شش کربنه است. به فرم آزاد درطبیعت چندان یافت نمی‌شود. پلی‌ساکارید مانوز به نام مانان درریشه برخی از گیاهان وجود دارد. ایزومر نوع آلفا آن دارای شیرینی درحد۵۹ است ولی فرم بتا آن دارای مزه تلخ است.

فروکتوز: قند اصلی میوه‌ها است و نام آن از کلمه میوه Fruit نشات گرفته است. به صورت آزاد در میوه‌ها و عسل وجود دارد. فروکتوز خیلی شیرین تر از ساکارز است و پلی ساکارید آن اینولین Inulin است که در ریشه برخی گیاهان وجود دارد. فروکتوز به صورت ترکیب شده در ساختار ساکارز، خانواده رافینوز و پلی

ساکاریدهای اینولین و لوان وجود دارد. قند فروکتوز شیرین ترین قند طبیعی است و حلالیت آن بالاست. حضور آن در محلول‌های قندی موجب جلوگیری از کریستالیزاسیون قندهای دیگر می‌شود. میزان فروکتوز بیشتر در عسل موجب می‌شود که عسل کریستالی نگردد (در عسل حدود ۳۵-۳۱٪ گلوکز و ۴۰-۳۸٪ فروکتوز وجود دارد). در میان کتوزها فروکتوز فراوان‌ترین مونوساکارید موجود در طبیعت است.

سوربوز: در مواد غذایی به ندرت دیده می‌شود و بیشتر شکل الکلی آن (سوربیتول) دیده می‌شود. در صنعت جهت تولید ویتامین C از سوربیتول، سوربوز به عنوان یک ترکیب واسط تشکیل می‌شود.



اولیگوساکاریدها

این ترکیبات از ۱۰-۲ واحد قندی تشکیل شده اند و مهمترین آن‌ها دی ساکاریدها هستند. اولیگو ساکاریدها به دو دسته زیر تقسیم می شوند:

الف- اولیگوساکاریدهای احیاء کننده: دارای OH آنومری آزاد هستند.

ب- اولیگوساکاریدهای غیراحیاء کننده: دارای OH آنومری درگیر در پیوند گلیکوزیدی هستند.

مهمترین دی ساکارید غیر احیاء کننده ساکارز است.

ساکارز: ساکارز یا قند معمولی دی ساکاریدی است که از یک ملکول گلوکز و یک ملکول فروکتوز تشکیل شده است. هر دوی این قندها دارای خاصیت احیاء کنندگی هستند اما هنگام ترکیب جهت تولید ساکارز، به دلیل اتصال کربونیل- کربونیل ، این خاصیت از بین می رود. ساکارز فراوان ترین دی ساکارید موجود در طبیعت است. اصلی ترین منبع آن ریشه چغندر قند با ۱۷٪ قندو ساقه نیشکر با ۱۵٪ قند می باشد. این قند از اتصال کربونیل- کربونیل یک ملکول گلوکز و یک ملکول فروکتوز تهیه می شود:

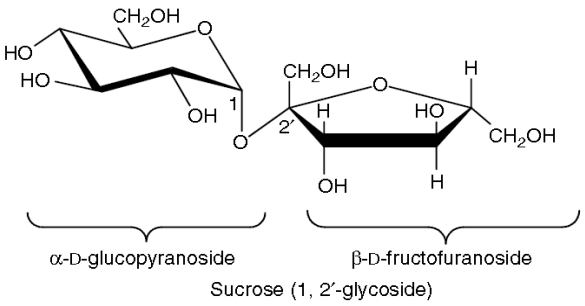


FIGURE 1.22
Structure of sucrose.

β–D-fructofuranosyl(2-1)-α-D glucopyranoside

از مهمترین ویژگیهای ساکارز می توان موارد زیر را نام برد:

۱- عدم موتاروتاسیون در محلول‌ها

۲- حلالیت بالا در گستره دمایی وسیع

۳- عدم احیاء محلول فهلینگ و بندیکت

۴- عدم شرکت در واکنش میلارد

۵- اوسازون تشکیل نمی‌دهد.

۶- پیوند میان گلوکز و فروکتوز پیوند ضعیفی است و تحت شرایط اسیدی ضعیف یا حرارت بالا شکسته می شود و دو مونوساکارید مزبور آزاد می گردند که در چنین صورتی خاصیت احیاء کنندگی خود را باز خواهند یافت. سهولت شکسته شدن ملکول ساکارز می تواند ناشی از شکل و ساختمان پنج ضلعی یا فورانوزی فروکتوز باشد که نسبت به حالتی که قند به صورت شش ضلعی یا پیرانوزی است، ناپایدارتر است. به طور کلی دی ساکاریدی که در ساختمان آن فورانوز بکار رفته در برابر اسید ناپایدارتر از دی ساکاریدی است که در ساختمان آن پیرانوز بکار رفته است. این امر موجب می شود که ساکارز نسبت به سایر قندها هیدرولیز اسیدی سریعتری داشته باشد که به عنوان یک مشکل در صنعت قند عنوان می شود.

در حضور اسید یا آنزیم اینورتازساکارز به قندهای سازنده خود می شکند که به مجموع این دو قند(گلوکز و فروکتوز) قند اینورت Invert sugar و به این عمل اینورسیون(معکوس شدن) گفته می شود. دلیل نامگذاری آن این است که ساکارز دارای چرخش مخصوص ۶۶/۵+ است و پس از هیدرولیز چرخش مخصوص آن به ۲۲- کاهش می یابد (ساکارز راست گردان نور پلاریزه است در حالیکه قند انورت چپ گردان نور پلاریزه است):

$$\text{Sucrose} \rightarrow \text{D-Glucose} + \text{D-Fructose}$$

Invert sugar

$[\alpha]_D$ +66° $[\alpha]_D$ –22°

پس از هیدرولیز ساکارز، فروکتوفورانوز حاصله به دلیل ناپایداری، سریعا به فروکتوپیرانوز که فرم پایدارتر است تبدیل می شود و بنابراین در قند انورت هر دو قند به فرم پیرانوزی هستند.

ساکارز خودش قابل تخمیر نیست ولی در اثر هیدرولیز ابتدا شکسته شده و سپس شروع به تخمیر می کند.

اثرات اینورسیون ساکارز

۱- شیرین تر شدن محلول ساکارز: شیرینی ساکارز را مبنای شیرینی قندهای دیگر در نظر می گیرند به طوری که شیرینی ساکارز ۱۰۰، فروکتوز ۱۷۰ و گلوکز ۷۰-۵۰ می باشد. بنابراین در اثر اینورسیون مخلوط قندی حاصل شیرین تر از ساکارز خواهد بود.

۲- جلوگیری از بلوری شدن سریع ساکارز: این امر موجب جلوگیری از شنی شدن بافت در برخی مواد غذایی نظیر مرباجات می شود. قند اینورت محلول ترین قند طبیعی است. لازم به ذکر است که بین شیرینی و حلالیت قندها رابطه مستقیم وجود دارد.

۳- قند اینورت قدرت حفظ رطوبت بالاتری دارد(فروکتوز نم گیرترین قندها است).

۴ – در واکنش میلارد شرکت می کند.

از خواص مهم دیگر ساکارز ترکیب شدن آن با کلسیم و تشکیل ساکارات کلسیم است. مونو و دی کلسیم ساکارات در آب محلول هستند ولی فرم تری کلسیم ساکارات نامحلول است، پس در قند گیری از ملاس به روش استفن از این فرم ساکارز استفاده می شود.

ترهالوز: یک دی ساکارید غیر احیاء کننده است که در جلبک ها و قارچ ها وجود دارد. آنزیم تجزیه کننده آن(ترهالاز) در انسان و پستانداران وجود ندارد. این ترکیب از اتصال دو ملکول گلوکز با اتصال ۱ به ۱ به وجود می آید. با توجه به اینکه هر یک از این گلوکز ها می‌توانند به فرم آلفا یا بتا وجود داشته باشند می‌توان سه نوع مختلف از این ترکیب به وجود آید (شکل):

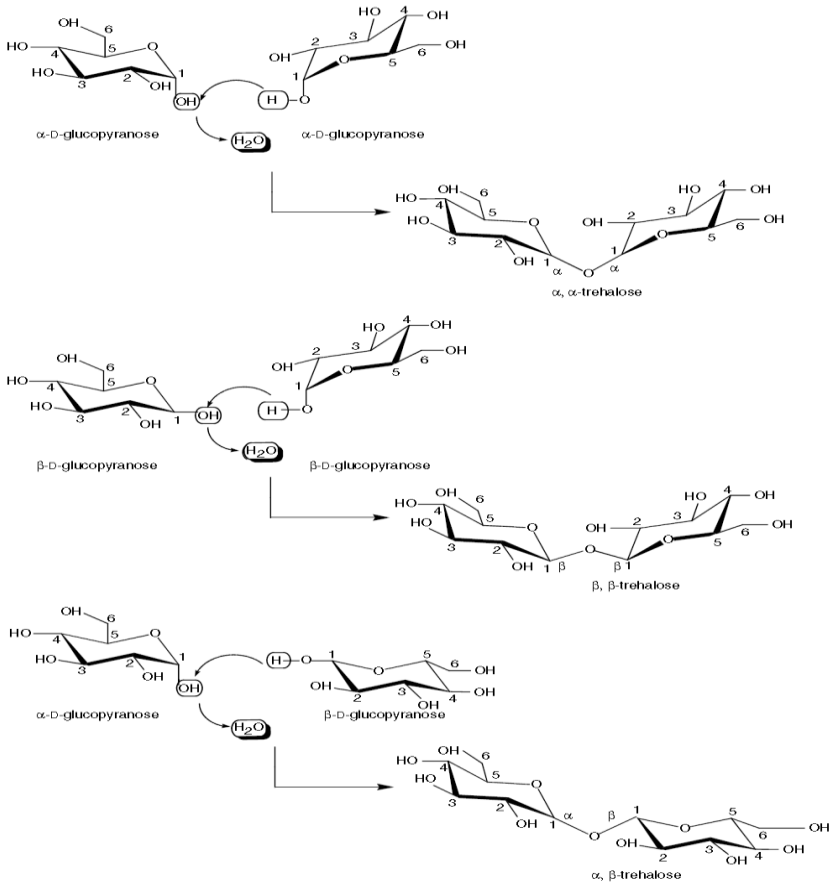


FIGURE 1.21
Formation of nonreducing 1→1 D-glucose disaccharides.

دی ساکاریدهای احیاء کننده

۱- لاکتوز: دی ساکارید احیاء کننده‌ای است که به فرم آزاد تنها در شیر یافت می‌شود. فراوان‌ترین ماده خشک شیر است. به طور متوسط میزان آن در شیر ٪۴/۸ بوده و حدود ٪۵۰ ماده جامد شیر را شامل می‌شود.

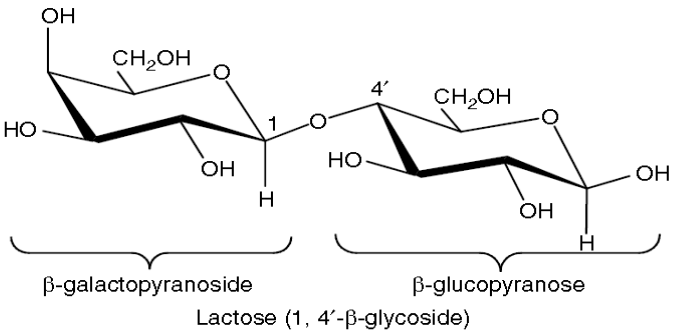


FIGURE 1.23
Structure of lactose.

β-D-galactopyranosyl-(β or α)-D glucopyranose

قند لاکتوز منشا تولید اسید لاکتیک در فرآورده‌های لبنی است. در جریان تولید پنیر بخش اعظم آن از لخته پنیر جدا شده و وارد سرم شیر یا آب پنیر (Whey) می‌شود. در ساختمان لاکتوز، گالاکتوز همواره به فرم β است در حالی‌که گلوکز می‌تواند به فرم α یا β باشد و به این ترتیب لاکتوز α یا β تولید می‌شود.

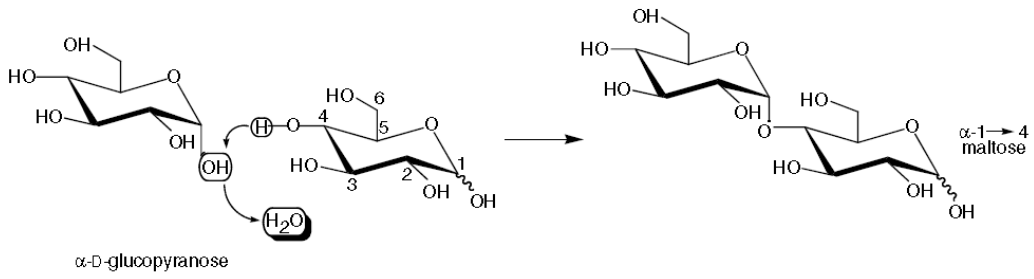
هیدرولیز لاکتوز می تواند توسط آنزیم لاکتاز (β-D- گالاکتوزیداز) یا توسط محلول‌های رقیق اسیدهای قوی صورت می‌گیرد، اما اسیدهای آلی ضعیف مثل اسید سیتریک که به سادگی ساکارز را هیدرولیز می کنند، قادر به هیدرولیز لاکتوز نمی باشند. از همین خاصیت جهت تعیین مقدار این دو قند در مخلوط‌ها استفاده می‌شود. لاکتوز نسبت به ساکارز و گلوکز حلالیت کمتری دارد و بنابراین سریع‌تر بلوری می‌شود. علاوه بر این شیرینی لاکتوز ۱/۶ (یک ششم) شیرینی ساکارز است.

برخی افراد به دلیل فقدان آنزیم لاکتاز در بدن خود قادر به تجزیه لاکتوز در بدن خود نیستند، خصوصا بعضی گروه‌های نژادی نظیر بومیان آمریکا. در این افراد لاکتوز بدون تجزیه وارد روده بزرگ شده و توسط میکروارگانیسم های روده بزرگ تخمیر شده و موجب بروز نفخ (به سبب تولید گاز) می شود که این وضعیت به عنوان عدم تحمل لاکتوز(Lactose intolerance) شناخته می‌شود. در چنین حالتی چنانچه بتوان شیر را قبلا تحت اثر آنزیم لاکتاز قرار داد تا ملکول لاکتوز شکسته شود، در این صورت می‌توان از بروز این مشکل جلوگیری نمود (شیرهای حاوی لاکتوز هیدرولیز شده).

اساسا لاکتوز در مقایسه با اکثر قندهای دیگر از حلالیت خوبی برخوردار نیست و این مساله موجب بروز مسائلی در فرآورده های تغلیظ شده حاوی آن در حرارت پایین می شود. مثلا در بستنی کریستال‌های درشتی از آن تشکیل می‌گردند. این کریستال‌ها اثر و احساس نامطلوبی در دهان ایجاد می‌کنند که به آن حالت شنی شدن Sandiness گفته می‌شود. دلیل این حالت این است که کریستالهایα لاکتوز درشت و خشن هستند و وجود مقادیر زیادی از آن‌ها در محصولی مثل بستنی و شیر تغلیظ شده موجب بروز حالت شنی در محصول می‌شود. توضیح اینکه لاکتوز به دو فرم کریستالی اصلی وجود دارد که عبارتند از α (آلفا) مونوهیدرات و β (بتا) انهیدرید. فرم α رایج‌ترین فرم کریستالی لاکتوز است که سایر اشکال لاکتوز به آن تبدیل می‌شوند. همچنین این فرم پایدارترین فرم کریستالی لاکتوز نیز است. لاکتوز β حلالیت بیشتری از فرم α دارد و به همین دلیل قابلیت کریستالیزاسیون آن کمتر است. در طی کریستالیزاسیون، چون لاکتوز α سریع‌تر کریستال می‌شود، به این ترتیب تعادل بین این دو فرم از بین می‌رود. پس مجددا برای جبران این تعادل لاکتوز β بیشتری به فرم α تبدیل می‌شود و این حالت تا جایی ادامه می‌یابد که تمام لاکتوز β به α تبدیل شود. زمانی‌که محلول حاوی لاکتوز به سرعت خشک شود (مثلا در جریان خشک کردن پاششی Spray drying شیر) لاکتوز آمورف یا بی‌شکل تشکیل می‌شود که در آن میزان لاکتوز به فرم‌های α و β نظیر مقدار این دو در محصول اولیه می باشد. یک ویژگی خاص لاکتوز آمورف این است که شدیدا جاذب الرطوبه است و رطوبت محیط را سریعا جذب می کند. طبیعتا این ویژگی در مواردی می تواند مشکل آفرین باشد، چون زمانی‌که میزان رطوبت جذب شده به ۸٪ برسد، لاکتوز مجددا حالت کریستالی به خود می‌گیرد و به صورت کریستالهای α

ظاهر می‌شود. با رشد این کریستال‌ها در فرآورده های پودری، چنین فرآورده‌هایی حالت کلوخه‌ای پیدا می کنند.

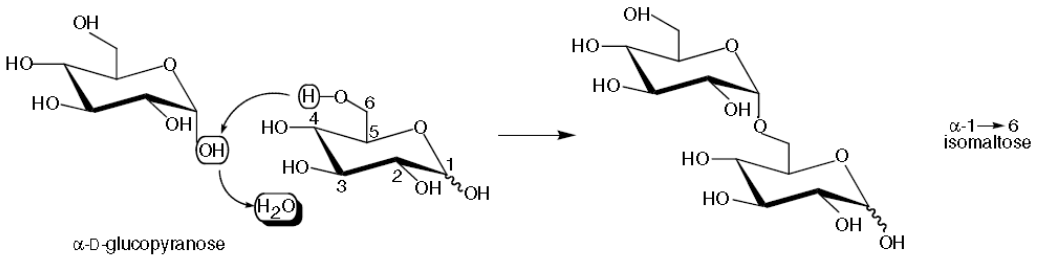
۲- **مالتوز**: دی ساکارید احیا کننده‌ای است که از ئیدرولیز نشاسته توسط آنزیم‌های دیاستاز (α یا β آمیلاز) تولید می‌شود. ساختار مالتوز شامل دو ملکول گلوکز با پیوند α ۱ به ۴ است.



α-D-glucopyranosyl-(1-4) (β or α)-D glucopyranose

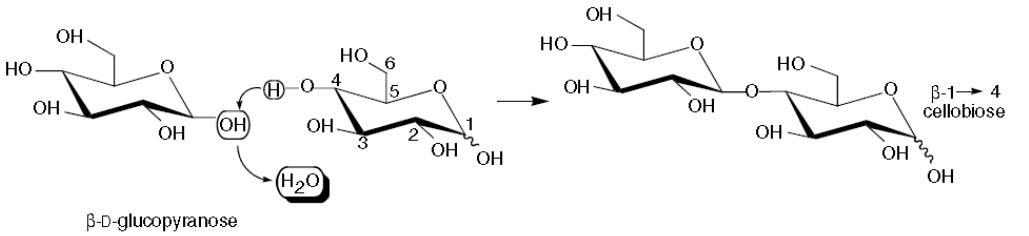
مالتوز دارای طعم خاص مالت است. مالتوز حاصل از نشاسته در صنایع تخمیری و مشروبات الکلی کاربرد دارد. به دلیل خاصیت احیا کنندگی این قند در فرآیند قهوه ای شدن میلارد شرکت می کند.

۳- **ایزومالتوز**: دی ساکارید احیاء کننده‌ای است که از هیدرولیز آمیلوپکتین یا گلیکوژن به دست می آید. ساختار آن از دو ملکول گلوکز با پیوند α ۱ به ۶ تشکیل شده است.



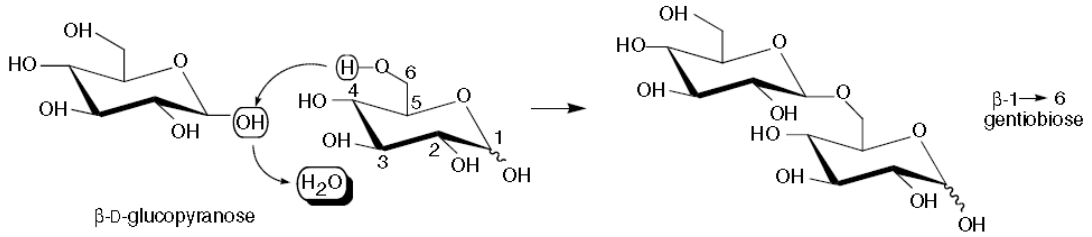
α-D-glucopyranosyl-(1-6) (β or α)-D glucopyranose

۴- **سلوبیوز**: از هیدرولیز سلولز بدست می آید و واحد ساختاری سازنده سلولز است. ساختار آن از دو ملکول گلوکز با پیوند β ۱ به ۴ تشکیل شده است.



β-D-glucopyranosyl-(1-4) (β or α)-D glucopyranose

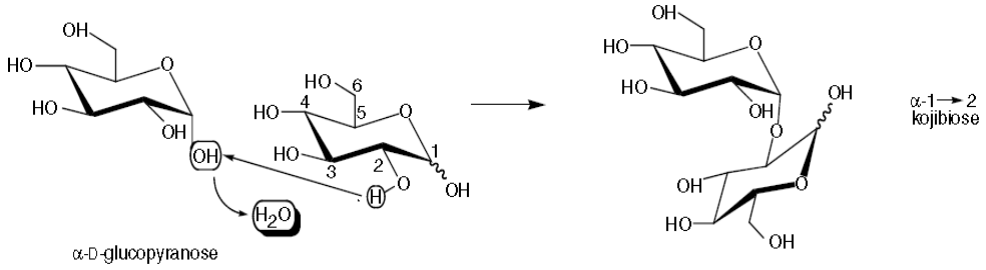
۵- **ژنیتوبیوز**: در ساختار آمیگدالین و کروسین وجود دارد. ساختار آن شامل دو ملکول گلوکز با پیوند β ۱ به ۶ است.



β-D-glucopyranosyl-(1-6) (β or α)-D glucopyranose

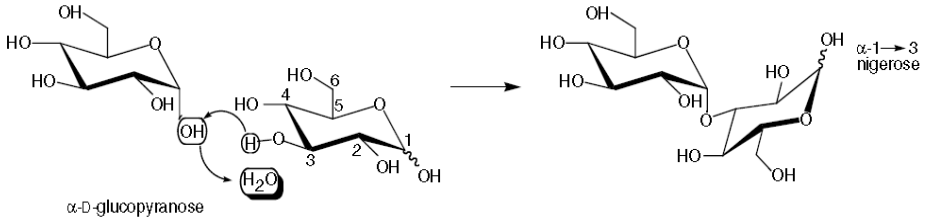
۶- **کوجیبوز** : ساختار آن از دو ملکول گلوکز با پیوند α ۱ به۲ تشکیل شده است.

α-D-glucopyranosyl-(1-2) (β or α)-D glucopyranose



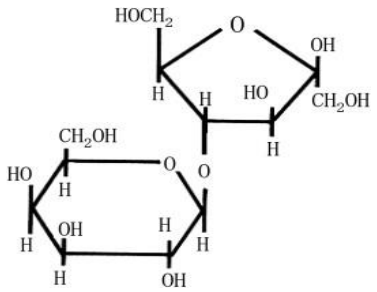
۷- **نیجروز**: ساختار آن از دو ملکول گلوکز با پیوند α ۱ به۳ تشکیل شده است.

α-D-glucopyranosyl-(1-3) (β or α)-D glucopyranose



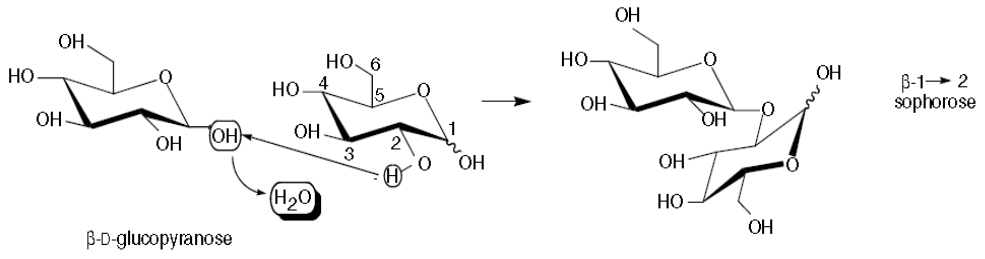
۸- **لاکتولوز**: ساختار آن شامل دو ملکول گالاکتوز و فروکتوز با پیوند β ۱ به ۴ است.

β-D-galactopyranosyl-(1-4)(β or α)-D frucofuranose



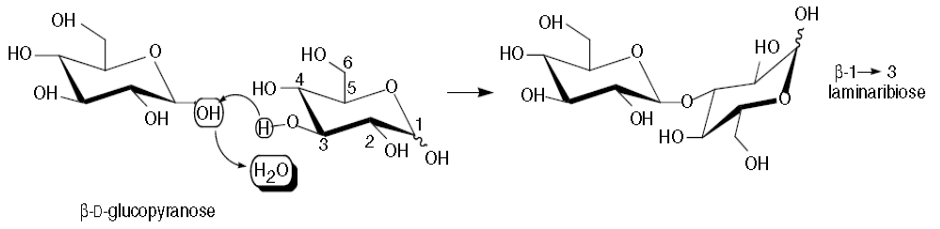
۹- **سوفروز**: دی ساکارید احیاء کننده‌ای است که در ساختار شیرین کننده غیر مغذی استویا Stevia حضور دارد که قدرت شیرین کنندگی آن ۳۰۰-۲۵۰ برابر ساکارز است. استویا شامل سوفروز+ بخش استرولی است. ساختار سوفروز شامل دو ملکول گلوکز با پیوند β ۱ به ۲ است.

β-D-glucopyranosyl-(1-2) (β or α)-D glucopyranose



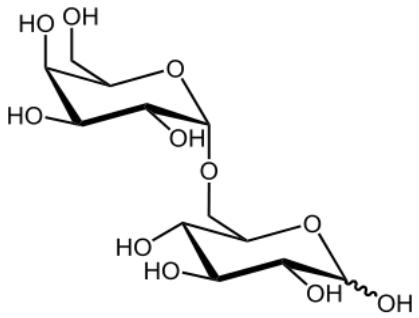
۱۰- **لامیناریبوز**: ساختار آن از دو ملکول گلوکز با پیوند β ۱ به۳ تشکیل شده است.

β-D-glucopyranosyl-(1-3) (β or α)-D glucopyranose



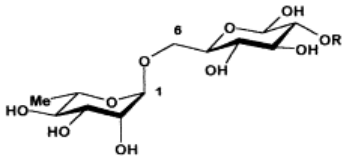
۱۱- **ملیبیوز**: ساختار آن شامل دو ملکول گالاکتوز و گلوکز با پیوند α ۱ به ۶ می باشد. این قند از تجزیه قندهای خانواده رافینوز بدست می‌آید و در اثر جدا شدن فروکتوز از رافینوز بدست می آید.

α-D-galactopyranosyl-(1-6)(β or α)-D glucopyranose



۱۲- **روتینوز**: ساختار آن به صورت زیر است:

β-L-rhamnopyranosyl-(1-6)(β or α)-D glucopyranose



Rutinose
α-L-Rha (1-6) Glu

در جدول زیر ساختار برخی از دی ساکاریدهای موجود در سیستم های بیولوژیکی به طور خلاصه آورده شده است.

Structure and Occurrence of Some Natural Disaccharides in Biological Systems

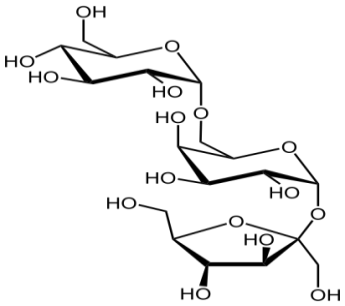
Name	Structure	Occurrence
Cellobiose	O-β-D-Glc*p*-(1→4)-D-Glc*p*	Unit of cellulose
Gentiobiose	O-β-D-Glc*p*-(1→6)-D-Glc*p*	Sugar component in glycosides such as amygdalin
Isomaltose	O-α-D-Glc*p*-(1→6)-D-Glc*p*	Unit of amylopectin and glycogen
Maltose	O-α-D-Glc*p*-(1→4)-D-Glc*p*	Free compound in malt, beer; small amounts in some fruits and vegetables; main unit of starch
Nigerose	O-α-D-Glc*p*-(1→3)-D-Glc*p*	Free compound in honey; unit of polysaccharide nigeran
Laminaribiose	O-β-D-Glc*p*-(1→3)-D-Glc*p*	Free compound in honey; unit of laminaran and of the glucan in yeasts
Kojibiose	O-α-D-Glc*p*-(1→3)-D-Glc*p*	Free compound in honey
Trehalose	O-α-D-Glc*p*-(1→1)-D-Glc*p*	Free compound in mushrooms; in the blood of insects and grasshoppers
Sucrose	O-β-D-Fru*f*-(2→1)-D-Glc*p*	Free compound in sugar cane, sugar beets, in many plants and fruits
Maltulose	O-α-D-Glc*p*-(1→4)-D-Fru*f*	Conversion product of maltose; free compound in malt, beer, and honey
Lactose	O-β-D-Gal*p*-(1→4)-D-Glc*p*	Free compound in milk and milk products
Melibiose	O-α-D-Gal*p*-(1→6)-D-Glc*p*	Degradation product of raffinose by yeast fermentation; free compound in cocoa beans
Mannobiose	O-β-D-Man*p*-(1→4)-D-Man*p*	Unit of polysaccharide guaran
Primverose	O-β-D-Xyl*p*-(1→6)-D-Glc*p*	Free compound in carob tree fruits

اولیگوساکاریدهای مهم با بیش از دو واحد قندی

۱- **رافینوز**: یک تری ساکارید است که در چغندر قند و حبوبات وجود دارد. از سه ملکول گالاکتوز+ گلوکز + فروکتوز تشکیل شده است. ساختار آن طوری است که فاقد خاصیت احیاء کنندگی است. ساختار آن شامل α- D - گالاکتوپیرانوزیل (۱-۶) ساکارز است.

خصوصیات رافینوز: ۱- قدرت چرخش نوری آن ۱/۸۵ برابر بیشتر از ساکارز بوده و بنابراین موجب اشتباه در اندازه گیری ساکارز چغندر قند در کارخانجات می شود. ۲- از بلوری شدن ساکارز در مرحله تولید شکر جلوگیری می کند. ۳- عدم وجود آنزیم های تجزیه کننده رافینوز در بدن موجب ایجاد نفخ می شود.

ساختار رافینوز به صورت ذیل است:



۲- **مانینوتریوز**: تری ساکارید است که در اثر تجزیه استاکیوز و جدا شدن فروکتوز از آن بوجود می آید. ساختار آن شامل: (گالاکتوز ۱-۶ گالاکتوز ۱-۶ گلوکز) می باشد.

۳- **ملی زیتوز**: تری ساکارید غیر احیاء کننده ای است که در عسل و شیره درختان جنگلی وجود دارد. ساختار آن شامل: (گلوکز۱-۲ فروکتوز ۳-۱ گلوکز)

۴- **استاکیوز**: تتراساکاریدی است که ساختار آن شامل α- D - گالاکتوز ۱-۶ رافینوز است.

αGal*p*(1→6)-αGal*p*(1→6)-αGlc*p*(1→2)-Fru*f*

Sucrose

Raffinose

Stachyose

۴- **ورباسکوز**: پنتا ساکاریدی است که ساختار آن شامل گالاکتوز ۱-۶ استاکیوز می‌باشد.

۵- **آجوکوز**: هگزا ساکاریدی است که ساختار آن شامل گالاکتوز ۱-۶ ورباسکوز می باشد.

رافینوز و استاکیوز به ترتیب تری و تترا ساکاریدهایی هستند که در حبوبات یافت می شوند. بدن انسان قادر به تجزیه آنها نیست و بنابراین در صورت مصرف حبوبات قبل از خارج کردن این ترکیبات، بدن دچار نفخ می شود. به همین علت در کارخانجات کنسروسازی جهت تولید محصولاتی مثل کنسرو لوبیا، آن را قبل از کنسرو کردن برای مدتی می خیسانند که هدف خارج کردن این ترکیبات نفاخ است.

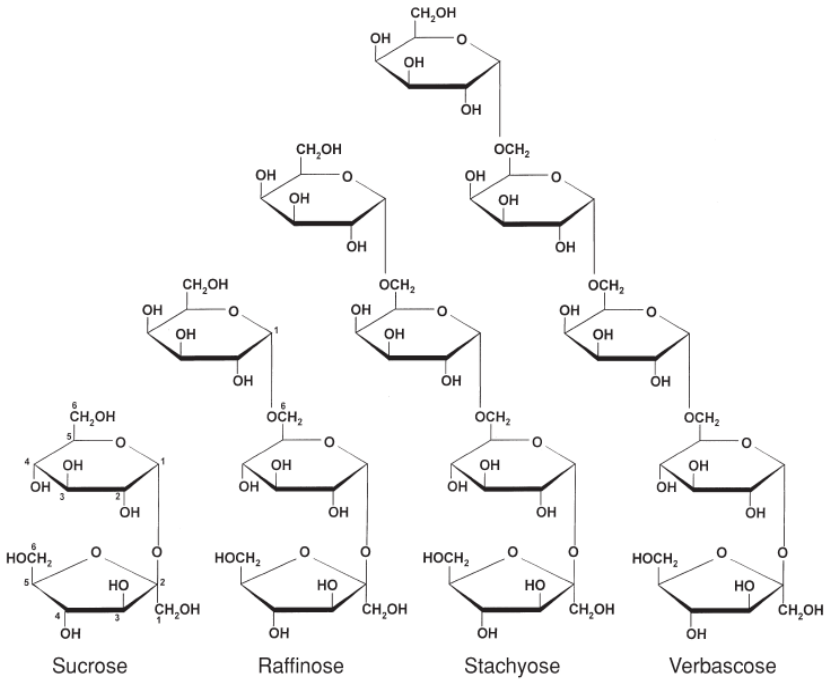


Fig. 2.2. Raffinose family of oligosaccharides (RFO).

Table 4.18. Structure and occurrence of oligosaccharides

Name	Structure	Occurrence
Disaccharides		
Cellobiose	O-β-D-Glc*p*-(1 → 4)-D-Glc*p*	Building block of cellulose
Gentiobiose	O-β-D-Glc*p*-(1 → 6)-D-Glc*p*	Glycosides (amygdalin)
Isomaltose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 6)-D-Glc*p*	Found in mother liquor during glucose production from starch
Lactose	O-β-D-Gal*p*-(1 → 4)-D-Glc*p*	Milk
Lactulose	O-β-D-Gal*p*-(1 → 4)-D-Fru*p*	Conversion product of lactose
Maltose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)-D-Glc*p*	Building block of starch, sugar beet, honey
Maltulose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)-D-Fru*f*	Conversion product of maltose, honey, beer
Melibiose	O-α-D-Gal*p*-(1 → 6)-D-Glc*p*	Cacao beans
Neohesperidose	O-α-L-Rha*p*-(1 → 2)-D-Glc*p*	Glycosides (naringin, neohesperidin)
Neotrehalose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 1)-β-D-Glc*p*	Koji extract
Nigerose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 3)-D-Glc*p*	Honey, beer
Palatinose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 6)-D-Fru*f*	Microbial product of saccharose
Rutinose	O-α-L-Rha*p*-(1 → 6)-D-Glc*p*	Glycosides (hesperidin)
Saccharose	O-β-D-Fru*f*-(2 → 1)-α-D-Glc*p*	Sugar beet, sugar cane, spread widely in plants
Sophorose	O-β-D-Glc*p*-(1 → 2)-D-Glc*p*	Legumes
Trehalose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 1)-α-D-Glc*p*	Ergot (*Claviceps purpurea*), young mushrooms
Trisaccharides		
Fucosidolactose	O-α-D-Fuc*p*-(1 → 2)-O-β-α-Gal*p*-(1 → 4)-D-Gal*p*	Human milk
Gentianose	O-β-D-Glc*p*-(1 → 6)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 2)-β-D-Fru*f*	Gentian rhizome
Isokestose (1-Kestose)	O-α-D-Glc*p*-(1 → 2)-O-β-D-Fru*f*-(1 → 2)-β-D-Fru*f*	Product of saccharase action on saccharose as a substrate
Kestose (6-Kestose)	O-α-D-Glc*p*-(1 → 2)-O-β-D-Fru*f*-(6 → 2)-β-D-Fru*f*	Saccharose subjected to yeast saccharase activity, honey
Maltotriose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)-D-Glc*p*	Degradation product of starch, starch syrup
Manninotriose	O-α-D-Gal*p*-(1 → 6)-O-α-D-Gal*p*-(1 → 6)-D-Glc*p*	Manna
Melezitose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 3)-O-β-D-Fru*f*-(2 → 1)-α-D-Glc*p*	Manna, nectar
Neokestose	O-β-D-Fru*f*-(2 → 6)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 2)-β-D-Fru*f*	Product of saccharase action on saccharose as a substrate
Panose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 6)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)-D-Glc*p*	Degradation product of amylopectin, honey
Raffinose	O-α-D-Gal*p*-(1 → 6)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 2)-β-D-Fru*f*	Sugar beet, sugar cane, widely distributed in plants
Umbelliferose	O-α-D-Gal*p*-(1 → 2)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 2)-β-D-Fru*f*	Umbelliferae roots
Tetrasaccharides		
Maltotetraose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)-D-Glc*p*	Starch syrup
Stachyose	O-α-D-Gal*p*-(1 → 6)-O-α-D-Gal*p*-(1 → 6)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 2)-β-D-Fru*f*	Widespread in plants (artichoke, soybean)
Higher oligosaccharides		
Maltopentaose	[O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)]$_4$-D-Glc*p*	Starch syrup
α-*Schardinger*-Dextrin, Cyclohexaglucan (α, 1 → 4)		Growth of *Bacillus macerans* on starch syrup
β-*Schardinger*-Dextrin, Cycloheptaglucan (α, 1 → 4)		
γ-*Schardinger*-Dextrin, Cyclooctaglucan (α, 1 → 4)		

TABLE 1.6

Structure and Occurrence of Tri-, Tetra-, and Pentasaccharides in Biological Systems

Name	Structure	Occurrence
Trisaccharides		
Maltotriose	O-α-D-Glc*p*-(1→4)-O-α-D-Glc*p*-(1→4)-D-Glc*p*	Degradation product of starch
Panose	O-α-D-Glc*p*-(1→6)-O-α-D-Glc*p*-(1→4)-D-Glc*p*	Free compound in honey; degradation product of amylopectin
Melezitose	O-α-D-Glc*p*-(1→3)-O-β-D-Fru*f*-(2→1)-D-Glc*p*	Free compound in nectars of many plants; in the sweet exudates of many trees, such as lime, pine, poplars
Raffinose	O-α-D-Gal*p*-(1→6)-O-α-D-Glc*p*-(1→2)-β-D-Fru*f*	Free compound in many plants, particularly in leguminous seeds such as soya beans, mung beans, etc.
Erlose	O-α-D-Glc*p*-(1→4)-O-α-D-Glc*p*-(1→2)-β-D-Fru*f*	Free compound in honey
Gentianose	O-β-D-Glc*p*-(1→6)-O-α-D-Glc*p*-(1→2)-β-D-Fru*f*	Free compound in the rhizomes of Gentiana varieties
Tetrasaccharides		
Maltotetraose	O-α-D-Glc*p*-(1→4)-O-α-D-Glc*p*-(1→4)-O-α-D-Glc*p*-(1→4)-D-Glc*p*	Free compound in starch hydrolyzate products
Stachyose	O-α-D-Gal*p*-(1→6)-O-α-D-Gal*p*-(1→6)-O-α-D-Glc*p*-(1→2)-β-D-Fru*f*	Free compounds in seeds of pulses
Pentasacharides		
Verbascose	O-α-D-Gal*p*-(1→6)-O-α-D-Gal*p*-(1→6)-O-α-D-Gal*p*-(1→6)-O-α-D-Glc*p*-(1→2)-β-D-Fru*f*	Free compound in seeds of pulses including cow peas, winged beans, lima beans; in the rhizomes of wool plant

پلی ساکاریدها

چنانچه تعداد واحدهای قند یا مونوساکارید در یک کربوئیدرات بیش از ۱۰ واحد باشد آن ترکیب قندی پلی ساکارید نامیده می‌شود. این ترکیبات همچنین به نام گلیکان هم نامیده می‌شوند و از واحدهای مونو ساکاریدی تشکیل شده‌اند که با پیوند گلیکوزیدی بهم متصل شده اند.در صورتی که پلی ساکاریدها از یک نوع واحد قندی تشکیل شده مثل نشاسته، سلولز هموپلی‌ساکارید خوانده می‌شود و چنانچه از بیش از یک نوع واحد قندی درست شده باشد مثل اکثر همی سلولزها، هتروپلی ساکارید نامیده می شود.

مهم ترین پلی ساکاریدهایی که در مواد غذایی وجود دارند عبارت اند از:

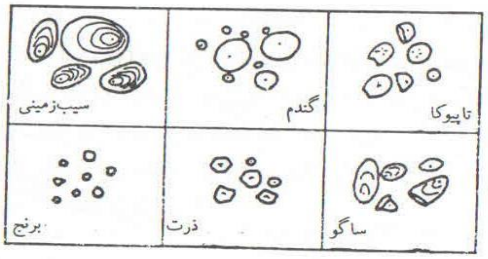
۱-نشاسته

نشاسته منبع ذخیره‌ی انرژی در گیاهان است و بعد از سلولز دومین کربوهیدرات فراوان در طبیعت است. نشاسته پلی‌مری از مولکول های گلوکز است. نشاسته در گیاهان بصورت ذرات و دانه‌های جدا از هم (گرانول) وجود دارد. شکل وابعاد این گرانول‌ها در محصولات مختلف منحصر به فرد است. بطوری که هم از نظر شکل و هم از نظر اندازه تا حدی می‌توان منبع نشاسته را شناسایی نمود.

گرانول‌های نشاسته به شکل بلوری هستند و از لایه‌های هم مرکزی تشکیل شده‌اند که این لایه‌ها در اطراف یک حلقه‌ی مرکزی که به نام ناف یا Hillum نامیده می‌شود به وجود می‌آید و این حلقه ها را به نام حلقه های رشد نشاسته نام گذاری می کنند.

اندازه‌ی گرانول های نشاسته بین یک تا صد میکرومتر است که در بین گرانول های نشاسته سیب زمینی دارای بزرگترین گرانول ها است (حدود ۵ الی ۱۰۰ میکرومتر) در حالی که برنج دارای کوچکترین گرانول هاست (۳ الی ۸ میکرومتر). از نظر اندازه:

برنج<ذرت<گندم < سیب زمینی



شکل ۱۴ ـ وضعیت گرانولهای نشاسته‌های مختلف در زیر میکروسکپ.

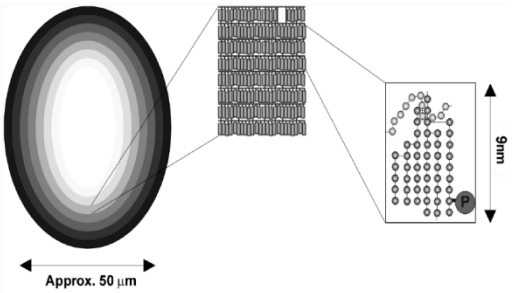


Fig. 3.1 Schematic representation of the molecular organisation of the starch granule.

Table 12.2 Starch granule characteristics

Starch	Type	Diameter microns (μm)	Morphology	Gelatinisation temp. °C	Pasting temp. °C (a)	Amylose content	Cooked properties
Maize (b)	Cereal	5–30	Round Polygonal	62–72	80	25	Opaque gel
Waxy Maize	Cereal	5–30	Round Polygonal	63–72	74	< 1	Clear cohesive
Tapioca	Root	4–35	Oval Truncated 'kettle drum'	62–73	63	17	Clear cohesive, tendency to gel
Potato	Tuber	5–100	Oval Spherical	59–68	64	20	Clear cohesive, tendency to gel
Wheat	Cereal	1–45	Round Lenticular	58–64	77	25	Opaque gel
Rice	Cereal	3–8	Polygonal Spherical Compound granules	68–78	81	19	Opaque gel
Sago	Pith	15–65	Oval Truncated	69–74	74	26	Opaque gel
High Amylose Maize	Cereal	5–30	Polygonal Irregular Elongated	63–92 (c)	> 90	50–90	Very opaque, very strong gel

(a) Measured for 5% starch suspension.
(b) Maize is also often referred to as 'corn', 'dent corn' or 'regular maize'.
(c) High amylose maize starches are not completely gelatinised in boiling water.

مهم‌ترین منبع تهیه نشاسته در صنعت ذرت است ولی نشاسته را می‌توان از منابع دیگر مثل گندم و سیب زمینی هم بدست آورد.

ساختار شیمیایی نشاسته

نشاسته از دو پلی مر آمیلوز و آمیلوپکتین تشکیل شده است.

آمیلوز: بخش خطی و غیرقابل انشعاب نشاسته است که ساختار پایه‌ی آن از دو مولکول گلوکز با پیوند α(۱→۴) تشکیل شده است.

آمیلوز در حضور عوامل کمپلکس دهنده از حالت کلاف به حالت مارپیچی در می آید. هر دور مارپیچ آمیلوز از ۶ واحد گلوکزی تشکیل شده است. معمولا بین ۵۰۰ تا ۶۰۰ واحد گلوکزی به هم متصل شده و آمیلوز را تشکیل می دهند.

بخش آمیلوزی در اغلب نشاسته های متداول در مواد غذایی، بخش کمتر نشاسته را در بر می گیرد (عموما ۱۷ الی ۳۰٪ وزن نشاسته).

یکی از واکنش‌هایی که برای شناسایی نشاسته استفاده می‌شود واکنش آن با ید است. معمولا رنگ نشاسته با ید به عنوان تست تشخیص تقلب مورد استفاده قرار می گیرد که این رنگ آبی ید که در عمل ید بر روی نشاسته به وجود می آورد مربوط به بخش آمیلوزی آن است، در حالی که بخش آمیلو پکتین رنگ قرمز را به وجود می آورد.

بسته به میزان اتصال ید به مارپیچ (طول زنجیره) رنگ‌های مختلفی بوجود می آید.

طول زنجیره	رنگ تولیدی با ید	نام
۱۲	بدون رنگ	آکرودکسترین
۱۲-۱۵	قهوه‌ای	مالتودکسترین
۲۰-۳۰	قرمز	اریترودکسترین
۳۰-۳۵	ارغوانی	
>۴۵	آبی	

با توجه به این که در آمیلوزهای طبیعی بیش از ۴۵ مولکول گلوکز وجود دارد بنابراین کمپلکس ید با آمیلوز به رنگ آبی است.

آمیلوز توسط هر ماده‌ی آلی قطبی که کمی درآب حل می‌شود مثل الکل آمیلیک می‌تواند رسوب دهد و از این خاصیت برای جداسازی دو پلی‌مر آمیلوز وآمیلوپکتین استفاده می‌شود. علاوه بر این آمیلوزها می توانند با مواد مختلفی مثل اسیدهای چرب و ترکیبات طعم زا ترکیب شوند (به دور آن ها مارپیچ تشکیل دهند) در نتیجه می‌توانند آن هارا به این طریق به داخل محصولات غذایی اضافه کنند.

از آمیلوز می‌توان به عنوان لایه‌ها یا فیلم استفاده کرد ودر بسته بندی مواد استفاده کرد (بسته بندی قابل خوردن Edible coating مثل بسته بندی پنیر).

آمیلوپکتین: در بیشتر نشاسته‌ها بخش اصلی نشاسته را تشکیل می‌دهد و بیش از ۷۰ درصد وزن نشاسته را شامل می‌شود. در این پلی‌مر نیز یک زنجیر اصلی با اتصالات α(۱→۴) وجود دارد ولی به ازا هر ۷ تا ۸ واحد گلوکز یک زنجیره جانبی با ۳۰-۲۰ مولکول گلوکز قرار دارد که در این زنجیره هم اتصالات از نوع α(۱→۴) است فقط در محل انشعابات اتصالات از نوع α(۱→۶) است.

از نظر وزن مولکولی آمیلوز بین ۱۰۰۰-۱۰۰ هزار دالتون است در حالی که وزن مولکولی آمیلوپکتین به Da۱۰۰۰۰۰۰ هم می‌رسد.

با توجه به این که بخش انشعابی آمیلوپکتین در ایجاد رنگ با ید دخالت دارد و این بخش انشعابی دارای حداکثر ۳۰ مولکول گلوکز است در نتیجه رنگ ایجاد شده توسط آمیلوپکتین با ید به رنگ قرمز باشد.

براساس نسبت آمیلوز به آمیلوپکتین نشاسته را به سه دسته تقسیم می‌کنند:

۱-**آمیلوز بالا**: این دسته بیش از ۷۵٪ آمیلوز دارند مثل نخود فرنگی وذرت نشاسته‌ای (رنگ آبی با ید)

۲-**آمیلوز متوسط**: بین ۳۰-۱۷ درصد آمیلوز دارند مثل ذرت معمولی، گندم، سیب زمینی و برنج (رنگ ارغوانی با ید)

۳-**آمیلوز پایین**: میزان آمیلوز تقریبا صفر است.مثل ذرت مومی Waxy Corn(رنگ قرمز با ید)

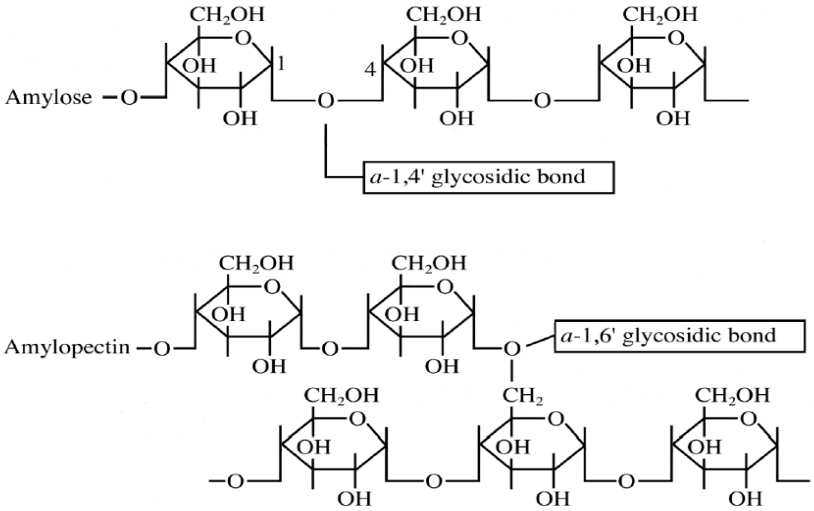


Fig. 7.2 Haworth representations of amylose and amylopectin.

ژلاتینه شدن Gelatinization

نشاسته معمولی(Native starch) در آب سرد نامحلول است با این حال می‌تواند مقدار کمی آب حدود ۱۷-۱۰٪ جذب کند مقداری متورم شود. در این حالت مقدار جذب آب محدود است و تا دمای ۶۵ درجه افزایش حجم محدودی در گرانول حاصل می‌شود. ضمنا این تورم برگشت پذیر است.

در اثر حرارت دادن مخلوط نشاسته در آب، نشاسته شروع به جذب آب می‌کند و در این حالت آب می تواند به راحتی در ساختار گرانول‌ها نفوذ کند و ساختار شعاعی آن‌ها را از بین ببرد. درجه‌ی حرارتی که در آن تورم برگشت ناپذیر اتفاق می‌افتد به نام دمای ژلاتینه شدن است و به این تورم برگشت ناپذیر هم **ژلاتینه شدن** گفته می‌شود. اندازه‌گیری افزایش ویسکوزیته محیط آبی حاوی نشاسته در اثر حرارت یک روش ساده برای ارزیابی پیشرفت ژلاتینه شدن می‌باشد. به طور کلی ژلاتینه شدن اکثر نشاسته‌ها تا حرارت ۹۵ درجه سانتیگراد صورت می‌گیرد. برای بررسی خصوصیات نشاسته در طی حرارت‌دهی می‌توان از دستگاه آمیلوگراف برابندر استفاده نمود. در شکل زیر یک نمودار معمول مربوط به پخت نشاسته‌های گندم، سیب زمینی و ذرت آورده شده است.

The parameters provided by the Amylograph are:

- Pasting temperature
- Peak viscosity (in Brabender Units)
- Holding strength (reading at the end of the 95°C heating period)
- Breakdown (peak viscosity – holding strength)
- Final viscosity (reading at the end of the cooling period)
- Setback (final viscosity – holding strength)

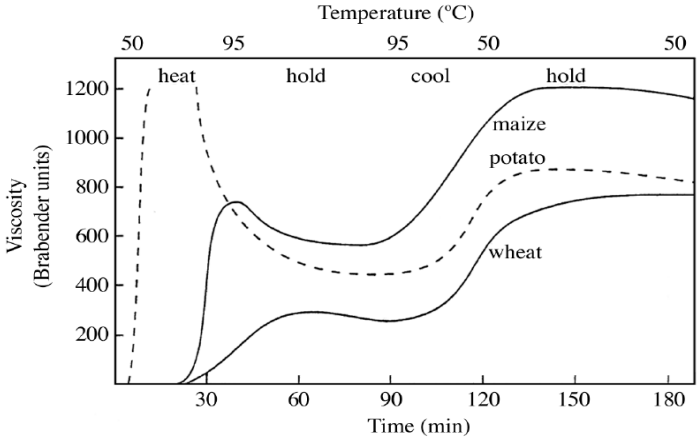


Fig. 7.5 Cooking curves for wheat, potato and corn (maize) starches (8% w/w) in the Brabender Amylograph. (Reprinted from Cornell HJ and Hoveling AW *WheatChemistry and Utilization* p. 149, 1998, with kind permission of CRC Press, Boca Raton, FL, USA).

عوامل موثر بر ژلاتینه شدن

۱-میزان آمیلوز نشاسته

با دمای ژلاتینه شدن ارتباط مستقیم دارد یعنی هرچه آمیلوز بیشتر می‌شود، دمای ژلاتیناسیون بالاتر می رود. به عنوان مثال دمای ژلاتینه شدن ذرت مومی ۶۵ درجه، ذرت معمولی ۹۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و نشاسته‌های آمیلوز بالا مثل نخود فرنگی و ذرت نشاسته ای بین ۱۸۰-۱۷۰ می باشد.

۲-اندازه‌ی گرانول

با زمان ودمای ژلاتینه شدن رابطه‌ی عکس دارد یعنی گرانول‌های بزرگتر در دماهای پایین‌تر متورم می شوند. مثلا دمای ژلاتینه شدن نشاسته‌ی سیب زمینی از برنج کمتر است. نشاسته‌هایی که دارای گرانول های بزرگتر هستندPick یا حداکثر ویسکوزیته ی بالاتری دارند.

۳- لیپیدها

کمپلکس اسیدهای چرب با آمیلوز مانع از نفوذ آب به داخل گرانول‌ها و خروج آمیلوز به فضای بین گرانولی و بنابراین افزایش دما و زمان ژلاتینه شدن می‌شود.

۴-حضور ترکیباتی مثل قندها

قندها بخصوص در غلظت‌های بالا با نشاسته رقابت می‌کنند و از آب‌گیری نشاسته جلوگیری می‌کنند بنابراین باعث افزایش دمای ژلاتینه شدن می‌شود.

مشخص شده که قندها در غلظت بالا باعث کاهش میزان ژلاتینه شدن، کاهش حداکثر ویسکوزیته‌ی قابل دسترسی می‌شوند که در این رابطه دی ساکاریدها از مونو ساکاریدها موثرترند.

۵-pH:

در محدوده ی pH ۴ تا ۷ که اکثر مواد غذایی دارای pHدر این محدوده هستند غلظت یون H^+(PH) اثر کمی روی تورم و ژلاتینه شدن نشاسته دارد.در حالی که در محصولات با pH پایین مثل سس‌های

سالاد کاهش مشخصی در حداکثر ویسکوزیته و هم چنین کاهش سریع ویسکوزیته در طول سرد کردن آن ها مشاهده می شود.

روتروگرید شدنRetrogradation (برگشت به عقب، واپس گرایی)

از نظر شیمیایی روتروگریدشدن تشکیل مجدد پیوندهای هیدروژنی بین نشاسته است (بویژه آمیلوز). هنگامی که خمیر داغ نشاسته خیلی سریع سرد شود تشکیل ژل (Gelation) می‌دهد اما اگر خمیر را بصورت آرام سرد کنیم در این حالت به دلیل کاهش انرژی جنبشی سیستم مولکول‌های آمیلوزی که بصورت پراکنده در محیط هستند، دیگر انرژی جنبشی خمیر نشاسته به حدی نیست که از تمایل و آمادگی آن‌ها جهت پیوستن به یکدیگر جلوگیری کند. بنابراین با سرد شدن محیط مولکول‌های آمیلوز می توانند به یکدیگر و همین طور به شاخه‌های آمیلوپکتین متصل شوند. در این حالت به دلیل اینکه این مولکول‌های آمیلوز خطی هستند و ممانعت فضایی بین آنها کم است بنابراین می‌توانند به آرامی در کنارهم قرار بگیرند و بین آن‌ها پیوند هیدروژنی برقرار شود که این امر تحت عنوان **برگشت به عقب یا روتروگرید شدن** نشاسته نام گذاری می شود. مثل تشکیل پوسته روی آش، سوپ و فرنی.

بطور خلاصه :

۱- سرد کردن دیسپرسیون نشاسته در آب موجب تشکیل پیوندهای هیدروژنی نشاسته-نشاسته و کاهش پیوندهای هیدروژنی آب-نشاسته می‌گردد.

۲- خطی بودن زنجیره‌های آمیلوزی موجب ممانعت فضایی کمتر، تحرک کمتر و نزدیک شدن بیشتر زنجیره‌ها به یکدیگر و تشکیل سریع‌تر پیوند هیدروژنی نسبت به مولکول‌های آمیلوپکتین می‌شود.

۳-اگر محلول نشاسته غلیظ باشد و سرعت سرد کردن بالا باشد پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های نشاسته در نقاط محدودی تشکیل می شود که در این حالت آب را گیر می‌اندازد و شبکه ی ژل مانند به وجود می‌آید (نشاسته روتروگرید نمی‌شود).

۴- رقیق محلول نشاسته یا سرد کردن آرام محلول‌های غلیظ نشاسته موجب تشکیل پیوندهای هیدروژنی در نتیجه تبدیل شکل آمورف به کریستالی (روتروگرید شدن) می‌شود.

۵-نسبت آمیلوز به آمیلوپکتین بیشتر باعث روترگراید شدن سریع‌تر می‌شود.

اثر طول زنجیره بر روی روتروگرید شدن

۱- رشته های بلند زنجیر با طول بیش از ۲۰۰۰ واحد گلوکز تمایل کمی به روتروگرید شدن دارند.

۲- نشاسته‌هایی با طول زنجیره متوسط (حدود ۴۰۰ مولکول گلوکز) تمایل زیادی به روتروگرید شدن دارند.

۳- رشته های زنجیر کوتاه (در حدود ۳۰- ۲۰ واحد گلوکز) تمایلی به روتروگرید شدن ندارند.

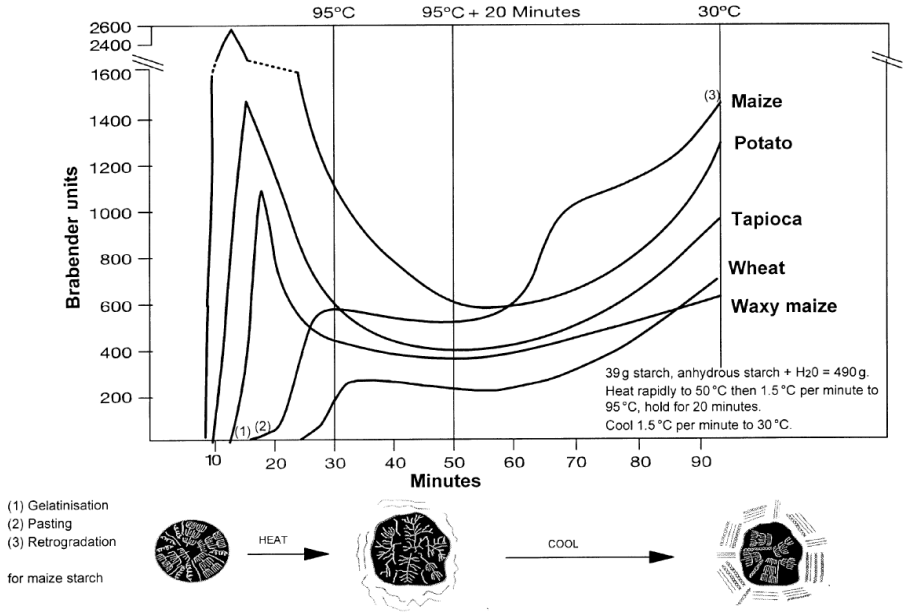


Fig. 12.3 Changes in traditional native starch during processing.

یکی از دلایل اصلی در بیاتی نان پدیده‌ی روتروگرید شدن بویژه روتروگریدشدن آمیلوپکتین است. زنجیره‌های آمیلوپکتینی با توجه به اتصالات جانبی خیلی زیادی که دارند خیلی دیر روتروگرید می‌شوند. به همین دلیل است که بیاتی نان در طول زمان نسبتا طولانی بعد ازپخت به وقوع می‌پیوندد.

در رابطه با نان پدیده‌ی روتروگرید شدن می‌تواند در طی دو مرحله به وقوع بپیوندد که مرحله اول بلافاصله بعد از پخت نان و مربوط به آمیلوز است. به این صورت که در طی پخت نان در اثر حرارت بالا مولکول‌های آمیلوز از گرانول‌های متورم شده‌ی نشاسته خارج و سپس در طی فرآیند سرد کردن نان می تواند در کنار یکدیگر قرار بگیرند و اصطلاحا روتروگرید شوند که این حالت به نان حالت ارتجاعی می-دهد، بطوری که اگر نان را فشار دهیم مجددا ساختار خود را به دست می‌آورد. به هر حال بیاتی اصلی نان ناشی از روتروگرید شدن آمیلوپکتین است که در طی زمان نگهداری نان به وقوع می‌پیوندد بطوری که زنجیره‌های آمیلوپکتینی بهم متصل می‌شوند و بین آن‌ها پیوند هیدروژنی برقرار می‌شود بطوری که به ازای تشکیل هر پیوند هیدروژنی یک مولکول آب از زنجیره خارج می‌شود. اتصالات بین آمیلوپکتین به دلیل اینکه تعداد اتصالات کمتر است ساختار ضعیف‌تری دارد و در نتیجه با حرارت دهی در دمای بالاتر از ۵۵ درجه می‌توان بخشی از این اتصالات را شکست و بنابراین ساختار اولیه‌ی نان تا حدی قابل بازیابی است. باتوجه به اینکه اتصالات بین آمیلوزها بیشتر و قوی تر است بنابراین چنین حرارت دهی نمی‌تواند تمام ساختار اولیه‌ی نان را بصورت کامل بازیابی کند.

بایستی توجه نمود که در جریان بیات شدن نان، موضوع از دست رفتن آب از ماده بیات شده چندان مطرح نیست زیرا با حرارت دادن نان می‌توان آن را تا حدودی به حالت اولیه بازگرداند. بنابراین بیاتی در نتیجه از دست دادن رطوبت نیست بلکه نان در اثر بیاتی رطوبت از دست می دهد. عمل بیات شدن در

اثر انجماد کاملا متوقف می‌شود بنابراین با انجماد نان می‌توانیم از بیات شدن نان جلوگیری کنیم. در دمای ۴ درجه سانتیگراد سرعت روتروگرید شدن نشاسته حد ماگزیمم خود است و بنابراین نگهداری در یخچال باعث تسریع بیاتی می‌شود. استفاده از چربی ها و مواد امولسیون کننده می‌تواند باعث جلوگیری از اتصال زنجیره‌های آمیلوزی و بنابراین مانع از بیاتی نان شود.

تقسیم بندی انواع نشاسته از نظر قدرت تشکیل ژل

۱- خمیر نشاسته غلات نظیر گندم، ذرت و برنج پس از سرد شدن تشکیل ژل مناسب اما تاری می دهد که قدرت ژلی آن متوسط است.

۲- خمیر نشاسته ساقه‌ها و ریشه‌ها (کاساوا و سیب زمینی) ژل شفاف ولی ضعیف تولید می‌کنند.

۳- نشاسته‌های آمیلوز بالا(نخود فرنگی) قدرت ژلی بالا و ظاهر بسیار کدر دارند. این نشاسته‌ها برای ژلاتینه شدن نیاز به دمای بالا دارند.

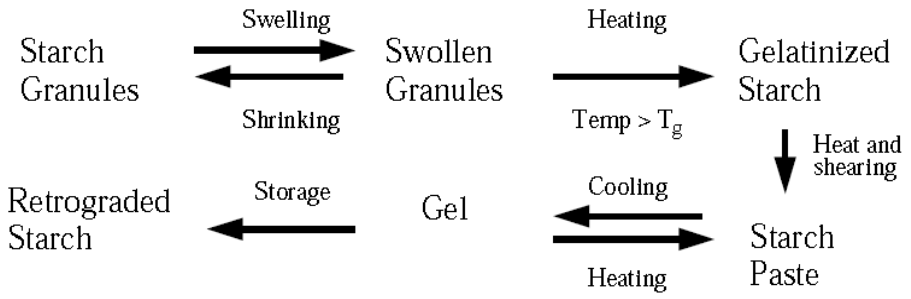


FIGURE 7.3 Transformation of starch structures.

اصلاح (Modification) نشاسته

نشاسته‌های طبیعی دارای خصوصیات نامطلوبی جهت کاربرد صنعتی هستند مثل عدم حلالیت نشاسته در آب سرد، وکاهش ویسکوزیته، و قدرت سفت شوندگی بعد از پخت. علاوه براین بعداز انجام پدیده‌ی ژلاتینه شدن که نظم ساختمانی از بین می‌رود پدیده‌ی روتروگرید شدن به وقوع می‌پیوندد که موجب جدا شدن آب در سیستم‌های غذایی حاوی نشاسته می‌شود (سینرزیس).

به هر حال می‌توان این مشکلات موجود در نشاسته را از طریق وارد کردن گروه‌های یونی و هیدروفوب برطرف نمود. عمل بهبود نشاسته می‌تواند موجب تغییر خصوصیات نشاسته (شامل ویسکوزیته و ثبات آن) در محصول نهایی شود. عملکرد نشاسته را می‌توان از طریق روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیوتکنولوژیکی بهبود داد.

در روش‌های فیزیکی هدف بهبود حلالیت نشاسته در آب و تغییر در اندازه ذرات است. روش‌های فیزیکی شامل تیمار گرانول‌های نشاسته تحت شرایط مختلف ترکیب رطوبت/دما، فشار، نیروی برشی shear، یا تشعشع است. به هر حال روش‌های شیمیایی به طور گسترده‌ای جهت بهبود نشاسته مورد

استفاده قرار می‌گیرند. معمول‌ترین روش‌های شیمیایی جهت بهبود نشاسته عبارتند از تیمار اسیدی، ایجاد اتصال عرضی Cross linking، اکسیداسیون، و جایگزینی (شامل استری کردن Esterification و اتری کردن Etherification) است.

برای بهبود نشاسته به روش شیمیایی اصلاح نشاسته می‌تواند در ۳ وضعیت زیر صورت بگیرد:

۱- در سوسپانسیون که در این حالت نشاسته در آب پراکنده می‌شود و واکنش شیمیایی در محیط آبی انجام می‌گیرد تا زمانی که آن ویژگی مطلوب بدست بیاید سپس سوسپانسیون فیلتر شده و بعد از شست و شو، خشک می‌گردد.

۲- در وضعیت خمیری (Paste) که در این حالت نشاسته با کمک مواد شیمیایی و در حضور مقدار کم آب ژلاتینه شده و سپس خمیر همزده می‌شود و زمانی‌که واکنش کامل گردد، عمل خشک کردن نشاسته انجام می‌گیرد.

۳- در حالت جامد که در این حالت نشاسته‌ی خشک با مواد شیمیایی حل شده در آب مرطوب می‌شود سپس خشک شده و نهایت در دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه واکنش تکمیل می‌شود.

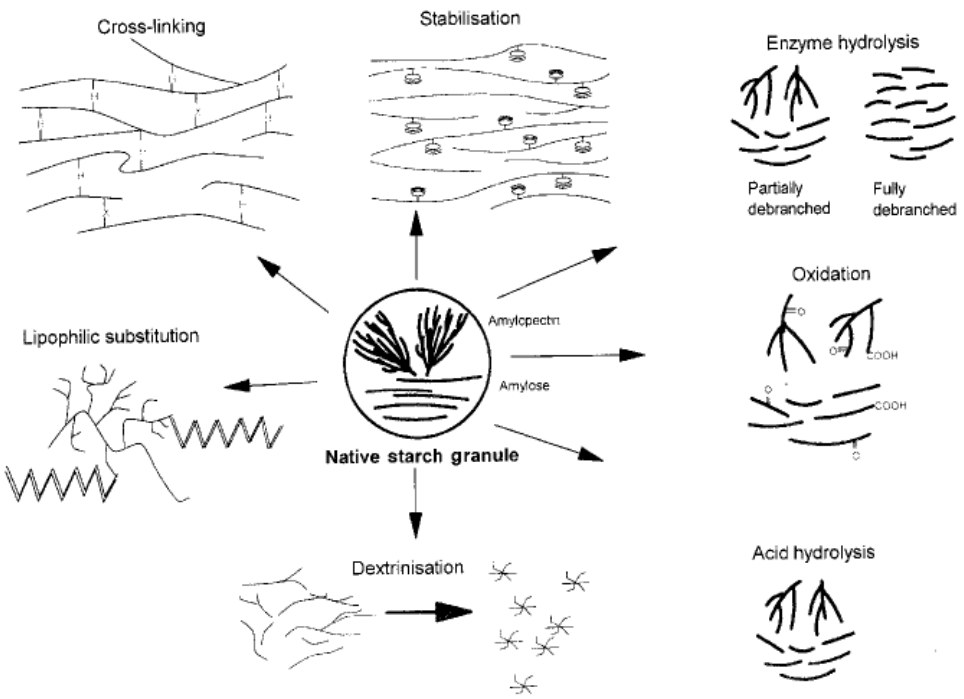


Fig. 5.1 Chemical and biochemical modifications of starch.

مهمترین روشهای اصلاح شیمیایی عبارتند از:

۱-هیدرولیز اسیدی یا نشاسته‌های رقیق شده با اسید

در این روش نشاسته بصورت جزئی توسط اسید هیدرولیز می‌شود. مشخص شده که در این حالت آمیلوپکتین بیشترازآمیلوز هیدرولیز می‌شود. بنابراین چون هم جذب آب و هم افزایش ویسکوزیته از وظایف آمیلوپکتین است پس ویسکوزیته‌ی خمیرهای حاصل از نشاسته کاهش می‌یابد و سرعت روتروگرید شدن افزایش می‌یابد ودمای ژلاتینه شدن نیز زیاد می‌شود (چون میزان آمیلوز افزایش می‌یابد) در نتیجه این نوع نشاسته را در محصولاتی که انتقال حرارت از نوع جابجایی است بیشتر مورد استفاده قرار می‌دهند.

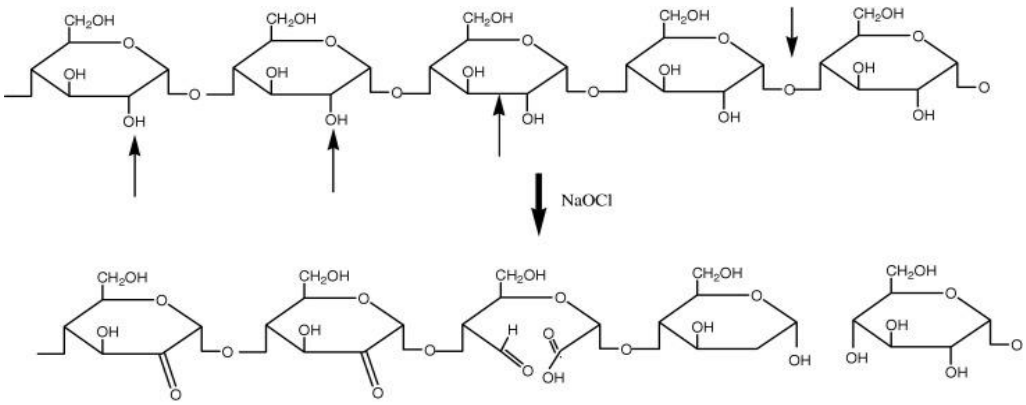
۲- اکسیداسیون

در این روش بااستفاده از مواد اکسید کننده بویژه هیپوکلریت سدیم (که در مواد غذایی کاربرد بیشتر دارد) عمل اکسیداسیون نشاسته صورت می‌گیرد. این حالت باعث شکستن پیوندهای گلیکوزیدی و اکسیداسیون گروه‌های هیدروکسیل به گروه‌های کربونیل وکربوکسیل می‌شود. شکستن پیوندهای گلیکوزیدی موجب دپلیمریزاسیون آمیلوز و آمیلوپکتین و در نتیجه باعث کاهش ویسکوزیته‌ی خمیر ناشی از آن می‌شود. تشکیل گروه‌های کربونیل و کربوکسیل (به طور غیر پیوسته بر روی زنجیره) موجب کاهش درجه‌ی حرارت ژلاتیناسیون، افزایش حلالیت و هم چنین کاهش قدرت ژل کنندگی نشاسته می‌شود.

بدلیل اینکه گروه‌های کربونیل و کربوکسیل از نظر فضایی حجیم هستند درنتیجه موجب ممانعت از بهم پیوستن آمیلوزها و بنابراین جلوگیری از پدیده‌ی روتروگرید شدن می‌گردند. بنابراین نشاسته‌های اکسیده، خمیرهایی با شفافیت وثبات بالاتر ازخمیر نشاسته های معمول دارند.

مهم‌ترین خصوصیات نشاسته‌های اکسیده عبارتند از:

الف)ژلاتینه شدن در آب سرد ب)کاهش ویسکوزیته ج)روتروگریدشدن کمتر د)افزایش شفافیت خمیر نشاسته



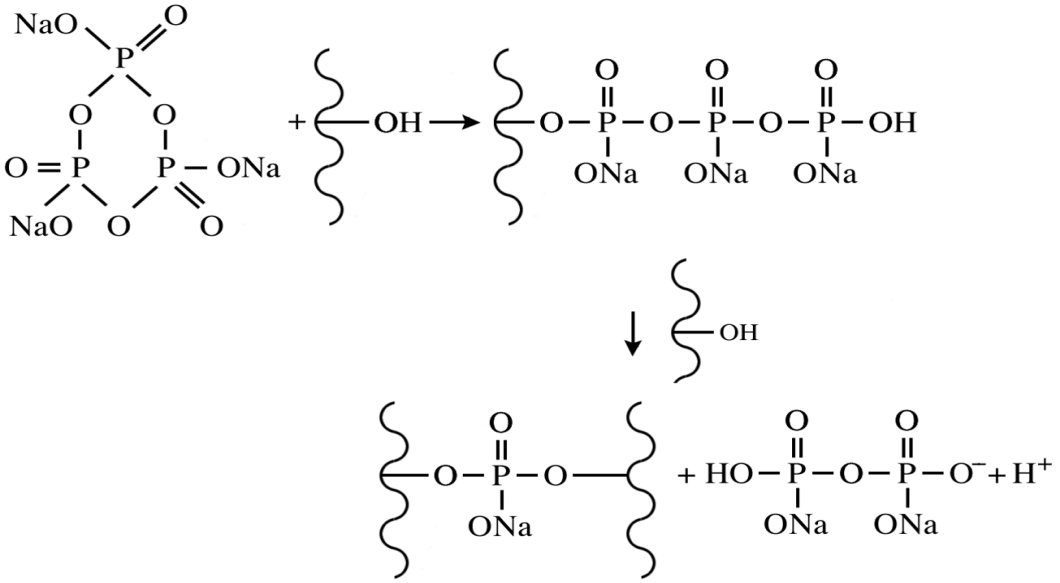
۳-ایجاد اتصالات عرضی Cross Linking

در ساختار نشاسته دو نوع گروه هیدروکسیل OH وجود دارد که به آن‌ها اولیه و ثانویه می‌گویند.

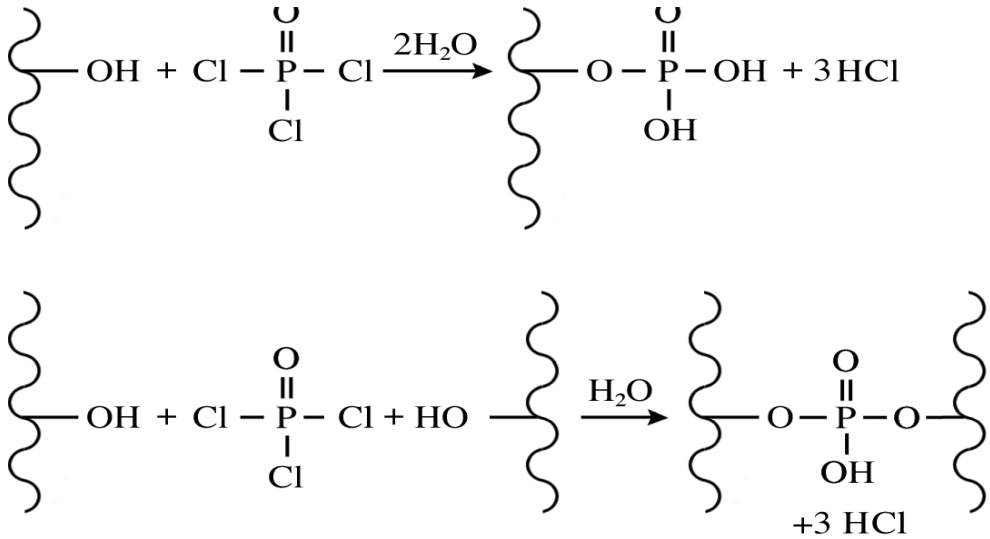
اولیه:۶-OH ثانویه:۲- OH و ۳-OH

این گروه‌های هیدروکسیل قادرند با ترکیباتی نظیر فسفریل کلرید و سدیم تری متافسفات و مخلوط سدیم تری متا فسفات و سدیم تری پلی فسفات واکنش داده و ایجاد اتصالات عرضی نمایند.

واکنش نشاسته با تری سدیم متافسفات که موجب تشکیل Monostarch phosphate و Distarch phosphate می‌شود به صورت ذیل است:



واکنش نشاسته با اکسی کلرید فسفر که موجب تشکیل Starch phosphate و Distarch phoshphate می شود:



نشاسته‌های با اتصالات عرضی کم دارای پیک ویسکوزیته‌ی بالاتری نسبت به نشاسته‌های معمولی هستند و کاهش ویسکوزیته در آن‌ها کندتر صورت می‌گیرد. اتصال عرضی ایجاد شده در واقع باعث افزایش ثبات گرانول می‌شود بطوری که موجب می‌شود گرانول‌های متورم شده بصورت دست نخورده باقی بمانند

که این امر موجب جلوگیری از کاهش ویسکوزیته و افزایش مقاومت در برابر نیروهای برشی مکانیکی مثل هم زدن می‌شود. افزایش میزان اتصالات عرضی موجب کاهش تورم گرانول و کاهش ویسکوزیته می شود بطوری که نشاسته های با اتصال عرضی بالا نمی‌توانند حتی در آب جوش وحتی در شرایط اتوکلاو ژلاتینه شوند.

نشاسته‌های با قدرت تورم بالا مثل ذرت مومی و نشاسته‌های حاصل از غده‌ها و ریشه‌ها شکننده هستند ودر اثر حرارت دهی و هم زنی طولانی براحتی شکسته می‌شوند. این نشاسته ها به اسید حساسیت زیادی دارند بطوری که موجب کاهش سریع ویسکوزیته در آن‌ها می‌شود. ایجاد اتصالات عرضی در این نشاسته-ها موجب کمک به جلوگیری از گسیختن گرانول‌های نشاسته و مانع از از دست رفتن ویسکوزیته تحت شرایط اسیدی می‌شود. نشاسته‌های با پیوند عرضی بالا به عنوان عامل قوام دهنده در پوشش‌های سالاد Salad Dressing مورد استفاده قرار می‌گیرند. چون در این محصولات pH پایین است و در فرآیند تولید آن‌ها از عملیات هموژناسیون (که نیروی برشی بالا در آن استفاده می‌شود) و حرارت‌دهی استفاده می‌شود. درنتیجه استفاده از نشاسته‌هایی با اتصالات عرضی باعث ثبات ویسکوزیته در محصول می‌شود. علاوه بر این نشاسته‌هایی با پیوند عرضی نرخ ژلاتینه شدن پایینی دارند و در مواد غذایی کنسروی که باید تحت شرایط استریل قرار گیرند مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این محصولات نشاسته‌های با اتصال عرضی به دلیل ویسکوزیته‌ی کمی که به وجود می آورند کمک می‌کنند که نرخ انتقال حرارت در محصول بالا برود که این امر بویژه برای استریلیزاسیون سریع مناسب است. از نشاسته‌های با اتصال عرضی در غذای کودک یا برخی سوپ ها و غذاهای سرخ کردنی استفاده می‌شود.

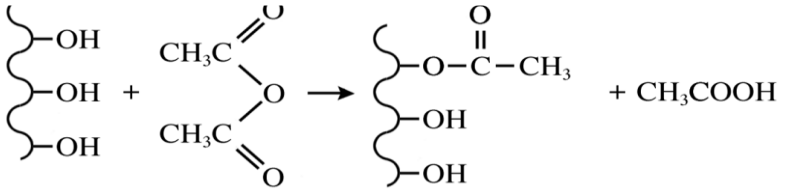
۴-جایگزینی Substitution

الف) استریفیکاسیون یا استری شدن:

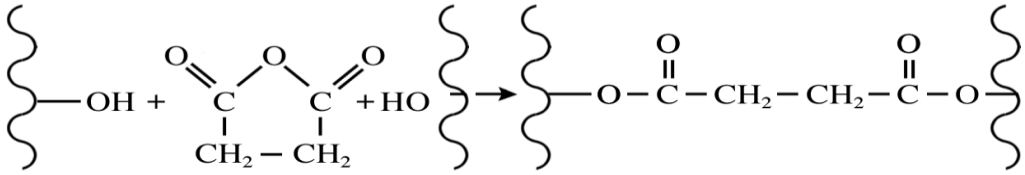
استرهای نشاسته گروهی از نشاسته‌های بهبود یافته هستند که در آن‌ها برخی گروه‌های هیدروکسیل با عوامل یا گروه‌های استری جایگزین شده‌اند. میزان جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل در زنجیره به صورت شاخصی تحت عنوان متوسط درجه‌ی جایگزینی Average degree of substitution بیان می‌شود (DS) که بنا به تعریف برابر است با مول‌های جایگزینی به ازای هر مول واحد گلوکزی. ماکزیمم DS قابل حصول ۳ است که در این حالت هر سه گروه هیدروکسیل موجود در واحدهای گلوکزی موجود در زنجیره‌های نشاسته توسط عوامل استری جایگزین می‌شوند.

سه نوع استر نشاسته وجود دارد:

استات نشاسته: در اثر واکنش نشاسته با استیک انهیدرید حاصل می‌شود.



سوکسینات نشاسته: در اثر واکنش نشاسته با سوکسینیک انهیدرید به وجود می‌آید.



فسفات‌های نشاسته: در اثر واکنش نشاسته با مخلوطی از سدیم تری پلی‌فسفات و سدیم سولفات حاصل می‌شود.

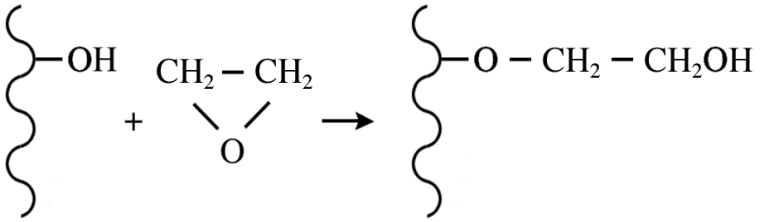
استات‌های نشاسته به عنوان قوام دهنده در محصولات پختی (نان‌های باگت و....)، مواد غذایی کنسروی و مواد غذایی منجمد و خشک استفاده می‌شوند. درجه‌ی حرارت ژلاتینه شدن این قبیل نشاسته‌ها نسبت به نشاسته‌های معمولی بسیار پایین‌تر است. این نشاسته‌ها در برابر روتروگریدشدن مقاوم‌تر هستند که به دلیل دخالت عامل استات در ممانعت از اتصال بین زنجیره‌های آمیلوزی است.

نشاسته‌های سوکسینه به عنوان عامل قوام‌دهنده (Thichener) و اتصال دهنده (Binder) در سوپ‌ها و اسنک‌ها و مواد غذایی کنسروی و آن‌هایی که در یخچال نگهداری می‌شوند، مورد استفاده قرار می‌گیرند. ویژگی‌های مناسب آن‌ها شامل قدرت قوام دهندگی بالا، دمای ژلاتینه شدن پایین و ثبات در برابر انجماد و رفع انجماد می‌باشد.

نشاسته‌های فسفاته پلی‌مرهایی به شدت آنیونی هستند و باعث ایجاد ویسکوزیته‌ی بالاتر و دیسپرسیون های شفاف و پایدارتر با مقاومت بالا در برابر روتروگرید شدن می‌گردند.

ب) اتریفیکاسیون یا اتری شدن

برخلاف اتصالات استری (مثل استات نشاسته) که در pH بالا و تحت شرایط قلیایی داستیله می‌شوند، اتصالات اتری حتی در pH های بالا هم پایدار هستند. اتری شدن نشاسته موجب ایجاد نشاسته‌ای با ثبات ویسکوزیته‌ی بالا می‌شود. در این رابطه مهمترین دسته نشاسته‌هایی که عمل اتری شدن در آن‌ها انجام می‌شود نشاسته‌های هیدروکسی آلکیل هستند که شامل هیدروکسی اتیل (در مواد غذایی مجاز نیستند) و هیدروکسی پروپیل می‌باشند. نشاسته هیدروکسی اتیل در اثر واکنش نشاسته با اکسید اتیلن و به صورت ذیل تشکیل می شود:



در اثر واکنش نشاسته با پروپیلن اکسید تحت شرایط قلیایی نشاسته‌ی هیدروکسی پروپیل به وجود می آید که این ها دارای خصوصیات زیر هستند:

۱-کاهش میزان انرژی لازم برای حلالیت نشاسته درآب

۲-کاهش درجه حرارت خمیری شدن

۳-افزایش مقاومت در برابر هضم آنزیمی

هیدرولیز نشاسته (تولید شربت ذرت Corn syrup)

شربت ذرت مایعی بی‌رنگ، با مزه‌ی شیرین و ویسکوزاست که در اثر هیدرولیزاسیدی، آنزیمی، اسید-آنزیم و آنزیم-آنزیم نشاسته بدست می‌آید. میزان پیشرفت هیدرولیز نشاسته را با پارامتری تحت عنوان معادل دکستروز Dextrose Equivalent (DE) بیان می‌کنند که این پارامتر نشان‌دهنده میزان دپلیمریزاسیون (پلیمرزدایی) نشاسته است و از نظر تعریف عبارت است از میزان قند احیا کننده به فرم دکستروز (D-گلوکوز) که بر حسب درصد آن در کل ماده خشک بیان می‌شود. سه نوع محلول حاصل از هیدرولیز نشاسته وجود دارد که عبارت است از:

۱-مالتو دکسترین DE<20

۲-شربت syrup

۳- سیکلو دکسترین

در فرآیند هیدرولیز با اسید، معمولا از اسید کلریدریک رقیق (حدود ۰/۱ درصد) استفاده می‌شود که پس ازپایان واکنش و رسیدن به یک DE مشخص، اسید را با کربنات سدیم خنثی می‌کنند. بعد از صاف کردن و انجام رنگ بری شربت تولید شده تا غلظت خاص و مورد نیاز تغلیظ می‌شود. توسط هیدرولیز اسیدی میتوانیم تا DE۱۰۰برسیم، اما روش اسیدی محدودیت عملی تا DE۵۵ دارد، زیرا بالاتر از این میزان شربت تلخ و تیره می‌شود.

هیدرولیز آنزیمی: فرآیندهای هیدرولیز آنزیمی کاربرد بیشتری برای هیدرولیز نشاسته دارند.این فرآیندها دارای مزایای ذیل هستند:

۱-تولید فرآورده‌های جنبی کمتر(by-product)

۲-هیدرولیز اختصاصی با بازدهی بالا

۳-کنترل بهتر فرآیند و فرآورده نهایی

آنزیم‌های مورد استفاده جهت هیدرولیز نشاسته تحت عنوان آمیلاز شناخته می‌شوندکه جز آنزیم‌های گلیکوزید هیدرولازها هستند. مهمترین آنزیم های آمیلازی،α وβ آمیلاز هستندکه تحت عنوان **دیاستاز** نام دارند.α آمیلاز یک آندوآنزیم است به طوری که به طریقه تصادفی زنجیره آمیلوز یا آمیلوپکتین را مورد حمله قرار می‌دهد و فقط اتصالات α(1-4) را می‌شکند که در این حالت نشاسته را به دکسترین تبدیل می‌کند و به همین دلیل به این آنزیم **دکستروژنیک** میگویند. هر اتصالی که αآمیلاز می‌شکند باعث می‌شود که یک سراحیا کننده در زنجیره به وجود بیاید. αآمیلاز اتصالات α(1-6) را دور می‌زند. فعالیت αآمیلاز در دانه های سالم و جوانه نزده کم است، اما در اثر جوانه زدن فعالیت آن هزاران با افزایش می یابد.

βآمیلاز یک اگزوآنزیم است به طوری که از یک سر زنجیره (از سر غیر احیا کننده) نشاسته را مورد حمله قرار می‌دهد و مالتوز را جدا می‌کند به همین دلیل به عنوان **ساکاروژنیک** یا **قند ساز** شناخته می‌شود. این آنزیم تنها اتصال α(1-4) را می‌شکند و فعالیت آن با رسیدن به محل انشعاب متوقف می‌شود. بنابراین:

از تاثیرβآمیلاز بر روی آمیلوز، **مالتوز** به دست می‌آید و از تاثیر آن بر روی آمیلوپکتین، **مالتوز و دکسترین** به دست می‌آید.

از تاثیرαآمیلاز روی آمیلوز **گلوکز، مالتوز، دکسترین، مالتوتریوز** به دست می‌آید اما محصول نهایی اثرαآمیلازبر روی آمیلوز،**گلوکز** است.

با تاثیر αآمیلاز روی آمیلوپکتین،**گلوکز،مالتوز،دکسترین، مالتوتریوز و ایزومالتوز** به دست می‌آید و محصول نهایی اثر αآمیلاز روی آمیلوپکتین **گلوکز و ایزومالتوز** است.

بدیهی است که با فعالیت هر ۲ آنزیم به DE=100 نمی‌رسیم. بنابراین اگر بخواهیم به این میزان تجزیه برسیم نیاز به یک آنزیم دیگر به نام **گلوکوآمیلاز** که یک آنزیم قارچی است که هم اتصالات α(1-4) و هم α(1-6) را می‌شکند و DE=100 به دست می آید.آنزیم پولولاناز pullulanase (شاخه شکن)تنها اتصالات(1-6)αرا می شکند. ایزوآمیلاز اتصالات α(1-6) را می‌شکند.

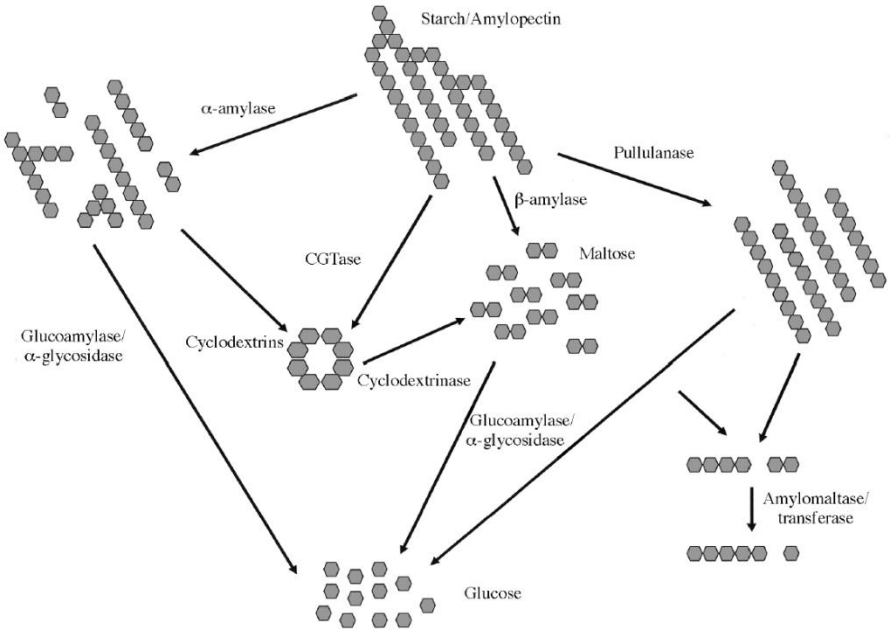


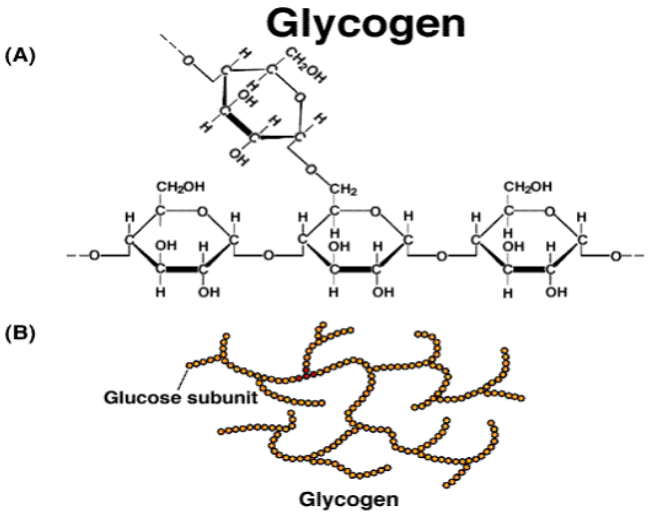
Fig. 4.1 The enzymatic hydrolysis of starch and its derivatives. For reasons of clarity not all activities and products are included.

به شربت با DE<20 مالتودکسترین می‌گویند که کاربرد آن به عنوان جایگزین چربی است (Fat replacer). مالتودکسترین به عنوان قوام دهنده، تثبیت کننده و به عنوان یک ترکیب تاخیر اندازنده در رشد بلور مورد استفاده قرار می‌گیرد. در رابطه با DE>20 از واژه syrup استفاده می‌شود. در صنعت فرآورده‌ای که تحت شربت گلوکز استفاده می‌شود دارای DE بین ۹۴ تا ۹۸ است که دارای ۱ تا ۲ درصد مالتوز است. گلوکز حاصل از هیدرولیز نشاسته را می‌توان توسط آنزیم گلوکز ایزومراز تثبیت شده به فروکتوز تبدیل کرد و به این ترتیب شربت ذرت با فروکتوز بالا یا High Fructose (HFCS) Corn Syrup تولید کرد. این محصول حاوی حدود ۵۸٪ گلوکز و ۴۲٪ فروکتوز است وشیرینی آن معادل ساکارز است. به دلیل فروکتوز بالا تمایل شربت ذرت با فروکتوز بالا به کریستالیزاسیون کم است و توانایی بالایی در حفظ رطوبت دارد و فشار اسمزی را بهتر از ساکارز یا حتی قند اینورت حفظ می‌کند بنابراین می‌تواند در جلوگیری از فساد باکتریایی نقش مهمی را داشته باشد.

گلیکوژن

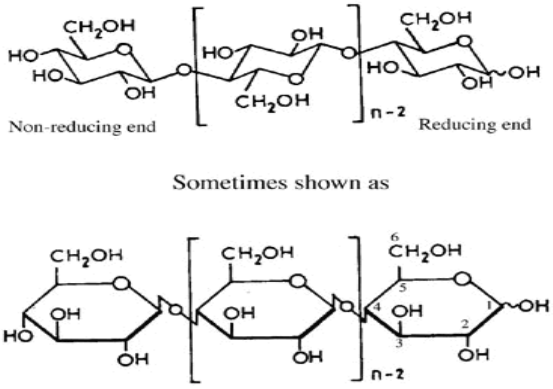
گلیکوژن اساسا ذخیره کربوهیدراتی در بافت‌های حیوانی است که در مقادیر کم در جگر و عضلات وجود دارد. از نظر ساختمانی گلیکوژن شبیه آمیلوپکتین است با این تفاوت که وزن ملکولی آن بیشتر و دارای انشعابات زیادتری است. در ساختمان آن پس از هر سه واحد گلوکز یک شاخه جانبی با ۶ تا ۷ واحد گلوکز وجود دارد بنابراین نمی‌تواند با ید رنگ آبی ایجاد کند و رنگ آن با ید قرمز متمایل به قهوه-ای است.گلیکوژن کاربرد چندانی در صنایع غذایی ندارد اما در صورت متداول شدن می‌تواند در

محصولات منجمد بسیار مطلوب باشد چون انشعابات زیادی دارد و بنابراین محصول را در هنگام خروج از انجماد محافظت می‌کند.

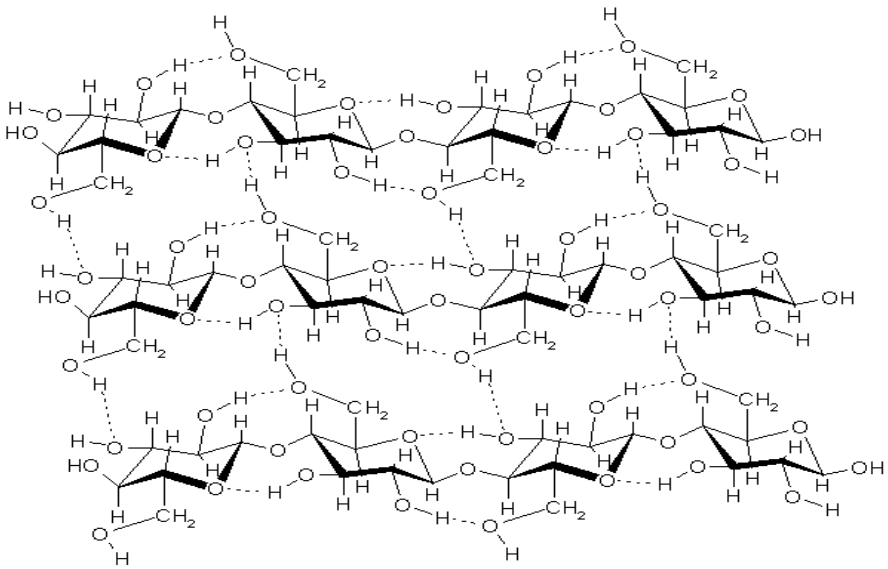


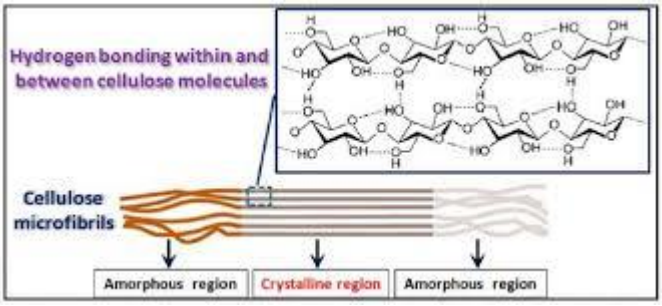
سلولز

فراوان‌ترین ماده آلی طبیعی است که از واحدهای گلوکزی با پیوند(β(1-4 به وجود آمده، به طوری که واحدهای تکراری در ساختمان سلولز، دی ساکارید سلوبیوز است. این ترکیب در برابر عوامل خارجی و ترکیبات شیمیایی مقاومت زیادی دارد. خالص‌ترین شکل سلولز در طبیعت الیاف پنبه است که بر اساس وزن خشک آن ۹۶٪ سلولز دارد. زنجیره‌های سلولزی مانند آمیلوز فاقد انشعاب است، اما با این تفاوت که مانند آمیلوز حالت پیچ خورده یا مارپیچی ندارد که علت این وضع مربوط به تفاوت ساختمانی سلوبیوز با مالتوز (واحد سازنده آمیلوز) می‌باشد. پیوند هیدروژنی بین ملکول‌های گلوکز در ساختار سلوبیوز به صورتی است که به زنجیره یک حالت سفت و مستقیم می‌دهد اما در مالتوز پیوند به صورتی است که نوعی خمیدگی با زاویه خاص بین ملکول‌های گلوکز به وجود می‌آید که می‌تواند منجر به ایجاد یک حالت مارپیچ در ساختار آمیلوز شود. تعداد ملکول های گلوکز در زنجیره سلولز معمولا بین ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ وگاها تا ۱۰۰۰۰ هم می رسد.



سلولز در ساختار خودش دارای ۲ بخش مجزا است که عبارت اند از بخش کریستالی و بخش آمورف. در بخش کریستالی زنجیره‌ها کاملا به هم نزدیک هستند و بین آن‌ها اتصال هیدروژنی برقرار است به همین دلیل بخش کریستالی به دلیل فشردگی خاص خودش قادر به جذب آب نیست.

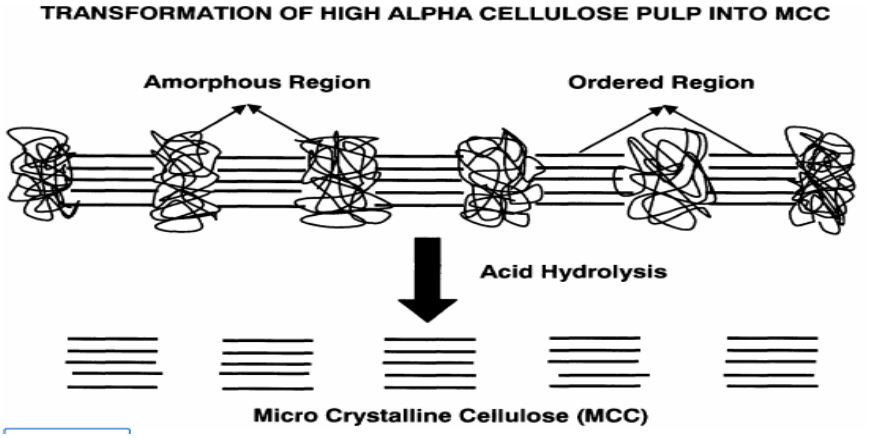




در بخش آمورف سلولز زنجیرها از هم دوراند و ساختار منظمی ندارند. بخش آمورف بر خلاف بخش کریستالی در آب محلول است و می‌تواند تشکیل ژل دهد. در صورتی که محصول حاوی سلولز به مقدار جزیی حرارت داده شود بخشی از پیوندهای هیدروژنی شکسته شده در نتیجه بخش کریستالی کاهش می یابد و از آنجا که جذب آب مربوط به بخش آمورف است بنابراین جذب آب محصول افزایش می‌یابد در حالی که استفاده از دماهای بالا موجب تبدیل بخش آمورف به کریستالی می‌شود. بخش آمورف با سهولت بیشتری با مواد شیمیایی وارد واکنش می‌شود بنابراین می‌توان بخش آمورف را توسط اسید به صورت جزیی هیدرولیز نمود که در این حالت بخش آمورف کاملا هیدرولیز شده و جدا می‌شود در حالیکه بخش کریستالی فقط به صورت جزیی خرد شده و به اجزای ریز تبدیل می‌شود که به عنوان کریستال های ریز سلولز یا Micro Crystalline Cellulose (MCC) جدا شده وتحت عنوان آویسل Avicel به بازار عرضه می‌شود.

با توجه به اینکه بدن انسان برخلاف نشخوارکنندگان فاقد سلولاز است (این آنزیم پیوند β(1-4) را می‌شکند) بنابراین سلولز قابل جذب بدن انسان نیست و به همین دلیل از آویسل جهت افزایش غلظت

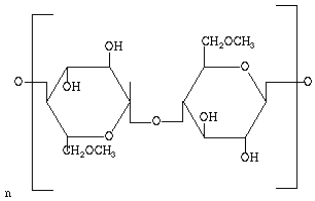
ویسکوزیته در مواد غذایی مثل سس‌ها یا بستنی رژیمی کم کالری استفاده می‌شود. ژاپنی‌ها در سالیان اخیر از سلولز ذراتی با قطر کمتر از یک میکرون تهیه کردند که به دلیل ماهیت ساختمانی خاص خود قادر به جذب آب است بنابراین در دهان احساسی مشابه با مصرف مواد چربی ایجاد می کند که این محصول را به نام سلوکریم cellucream یه خامه سلولزی شناخته می‌شود و می تواند به عنوان جایگزین چربی در مارگارین‌های کم کالری و سس‌های سالاد مورداستفاده قرار گیرند.



مشتقات سلولز

مشتقات سلولز نسبت به خود سلولز دارای حلالیت، هیدراسیون، تورم و ژلاتیناسیون مناسب تری اند بنابراین از اهمیت بیشتری در صنایع غذایی برخوردارند. مهمترین این مشتقات عبارت اند از:

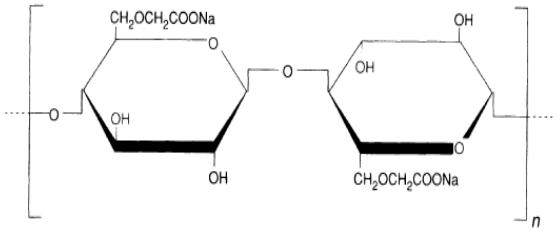
۱-متیل سلولز: در این مشتق سلولز،گروه متیل در OH کربن ۶ واحدهای گلوکز در ملکول سلولز جایگزین می شود .برای تولید این مشتق سلولز از کلریدمتیل در حضور NaOH استفاده می‌شود که نقش NaOHدر واقع باز کردن ساختار سلولز است.



این ترکیب چون ویژگی یونی ندارد نسبت به کاتیون‌ها حساس نیست و یکی از مهمترین خصوصیت آن این است که مثل سایر ترکیبات صمغ مانند در اثر حرارت در دمای ۷۰-۵۰ درجه سانتیگراد تشکیل ژل می‌دهد اما ژل مذکور پس از سرد شدن مجددا تبدیل به محلول می‌شود.

۲-**کربوکسی متیل سلولز(CMC)**:در این مشتق سلولز ،اسیدکلرواستیک در مجاورت NaOH بر روی سلولز اثر کرده وتولید CMC می کند.

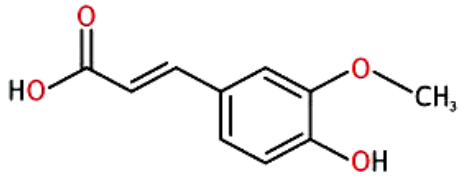
حضور گروه کربوکسیل در ساختار CMC موجب حلالیت بیشتر CMC نسبت به متیل سلولز می‌شود. از این ترکیب در صنعت مواد غذایی به عنوان ماده غلیظ کننده Tickening Agent و معلق و پایدار کننده Stabilizer و همچنین جهت جلوگیری از رشد بلور های یخ در بستنی استفاده می کنند .



همی‌سلولز

همی سلولزها نظیر سلولز در دیواره سلول های گیاهی وجود دارند اما برخلاف تشابه اسمی از اجزا سازنده متفاوتی نسبت به سلولز تشکیل شده‌اند. در ساختار این ترکیبات به میزان زیادی آرابینوز، زیلوز، اسید گالاکتورونیک و تا حدودی قندهای داکسی به کار رفته است. همی‌سلولز را می‌توان بر اساس اجزای تشکیل دهنده تقسیم بندی نمود مانند گالاکتان‌ها که پلیمری از گالاکتوزاند و مانان‌ها که پلیمری از مانوز هستند، اما در اغلب مواد همی‌سلولزها از چند قند مختلف تشکیل شده‌اند و بنابراین جزو گروه هترو پلی‌ساکاریدها محسوب می‌شوند. این ترکیبات به همراه پکتین، سلولز و لیگنین در دیواره سلول های گیاهی وجود دارند و با استفاده از محلول‌های قلیایی و بعد از لیگنین زدایی استخراج می‌شوند.

پنتوزان‌ها همی‌سلولزهای محلول در آب سرد هستند و به دو دسته آرابینوزیلان‌ها و آرابینوگالاکتان‌ها دسته بندی می‌شوند. پنتوزان‌ها به مقدار زیادی در آرد چاودار وجود دارند. این ترکیبات جزءترکیبات بسیار ویسکوزاند به طوری که در جذب آب آرد نقش بسیار مهم و اساسی دارند. از نظر ساختمان آرابینوزیلان ها از یک زنجیره اصلی و یک زنجیره فرعی تشکیل شده اندکه زنجیره اصلی شامل D-β گزایلوپیرانوز (1-4)β- Dگزایلوپیرانوز است و زنجیره فرعی L آرابینوز فورانوز است که با پیوند (1-3) به زنجیر اصلی متصل است. آرابینوگالاکتان ها زنجیر اصلی D-βگالاکتوپیرانوز(1-3)β-Dگالاکتوپیرانوز است و زنجیره فرعی L آرابینوفورانوز است که با پیوند (1-6)به زنجیره اصلی متصل می‌شود. نقش همی‌سلولز در تهیه محصولات آردی یا نانوایی بسیار حایز اهمیت است به طوری که به قدرت جذب آب آرد و ویژگی مخلوط شدن آن تاثیر مثبت دارد و از بیات شدن نان جلوگیری می‌کند. در ساختار آرابینوگالاکتان‌ها ترکیبی به نام اسیدفرولیک وجود دارد که تحت شرایط اکسیداتیو(مثلا حضور آنزیم لیپواکسیژناز) به گروه-های تیول و تیروزین پروتئین‌ها و همچنین بین خود متصل می شوند. بنابراین سبب می‌شود که شبکه ژلی گسترش یافته و حدود ۲۳٪ آب را در خود نگهداری می‌کنند و موجب کاهش بیاتی نان فرآورده‌های غله-ای و بهبود حجم والاستیسیته نان می‌شوند.



Ferulic acid

همی‌سلولزها جزء مواد فیبری در رژیم غذایی انسان هستند. این ترکیبات در عین اینکه در بدن انسان تولید انرژی نمی‌کنند از نظر حرکت و تخلیه مواد در روده بزرگ انسان نقش مفید و مثبتی دارند. در سالیان اخیر نقش این مواد در کاهش بیماری‌های قلبی و عروقی، کاهش کلسترول، نارسایی‌های روده‌ای به ویژه سرطان روده بزرگ به اثبات رسیده است. عیب فیبرها و صمغ های پلی ساکاریدی این است که از جذب بعضی ویتامین‌ها و مواد معدنی ناچیز در روده کوچک می‌کاهند.

مواد پکتیکی

پکتین جزء اصلی مواد تشکیل دهنده دیواره سلول‌های گیاهی است و ساختار آن از واحدهای تکراری اسید گالاکتورونیک تشکیل شده است که در آن این ملکول‌ها با اتصال(1-4)α به هم متصل هستند. پکتین پلی‌ساکاریدی خطی است که حداقل حدود هزار واحد ساکاریدی در زنجیره آن حضور دارند. در ساختار ملکول پکتین مقداری از عوامل کربوکسیل موجود در اسید گالاکتورونیک با متانول ترکیب شده و تشکیل استر می‌دهند. اساس ساختمان آن واحدهای D –گالاکتورونیک است اما برخی قندهای خنثی نیز در ساختار پکتین موجود می باشند. زنجیره پلیمری گالاکتورونیک اسید در برخی نقاط به صورت گروه‌های متیل استری شده است و همچنین برخی وگاهی تمام گروههای آزاد اسیدی در پلیمر مذکور نیز با یون-های سدیم یا پتاسیم یا آمونیوم خنثی شده اند.

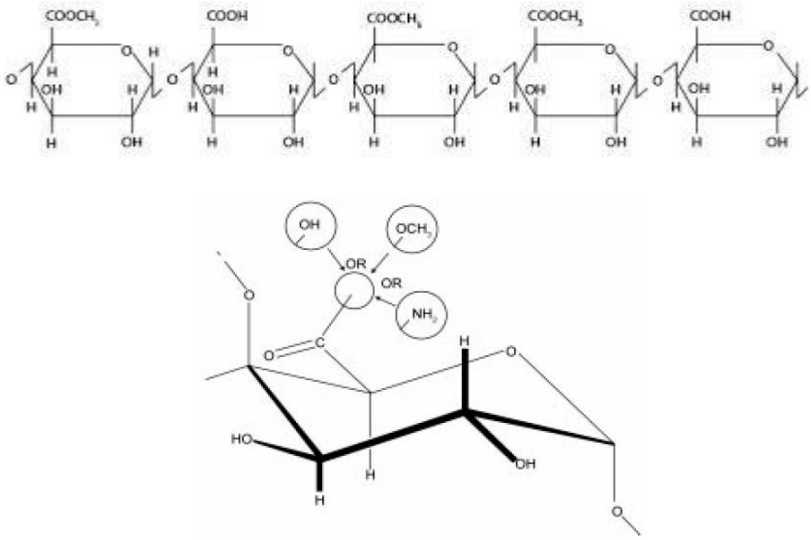
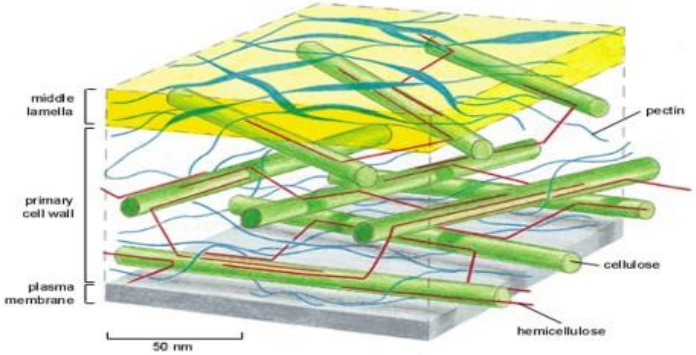


Fig. 12.1 Galacturonic acid, ester, and amide units found in pectins. Arrows indicate the potential for degradation by β-elimination in the ester form.

درمحصولات نارس پکتین به صورت متصل به سلولز است که اصطلاحا به نام پروتوپکتین نامیده می شود که نامحلول در آب است.



Plant cell wall

هر گاه پروتوپکتین را تحت شرایط اسیدی حرارت دهیم در این صورت سلولز از ساختار آن خارج شده و پکتین محلول به دست می آید. این عمل جدا شدن سلولز در هنگام رسیدن میوه جات در اثر فعالیت آنزیمی (آنزیم پروتوپکتیناز) انجام شده و میوه از حالت سفتی خارج می‌شود. در پکتین‌ها به صورت طبیعی تعدادی از عوامل کربوکسیل با متانول استریفیه شده و تشکیل گروه متوکسیل می‌دهند. پکتینی که تمام عوامل کربوکسیل آن استریفیه شده باشد بخش متوکسیل حدود ۱۶٪ از وزن کلی ملکول را تشکیل می‌دهد که چنین پکتینی معمولا در طبیعت وجود ندارد. در بیشتر موارد پکتین های طبیعی دارای بین۱۲-۹ درصد گروه متوکسیل هستند. درجه متیلاسیون یا متیل‌دار بودن پکتین که به عنوان درجه استریفیکاسیون با علامت اختصاری ED بیان می شود (Esterification Degree(ED عبارت است از نسبت تعداد کل گروه‌های متوکسیل به تعداد کل گروه‌های کربوکسیل موجود در ساختار پکتین ضرب در ۱۰۰:

$$ED = 100 \times \frac{\text{تعداد کل گروه های استری شده با متیل}}{\text{تعداد کل گروه های کربوکسیل}}$$

انواع پکتین بر اساس میزان ED:

۱-پراستر ED بالا (HM-Pectin)

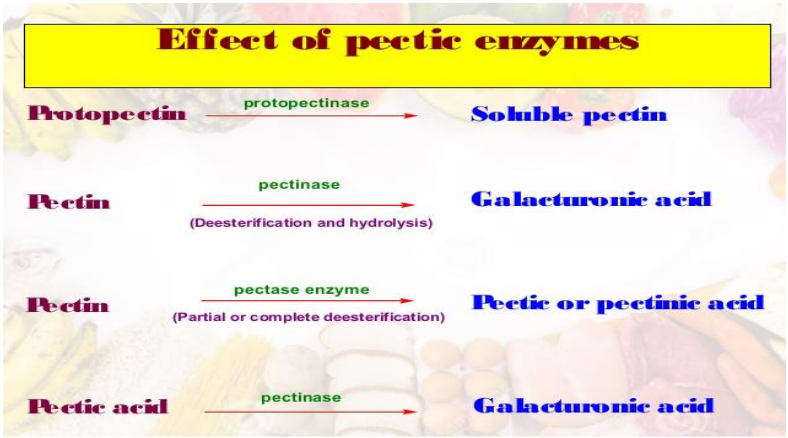
۲-کم استر ED پایین ED<50 (LM-Pectin)

پکتین‌های پراستر به ۲ گروه: تند بند Fast Setting Gell ED>70

کند بند Slow Setting Gell 50<ED<70 تقسیم می‌شوند.

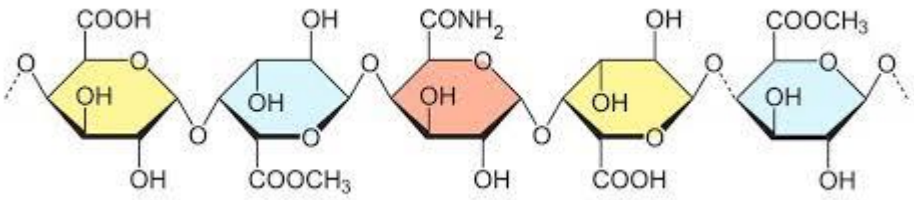
میزان ED یا درجه استری شدن بر روی خصوصیات عمده پکتین مانند حلالیت و ایجاد ژل تاثیر تعیین کننده‌ای دارد. معمولا پکتین استخراج شده از مواد اولیه، درجه استری زیاد و در حدود ۷۵ درصد دارد. با عملیات کاهش دادن کنترل شده درجه استری می‌توان پکتین‌هایی با درجه استری ۲۰ تا ۷۰ درصد تولید کرد. درجه استری شدن پکتین قدرت ژل، زمان بستن ژل و شرایط تشکیل ژل را معین می‌کند. هرگاه

توسط آنزیم پکتین متیل استراز (که تحت عنوان پکتاز شناخته می شود) همه گروه های متوکسیل از پکتین جدا شود(ED=0)ترکیبی به دست می آید که تحت عنوان **اسیدپکتیک** که نامحلول است به دست می آید، اما اگر تعدادی از گروه های متوکسیل جدا شوند در این صورت ترکیبی تحت عنوان **اسیدپکتینیک** به دست می آید.



پکتین نام عمومی است برای دسته ای از اسیدهای پکتینیک است که اختلاف آنها مربوط به درجه استریفیکاسیون (ED) آنها است. نسبت پروپکتین، اسید پکتیک و اسید پکتینیک در میوه‌ها بستگی به درجه رسیدگی آنها دارد. پکتین در pH خنثی دارای بار منفی است. راست گردان نور پلاریزه است و نسبت به شرایط قلیایی حساس است. از پکتین برای ایجاد ویسکوزیته، پایداری، تعلیق مواد در سیستم های غذایی و به خصوص برای تولید ژل استفاده می شود.

پکتین دارای درجه استری کم که کمتر از ۵۰ درصد گروههای کربوکسیل استری شده در ساختار آن وجود دارد از پکتین های دارای درجه استری زیاد تولید می‌شود (با استفاده از شرایط اسیدی و قلیایی بوسیله فرآیند داستریفیکاسیون De-Esterification). نوع دیگر از پکتین دارای درجه استری کم، به نام پکتین آمیدی Amidated pectin می‌باشد که گر چه این نوع پکتین نیز از پکتین دارای درجه استری زیاد تهیه می‌شود، اما برای کاهش درجه استری شدن از محلول آمونیاک استفاده می‌شود. در این نوع پکتین برخی از گروه‌های کربوکسیل به آمید اسید تبدیل شده‌اند. در این پکتین خصوصیات عملکردی پکتین به تغییرات میزان درجه استری شدن، میزان واحدهای آمید اسید و نیز درجه پلیمریزاسیون وابسته است.



میزان پکتین در ترکیبات گیاهی مختلف متفاوت است. در پوست مرکبات بین ۳۰ تا ۳۵ درصد و در پالپ چغندر بین ۱۵ تا ۲۰ درصد پکتین وجود دارد ولی مهم‌ترین منابع استحصال پکتین پوست مرکبات (بویژه پوست لیمو، پرتقال و گریپ فروت) و قسمت مرکزی سیب است. پکتین حاصل از تفاله سیب گرچه از

نظر رنگ ظاهری مایل به قهوه‌ای و کمی تیره‌تر از پکتین مرکبات است اما از جنبه خصوصیات عملکردی تفاوت اساسی با پکتین مرکبات ندارد. پکتین چغندر به دلایل مختلف از جمله پایین بودن وزن ملکولی رشته‌های پکتین و عملکرد ضعیف در ایجاد ژل تاکنون کاربرد تجاری گسترده مشابه پکتین مرکبات و سیب پیدا نکرده است. پکتین‌ها به دلیل داشتن گروه‌های آبدوست فراوان می توانند به عنوان ترکیباتی مناسب برای تشکیل ژل به کار روند.

مکانیسم تشکیل ژل توسط پکتین

الف- کلیات:

از جنبه تئوری ژل پکتین در حالتی پدید می‌آید که پلیمر پکتین از نظر وضعیت انحلال، مابین حالت انحلال کامل و حداقل حالت انحلال (رسوب) قرار دارد. بر اساس این تئوری رشته‌های ملکولی پکتین در نقاطی توسط اتصالات بین رشته‌ای، عمدتا از نوع باندهای ئیدروژنی و واکنش‌های هیدروفوب به هم متصل می‌شوند. اصطلاحا گفته می‌شود که در نقاط مذکور کریستالیزاسیون محدود Limited Crystalization یا کریستالیزاسیون موضعی Local Crystalization صورت گرفته است و نقاط مذکور را نواحی اتصال یا Junction Zone نیز می‌گویند. در اثر این اتصالات بین رشته‌ای شبکه سه بعدی بوجود می آید که در بین رشته های آن آب، شکر و سایر مواد محلول گرفتار می‌شوند و ژل بوجود می‌آید. از عمده ترین عوامل موثر در ایجاد ژل می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- دما: وقتی محلول گرم محتوی پکتین سرد شود، از جنبش ملکول‌ها که مربوط به حرارت است کاسته می‌شود. در این شرایط تمایل رشته‌های ملکولی به هم و ایجاد اتصالات بین رشته‌ای و در نهایت تبدیل شدن به شبکه ژل افزایش می‌یابد. در اغلب موارد، موادی که توان ایجاد ژل دارند (از جمله پکتین) دارای یک حد بالای دمایی Upper temperature Limit هستند که در بالاتر از آن حد دمایی، پدید آمدن ژل توسط آن مواد میسر نیست. در پایین‌تر از دمای بحرانی مذکور پکتین‌های دارای درجه استری کم (LM-Pectin) معمولا در حضور مقدار کافی یون کلسیم، به سرعت تولید ژل می‌کنند، در حالی‌که ایجاد ژل توسط پکتین های دارای درجه استری زیاد (HM-Pectin) گذشته از میزان درجه استری آن-ها، وابسته به زمان (سرعت ایجاد ژل) است. منظور از زمان، مدت زمانی است که لازم است برای کاهش دما طی شود و دما به حدی پایین آید که پدید آمدن ژل صورت گیرد. به عبارت دیگر، محلول محتوی پکتین پراستر، پس از حرارت دیدن باید مدتی گذاشته شود تا دمای آن کاهش یافته و به دمایی برسد که ژل پدید آید. لازم به ذکر است که فقط کاهش دما کافی نیست بلکه گذشت زمان نیز لازم است (جدول زیر).

بر خلاف ژل‌های پدید آمده بوسیله پکتین دارای درجه استری کم، ژل‌های بوجود آمده توسط پکتین دارای درجه استری زیاد، در اثر دما حالت برگشت پذیر(Thermo reversible) ندارند. به عبارت دیگر

ژل پدید آمده بوسیله پکتین دارای درجه استری کم در اثر حرارت از حالت ژل خارج شده و روان می شود اما پس از قطع حرارت مجددا ایجاد ژل می کند.

۲- ساختار ملکولی پکتین (نوع پکتین): به طور کلی وضعیت پراکندگی گروه‌های آبدوست و آب گریز موجود در ساختار ملکولی پکتین تعیین کننده وضعیت حلالیت (یا به عبارت دیگر قدرت ایجاد ژل) در یک نوع پکتین است. میزان درجه استری شدن (ED) در پکتین‌های دارای درجه استری زیاد(HM-Pectin) خصوصیات ایجاد ژل آن را تحت تاثیر قرار می‌دهد. گروه‌های استری در مقایسه با گروه‌های اسیدی موجود در ساختار پکتین حالت آبدوستی کمتری دارند و بر همین اساس اگر پکتین دارای درجه استری زیاد با پکتین دیگری از همان نوع که دارای درجه استری بالاتری است با هم مقایسه شوند، پکتین دارای درجه استری بالاتر در دمای بالاتری ایجاد ژل می‌کند. این تفاوت سبب می شود که پکتین دارای درجه استری بالا (پراستر) از جنبه سرعت ایجاد ژل که وابسته به دما نیز است به انواع تند بند، نسبتا تند بند و کند بند تقسیم شود (جدول).

پکتینی که بطور کامل عوامل استری آن حذف شده، یعنی پلی گالاکتورونیک اسید یا اسید پکتیک وقتی به صورت نمک کلسیم درآید، کاملا نامحلول است. مشابه همین پدیده در پکتین‌های دارای درجه استری بسیار کم مشاهده می‌شود. این نوع پکتین‌ها با حضور یون‌های کلسیم در محیط تمایل به عدم حلالیت یا تولید ژل پیدا می‌کنند. به همین دلیل می‌توان با حضور یون‌های کلسیم در محیط در دماهای بالا توسط پکتین های کم استر ایجاد ژل نمود. پکتین‌های آمیدی در آن‌ها حالت آبدوستی کمتر بوده و تمایل به ایجاد ژل توسط آنها در دماهای بالاتر وجود دارد.

نوع HM-Pectin	DE	زمان ایجاد ژل			
		۹۵°C	۸۵°C	۷۵°C	۶۵°C
تند بند Fast set pectin	۷۳/۵	۶۰ دقیقه	۱۰ دقیقه	ژل ناهمگن	ژل ناهمگن
نسبتا تند بند Medium rapid Set	۶۹/۵	عدم ایجاد ژل	۴۰ دقیقه	۵ دقیقه	ژل ناهمگن
کند بند Slow set	۶۴/۵	عدم ایجاد ژل	عدم ایجاد ژل	عدم ایجاد ژل	۳۰ دقیقه

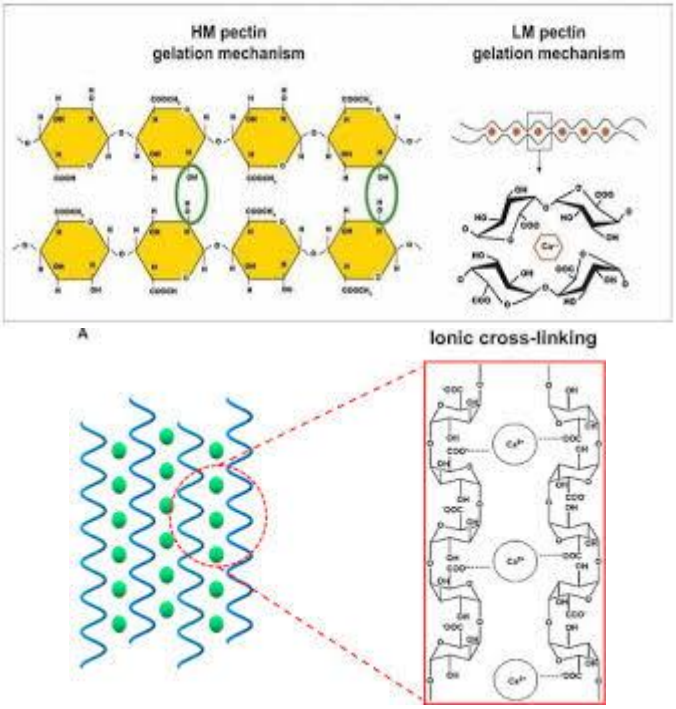
۳-pH: در واقع پکتین یک اسید با میزان pk حدود ۳/۵ است. افزایش میزان نسبت گروه‌های اسیدی تجزیه شده به گروه‌های اسیدی تجزیه نشده بر روی پکتین سبب می‌شود که ملکول پکتین حالت آبدوست‌تر پیدا کند. بنابراین با کاهش pH محیطی که پکتین در آن قرار دارد، گروههای اسیدی تجزیه نشده بالاتر خواهند بود و تمایل به ایجاد ژل در پکتین به شدت بالا می رود. این پدیده در مورد پکتین

های دارای درجه استری زیاد (پر استر) امری بدیهی است و به همین دلیل برای ایجاد ژل بوسیله این نوع پکتین معمولا به pH کمتر از ۳/۵ نیاز است (۳/۵-۲/۸).

۴- **شکر و سایر مواد محلول:** شکرو سایر مواد جامد مشابه، معمولا سبب آبگیری از ملکول پکتین در یک محلول می‌شوند. وقتی میزان مواد جامد محلول بالاتر می‌رود، آب کافی به عنوان حلال پکتین در دسترس نخواهد بود. در این حالت بخش‌هایی از پکتین به سمت حالت کریستالی رفته (کاهش حلالیت) و شرایط برای تشکیل ژل مساعد می‌شود. به نظر می‌رسد در بخش های مذکور با خروج مقداری از ملکول های آب از بین رشته‌های پکتین و جذب آن‌ها به سمت مواد جامد محلول امکان نزدیک تر شدن رشته های پکتین در آن نواحی و ایجاد اتصالات بین رشته ای بیشتر شده و ژل پدید می‌آید. وقتی غلظت مواد جامد محلول به بالاتر از ۸۵٪ برسد، اثر آبگیری آن مواد از پکتین به قدری شدید می شود که ایجاد ژل توسط هر پکتینی به سختی امکان پذیر است. پکتین های پراستر(HM-Pectin) در غلظت های مواد جامد بالاتر از ۵۵٪ قادر به تولید ژل هستند. البته در هر یک از غلظت های بالاتر از ۵۵٪ در یک pH خاص امکان تولید ژل مطلوب توسط پکتین ED بالا وجود دارد که به هنگام فرآیند تولید ژل باید آن pH خاص تنظیم گردد.

پکتین‌های دارای درجه استری کم (LM-Pectin) در مقادیر مختلف مواد جامد محلول قادر به ایجاد ژل هستند. این نوع پکتین ها به دلیل آنکه حتی بدون حضور شکر نیز می‌توانند ایجاد ژل نمایند، لذا در تولید محصولات ژله ای رژیمی استفاده می‌شوند. البته حضور مقدار کمی شکر(حدود ۱۰ تا ۲۰٪) سبب می‌شود که ژل مطلوب‌تری توسط این نوع پکتین حاصل شود. برای یک پکتین خاص، با کاهش مواد جامد محلول، دمای ایجاد ژل نیز کاهش می‌یابد.

۵- **یون کلسیم**: بر خلاف پکتین‌های دارای درجه استری زیاد، پکتین های دارای درجه استری کم برای ایجاد ژل به حضور یون‌های دو ظرفیتی مانند کلسیم در محیط نیاز دارند. پکتینی که عوامل استری آن با روش اسیدی کاهش داده شده است، برای ایجاد قدرت ژل در حد مطلوب، به مقدار نسبتا زیاد یون کلسیم نیازمند است (معمولا حدود ۲۵-۲۰ میلی گرم به ازاء هر گرم پکتین با درجه استری کم) در حالی‌که پکتین‌های آمیدی دارای درجه استری کم در مورد میزان کلسیم مورد نیاز برای ایجاد ژل انعطاف پذیری بیشتری دارند. در هر دو نوع پکتین دارای درجه استری کم که به آنها اشاره شد، افزایش غلظت یون کلسیم موجب افزایش قدرت ایجاد ژل و نیز افزایش دمای ایجاد ژل می شود، بطوری‌که حتی در مقادیر بالای یون کلسیم، امکان پدید آمدن ژل قبل از کاهش دما نیز وجود دارد و به عبارت دیگر دمای ایجاد ژل به دمای جوش نزدیک می‌شود.



یکی از کاربردهای اصلی پکتین در صنعت غذا ایجاد ژل است. قدرت ژل کنندگی پکتین بر اساس درجه پکتینی (درجه ژل سازی) ارزیابی می‌شود، که بنا به تعریف عبارت است از تعداد واحد قندی که بتواند با یک واحد پکتین (۱ کیلوگرم) ژلی با سفتی قابل قبول تشکیل دهد. برای پکتین های تجاری درجه ژلی ۵۰۰-۱۰۰ واحد است. به عنوان مثال اگر بخواهیم ۱۰۰۰ کیلوگرم مربا با نسبت ۵۰-۵۰ تهیه نماییم میزان شکر و پکتین با درجه ژلی ۲۰۰ مورد نیاز برابر است:

۵۰۰ کیلوگرم شکر و ۲/۵ کیلوگرم پکتین (برای هر ۲۰۰ کیلوگرم شکر نیاز به ۱ کیلو پکتین است و در نتیجه برای ۵۰۰ کیلو گرم شکر ۲/۵ کیلو پکتین نیاز است).

برای تشکیل ژل پکتینی نیاز به زمان است. زمان بستن یا setting time فاصله زمان بین افزودن مواد لازم به محلول گرم پکتینی تا تشکیل ژل را به عنوان زمان بستن ژل یا setting time می‌گویند. پکتین های با EDبالای ۷۰ یا زیر ۵۰ دارای زمان بستن ژل کوتاه‌تری اند و آن‌هایی که درجه استری شدن در حد متوسط دارند (بین ۵۰ تا ۷۰) به آرامی تشکیل ژل می‌دهند.