



Hydrocolloïden als broodverbeteraars.

F. Ballings, T. Kien, P. Toek.

Instituut voor broodontwikkeling, WUR, P.O. box 8129, 6700 EV Wageningen

Samenvatting

Het is niet eenvoudig om een goede keuze te maken bij de toevoeging van hydrocolloïden aan brood. Dat wordt veroorzaakt door de verschillende oorsprong van de stoffen en door de chemische samenstelling of bouw van moleculen. Doel van dit artikel is om de keuze voor de toevoeging van hydrocolloïden aan brood, als verbeteraar of vervanger voor gluten te vereenvoudigen. Dit wordt gedaan door een overzicht te geven van de bestaande literatuur op dit gebied.

Inleiding

Hydrocolloïden worden in zeer veelvuldig gebruikt als additieven in voedsel, omdat ze zeer geschikt zijn om de rheologie (het stromingsgedrag), en de textuur, de fysisch waarneembare structuur van waterige suspensies te beïnvloeden. Daarnaast zijn ze niet gevaarlijk voor de mens. Voorbeelden van hydrocolloïden als additieven zijn verdikkingsmiddelen in vla, ijs, chocolade melk, margarines, zachte kazen, sauzen, jam, pudding en soep (Belitz *et al.*, 1999; Guarda *et al.*, 2004).

Verschillende onderzoeken hebben aangetoond dat hydrocolloïden gebruikt kunnen worden in de broodbakindustrie. Özboy (2002) heeft carrageen, xanthan en guar gum, hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) gebruikt om een eiwitarm brood te maken. Funami *et al.* (2005) hebben guar gebruikt om de gelvorming en het verouderen van brood (de retrogradatie) te beïnvloeden. Guarda *et al.* (2004) en Rosell *et al.* (2001) hebben meer de diverse effecten van verschillende hydrocolloïden op deegontwikkeling en brood kwaliteit onderzocht.

In tabel 1 zijn de meest door de voedselindustrie gebruikte hydrocolloïden weergegeven met hun eigenschappen. Afhankelijk van de gestelde eisen kunnen hydrocolloïden geselecteerd worden. De natuurlijke bron van de hydrocolloïd zorgt ervoor dat de exacte samenstelling en daarmee de structuur van de hydrocolloïd lastig is te bepalen. Wel is, door gebruik te maken van röntgendiffractie, de kenmerkende structuur van hydrocolloïden in kaart gebracht (Pilnik *et al.*, 1985). Doordat de structuur niet voor 100% op te helderen is, ten gevolge van de aanwezige variatie in natuurlijke oorsprong, is het ook lastig om effecten bij toevoeging te voorspellen. De laatste tijd is het gebruik van chemisch gemodificeerde hydrocolloïden op basis van cellulose, bijvoorbeeld carboxymethylcellulose (CMC) en HPMC sterk toegenomen. Een voordeel is dat deze groep van synthetische hydrocolloïden wel uniforme eigenschappen heeft. In dit artikel proberen we naast een overzicht van gebruikte hydrocolloïden, handreikingen te geven om de keuze voorbij de trial & error fase te helpen.

Materialen en methode.

Enkele experimenten kunnen het selectieproces met betrekking tot de keuze van hydrocolloïden als additief in brood versnellen. Mogelijke experimenten zijn de deegbaltest en het trek-rek experiment dat beschreven is door Bax *et al.* (2003). Daarnaast is het mogelijk om de ontwikkeling van het deeg te volgen aan de hand van de bepaling van de dichtheid van het deeg, tijdens het kneden en fermenteren.

Alle experimenten zijn uitgevoerd met deeg op basis van tarwemeel. Het deeg is gevormd door 100 g tarwemeel, 2 g zout, 2 g gist te mengen waarna ongeveer 55 g water wordt toegevoegd tot het moment dat een goed, niet plakkerig, deeg is ontstaan. Hydrocolloïden zijn toegevoegd bij het droge mengsel, als broodverbeteraar. Alle experimenten zijn uitgevoerd met 5 massaprocent hydrocolloïden (gebaseerd op drooggewicht meel). De

volgende hydrocolloïden zijn gebruikt: algiinaat, κ -carrageen en HPMC. Deze drie hydrocolloïden zijn illustratief voor de problemen die te voorschijn komen bij de selectie uit de grote groep hydrocolloïden.

Bij de deegbaltest (Bax et al., 2003) worden deegballetjes met gist gemaakt die in een waterbad van 32°C worden gelegd. Het trek-rek experiment (Bax et al., 2003) is uitgevoerd direct na het kneden van deeg waar geen gist aan is toegevoegd. Daarbij wordt een staaf deeg uitgerekt totdat het breekt.

De dichtheid van deeg is tweemaal in duplo bepaald: direct na het kneden en na de fermentatie-fase van 40 minuten. Daartoe is uit één deegbal twee monsters genomen waarvan de dichtheid is bepaald. De volumebepaling is uitgevoerd door onderdompeling in water.

Om de uiteindelijke kwaliteit van brood te bepalen wordt een testpanel ingezet. Minstens vijf proefpersonen beoordelen de smaak, bijt-ervaring, kleur en textuur met een beoordeling tussen 1 (zwaar onvoldoende) en 5 (excellent). Elke experiment is uitgevoerd met een controle en met drie verschillende broden met hydrocolloïden. Elk experiment is in duplo uitgevoerd. De gepresenteerde resultaten zijn daarom gemiddelden.

Resultaten.

Viscositeit van oplossingen met hydrocolloïden

Dat hydrocolloïden invloed hebben op de viscositeit van voedsel (waaronder deeg) en de waterhuishouding in voedsel blijkt uit het feit dat oplossing van hydrocolloïden stroperig zijn. De bepaling van de viscositeit is een maat voor de absorptiekwaliteit van de hydrocolloïd. De absorptiekwaliteit bepaalt immers hoeveel water gebonden kan worden aan de betreffende hydrocolloïd.

De viscositeit van oplossingen van hydrocolloïden blijkt een functie te zijn van de concentratie en het molecuulgewicht (zie figuur 1). De afhankelijkheid van de viscositeit kan goed beschreven worden met het volgende verband (Clasen *et al.*, 2000):

$$\text{Viscositeit} = \text{constante}_1 + \text{constante}_2 * \text{molecuulgewicht} * (\text{concentratie})^x$$

De waarde voor het molecuulgewicht en de exponent x is afhankelijk van de hydrocolloïd. De verklaring van de verschillen in toename van de viscositeit moet volgens Clasen et al., 2000 worden gevonden in de mate van verstrengeling van de ketens. Onduidelijk is de invloed van het type hydrocolloïd en de soms benodigde zoutconcentratie om oplossingen in te dikken.

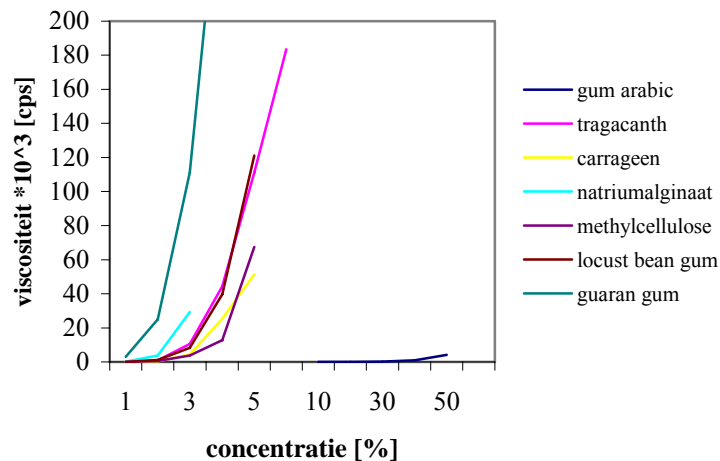


Fig. 1. De viscositeit van diverse hydrocolloïden als functie van de concentratie hydrocolloïd.

Deegbaltest

De resultaten die zijn verkregen met de deegbaltest (Bax et al., 2003) zijn weergegeven in tabel 2. De balletjes kunnen gaan drijven ten gevolge van de CO₂ productie door de gist. Duidelijk blijkt dat het deeg verbeterd kan worden als hydrocolloïd wordt toegevoegd. Algiinaat en κ -carrageen zorgen voor een snellere ontwikkeling van het deeg waardoor de gasopvang eerder plaatsvindt. De stabiliteit van het deeg is minder dan die van de controle en HPMC. Deze laatste lijkt in beide gevallen het brood sterk te verbeteren. Dit komt overeen met eerdere resultaten gevonden door Rosell et al. (2001).

Tabel 1. Hydrocolloïden met hun eigenschappen.

Hydrocolloïd	Eigenschap/structuur	Bron	Hoog M_w *10 ³ g/mol	eiwit gehalte %	Ca/Mg zout nodig voor gelvorming	Bijzondere structuren Eenheid = monosaccharide	opmerkingen
Agar		Rode algen	80-100	0	nee	Lange ketens soms met SO ₃ groepen	Gelvorming treedt pas op bij afkoelen
Alginate		Bruine algen	32-200	0	ja	Lange ketens soms met COO ⁻ groepen	Vooral bij Ca ²⁺ zouten hoge viscositeit. Wordt veel als stabilisator gebruikt.
Carrageen		Rode algen	200-800	0	ja	Lange ketens met 1 of 2 SO ₃ groepen per eenheid	Vormt gel na afkoeling bij 50-60 °C
Arabic gum		Acacia boom	260-1160	0	ja	Lange ketens met grote zijketens	Zeer lage viscositeit, zelfs bij concentraties >60%
Gum ghatti		Boom: latifolia	12	0	ja	Lange ketens met eenheid als zijketen	
Gum tragacanth		Plantje extract van astragalus	840	0	Nee	Lange ketens met zijketens van 2 eenheid	
Karaya gum		Extract van sterculia soorten	?	0	nee	Ketens zijn onderling verbonden tot een netwerk	Gelvorming vindt al plaats in koud water
Guaran gum		zaad van cyranopsis tetragynoloba	50-8000	6-10	nee	Op elke tweede eenheid begint een zijketen van 1 eenheid	
Locust bean gum		locust boon	310	6	nee	Gelijk aan suuran gum	Lage viscositeit bij lage concentraties, pas bij 5% wordt de waarde van de viscositeit acceptabel
Tamarind flour		Tamarinde boom	-	0	nee	Lange keten met op elke eenheid een keten van 1 of 2 andere eenheid	Gel kent een laag samenbindend vermogen
Arabinogalactan		Larix bomen	50-70	0	nee	Op elke tweede eenheid begint een zijketen	Zeer lage viscositeit, zelfs bij concentraties >60%
Pectin		Citrus fruit en appel	-	0	ja	Lange ketens soms met COO ⁻ of COOCH ₃ groepen; soms zijketens van 2 of 3 eenheden	Gelvorming bij lage pH < 3,5 (jam) of in aanwezigheid van Ca ²⁺ -ion
Xanthan gum		eensoellige xanthomonas campestris	>10 ⁴	0	ja	Lange ketens op elke 2 ^e eenheid zijketen van 2 of 3 eenheden	Gelvorming door vormen van een helix
Scleroglucan		Sclerotium soorten	130	0	nee	Lange ketens op elke 3 ^e eenheid zijketen van 1 eenheid	Groede filmvorming
Dextran		O.a. bacterie streptococcus mutans	4,5*10 ⁴		nee	Lange ketens met verscheidende zijketens van 1 eenheid	Zeer goed oplosbaar in water
Synthetische hydrocolloïden: Alkylcellulose (vb. CMC) Hydroxyalkylmethylecellulose (vb. HPMC)		Synthetische copolymer. Elke gewenste structuur is te maken.	Afhankelijk van structuur	0	nee	Lange cellobiose-ketens waarvan de OH-groepen vervangen zijn door alkylhydroxyalkyl groepen	Gelvorming is afhankelijk van type en vindt plaats bij temperatuur verhoging

Bron: Belitz et al., 1999; <http://www.cybercolloids.net/library/search.php>. (geraadpleegd juni 2005)

Het is nog onduidelijk wat de exacte oorzaak is van de verbetering van het deeg. Een korte tijd om een goed functionerende deeg te vormen duidt op een grotere interactie met de aanwezige eiwitten in het deeg. Een langere tijd om uiteen te vallen lijkt te duiden op een toenemende interactie tussen de hydrocolloïd en amylose. Deze laatste komt namelijk steeds meer vrij uit de zetmeelkorrel, die in het deeg aanwezig zijn.

Tabel 2. Resultaten deegbaltest en trek-rek experiment met tarwedeeg met hydrocolloïden

Type tarwedeeg	Tijd nodig voor drijven	Tijd voor uiteenvallen	Opmerkingen deegbaltest	Hoogte bij breuk
Controle (geen hydrocolloïden)	6 min	39 min	zwelt enorm wordt een 'vel' na 30 min ontstaat een schuim rondom de bal t.g.v. kleine gasbelletjes	16 cm
+ 5 massa % alginaat	5 min	25 min	Zwelt Bal vertoont scheuren Lucht ontsnapt via grote poriën	18 cm
+ 5 massa % κ-carrageen	7 min	29 min	zwelt blijft een bolvorm houden Lucht ontsnapt via grote poriën	18 cm
+ 5 massa % HPMC	5 min	40 min	zwelt enorm blijft een bolvorm houden ontstaat een schuim rondom de bal t.g.v. kleine gasbelletjes	12 cm

Trek rek experiment

Het trek-rek experiment is uitgevoerd direct na het kneden van deeg waaraan geen gist is toegevoegd. Daarbij wordt een staaf deeg uitgerekt totdat het breekt. Uit Bax et al. (2003) is gebleken is dat de mate van kneden erg bepalend is voor de gemeten waarde. Daarom is hoogte waarbij breuk van het deeg optreedt direct bepaald na 9 minuten kneden in een deegmachine. Hierdoor is de verkregen waarde betrouwbaar doordat het kneedproces steeds hetzelfde is gehouden. Uit de metingen bleek dat toevoeging van de hydrocolloïden carrageen of alginaat kan leiden tot een toename van de rek voordat het deeg breekt. HPMC zorgt echter voor een afname van de rek.

Dichtheidsbepalingen

Gebleken is dat de controle een volumetoename laat zien van 14%. De dichtheid veranderde van 1.012 naar 0,979 g/cm³. Het deeg dreef dan ook in het water tijdens de volumebepaling. Het verschil in dichtheden ten gevolge van de fermentatie zijn karakteristiek voor alle gebruikte varianten in tarwedeeg.

Paneltesten.

Deze resultaten zijn direct overgenomen van Guarda et al. (2004) en weergegeven in tabel 3. Er blijkt geen duidelijk verschil te zijn in de visuele waarneming en geurwaarneming. Alginaat en HPMC behalen hoge scores ten gevolge van de betere 'bijt-ervaring' in combinatie met de hoge wegingsfactor. Dit is de oorzaak voor het grote verschil tussen de waarden voor de acceptatie door het testpanel. Uit de paneltest kan dus worden geconcludeerd dat beide hydrocolloïden het tarwebrood verbeteren.

Tabel 3. Invloed van de verschillende hydrocolloïden op de smaak evaluatie van tarwe brood.

	Visuele ervaring	smaak	geur	Bijt ervaring geluid en gevoel	Algehele acceptatie
controle	4.11	3.44	4.44	2.78	3.59
Alginaat	4.57	3.43	4.14	4.43	4.29
κ-carrageen	4.00	3.63	4.63	2.75	3.60
HPMC	4.00	3.80	4.60	3.90	4.03

Vijf punten beoordelingssysteem: 5 = extreme goed en 1 = zwaar onvoldoende.

a De algehele acceptatie is berekend met behulp van de volgende wegingsfactoren: visuele ervaring 35%, smaak 15%, geur 15%, en bijt ervaring 35%.

Selectie op interactie met zetmeel of eiwit met tarwe

De keuze van de hydrocolloïd wordt eerst bepaald door criteria op te stellen voor de gewenste eigenschappen. Criteria zijn bijvoorbeeld dat de hydrocolloïd moet bijdragen tot een stevig brood en dat het hydrocolloïd water moet binden bij lage concentraties. Deze en andere criteria kunnen gebruikt worden om een keuze aan de hand van tabel 1 te maken. Vervolgens moeten andere onderzoeken gebruikt worden om een verdere selectie mogelijk te maken. Om een verdere verkleining van de selectie met betrekking tot de keuze van broodverbeteraar zijn de deegbaltest en het trek-rek experiment bruikbare testen. Samen met de resultaten van het testpanel is een keuze voor één of meerdere hydrocolloïd(en) te maken.

De balans tussen de elasticiteit en de uitrekbaarheid is een maat voor het visco-elastische gedrag van deeg. De verhouding is rechtstreeks te berekenen door de tijd voor het uiteenvallen van deeg bij de deegbaltest te delen door de hoogte waarbij het uitgetrokken deeg breekt, tijdens het trek-rek experiment. Alle hier geteste hydrocolloïden zorgen voor een verhoging van deze verhouding.

Het toevoegen van alginaat geeft wel een duidelijke verbetering, maar dit blijkt niet overeen te komen met eerdere bevindingen. Er zijn namelijk aanwijzingen (Guarda et al., 2004) dat bepaalde effecten afhankelijk zijn van het massapercentage hydrocolloïd. Daarnaast is er maar één soort meel getest. Guarda et al., (2004) stellen daarnaast nog dat effecten van hydrocolloïden kunnen variëren per gebruikt type zeewier of algen. Alginaat afkomstig van de bruine algen *Phaeophyceae* blijkt andere verbeteringen te laten zien dan alginaat afkomstig van de bruine algen *Macrocystis pyrifera*.

κ -Carrageen als verbeteraar levert brood met een gelijke kwaliteit op als de controle, maar de bijtervaring is slechter volgens het testpanel. Ondanks dat is de elasticiteit van het deeg wel toegenomen.

HPMC lijkt het deeg te verstevigen. Tijdens de fermentatie wordt er meer gas wordt vastgehouden als er HPMC aanwezig is.

Conclusie en aanbevelingen.

Het effect van hydrocolloïden als additief in brood wordt bepaald door de interactie die de hydrocolloïd heeft met de aanwezige eiwitten of zetmeel in het brood. Daarbij zijn het molecuulgewicht (en dus de lengte van de moleculen) en temperatuur waarbij gelvorming optreedt belangrijke criteria. Experimenten waarbij het stromingsgedrag bij verschillende temperaturen worden onderzocht (Clasen et al., 2000) dragen bij tot het verklaringen die helpen om het gemeten stromingsgedrag te begrijpen. Clasen et al. hebben daarbij steeds de viscositeit van oplossingen van hydrocolloïden gerelateerd aan het molecuulgewicht en de concentratie.

Het hierbij gepresenteerde overzicht is beperkt door de geringe variatie in massapercentage van de hydrocolloïd. Er is behoefte aan verder onderzoek om hydrocolloïden met de gewenste structuren te synthetiseren. Om vervolgens systematisch onderzoek op te starten naar de relatie tussen de bouw en de eigenschappen van hydrocolloïden als broodverbeteraar. Daarbij zijn de vier procestappen in het broodbakproces elk zeer complex.

Toevoeging van hydrocolloïden leidt tot enkele verbeteringen of verslechtingen afhankelijk van de hydrocolloïd bij de verschillende procestappen (Rossel et al., 2001). Het is nog onduidelijk wat de exacte reden daarvoor is. Het vermoeden bestaat dat de verklaring gevonden moet worden in mate en type van interactie tussen de hydrocolloïd met gluten en zetmeel. Deze interacties kunnen bestaan uit waterstof-bruggen, ion-ion aantrekking of afstoting en verstrengelingen tussen de lange ketens of zijketens. Deze verstrengelingen ontstaan alleen tijdens het kneden van het deeg.

Over het geheel gezien leidt een toevoeging van een hydrocolloïd wel tot een verbetering van bepaalde eigenschappen. Een combinatie van hydrocolloïden zou een uitkomst kunnen bieden. Hierdoor is een systematische opzet van experimenten om de effecten van hydrocolloïd toevoeging te onderzoeken zeer wenselijk.

Literatuur

Bax, B., G. Draad & J.A. Rojas (2003). Brood bakken: Structuren en eigenschappen geverifieerd met de elektronen microscoop. Tijdschrift voedsel ond.& tech. 21 (2), 2003, 57-64.

Belitz H., W. Grosch, (1999). Food chemistry, Springer-Verlag, Berlin.

Clasen C. & W-M. Kulicke, (2000). Rheo-optical and rheo mechanical characterization of hydrocolloïds, paper presented at 2nd International Symposium on Food Rheology and Structure.

Funami et al., (2005). Food hydrocolloïds control the gelatinization and retrogradation behaviour of starch. 2b. Functions of guar gums with different molecular weights on the retrogradation behaviour of corn starch, Food Hydrocolloïds, 19, 25-36.

Guarda, A. C.M. Rossell, C. Benediti & M.J. Galotto. (2004). Different hydrocolloïds as bread improvers and antistaling agents, Food hydrocolloïds, 18, 241-247.

Özboy Ö., (2002). Development of corn starch-gum bread for phenylketonuria Patients, Food 46(2), 87-91.

Rosell C.M., J.A. Rojas, C. Benedito de Barber. (2001). Influence of hydrocolloïds on dough rheology and bread quality, *Food Hydrocolloïds*, 15, 75-81.