

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

Л. В. Донченко, Н. В. Сокол, Е. А. Красноселова

# ПИЩЕВАЯ ХИМИЯ

## ГИДРОКОЛЛОИДЫ

Ответственный редактор – Л. В. Донченко

2-е издание



УМО СПО рекомендует

**Юрайт**  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
biblio-online.ru

Л. В. Донченко, Н. В. Сокол, Е. А. Красноселова

# **ПИЩЕВАЯ ХИМИЯ. ГИДРОКОЛЛОИДЫ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

Ответственный редактор – Л. В. Донченко

2-е издание, исправленное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования  
в качестве учебного пособия для студентов образовательных учреждений среднего  
профессионального образования*

Книга доступна в электронной библиотечной системе  
**biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2018

УДК 664(075.32)

ББК 36-1я723

Д67

**Авторы:**

**Донченко Людмила Владимировна** — профессор, доктор технических наук, почетный работник науки и техники Российской Федерации, профессор кафедры технологии хранения и переработки растениеводческой продукции факультета перерабатывающих технологий, директор НИИ биотехнологии и сертификации пищевой продукции Кубанского государственного аграрного университета имени И. Т. Трубилина, заслуженный деятель науки Кубани;

**Сокол Наталья Викторовна** — профессор, доктор технических наук, профессор кафедры технологии хранения и переработки растениеводческой продукции факультета перерабатывающих технологий Кубанского государственного аграрного университета имени И. Т. Трубилина;

**Красноселова Екатерина Анатольевна** — доцент, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии хранения и переработки растениеводческой продукции факультета перерабатывающих технологий Кубанского государственного аграрного университета имени И. Т. Трубилина.

**Рецензенты:**

**Касьянов Г. И.** — профессор, доктор технических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации, заслуженный изобретатель Российской Федерации, профессор кафедры технологии продуктов питания животного происхождения Института пищевой и перерабатывающей промышленности Кубанского государственного технологического университета;

**Брыкалов А. В.** — профессор, доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии, биохимии и биофизики факультета перерабатывающих технологий Кубанского государственного аграрного университета.

**Донченко, Л. В.**

Д67

Пищевая химия. Гидроколлоиды : учеб. пособие для СПО / Л. В. Донченко, Н. В. Сокол, Е. А. Красноселова ; отв. ред. Л. В. Донченко. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 180 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-07094-1

В учебном пособии системно изложены качественные характеристики основных пищевых гидроколлоидов, применяемых в производстве продуктов питания. Особое внимание обращено на нормативно-законодательную основу безопасности применения гидроколлоидов в России и мире. Представлены структура, применение, способы получения пищевых гидроколлоидов.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Для обучающихся в ссузах, преподавателей ссузов, а также специалистов агропромышленного комплекса.

УДК 664(075.32)

ББК 36-1я723



Delphi Law Company

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

© Коллектив авторов, 2013

© Коллектив авторов, 2018, с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2018

ISBN 978-5-534-07094-1

# Оглавление

<b>Предисловие .....</b>	<b>6</b>
<b>Введение.....</b>	<b>8</b>
<b>Глава 1. Классификация и безопасность пищевых гидроколлоидов .....</b>	<b>11</b>
1.1. Система контроля безопасности гидроколлоидов .....	11
1.2. Особенности международной системы контроля безопасности пищевых гидроколлоидов .....	18
1.3. Международная система нумерации пищевых гидроколлоидов.....	20
<i>Контрольные вопросы и задания .....</i>	<i>22</i>
<b>Глава 2. Гидроколлоиды, получаемые из растительного сырья ...</b>	<b>23</b>
2.1. Целлюлоза.....	23
2.1.1. Сырье для модифицированных целлюлоз .....	24
2.1.2. Краткая схема производства целлюлозы.....	24
2.1.3. Структура целлюлозы .....	25
2.1.4. Свойства целлюлозы .....	25
2.1.5. Применение целлюлозы .....	27
2.2. Гуммиарабик.....	29
2.2.1. Краткая схема производства гуммиарабика.....	30
2.2.2. Структура гуммиарабика .....	31
2.2.3. Свойства гуммиарабика .....	33
2.2.4. Применение гуммиарабика .....	33
2.3. Камеди: трагаканта, карайи и гхатти.....	35
2.3.1. Краткая схема производства камедей .....	36
2.3.2. Структура камедей.....	39
2.3.3. Свойства камедей .....	41
2.3.4. Применение камедей .....	44
2.4. Крахмал .....	48
2.4.1. Краткая схема производства крахмала .....	49
2.4.2. Структура и свойства крахмалов .....	50
2.4.3. Применение крахмалов .....	55
2.5. Пектины.....	61
2.5.1. Краткая схема производства пектина .....	63
2.5.2. Структура пектина.....	68
2.5.3. Свойства пектина .....	72
2.5.4. Применение пектина.....	83



2.6. Гидроколлоиды семян — камеди: гуаровая, тара, рожкового дерева, тамариндовая.....	87
2.6.1. Краткая схема производства гидроколлоидов семян .....	88
2.6.2. Структура гидроколлоидов семян .....	93
2.6.3. Свойства гидроколлоидов семян.....	96
2.6.4. Применение гидроколлоидов семян .....	98
2.7. Гидроколлоиды зерновых — $\beta$ -глюканы .....	101
2.7.1. Краткая схема производства гидроколлоидов зерновых .....	103
2.7.2. Структура и свойства гидроколлоидов зерновых .....	104
2.7.3. Применение гидроколлоидов зерновых.....	106
2.8. Гидроколлоиды клубней: конжаковый маннан .....	107
2.8.1. Производство гидроколлоидов клубней .....	108
2.8.2. Структура гидроколлоидов клубней .....	109
2.8.3. Свойства гидроколлоидов клубней .....	110
2.8.4. Применение гидроколлоидов клубней .....	111
Контрольные вопросы и задания .....	112
<b>Глава 3. Гидроколлоиды, получаемые из водорослей .....</b>	<b>114</b>
3.1. Агар .....	114
3.1.1. Краткая схема производства агара .....	115
3.1.2. Структура агара .....	118
3.1.3. Свойства агара .....	119
3.1.4. Применение агара.....	121
3.2. Каррагинан.....	125
3.2.1. Краткая схема производства каррагинана.....	125
3.2.2. Структура каррагинана .....	127
3.2.3. Свойства каррагинана .....	128
3.2.4. Применение каррагинана .....	130
3.3. Альгинаты .....	132
3.3.1. Краткая схема производства альгинатов .....	133
3.3.2. Структура альгинатов.....	134
3.3.3. Свойства и применение альгинатов .....	135
Контрольные вопросы и задания .....	136
<b>Глава 4. Микробиологически синтезированные гидроколлоиды .....</b>	<b>138</b>
4.1. Ксантановая камедь .....	138
4.1.1. Краткая схема производства ксантановой камеди .....	138
4.1.2. Структура ксантановой камеди.....	139
4.1.3. Свойства ксантановой камеди .....	140
4.1.4. Применение ксантановой камеди .....	141
4.2. Геллановая камедь .....	143
4.2.1. Краткая схема производства геллановой камеди .....	144
4.2.2. Структура геллановой камеди .....	144
4.2.3. Свойства геллановой камеди .....	144
4.2.4. Применение геллановой камеди .....	147

4.3. Курдлан .....	148
4.3.1. Краткая схема производства курдлана .....	149
4.3.2. Структура курдлана .....	149
4.3.3. Свойства курдлана .....	149
4.3.4. Применение курдлана .....	151
4.4. Бактериальная целлюлоза .....	153
4.4.1. Краткая схема производства бактериальной целлюлозы .....	153
4.4.2. Структура и свойства бактериальной целлюлозы .....	154
4.4.3. Применение бактериальной целлюлозы .....	156
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	157
<b>Глава 5. Гидроколлоиды, получаемые из сырья животного происхождения .....</b>	<b>158</b>
5.1. Желатин .....	158
5.1.1. Краткая схема производства желатина .....	159
5.1.2. Структура и свойства желатина .....	161
5.1.3. Применение желатина .....	161
5.2. Белки молока .....	164
5.2.1. Краткая схема производства белков молока .....	165
5.2.2. Свойства белков молока .....	168
5.2.3. Применение белков молока .....	169
5.3. Хитозан .....	174
5.3.1. Структура хитозана .....	174
5.3.2. Краткая схема производства хитозана .....	175
5.3.3. Свойства хитозана .....	176
5.3.4. Применение хитозана .....	177
<i>Контрольные вопросы и задания</i> .....	178
<b>Рекомендуемая литература .....</b>	<b>179</b>

## Предисловие

На современном этапе развития пищевой индустрии в России значительное место занимает расширение сырьевой базы и производства продуктов питания в связи с необходимостью импортозамещения.

Наш президент В. В. Путин в обращении к работникам сельского хозяйства и перерабатывающей промышленности, посвященном профессиональному празднику, отметил: «Уверен, наши производители могут не только в полном объеме обеспечить внутренний рынок качественными продуктами питания: у нас есть потенциал для того, чтобы Россия стала одним из крупнейших производителей продовольствия в мире. Это масштабная, но, подчеркну, абсолютно реалистичная задача, главное — последовательно двигаться к заданной цели».

Наиболее производительными формами получения и обработки продуктов сельского хозяйства служат индустриальные комплексы в животноводстве, птицеводстве, молочной промышленности, консервировании пищевых продуктов, а также химизации сельского хозяйства. Это вызывает необходимость оснащения предприятий пищевой промышленности современными видами оборудования, разработки и внедрения новых перспективных технологий производства продуктов питания.

Ключевую роль в этом играет профессиональная подготовка специалистов в области пищевых технологий, в основе которых лежат химические, физические, биохимические, микробиологические и коллоидные процессы. Теоретическим фундаментом инженерно-технологического образования в этой области является курс пищевой химии, или химии пищевых добавок.

Химия пищевых добавок контролирует их ввод в продовольственные изделия для улучшения технологии производства, строения и органолептических свойств продукта, увеличения его сроков хранения, повышения пищевой ценности. К числу таких добавок принадлежат и гидроколлоиды.

В данном учебном пособии рассматриваются классификация и безопасность пищевых гидроколлоидов. Подробно описаны гидроколлоиды, получаемые из растительного сырья, водорослей, микробиологически синтезированные, а также получаемые из сырья животного происхождения.

С учетом изменений, происходящих как в технологии пищевых ингредиентов, так и в законодательной базе по их рациональному

использованию, например в связи с утверждением в 2012 г. Технических регламентов Таможенного союза, определяющих качество и безопасность пищевых продуктов, пищевых добавок, технологических и вспомогательных средств и материалов, потребовалось переиздание учебного пособия, уточненного и дополненного.

Учебное пособие состоит из пяти глав, каждая заканчивается контрольными вопросами, что дает возможность более глубокого понять и запомнить материал, усвоить суть излагаемых вопросов. Список рекомендуемых современных источников позволяет получить дополнительную информацию, в том числе для самостоятельной работы обучающихся.

Главная цель учебного пособия — сформировать системное представление о пищевых гидроколлоидах как обязательных компонентах современных пищевых продуктов.

Изучив материал, изложенный в учебном пособии, обучающийся должен освоить:

***трудовые действия***

- владения навыками и технологией применения гидроколлоидов, их введения и сочетаемости в пищевом производстве;
- допускаемыми нормами и дозами внесения гидроколлоидов в пищевые продукты;

***необходимые умения***

- характеризовать гидроколлоиды с точки зрения их структуры;
- использовать свойства гидроколлоидов в пищевой промышленности;

***необходимые знания***

- основную классификацию пищевых гидроколлоидов;
- основные критерии безопасного применения и использования пищевых гидроколлоидов.



## Введение

К гидроколлоидам относят полисахариды и протеины, которые в современной производственной практике широко используются в различных промышленных областях в качестве загустителей и студнеобразователей водных растворов, стабилизаторов пен, эмульсий и суспензий, регуляторов аромата и т.д.

В последние годы в пищевой промышленности эти ингредиенты становятся все более популярными. Несмотря на то что их концентрации составляют обычно не более 1%, они оказывают сильное влияние на текстурные и органолептические свойства пищевых продуктов.

Изменения в современном образе жизни, все большее осознание взаимосвязи между рационом питания и здоровьем, а также новые технологии обработки привели к возрастанию спроса на готовые блюда, новинки пищевых продуктов и совершенствованию качества продуктов с высоким содержанием пищевых волокон и с низким содержанием жиров. В частности, многочисленные промышленные препараты гидроколлоидов были разработаны специально для использования в качестве заменителей жира. Это естественным образом привело к повышению спроса на гидроколлоиды.

Следует отметить, что существенное расширение рынка пищевых гидроколлоидов вызвано необходимостью увеличения ассортимента и объемов производства функциональных продуктов питания.

Их использование на мировом рынке пищевых изделий показано на рис. В.1.

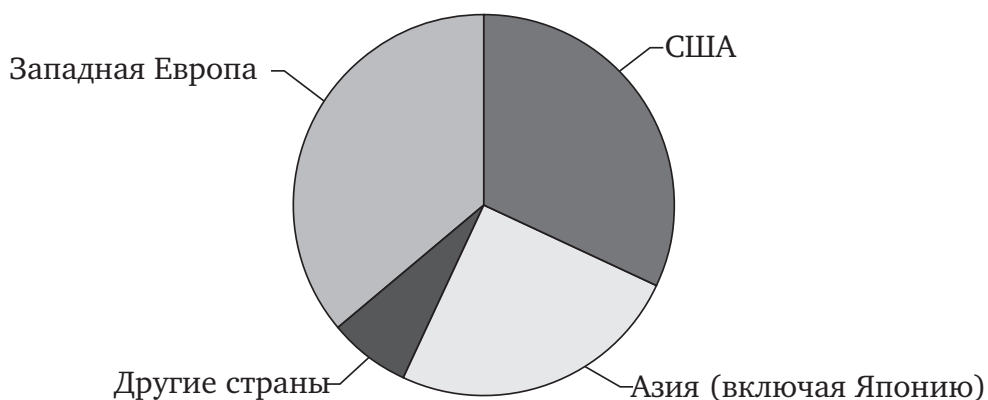


Рис. В.1. Использование гидроколлоидов в пищевом производстве

Мировой рынок гидроколлоидов в настоящее время, по данным компании Markets and Markets, оценивается объемом около 7 млрд долл.

США. При этом комплексный коэффициент ежегодного роста (CAGR) достаточно высок и к 2019 г. составит 5%. На долю российского рынка приходится 3—4% объема глобального рынка пищевых ингредиентов, в числе которых гидроколлоиды составляют около 11%.

Выбор гидроколлоидов определяется требованиями, которые предъявляются к их функциональным свойствам, доступностью и ценой. С учетом этих критериев в качестве загустителей чаще всего используются крахмалы.

Однако следует отметить, что, несмотря на высокую цену, ксантановая камедь со времени ее появления на потребительском рынке в начале 1970-х гг. также широко используется в качестве загустителя из-за своих уникальных реологических свойств.

Даже при очень низких концентрациях она проявляет высокую способность к сгущению пищевых систем, причем вязкость ее растворов не зависит от изменения pH, присутствия солей и температуры. Высокая вязкость при небольших сдвиговых напряжениях дает возможность предотвратить выпадение осадка и расслоения эмульсий, обеспечивает хорошее вытекание продукта из бутылки после встряхивания. Благодаря этим свойствам ксантановая камедь часто применяется при приготовлении соусов и приправ к салатам.

Желатин является наиболее популярным студнеобразующим агентом. Рост импорта желатина на территорию Российской Федерации в среднем составляет 12% в год, что обуславливается расширением его применения в различных отраслях пищевой промышленности.

В последние годы увеличивается спрос на пектины, область использования которых неуклонно расширяется с появлением прогрессивных видов продуктов питания. На сегодняшний день наблюдается устойчивый рост потребления пектина (в среднем 3,0—3,5% в год).

Мировое производство пектина составляет свыше 30 тыс. т.

При этом основная доля приходится на несколько крупнейших компаний (рис. В.2).

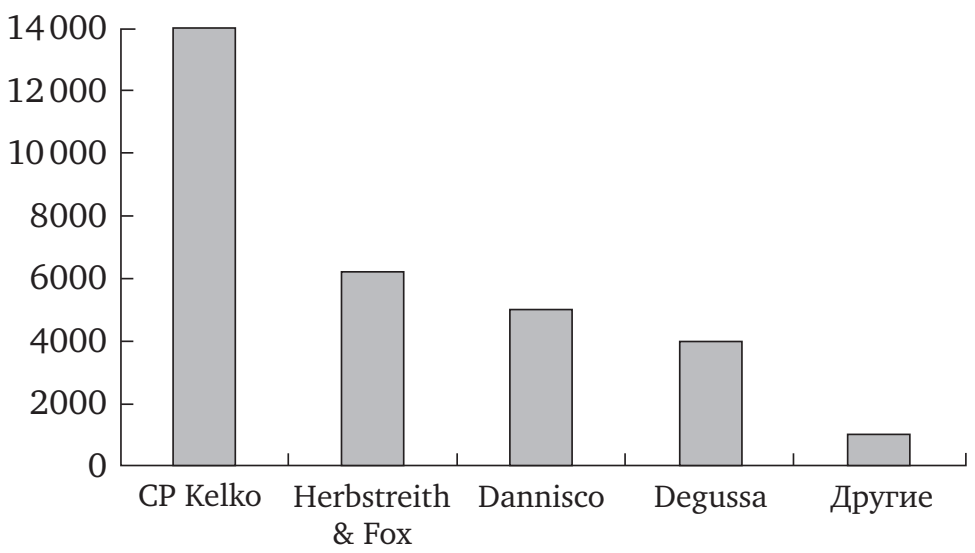


Рис. В.2. Мировое производство пектина

Крупнейший производитель и продавец пектина на мировом рынке — компания CP Kelco (США).

Из одиннадцати действующих в ЕС заводов мощностью более 2 тыс. т пектина в год этой компании принадлежат восемь, в том числе и крупнейший в мире пектиновый завод Kobenhagen Pektinfabric (Дания), основанный в 1934 г. CP Kelco является новой компанией, образованной в результате объединения части транснациональной компании Hercules Inc. и группы Kelco фирмы Monsanto.

Второе место по объему производства занимает компания Herbstreith & Fox KG (Германия).

Около 16% мирового производства пектина приходится на компанию Danisco (Дания). Пектин с торговой маркой *Grindsted* вырабатывается на производственных мощностях компании в Мексике, Чехии и Дании из цитрусовых плодов, в основном лайма и лимона. Мексиканское отделение Danisco ежегодно производит около 5 тыс. т цитрусовых пектинов. Компания вырабатывает низко- и высокометоксилированные пектины.

Четвертое место по объему производства пектина в мире принадлежит французской фирме Degussa (около 12%), которая имеет более чем восьмидесятилетний опыт в области производства стабилизирующих систем для пищевой промышленности. Ежегодный выпуск пектина с торговой маркой *Unipektine* составляет в среднем 4 тыс. т.

На долю всех остальных компаний приходится приблизительно 1 тыс. т ежегодно. Среди них следует отметить компании Cesalpina Food SpA (Италия), Citrico (Испания), Obipektin и Unipektin (Швейцария).

# Глава 1

## КЛАССИФИКАЦИЯ И БЕЗОПАСНОСТЬ ПИЩЕВЫХ ГИДРОКОЛЛОИДОВ

Классифицируют гидроколлоиды в основном по сырьевым источникам их получения. Выделяют следующие промышленные сырьевые источники гидроколлоидов.

### 1. *Ботанические*:

- деревья (целлюлоза);
- экссудаты растительных камедей (гуммиарабик, камедь карайи, камедь гхатти, трагакант);
- растения (крахмал, пектин, целлюлоза);
- семена (гуаровая камедь, камедь рожкового дерева, тамариндовая камедь);
- клубни (конжаковый маннан).

### 2. *Из водорослей*:

- красные морские водоросли (агар, каррагинан);
- бурые морские водоросли (альгинат).

3. *Микробные* (ксантановая камедь, курдлан, геллановая камедь, целлюлоза).

4. *Животные* (желатин, казеин, сывороточный белок, хитозан).

### 1.1. Система контроля безопасности гидроколлоидов

Поскольку гидроколлоиды в индустрии продуктов питания относят к группе пищевых добавок, то наиболее широко распространенной международной системой контроля безопасности гидроколлоидов является система, учрежденная **Совместной конференцией по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ — ФАО/ВОЗ** (FAO — *Food and Agriculture Organization of the United Nations* — Продовольственная и сельскохозяйственная организация при ООН; WHO — *World Health Organization* — Всемирная организация здравоохранения), состоявшейся в сентябре 1955 г. В соответствии с рекомендациями эти две организации должны собирать и распространять информацию о пищевых добавках. С этого времени **Объединенным комитетом экспертов по пищевым добавкам ЖЕСФА** (*Joint Expert Committee on Food Additives*) было определено качество более 600 веществ, разработана классификация по наименованиям и чистоте продуктов.

Комитет JECFA был создан в середине 1950-х гг. организациями ФАО и ВОЗ для оценки свойств химических добавок в пищевых продуктах в соответствии с международными стандартами. В начале 1960-х гг. была создана международная межправительственная организация — **Комиссия «Кодекс Алиментариус»** (*Codex Alimentarius Commission* — CAC), главной задачей которой является защита здоровья потребителя, а также помощь в распространении продукции на международном рынке. После организации CAC было принято решение, что JECFA будет выступать в роли советника-эксперта для CAC в отношении пищевых добавок. Была установлена система, посредством которой **Кодексный комитет по пищевым добавкам и контаминантам** (*Codex Committee on Food Additives and Contaminants* — CCFAC), являющийся главным подкомитетом, будет определять, каким пищевым добавкам должно быть уделено приоритетное внимание.

Перед включением добавок в стандарты Пищевого кодекса (*Codex Food Standards*) они отсылаются на рассмотрение и оценку в JECFA. Приглашенные в качестве членов JECFA специалисты являются независимыми экспертами и не представляют интересы своего правительства или своих работодателей. Комитетом экспертов устанавливаются безопасные уровни использования пищевых добавок и разрабатываются стандарты, позволяющие идентифицировать и определить степень чистоты пищевых добавок. Отчеты заседаний JECFA публикуются в выпусках технических отчетов ВОЗ (*WHO Technical Report Series*). В выпусках о пищевых добавках, издаваемых ВОЗ (*WHO Food Additive Series*), публикуются обзоры токсикологических исследований, которые обобщают данные, являющиеся основой для установления критериев безопасности продуктов. Характеристики продуктов описываются в выпусках, посвященных продуктам и питанию, издаваемых ФАО (*FAO Food and Nutrition Paper Series*).

Таким образом, задача JECFA сводится к определению свойств рассматриваемой пищевой добавки и рекомендациям по ее внедрению, которые направляются Кодексному комитету, занимающемуся пищевыми добавками и контаминантами (CCFAC).

Если на пленарном заседании эта добавка одобряется всеми странами-участницами, ее свойства подтверждаются Комиссией «Кодекс Алиментариус».

Конечным этапом является включение этой добавки в **Общий стандарт по пищевым добавкам** (*Codex General Standard for Food Additives*). Эта процедура может быть очень длительной и дорогостоящей, так как все заинтересованные участники могут придерживаться разных точек зрения и вносить различные дополнения.

После ее утверждения добавка распространяется по всему миру.

Более детально эти процедуры описаны в **Общих требованиях** (*General requirements*) CAC.

Основными критериями безопасности пищевых добавок и, соответственно, пищевых гидроколлоидов являются: острая токсичность,

метаболизм и токсикокинетика, генотоксичность, репродуктивная токсичность и тератогенность, субхроническая и хроническая токсичность, канцерогенность.

Последовательность оценки токсикологической безопасности пищевых добавок представлена на рис. 1.1.

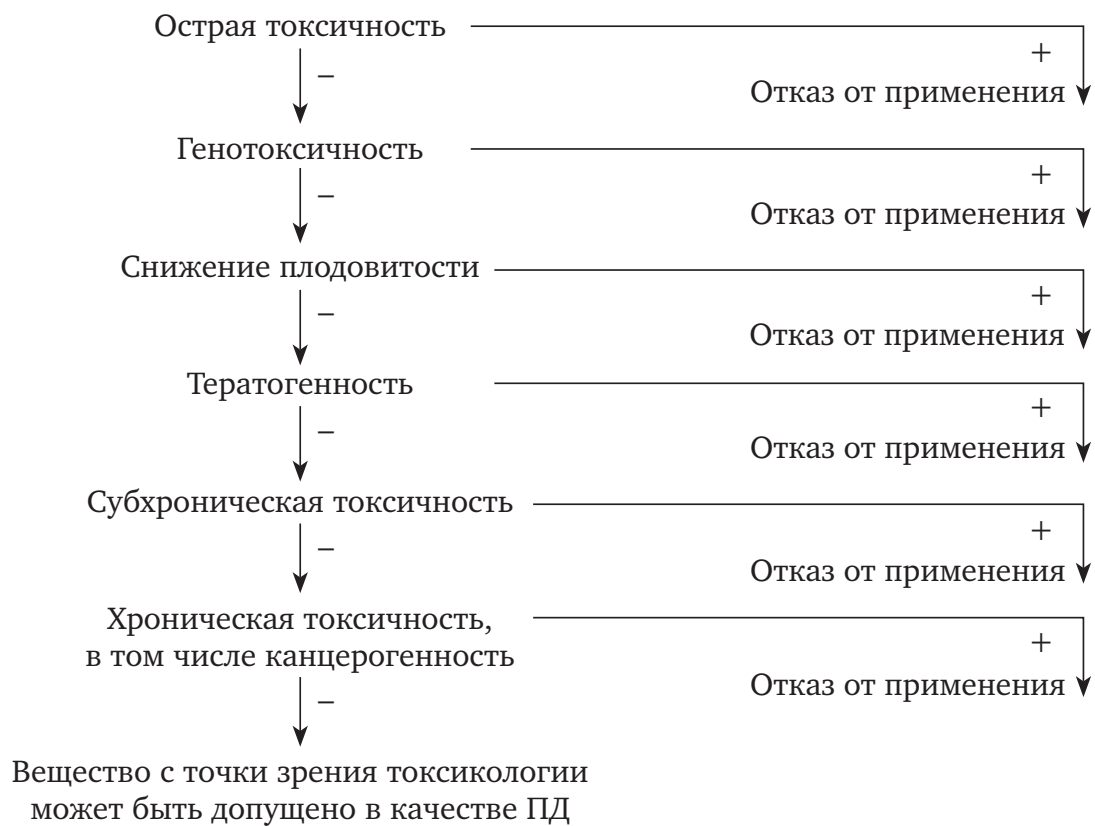


Рис. 1.1. Оценка токсикологической безопасности пищевых добавок

Отдельные исследования часто проводят одновременно, например изучение токсичности проводят совместно с исследованием канцерогенности.

Гигиеническое регламентирование пищевых добавок в продуктах и рационе питания осуществляется в четыре этапа.

**Первый этап** — проведение предварительной токсиколого-гигиенической оценки регламентируемого химического вещества. На основании сведений, представляемых разработчиком, определяют рациональное и товарное название химического вещества, его назначение, технологию получения, химическую структуру или химический состав, содержание примесей, его физико-химические свойства. Устанавливают наличие и характеристику методов количественного определения пищевой добавки в пищевых продуктах и различных средах, в том числе микроколичеств в биосредах. Определяют область и масштабы применения пищевой добавки, ее возможное распространение в окружающей среде, особенности миграции в различных звеньях трофических цепей и загрязнения пищевых продуктов. Ориентировочно рассчитывают те дозы пищевой добавки, которые могут в реальных условиях поступать



в организм с пищей. На основании этих данных составляют программу дальнейших исследований пищевой добавки.

Первичную токсикологическую характеристику пищевой добавки получают в эксперименте на острую токсичность, в котором на двух-трех видах модельных животных определяют летальную дозу (ЛД<sub>50</sub>) и описывают признаки интоксикации.

ЛД<sub>50</sub> — доза, при которой погибает 50% подопытных животных. Она характеризует острую токсичность исследуемого вещества. Чем выше значение ЛД<sub>50</sub>, тем меньше острая токсичность вещества. Животных наблюдают не менее 1—2 недель, в течение которых оценивают степень опасности вещества (табл. 1.1).

Таблица 1.1

**Летальная доза вещества (ЛД<sub>50</sub>) в зависимости от его токсичности**

Класс токсичности	ЛД <sub>50</sub> для крысы при пероральном введении, мг/кг	Характеристика токсичности
1-й	Менее 5	Чрезвычайно токсичные
2-й	5—49	Высокотоксичные
3-й	50—499	Умеренно токсичные
4-й	500—4900	Малотоксичные
5-й	Более 5000	Практически нетоксичные

Зная ЛД<sub>50</sub>, расчетным путем можно прогнозировать пороговую или подпороговую дозу вещества в эксперименте на хроническую токсичность. Для этого применяют следующую формулу:

$$\lg \text{МНД} = 0,9 \lg \text{ЛД}_{50} - 3,6, \quad (1.1)$$

где МНД — максимально недействующая доза в эксперименте на хроническую токсичность, составляющая обычно примерно 0,1 пороговой дозы, мг, на 1 кг массы тела.

Помимо установления класса острой токсичности на первом этапе исследования пищевой добавки определяют также ее метаболизм и токсикокинетику. Для этого трем группам модельных экспериментальных животных вводят ежедневно перорально по 1/5, 1/10 и 1/20 части ЛД<sub>50</sub> в течение 1—2 мес.

Чтобы проследить путь вещества в организме, изучают пищеварение и выделение самого вещества и его метаболитов в биологических жидкостях, в органах и тканях. С помощью повышенных доз выясняют зависимость метаболизма от дозировки. Устанавливают, в каком органе или ткани происходят биохимические превращения исследуемого вещества и как они зависят от дозы и времени.

Для получения более достоверных данных подопытным животным иногда вводят исследуемое вещество, меченое радиоактивным изото-

пом  $^{14}\text{C}$ . При исследовании метаболизма и токсикокинетики регистрируют гибель животных и рассчитывают время гибели 50% животных в каждой группе.

Коэффициент кумуляции  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \text{суммарное количество ЛД}_{50}(n) / \text{ЛД}_{50}, \quad (1.2)$$

где  $\text{ЛД}_{50}$  — средняя эффективная доза, вызвавшая гибель 50% подопытных животных; суммарное количество  $\text{ЛД}_{50}(n)$  — суммарное количество дробных доз, введенных животным до гибели 50% из них, выраженное в  $\text{ЛД}_{50}$ .

Особое внимание уделяют на этом этапе исследования изучению механизма кумуляции, так как в одних случаях в организме происходит накопление самого вещества (*материальная кумуляция*); в других — эффект действия вещества суммируется (*функциональная кумуляция*).

Сверхкумулятивными свойствами обладают вещества, имеющие коэффициент кумуляции менее 1; от  $K = 1$  до  $K = 3$  вещества обладают выраженной кумуляцией; от  $K = 3$  до  $K = 5$  — умеренной, и при  $K > 5$  вещества относят к группе веществ со слабой кумуляцией. Наиболее опасными считаются вещества, у которых коэффициент кумуляции меньше в группе животных, получавших меньшие доли  $\text{ЛД}_{50}$ .

**Второй этап** исследования пищевой добавки является основным. В результате проведения эксперимента на хроническую токсичность определяют пороговую и максимально недействующую дозы пищевой добавки по общетоксическому действию. Для этого используют два вида модельных лабораторных животных, в организме которых метаболизм изучаемого химического соединения идентичен метаболизму человека. Длительность эксперимента составляет обычно 9—18 мес. Изучают влияние дозы, полученной в остром эксперименте и рассчитанной по формуле в расчете на 1 кг массы тела животного, а также дозы, в 5—10 раз меньшей и в 10 и 100 раз большей.

По окончании эксперимента на хроническую токсичность у подопытных животных (3—4 поколения) и контроля делают вывод о наличии или отсутствии у пищевой добавки генотоксичной, репродуктивной, субхронической и хронической токсичности.

Под *генетической токсичностью* вещества понимают его способность оказывать вредное воздействие на наследственность, т.е. вызывать нежелательные мутации. Различают генные, хромосомные и геномные мутации.

Для проверки на мутагенность используются как тесты *in vitro* — с микроорганизмами, так и тесты *in vivo* — с растениями, насекомыми и грызунами.

С общетеоретических позиций влияние пищевых добавок на мутагенез может быть сведено к трем основным проявлениям:

1) пищевая добавка может усиливать спонтанный мутагенез, т.е. являться мутагеном;

2) пищевая добавка может усиливать эффекты мутагенов, присутствующих во внешней среде, т.е. обладать комутагенной активностью;

3) пищевая добавка может ослаблять мутагенные эффекты, т.е. проявлять антимутагенные свойства.

Очевидно, что пищевые добавки с мутагенными и комутагенными свойствами представляют опасность для жизни и здоровья человека, тогда как на основе пищевых добавок с антимутагенными свойствами возможна разработка продуктов, способных снижать «генетический риск» воздействия мутагенов на генетические структуры человека.

Исследования на *репродуктивную токсичность* включают проверку влияния исследуемого вещества на мужскую и женскую плодовитость и общую способность к продолжению рода, на внутри- и послеутробное развитие, а также выяснение наличия у него тератогенных свойств.

Под *тератогенностью* вещества понимают его способность вызывать появление уродств у эмбрионов. Тератогены принципиально недопустимы в качестве добавок в продуктах питания.

Для исследования *субхронической токсичности* доза исследуемого вещества должна быть выбрана так, чтобы, с одной стороны, токсическое действие было заметно, с другой — подопытные животные остались живы. Исследуемое вещество вводят в рацион животных в течение 3—6 мес. в нескольких дозах. Опыты по субхронической токсичности включают исследования живых животных и их трупов (по окончании исследования). Результаты оценки субхронической токсичности служат для оценки диапазона доз и способа введения вещества в организм при изучении хронической токсичности.

Под *хронической токсичностью* понимают отрицательное действие, которое может быть выявлено после потребления исследуемого вещества в течение двух лет и более. Отрицательное действие может быть выражено в канцерогенезе или возрастной восприимчивости определенной ткани. Поэтому исследования по определению хронической токсичности рассматриваются как важный элемент оценки потенциального риска пищевой добавки.

В результате оценки хронической токсичности исследуемого вещества определяют уровень (дозу) потребления добавки, при котором не обнаруживается никакого отрицательного действия. Он называется *уровень, не вызывающий наблюдаемого действия* (*no-observed-effect-level* — NOEL), представляет собой наивысшую дозу, не оказывающую токсического действия, и служит основой для установления *допустимого суточного потребления* — ДСП.

Отношение дозы вещества, безопасной в долгосрочных токсикологических опытах, к концентрации его в продукте питания называется *степенью реальной безопасности*.

На *третьем этапе* исследований обобщают результаты проведенных исследований и обосновывают допустимую суточную дозу (ДСД) и допустимое суточное потребление (ДСП) пищевой добавки, ее предельно допустимую концентрацию (ПДК) в пищевых продуктах.

Для определения ДСД максимально недействующую дозу (МНД) или дозу NOEL делят на коэффициент запаса. Объединенный комитет экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам ЖЕСФА во избежание неучтенных факторов рекомендовал использовать интегральный коэффициент запаса, равный 100. Определив ДСД, рассчитывают ДСП для взрослого человека (масса тела 60 кг) —  $ДСП = 60ДСД$  мг/сут. и для ребенка (масса тела 30 кг) —  $ДСП = 30ДСД$  мг/сут. Обоснование ДСД чрезвычайно трудоемко и требует 3—5 лет.

В тех случаях, когда ЖЕСФА считает, что токсикологическая безопасность вещества выяснена еще недостаточно, устанавливается *временное ДСП*. Существенные составляющие продуктов питания и малотоксичные пищевые добавки имеют *неограниченное ДСП*. Если в токсикологической безопасности уже разрешенного вещества появляются сомнения, то статус его ДСП понижается с постоянного до временного и проводятся дополнительные исследования.

Зная величину ДСП, можно рассчитать ПДК (мг/кг):

$$ПДК = ДСП/P, \quad (1.3)$$

где  $P$  — количество продуктов в суточном рационе, в которых может содержаться регламентируемая пищевая добавка, кг.

При этом количество продукта в пищевом рационе принимают из рекомендованных в стране средних величин суточного рациона (стандартный рацион). В величину  $P$  включаются только те продукты, в которых может содержаться регламентируемая пищевая добавка, т.е.  $P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$ .

Однако такой способ расчета применим только в том случае, если пищевая добавка находится в продуктах питания примерно в одинаковой концентрации. В противном же случае ПДК в каждом продукте, в котором может содержаться пищевая добавка, определяют по формуле (мг/кг)

$$ПДК = \frac{ДСП \cdot ПС}{M \cdot 100}, \quad (1.4)$$

где  $ПС$  — прогнозируемое или фактическое содержание регламентируемой пищевой добавки в данном виде продукта (в процентах к ДСД или общему содержанию ксенобиотика в продуктах);  $M$  — масса данного вида продукта в стандартном суточном рационе, кг.

Установив ПДК пищевой добавки для продукта, по токсикологическому показателю вредности выясняют, не оказывает ли эта концентрация неблагоприятного влияния на органолептические качества продукта и его пищевую ценность. В случае необходимости вносят коррективы, т.е. снижают ПДК.

После того как ПДК утверждена органами здравоохранения и пищевая добавка широко используется в пищевой промышленности, наступает **четвертый этап** — наблюдение за ней, чтобы подтвердить

безопасность использования и, если требуется, внести поправку в гигиенические нормативы. Пищевые добавки, являющиеся и считающиеся традиционно безопасными, называют **GRAS-веществами** (*generally recognized as safe*).

Наличие пищевых добавок, как и пищевых гидроколлоидов, в продуктах питания, как правило, должно указываться на потребительской упаковке, этикетке, банке, пакете и в рецептуре.

Процедуры комиссии «Кодекс Алиментариус» отражены также в сборниках унифицированных, принятых странами-участницами пищевых стандартов. После утверждения добавки ей присваивается идентификационный номер, который является показателем признания ее безопасности.

Следует отметить, что вопросы применения пищевых добавок, которые находятся на стадии определения их свойств экспертами JECFA, остаются в ведении этого комитета до тех пор, пока рассматриваемые добавки не будут официально признаны Кодексом. Так, например, гуммиарабик — пищевой гидроколлоид, который широко используется на протяжении уже более 2000 лет, окончательно полную кодексную спецификацию получил только в июне 1999 г.

## **1.2. Особенности международной системы контроля безопасности пищевых гидроколлоидов**

Впервые официальное разрешение о применении пищевых гидроколлоидов в европейских странах было представлено Европейской комиссией (*European Commission* — EC) в 1995 г. в рамках **Директивы 95/2/ЕС по пищевым добавкам**, известной как *Miscellaneous Additives Directive* (MAD). Следует отметить, что большинство гидроколлоидов разрешено использовать в качестве пищевых добавок общего пользования в количествах *Quantum Satis* (QS), определенных приложением 1 директивы.

Разрешенными к применению, таким образом, становятся крахмалы, обширная группа камедей, альгинаты и целлюлозы.

Практически сразу после принятия исходной директивы Европейская комиссия внесла изменения с учетом изменений на рынке продукции, которые не были отражены в первой редакции директивы.

После внесенных правок рассмотрена и утверждена **Директива 98/72/ЕС**. Эта директива рассматривает порядок использования альгината натрия (E 401), альгината калия (E 402), каррагинана (E 407), пектина (E 440), конжака (E 425) и гуаровой камеди (E 412). Каждый из этих гидроколлоидов имеет свои условия контроля, связанные с соответствующим разрешением к использованию.

Европейский опыт контроля безопасности пищевых гидроколлоидов учтен в стандартах комиссии «Кодекс Алиментариус». Комиссией разработаны правила для маркировки продуктов питания, пищевых доба-

вок, в том числе гидроколлоидов, ставшие основой для обеспечения безопасности продуктов питания.

Однако стандарты Кодекса и родственные им тексты не являются заменой или альтернативой для национального законодательства. Они носят рекомендательный характер, в странах могут действовать свои стандарты. Так, в США распространен Кодекс пищевых химических веществ (*The United States Food Chemical Codex* — FCC). Деятельность FCC связана с работой Совета по пищевым продуктам и питанию и финансируется Федеральным управлением по вопросам качества продовольствия и медикаментов (*The United States Food and Drug Administration* — FDA). В Японии разработаны национальные требования к качеству пищевых добавок, многие из которых специфичны только для этой страны.

В России контроль безопасности продуктов питания и пищевых добавок осуществляет Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (Роспотребнадзор).

Роспотребнадзором в развитие постановления Правительства Российской Федерации от 28 сентября 2009 г. № 761 «Об обеспечении гармонизации российских санитарно-эпидемиологических требований, ветеринарно-санитарных и фитосанитарных мер с международными стандартами» утверждено Положение об Информационно-аналитическом центре ФБУЗ «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» Роспотребнадзора по санитарно-эпидемиологическому нормированию и гармонизации санитарно-эпидемиологических требований с международными стандартами.

Приказом Роспотребнадзора от 18 апреля 2011 г. № 388 «О Комиссии Роспотребнадзора по взаимодействию с Комиссией ФАО/ВОЗ по пищевым стандартам (Кодекс Алиментариус)» образована Комиссия Роспотребнадзора по взаимодействию с Комиссией ФАО/ВОЗ по пищевым стандартам, утверждены положение о данной комиссии и ее состав.

В настоящее время существует три уровня нормативных правовых актов в области безопасности продуктов питания, в том числе вводимых в них пищевых гидроколлоидов:

- 1) национальные документы;
- 2) документы Таможенного союза;
- 3) международные документы.

На национальном уровне требования к безопасности пищевых продуктов установлены в соответствии с Федеральными законами в следующих санитарно-эпидемиологических правилах:

- СанПиН 2.3.2.1078—01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов»;
- СанПиН 2.3.2.1293—03 «Гигиенические требования по применению пищевых добавок»;
- ГН 2.3.3.972—00 «Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами».



На уровне государств — членов Таможенного союза действуют Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю), утвержденные решением Комиссии Таможенного союза от 28 мая 2010 г. № 299 (далее — Единые санитарные требования), в соответствии с пунктом 1.4 статьи 1 Главы 1 которых национальное санитарное законодательство сторон должно быть гармонизировано с Едиными санитарными требованиями.

Решением Комиссии Таможенного союза от 23 сентября 2011 г. № 801 утверждено Положение о едином порядке проведения экспертизы правовых актов Таможенного союза в области применения санитарных, ветеринарных и фитосанитарных мер.

Для гармонизации национальных и международных стандартов Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека с 2008 г. осуществляется сотрудничество с Европейской комиссией, в первую очередь с Генеральным директором по здравоохранению и защите потребителей (DG SANCO).

### 1.3. Международная система нумерации пищевых гидроколлоидов

Задачей Международной системы нумерации пищевых добавок (*International Numbering System* — INS) является создание единой системы идентификации пищевых добавок с целью возможности использования в различных странах-участницах.

Основными критериями для включения в систему INS являются следующие:

- соединение должно быть одобрено в качестве пищевой добавки страной-участницей, в которой оно будет использоваться;
- оно должно иметь токсикологическое разрешение для использования в стране-участнице;
- соединение должно быть указано для его идентификации страной-участницей на этикетке готового продукта.

Эта система эквивалентна системе Е-номеров, принятой в Евросоюзе, однако последняя имеет больше ограничений. Там, где имеются и INS, и Е-номера, они являются взаимозаменяемыми. В табл. 1.2 и 1.3 представлены номера по этим системам для гидроколлоидов, рассматриваемых в данном пособии.

Таблица 1.2

#### INS и Е-коды для модифицированных крахмалов\*

Наименование	INS/Е-код
Декстрин (крахмал, обработанный термически)	1400
Крахмал, обработанный кислотой	1401

Наименование	INS /Е-код
Крахмал, обработанный щелочью	1402
Крахмал отбеленный	1403
Крахмал окисленный	1404
Монокрахмалфосфат	1410
Дикрахмалфосфат	1412
Дикрахмалфосфат фосфатированный	1413
Дикрахмал ацетилованный	1414
Крахмал ацетатный	1420
Дикрахмаладипат ацетилованный	1422
Крахмал гидроксипропилированный	1440
Дикрахмалфосфат гидроксипропилированный	1442
Эфир крахмала и натриевой соли октениллантарной кислоты	1450
Крахмал, обработанный ферментными препаратами	1405

\* Общий Codex-стандарт отмечает, что их можно внести в список ингредиентов, указав как «модифицированные крахмалы», однако некоторые страны требуют конкретной идентификации и используют эти номера.

Таблица 1.3

INS и Е-коды для гидроколлоидов

Гидроколлоид	INS /Е-код	Функция
Каррагинан (включая фуцеллеран)	407	Загуститель, гелеобразователь, стабилизатор, эмульгатор
Подвергнутые обработке водоросли <i>Eucheeta</i>	407a	То же
Ксантановая камедь	415	— » —
Геллановая камедь	418	Загуститель, гелеобразователь, стабилизатор
Гуаровая камедь	412	Загуститель, стабилизатор, эмульгатор
Камедь рожкового дерева	410	Загуститель, гелеобразователь
Гуммиарабик	414	Эмульгатор, стабилизатор, загуститель
Пектин	440/ E440(i)	Загуститель, гелеобразователь, стабилизатор
Амидированный пектин	E440(ii)	То же
Микрокристаллическая целлюлоза	INS460(i)	Антислеживающий агент, эмульгатор, стабилизатор и диспергирующий агент
Порошкообразная целлюлоза	INS460(ii)/ E460	То же

Гидроколлоид	INS/Е-код	Функция
Целлюлоза	460	— » —
Трагакант	413	Эмульгатор, стабилизатор, загуститель
Камедь карайи	416	То же
Конжаковая мука	—	Гелеобразователь, загуститель, эмульгатор, стабилизатор
Конжаковый маннан	425	То же
Пропиленгликольальгинат	405	Загуститель, эмульгатор
Альгинат натрия	401	Загуститель, стабилизатор
Альгинат калия	402	То же
Альгиновая кислота	400	— » —
Альгинат кальция	404	Загуститель стабилизатор
Альгинат аммония	403	То же
Метилцеллюлоза	461	Загуститель, эмульгатор, стабилизатор
Гидроксипропилцеллюлоза	463	Эмульгатор, загуститель, стабилизатор, связующее вещество, суспендирующий агент, пленкообразователь
Гидроксипропилметилцеллюлоза	464	Эмульгатор, загуститель, стабилизатор
Карбоксиметилцеллюлоза	466	Загуститель, стабилизатор, натриевая соль, суспендирующий агент
Агар	406	Загуститель, стабилизатор
Овсяная камедь	411	То же

В случаях, когда INS и Е-коды совпадают, различие не отражается. Если приведен только Е-код, это означает, что соответствующего кода INS не существует. Невключенные гидроколлоиды либо классифицируются как пищевые ингредиенты (например, желатин), либо процесс их легализации еще не закончен.

### Контрольные вопросы и задания

1. Как классифицируют гидроколлоиды?
2. Какие организации и как отвечают за безопасность гидроколлоидов?
3. Как оценивается токсикологическая безопасность пищевых добавок?
4. Назовите этапы гигиенического регламентирования пищевых добавок.
5. Охарактеризуйте виды токсичности.
6. В чем состоят особенности европейской системы контроля безопасности пищевых гидроколлоидов?
7. Что представляет собой международная система нумерации пищевых гидроколлоидов?

## Глава 2

# ГИДРОКОЛЛОИДЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

### 2.1. Целлюлоза

В пищевой технологии находят применение *целлюлоза* и ее производные: микрокристаллическая целлюлоза (Е 460), метилцеллюлоза (Е 461), карбоксиметилцеллюлоза (Е 466), гидроксипропилцеллюлоза (Е 463), гидроксипропилметилцеллюлоза (Е 464), метилэтилцеллюлоза (Е 465). Эти гидроколлоиды используют в производстве мороженого, кондитерских изделий и соусов в качестве эффективных загустителей, стабилизаторов и эмульгаторов.

Производные целлюлозы применяют также в качестве диетических волокон при создании сбалансированных продуктов питания. Среди них наибольшее значение имеют метилцеллюлоза и карбоксиметилцеллюлоза, которые получают, воздействуя алкилирующими реактивами, например галоидными алкилами или диалкилсульфатами, на алкалицеллюлозу.

Метилцеллюлоза представляет собой волокнистый порошок белого или серо-белого цвета. В зависимости от химического строения она имеет различную растворимость. Так, при содержании менее двух метильных остатков на один остаток глюкозы метилцеллюлоза в холодной воде растворима, а в теплой — переходит в гель. С повышением температуры растворимость метилцеллюлозы уменьшается. При температуре, близкой к температуре кипения, она практически не растворяется в воде.

Гелеобразование в растворах метилцеллюлозы вызвано главным образом гидрофобным взаимодействием неполярных группировок макромолекул.

Карбоксиметилцеллюлоза имеет вид белого волокнистого порошка, растворимого в воде. Ее получают из чистой целлюлозы хлопка. Она адсорбирует воду в 50-кратном количестве, образуя коллоидные системы.

Объединенным комитетом ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам установлены ДСД производных целлюлозы для человека в количестве до 30 мг на 1 кг массы тела.

В России дозировка производных целлюлозы согласно СанПиН 2.3.2.1293—03 при производстве пищевых продуктов регламентируется соответствующими технологическими инструкциями.

Общей чертой всех этих добавок является то, что они представляют собой гидроколлоиды, получаемые из сырой целлюлозы путем химической модификации.

### **2.1.1. Сырье для модифицированных целлюлоз**

Сырьем для модифицированных целлюлоз является целлюлозная пульпа, которую, в свою очередь, получают из древесины определенных видов растений или хлопкового линта. Хлопковый линт представляет собой короткие волокна из коробочек хлопчатника, длина которых недостаточна для их использования в нитках и пряже. Длина полимерной цепи целлюлозы варьирует в зависимости от сырья, поэтому выбор сырья будет определяться требуемой в конечном продукте вязкостью, а также требованиями к длине полимерных цепей.

### **2.1.2. Краткая схема производства целлюлозы**

Принципиальная схема переработки целлюлозной пульпы заключается в ее диспергировании в щелочном растворе с образованием так называемой алкалицеллюлозы. Затем в зависимости от целевых продуктов пульпа обрабатывается в строго контролируемых условиях соответствующими реагентами для замещения мономеров ангидроглюкозы в целлюлозной цепи. Замещение происходит по гидроксильным группам, а реагентами являются следующие:

- метилцеллюлоза — хлорметан;
- гидроксипропилцеллюлоза — оксид пропилена;
- гидроксипропилметилцеллюлоза — смесь вышеуказанных реагентов;
- метилэтилцеллюлоза — смесь хлорметана и хлорэтана;
- карбоксиметилцеллюлоза — монохлоруксусная кислота.

Две стадии реакции можно кратко охарактеризовать следующим образом:

целлюлоза + щелочь + вода → алкалицеллюлоза;

алкалицеллюлоза + R-X → алкилцеллюлоза;

алкалицеллюлоза + R-CH(O)CH<sub>2</sub> → гидроксиалкилцеллюлоза;

алкалицеллюлоза + X-R-COOH → карбоксиалкилцеллюлоза.

За реакцией замещения следуют стадии очистки и промывки с целью удаления побочных продуктов и достижения уровней чистоты, определенных для пищевых добавок.

### 2.1.3. Структура целлюлозы

Структура молекулы целлюлозы показана на рис. 2.1.

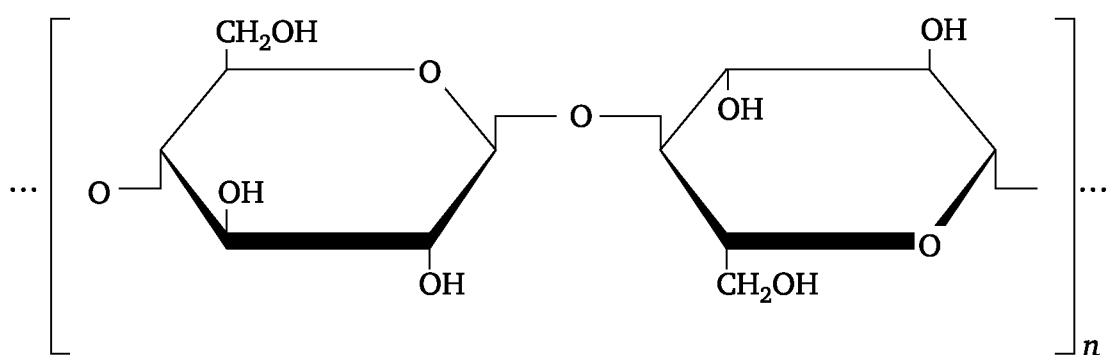


Рис. 2.1. Структура целлюлозы

Из рис. 2.1 очевидно, что молекула целлюлозы представляет собой полимерную цепь, состоящую из двух повторяющихся остатков ангидроглюкозы ( $\beta$ -глюкопиранозных остатков), соединенных (1 $\rightarrow$ 4)-гликозидными связями. При этом  $n$  обозначает число остатков ангидроглюкозы, или степень полимеризации.

Каждый остаток ангидроглюкозы содержит три гидроксильные группы, которые теоретически могут быть замещены. Среднее число гидроксильных групп, замещенных в каждом остатке ангидроглюкозы, называется степенью замещения. Однако степень замещения, необходимая для получения желаемых свойств, намного ниже теоретического максимума.

В качестве примера на рис. 2.2 приведена структура карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), где степень замещения составляет 1,0.

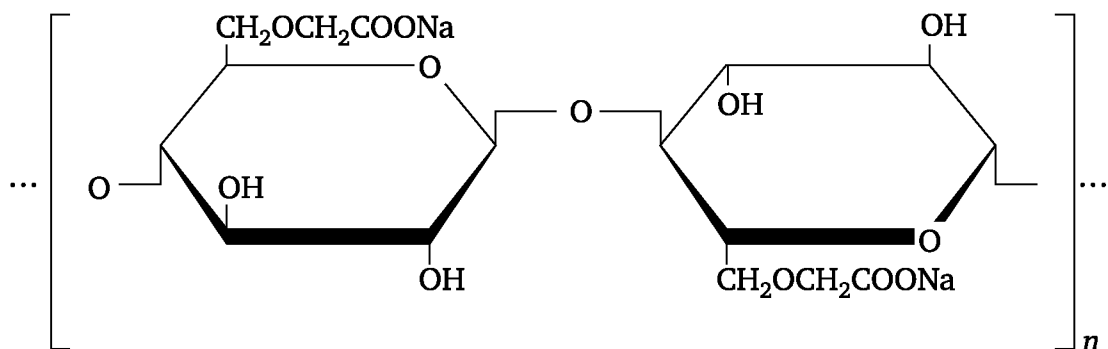


Рис. 2.2. Структура звена КМЦ со степенью замещения 1,0

### 2.1.4. Свойства целлюлозы

На свойства модифицированных целлюлоз оказывают влияние три фактора:

- 1) тип замещения целлюлозы;
- 2) средняя длина цепи или степень полимеризации молекул целлюлозы;
- 3) степень замещения.



Кроме этого, может быть различным размер частиц гидроколлоида. Размер частиц и насыпная плотность порошкообразного материала влияют на растворимость продукта.

Гранулированный материал менее склонен к комкованию или образованию клубков, но растворяется дольше. Мелкоизмельченный порошок может очень быстро гидратировать, однако он не так легко диспергируется. Поэтому процесс растворения следует осуществлять при эффективном перемешивании.

Степень полимеризации является мерой оценки длины полимерной цепи. Увеличение степени полимеризации проявляется в увеличении вязкости раствора модифицированной целлюлозы, хотя в случае модифицированных целлюлоз с различным типом замещения вязкость их растворов не всегда будет сопоставима даже при одинаковой степени полимеризации.

Как правило, модифицированные целлюлозы образуют прозрачные растворы без запаха, вкуса и цвета. Следует отметить, что все модифицированные целлюлозы в порошкообразной и даже гранулированной формах способны к поглощению атмосферной влаги. Поэтому лучше хранить эти продукты в воздухонепроницаемой упаковке.

Свойства метилцеллюлозы (МЦ) и гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ) очень близки. Поэтому они могут быть рассмотрены вместе. И МЦ, и ГПМЦ растворимы в холодной воде и образуют растворы с широким диапазоном вязкости, которая зависит как от степени полимеризации, так и от степени замещения. Эти растворы обладают относительно стабильной вязкостью в диапазоне pH 3—11. При нагревании раствор превращается в гель, когда его температура превысит так называемую температуру гелеобразования. Эта температура изменяется от 52°C для МЦ до 63—80°C для ГПМЦ. Причем увеличение степени замещения гидроксильных групп на гидроксипропильные повышает температуру гелеобразования. Гели обратимы при охлаждении, хотя между нагреванием и охлаждением проявляется заметный гистерезис.

Оба полимера являются хорошими пленкообразователями и также проявляют некоторую поверхностную активность. В промышленности МЦ и ГПМЦ различают по вязкости 2%-ных водных растворов, а также по степени замещения.

Гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ) также растворима в холодной воде, и для нее тоже может быть получена различная вязкость раствора в зависимости от степени полимеризации. ГПЦ не растворима при температурах выше приблизительно 45°C, но в отличие от МЦ и ГПМЦ геля не образует. Среди пищевых гидроколлоидов ГПЦ отличается способностью растворяться в этиловом спирте и в его смесях с водой. Однако наиболее интересными свойствами ГПЦ являются ее хорошая пленкообразующая способность и высокая поверхностная активность по сравнению с большинством других гидроколлоидов.

В промышленности различные сорта ГПЦ, предназначенные для применения в пищевых продуктах, дифференцируют по вязкости.

Метилэтилцеллюлоза (МЭЦ) как и МЦ, а также ГПМЦ, растворима в холодной воде и образует гели, хотя и слабые, при нагревании выше температуры гелеобразования. Однако способность к гелеобразованию МЭЦ не используется широко в пищевом производстве. Значительно большее внимание привлекает ее поверхностная активность и, как следствие, эффективность в качестве технологического средства, способствующего взбиванию, особенно в присутствии белка, с чем и связано применение МЭЦ в промышленности.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) растворима как в холодной, так и в горячей воде и образует прозрачные бесцветные растворы без запаха и вкуса. Так же как и у других видов модифицированной целлюлозы, вязкость раствора КМЦ зависит от степени полимеризации. Однако при комнатной температуре возможно получить 1%-ный водный раствор с вязкостью 5000 мПа · с.

Эти растворы проявляют обратимое снижение вязкости при нагревании, но в пищевых системах не желируют ни в сочетании с другими гидроколлоидами, ни отдельно от них.

Скорость загущения зависит от степени полимеризации, размера частиц и в меньшей мере от степени замещения. Используя правильно подобранные мелкоизмельченные порошкообразные сорта КМЦ, можно достичь исключительно быстрого загущения.

Последняя поправка в законодательстве ЕС допускает максимальную степень замещения в КМЦ, равную 1,5, но более распространенной в сортах КМЦ для пищевых продуктов является степень замещения 0,60—0,95.

Степень замещения в совокупности с равномерностью распределения замещающих групп оказывает влияние на реологические свойства раствора. Так, растворы с более низкой степенью замещения тиксотропны. Высокая степень замещения приводит к их псевдопластичности, которая обуславливает особенно мягкое «ощущение во рту».

В промышленности КМЦ дифференцируют по вязкости, размеру частиц, а также, более ограниченно, по степени замещения и особым характеристикам раствора.

КМЦ является ионным полимером, что обуславливает его комплексобразование с растворимыми белками, такими как казеин и соевый белок, в диапазоне изоэлектрической точки белков. Несмотря на то что на данный процесс влияет значение pH системы, определяющими факторами являются также состав и концентрация белка, температура, концентрация и тип КМЦ. Так, при pH ниже 3,0 или выше 6,0 КМЦ взаимодействует без нагревания с белками молока с образованием комплекса, который может быть удален в виде осадка. При pH 3,0—3,5 образуется стабильный комплекс.

### **2.1.5. Применение целлюлозы**

Метицеллюлоза и гидроксипропилметилцеллюлоза используются для связывания и поддержания формы, формирования пленки и барьер-

ных свойств, предотвращения выкипания и разбрызгивания при высоких температурах.

Свойства термогелеобразования МЦ и ГПМЦ можно использовать для связывания и сохранения формы в тех продуктах, где содержащиеся компоненты не обладают достаточной связующей способностью. К ним относятся такие категории, как картофельные крокеты, соевые гамбургеры, термостабильные начинки.

Хорошая поверхностная активность ГПЦ используется при применении ее низковязких сортов в топпингах (украшениях для верхней поверхности кондитерских изделий), для взбивания или распыления из аэрозольных баллончиков.

ГПЦ растворима в этиловом спирте и образует прозрачные растворы в водно-спиртовых растворах с концентрацией этанола до 50%. Это дает возможность придавать различную вязкость и соответствующее «ощущение во рту» различным алкогольным напиткам. ГПЦ является также хорошим пленкообразователем и формирует гибкие неклеящие пленки с хорошими барьерными свойствами по отношению к жиру и воздуху. Эти свойства были подтверждены в фармацевтической промышленности и могут найти применение в кондитерских изделиях.

Основное применение МЭЦ связано с пенообразованием и стабилизацией. При взбивании растворов МЭЦ получают тонкую пену, взбитость которой сравнима с яичным белком. Растворы можно взбивать повторно, даже если пена, постояв, снова перешла в жидкое состояние. Следует особо отметить, что пены на основе МЭЦ совместимы со многими обычными пищевыми ингредиентами, включая яичный белок и жир. Благодаря этому она подходит для применения в топпингах, муссах и т.п.

Карбоксиметилцеллюлоза применяется в производстве быстрорастворимых продуктов, таких как напитки в автоматах и сухие смеси для напитков. Если требуется значительное загущение, то, соответственно, используются более высокие концентрации КМЦ. В результате этого возможно появление «резинового» ощущения во рту, которое можно устранить или сделать менее заметным, используя сорта КМЦ с равномерным замещением, например КМЦ марки Blanose® 7H3SXF.

Вязкость, придаваемая КМЦ, способствует стабилизации замороженных продуктов, таких как мороженое, в том числе многослойное, шербет. Преимущества ее использования определяются сохранением текстуры и ингибированием образования кристаллов льда, медленным таянием и повышенной устойчивостью к отделению капель (капанию). В продуктах с низким pH, например в шербетах, использование КМЦ предпочтительно, поскольку в кислой среде ее вязкость не уменьшается.

КМЦ можно также использовать в качестве основного стабилизатора в мороженом с целью регулирования размера и роста кристаллов льда в процессе созревания и хранения, а также для придания однородной текстуры и сопротивляемости тепловому шоку.

Свойства КМЦ как загустителя благодаря ее быстрой растворимости в горячей и холодной воде, хорошему связыванию воды и устойчивости к низким значениям pH хорошо подходят для использования в таких продуктах, как, например, салатные заправки и томатные соусы.

Томатные кетчупы — еще одно возможное применение КМЦ, особенно интересное, поскольку для получения разной структуры можно применять разные сорта КМЦ.

Некоторые особые виды КМЦ способны очень хорошо связывать воду, хотя их растворимость может быть относительно слабой. Такие высокие водосвязывающие свойства в выпечных изделиях, включая хлеб и хлебобулочные изделия, способствуют большему выходу продукта, а также замедляют процесс черствения. Это делает изделия более привлекательными для потребителя и позволяет продлить срок хранения. Этот эффект совместим с действием других улучшителей хлеба. Для такого применения можно рекомендовать, например, КМЦ марки Aquasorb® A500 в количестве 0,5—1,5% (обычно 0,5—1,0%) к массе муки.

Благодаря своей ионной природе КМЦ реагирует с растворимыми белками с образованием комплексов в диапазоне pH около изоэлектрической точки белка. В кисломолочной среде при pH 3,8—5,0 КМЦ взаимодействует с казеином и образует растворимый комплекс, устойчивый к нагреванию и при хранении. На практике это свойство лучше использовать в верхних значениях указанного диапазона pH, так как при pH 4,2 и ниже вязкость может очень сильно меняться.

## 2.2. Гуммиарабик

Гуммиарабик (аравийская камедь) — INS 414 — это полисахарид, в состав которого входят *D*-галактоза, *L*-арабиноза и *D*-глюкуроновая кислота. Гуммиарабик выделяется только двумя видами африканской акации: *Acacia Senegal* и *Acacia seual*. Существуют химические различия между этими двумя типами камедей из рода *Acacia*, которыми и обусловлены их различные свойства. Гуммиарабик из акации сенегальской имеет большую молекулярную массу, высокоразветвленную химическую структуру. Водные растворы этой камеди не обладают высокой вязкостью при концентрации менее 30%.

Ограничений по применению гуммиарабика в пищевых целях нет. Экспертный комитет по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ не установил ДСП.

### Исторический экскурс

Гуммиарабик известен с древних времен. Он применялся египтянами для бальзамирования мумий, а также при приготовлении красок для иероглифических надписей. Традиционно камедь получали в основном из вида *Acacia Senegal*. Деревья растут в Африке, в районе Сахели, находящемся к северу от экватора по направлению к пустыне Сахара, а также на терри-

тории от Сенегала на западе до Сомали на востоке. Смола сочится из стволов и ветвей деревьев (обычно достигших 5 лет или старше) при воздействии на них каких-либо неблагоприятных условий: засухи, плохой почвы или нанесения повреждений. Образование смолы можно стимулировать «постукиванием», которое заключается в удалении частей коры дерева при помощи топора, без причинения при этом ущерба самому дереву. Липкая смола высыхает на ветвях дерева и образует твердые капли, которые собираются вручную и сортируются по цвету и размеру. В Судане смолу, полученную из *Acacia Senegal* и из *seyal*, называют *hashab* и *talha* соответственно. Смола *hashab* является бледной или оранжево-коричневой твердой массой, которая раскалывается с блестящим изломом. Смола *talha* — более темного цвета, более хрупка.

Некоторые типичные коммерческие сорта суданской смолы приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Сорта суданской камеди

Сорт	Описание
Собранный вручную, отборный	Самый дорогой сорт. Чистейший, самый светлый цвет; имеет форму больших капель
Очищенный и просеянный	Очищенное и просеянное вещество, которое остается после отбора вручную гуммиарабика высшего сорта. Включает все виды целых или раздробленных кусков различного цвета (от бледного до цвета темного янтаря)
Очищенный	Стандартный сорт различного цвета: от светлого до цвета темного янтаря, из которого удален даст. Содержит отсеянные частицы
Даст (крошка)	Очень мелкие частицы, собираемые после процесса очистки. Содержат песок и грязь
Красный	Темно-красные частицы

Судан традиционно считается основным производителем гуммиарабика, поставки которого составляют 20 000 т в год. Другими важными производителями являются Нигерия и Чад, которые суммарно экспортируют около 10 000 т в год. Общее производство гуммиарабика в настоящее время оценивается в 40 000—50 000 т в год.

Крупнейшим рынком для гуммиарабика является Европа; ежегодный импорт в последнее десятилетие составил в среднем около 35 000 т. Главные импортеры — Франция и Великобритания.

### 2.2.1. Краткая схема производства гуммиарабика

Начальной стадией производства гуммиарабика является механическое измельчение (дробление), при котором капы смолы дробятся до частиц определенных размеров. Одним из преимуществ измельченной камеди является скорость ее растворения в воде, намного превышающая скорость растворения неизмельченной.

Гуммиарабик производится также путем распылительной и вальцовой сушки водного раствора камеди. При этом необходимо поддерживать минимальную температуру, чтобы не произошло денатурации камеди, что может отрицательно сказаться на ее функциональных свойствах. После удаления нерастворимых веществ фильтрованием или декантированием раствор пастеризуют, а затем высушивают либо распылением, либо вальцеванием. В процессе распылительной сушки раствор распыляется в потоке горячего воздуха. Вода быстро испаряется, а сухой порошок, обычно со средним размером частиц 50—100 мкм, отделяется от потока воздуха с помощью циклона. При вальцовой сушке он направляется на обогреваемые паром валки. Толщина пленки камеди регулируется изменением расстояния между валками. Затем пленку срезают с валька с помощью ножа и получают похожие на хлопья частицы размером в несколько сотен микрометров. Образцы, полученные распылительной или вальцовой сушкой, по качеству превосходят измельченную исходную (естественную) камедь.

### 2.2.2. Структура гуммиарабика

Камеди из акаций видов *Acacia Senegal* и *Acacia seyal* являются сложными полисахаридами, содержащими небольшое количество азотистых веществ, не удаляемых очисткой. Их химический состав, несколько варьирующий в зависимости от природного источника, климата, времени года, возраста дерева и т.д., представлен в табл. 2.2.

Таблица 2.2

**Состав и свойства камедей из *Acacia Senegal* и *Acacia seyal***

Состав и свойства	<i>Acacia Senegal</i>	<i>Acacia seyal</i>
Галактоза, %	44,00	38,00
Арабиноза, %	27,00	46,00
Рамноза, %	13,00	4,00
Глюкуроновая кислота, %	14,50	6,50
4-О-метилглюкуроновая кислота, %	1,50	5,50
Азот, %	0,36	0,15
Удельное вращение, град	–30	+51
Средняя молекулярная масса	380 000	850 000

Обе камеди состоят из одних и тех же углеводных остатков, однако камедь акации вида *A. seyal* содержит меньшее количество рамнозы и глюкуроновой кислоты и большее количество арабинозы и 4-О-метилглюкуроновой кислоты по сравнению с камедью акации вида *A. Senegal*. Помимо этого, камедь *A. seyal* значительно отличается от камеди акации *A. Senegal* по удельному вращению.

Состав аминокислот, основными в котором являются гидроксипролин и серин, приблизительно одинаков (табл. 2.3).



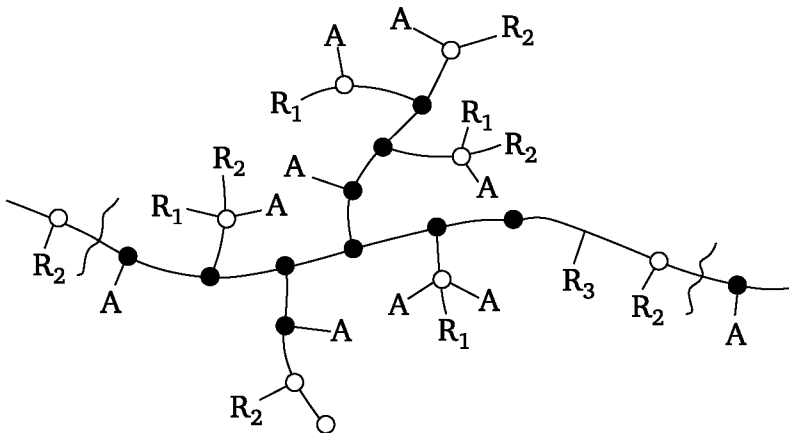
Таблица 2.3

**Аминокислотный состав камедей из *Acacia Senegal* и *Acacia seyal* (остатков аминокислоты/1000 остатков)**

Аминокис- лота	<i>Acacia Senegal</i>	<i>Acacia seyal</i>	Аминокис- лота	<i>Acacia Senegal</i>	<i>Acacia seyal</i>
Hyp	256	240	Val	35	42
Asp	91	65	Met	2	—
Thr	72	62	He	11	16
Ser	144	170	Leu	70	85
Glu	36	38	Tyr	13	13
Pro	64	73	Phe	30	24
Gly	53	51	His	52	51
Ala	28	38	Lys	27	18
Cys	3	—	Arg	15	11

Обе камеди обладают сложным, но схожим молекулярно-массовым распределением, однако средняя молекулярная масса камеди из *A. seyal* выше средней молекулярной массы камеди из *A. Senegal*.

В большей степени исследована структура камеди из *A. Senegal*. Углеродный анализ показал, что молекулы этой камеди имеют сильно разветвленную структуру, содержащую внутреннюю цепь из остатков  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3)-связанной *D*-галактозы с частыми ответвлениями, присоединенными к ней посредством остатков 3- и 6-связанной галактозы и 3-связанной арабинозы. Рамноза и глюкуроновая кислота располагаются в периферических частях молекул в виде концевых остатков (рис. 2.3).



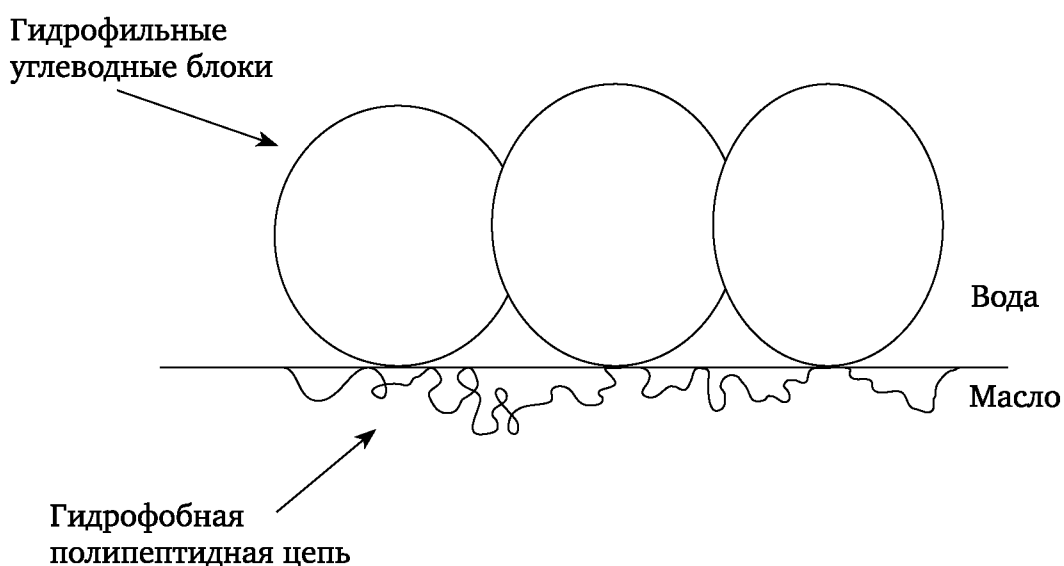
**Рис. 2.3. Возможная структура углеродного компонента камеди *Acacia Senegal*:**

A — арабинозил; черные кружки — остаток 3-связанной галактозы (присоединенная галактоза); белые кружки — остаток 6-связанной галактозы (галактоза или глюкуроновая кислота, присоединенная или являющиеся концевой группой); R — рамноза-глюкуроновая кислота; R<sub>2</sub> — галактоза-3-арабиноза; R<sub>3</sub> — арабиноза-3-арабиноза-3-арабиноза

### 2.2.3. Свойства гуммиарабика

Гуммиарабик легко растворяется в воде и образует прозрачные растворы с рН приблизительно 4,5, цвет которых варьируется от бледно-желтого до оранжево-коричневого.

Еще одним важным функциональным свойством гуммиарабика является его эмульгирующая способность по отношению к эфирным маслам и ароматизаторам. Известно, что обогащенная белком высокомолекулярная фракция гуммиарабика адсорбируется на поверхности масляных капель. Предполагается, что адсорбируются и закрепляют молекулу гуммиарабика на поверхности капель ее гидрофобные полипептидные цепи, тогда как углеводные блоки молекулы препятствуют флокуляции и коалесценции капель за счет сил электростатического и стерического отталкиваний. Схематично это показано на рис. 2.4.



**Рис. 2.4. Схематичное изображение стабилизации масляных капель с помощью молекул гуммиарабика**

Поскольку в процесс образования эмульсии вовлечена только часть камеди, ее концентрация, необходимая для образования эмульсии, намного выше, чем в случае использования чистых белков. Например, для получения 20%-ной эмульсии апельсинового масла требуется концентрация гуммиарабика, соответствующая приблизительно 12%. Полученная при таких условиях эмульсия в течение нескольких месяцев может сохранять свою стабильность без видимых признаков коалесценции.

При длительном нагревании растворов гуммиарабика происходит осаждение белковых веществ, что, в свою очередь, отражается на эмульгирующей способности этой камеди.

### 2.2.4. Применение гуммиарабика

Основной отраслью, в которой применяется гуммиарабик, является кондитерская промышленность, где он используется при изготовлении

целого ряда продуктов: жевательных резинок, пастилы, зефира, суфле и ириса.

В процессе изготовления продукта камедь растворяется в воде, в которой поддерживается низкая, насколько это возможно, температура ( $-60^{\circ}\text{C}$ ), чтобы избежать выпадения в осадок белковых веществ и помутнения раствора. Затем раствор камеди вводят в заранее сваренный 70%-ный раствор сахара/глюкозы с последующим добавлением ароматизаторов и красителей. Чтобы пузырьки воздуха поднялись на поверхность, раствор выдерживают, удаляют образовавшуюся пену и распределяют жидкость по крахмальным лоткам, которые помещают в сушильную камеру на 4—6 дней. Затем камедь вынимают из форм, очищают от крахмала и, как правило, смазывают маслом или воском.

Более мягкие жевательную резинку или пастилу можно получить, если снизить продолжительность выдержки в сушильной камере до 2—3 дней.

В последнее время в связи с колебаниями цен и недостатком камеди было предпринято много попыток найти замену гуммиарабику. Поэтому в настоящее время пастилу чаще изготавливают с использованием гуммиарабика в значительно меньшей концентрации, комбинируя его с другими гидроколлоидами, например с крахмалом, мальтодекстрином, желатином, пектином и агаром. В таких рецептурах из-за несовместимости между разными гидроколлоидами может происходить расслоение изделия. Степень расслоения зависит от скорости гелеобразования, на которую влияют другие присутствующие гидроколлоиды, что в конечном итоге отражается на текстуре готового продукта.

При изготовлении зефира камедь используют в качестве стабилизатора пены, тогда как в ирисной массе он выступает в роли эмульгатора присутствующих жиров.

Гуммиарабик стабилен в кислой среде и поэтому широко используется в качестве эмульгатора при производстве концентрированных эфирных масел с ароматом лимона и колы, предназначенных для применения в безалкогольных напитках. Камедь может препятствовать флокуляции и коалесценции масляных капель в течение нескольких месяцев, и, более того, эмульсии остаются стабильными больше года после предшествующего розливу разбавления приблизительно в 500 раз сладкой газированной водой.

При приготовлении эмульсии к маслу обычно добавляется более тяжелый агент для повышения плотности до уровня совпадения с плотностью готового напитка и, таким образом, подавления процесса отделения масла. Обычно в качестве таких агентов используются требующие декларирования в разных частях света глицериновый эфир древесной целлюлозы, смола даммара и ацетатизобутират сахарозы. Последний обычно используется не отдельно, а в комбинации с канифолью или даммаровой смолой. Эмульсия изготавливается путем добавления масла в раствор гуммиарабика при высокоинтенсивном перемешивании с последующей гомогенизацией, которая приводит к образованию

капель размером приблизительно 1 мкм. Обычный состав может включать 20% гуммиарабика, 10% эфирного масла и 5% агента, повышающего плотность, в то время как готовый напиток может содержать 0,1—0,2% концентрированной эмульсии, 10% сахара и 0,2% лимонной кислоты/красителя.

Для превращения пищевых вкусоароматических веществ из состояния летучих жидкостей в форму сыпучих порошков широко используется микроинкапсулирование. Порошки можно легко ввести в состав сухих пищевых продуктов, таких как супы и различные десертные смеси. Такой процесс делает также вкусоароматическое вещество устойчивым к окислению.

Инкапсулирование проводят путем распылительной сушки эмульсии эфирного масла, которая изготавливается с использованием гуммиарабика в качестве эмульгатора. Обычно при распылительной сушке образуются частицы размерами от 10 до 200 мкм. При этом сохранение летучего вещества, составляющего в норме более 80%, зависит от набора переменных величин, к которым относятся температура на входе распылителя, концентрация эмульсии, вязкость и пропорциональное соотношение гуммиарабика и мальтодекстрина, вносимого с целью снижения стоимости целевого продукта.

### 2.3. Камеди: трагаканта, карайи и гхатти

**Камедь трагаканта** по химическому составу является смесью нейтральных и кислых полисахаридов, состоящей в основном из *L*-арабинозы, *D*-ксилозы, *D*-галактозы и галактуроновой кислоты. Трагакант медленно набухает в холодной воде, образуя вязкие коллоидные суспензии или полугели, растворяется в теплой воде. Реологические свойства растворов трагаканта стабильны во времени, но изменяются в зависимости от происхождения и степени очистки камеди.

**Камедь карайи (индийский трагакант)** — это частично ацетилованный полисахарид, содержащий *L*-рамнозу, *D*-галактозу и *D*-остатки галактуроновой кислоты. Она набухает в холодной воде в течение нескольких часов, образуя неоднородный густой гель. Добавление щелочи вызывает деацетилирование камеди и модификацию ее функциональных свойств. Она не является нейтральным веществом и иногда имеет запах уксусной кислоты. Камедь карайи применяется в качестве эмульгирующего, вяжущего компонента.

При введении в рацион в больших количествах камедь карайи у некоторых людей вызывает аллергические состояния. Установлено, что в организме человека не происходит метаболического распада карайи и толерантный уровень содержания этого вещества — 10 г в сутки воспринимается без побочного воздействия.

Однако JECFA рекомендовал проведение дальнейших исследований метаболизма и репродуктивной функции, по окончании которых, веро-

ятно, станет возможным установить нормативы допустимого суточного потребления этого продукта.

**Камедь гхатти** — это коричневатые, стекловидные частицы или красновато-серый порошок. По химическому составу представляет собой полисахарид, состоящий из остатков *L*-арабинозы, *D*-галактозы, *L*-рамнозы, *D*-маннозы и *D*-глюкуроновой кислот. Главная цепь состоит из остатков галактозы, связанных гликозидными  $\beta$ -(1→6)-связями. Камедь гхатти оказывает хорошее стабилизирующее действие на эмульсии и дисперсии, применяется вместе с гуммиарабиком или вместо него.

### Исторический экскурс

Камедь трагаканта известна и используется уже на протяжении тысячелетий. В Пищевом химическом кодексе США (*Food Chemical Codex*) она определяется как «сухой камедный экссудат, получаемый из дерева *Astragalus gummifier Labillardiere* или других азиатских видов *Astragalus* (сем. *Leguminosae*)».

Камедь карайи, известная также как камедь *Sterculia*, определяется Пищевым химическим кодексом как «сухой камедный экссудат из *Sterculia urens Roxburgh* и других видов *Sterculia* (сем. *Sterculiaceae*), или из *Cochlospermum gossypium A. P. De Condolle*, или из других видов *Cochlospermum Kunth* (сем. *Bixaceae*). Промышленная камедь карайи обычно добывается с применением проколов или надсечек на взрослых деревьях вида *Sterculia urens*, широко распространенного на полуострове Индостан. Используются также другие родственные виды деревьев рода *Sterculia*, также надрезаемый вид деревьев *S. villosa*, или произрастающий в Судане и других североафриканских странах вид *S. setigera*, или вид *Cochlospermum gossypium*.

Камедь гхатти добывается из деревьев вида *Anogeissus latifolia* семейства *Combretaceae*, произрастающих в Индии.

### 2.3.1. Краткая схема производства камедей

**Камедь трагаканта.** Основное количество промышленной камеди трагаканта получают из двух видов, а именно — *Astragalus gummifier Labill.* и *A. microcephalus Willd.* Растения представляют собой маленькие, низкорослые многолетние кустарники, обладающие большой корневой системой и ветвями, которые надрезают для получения смолы. Они произрастают дико в сухих пустынях и горных областях Юго-Западной и Центральной Азии — от Пакистана до Ирана и Турции. Кустарники вырабатывают смолу в центре корня, который набухает в летнюю жару. При надрезе ствола выделяется мягкая смола.

При промышленном получении камеди растения надрезают обычно ножом, делая аккуратные вертикальные насечки в корне и коре ветвей. Смола в форме «лент» или «хлопьев» легко выделяется из этих надразов, а высыхая, становится хрупкой. В период роста кустарникам требуется большое количество воды, а во время сбора, который длится с июля по сентябрь, и для «лент», и для «хлопьев» нужен сухой климат.

Производство камеди — это очень трудоемкий процесс, который обычно проводят в далеких областях Ирана и Турции. Иран, главный

экспортер этой камеди, является лучшим промышленным источником и поставщиком камеди наивысшего качества. В целом считается, что турецкая камедь трагаканта обладает более низким качеством.

Собирают смолу жители деревень, находящихся в районах, где произрастают кустарники. Затем ее отправляют в центры деревень, а оттуда она поставляется специализирующимся на этой продукции торговцам, которые вручную ее отбирают, классифицируют и готовят к экспорту. Сортируют ее вручную на различные сорта «лент» и «хлопьев» в соответствии с местной системой классификации на основании цвета, длины ленты или размера хлопьев. «Ленточные» типы трагаканта, классифицируемые как высший класс, получают из кустарников, немного отличающихся от тех, из которых получают смолу в виде «хлопьев». Из одного и того же кустарника невозможно получить оба типа смолы. Любопытно, что кустарники, производящие эти два вида смолы, редко произрастают в одной местности. Лучшая по качеству смола добывается при помощи надрезов, а не естественным образом.

Наилучшая по качеству камедь не имеет вкуса, по цвету — белая и полупрозрачная на просвет, образует водный раствор высокой вязкости, не содержит песка или коры. Более низкие классы обычно более сильно окрашены, чем высшие. В иранской системе характеристики определены более точно, чем в других источниках. Она выделяет ленты № 1, 2, 3, 4 и 5; смешанные ленты и хлопья № 25, 26, 27, 28, 31, 55, 101, 102; крошки и отсеvy. Наиболее распространенными являются ленты 1 и 4, смешанные ленты и хлопья 27, 28 и 55.

Камедь, которая образует растворы высокой вязкости, дает хороший цвет раствора и низкий уровень микробиологического загрязнения, считается камедью высшего сорта. Важно, следовательно, чтобы ее чистота сохранялась в течение всего периода сбора урожая. Переработка смолы обычно осуществляется импортерами/переработчиками в Европе и США после ее закупки на основании заранее полученных и утвержденных образцов. Экссудат измельчают механическим способом до получения высокодисперсного порошка. В ходе его получения методом сортировки и разделения по плотности удаляются все инородные частицы. Предпочтительной средой для транспортирования камеди является чистый, отфильтрованный воздух, который способствует охлаждению порошка и предотвращает потерю вязкости. Конечный порошкообразный продукт получают смешиванием, при котором достигается однородность цвета и вязкости. Затем камедь дальше обрабатывают, чтобы она, если возникает необходимость, соответствовала стандартам стерильности и могла удовлетворить конкретные запросы покупателей.

**Камедь карайи.** Основная масса промышленной камеди карайи производится из деревьев *S. urens*, произрастающих в Индии. Эта страна является основным и фактически единственным экспортером камеди карайи в течение многих лет. Поэтому ее называют индийским трагакантом.

На сухих каменистых холмах и плато центральной и северной Индии деревья достигают в высоту 10 м. Культивирование этих деревьев и сбор смолы находятся под строгим контролем государства. Как и другие камедные экссудаты, эти деревья надрезают. Экссудация начинается сразу после надреза и продолжается несколько дней. Вытекающая смола принимает форму больших капель («слез») или комков неправильной формы, которые могут весить до 2 кг.

Среднестатистически каждое дерево за все время его жизни (около 100 лет) надрезают около пяти раз, при этом общая выработка камеди составляет примерно 5 кг с одного дерева в сезон. Экссудат застывает прямо на дереве. Местные сборщики собирают неочищенную смолу, которая затем продается дилерам в Бомбее. Эти «слезы» камеди перед продажей импортерам и переработчикам в западные страны разбивают на кусочки размером менее 25 мм в диаметре, очищают, сортируют и классифицируют в соответствии с цветом и степенью чистоты. Раньше классификация по качеству была основана только на цвете, но сейчас учитывается также присутствие коры и инородных веществ. Система классификации, используемая для камеди карайи, с течением времени несколько изменилась. В настоящее время в мировой торговле различают камедь карайи высшего сорта, № 1, 2, 3 и продукты отсева.

Смолу самого лучшего качества собирают в апреле, мае и июне, т.е. до наступления сезона дождей. В сентябре смолу собирают еще раз. Смола осеннего урожая имеет сероватый цвет и обычно образует растворы меньшей вязкости.

Камедь высшего сорта по цвету белая, полупрозрачная, содержит минимальное количество коры и инородных веществ (менее 0,5%). Камедь этого сорта образует светлый раствор, как правило, высокой вязкости. Цвет сортов № 1, 2, 3 темнее и варьирует от светло-серого до темного, желто-коричневого; содержание инородных веществ повышено и составляет примерно 0,5, 1,5 и 3% соответственно. Любой продукт, содержание инородных веществ и коры в котором превышает 3%, не соответствует стандартам, принятым Пищевым химическим кодексом США (FCC).

Североамериканские и европейские производители оценивают все поступающее сырье в соответствии с содержанием примесей, вязкостью раствора и цветом. После одобрения полученного от поставщика образца производитель осуществляет предварительную обработку для уменьшения размеров, аспирации и сепарирования по плотности с целью удаления коры, волокон, песка и других инородных веществ. Для того чтобы камедь соответствовала спецификациям покупателей, ее дополнительно обрабатывают и купажируют для получения продукта с заданным размером частиц, цветом и вязкостью.

**Камедь гхатти.** Получают из экссудатов деревьев вида *Anogeissus latifolia* семейства *Combretaceae*, произрастающих в Индии. Капли смолы собирают вручную и в зависимости от цвета и наличия остатков коры сортируют на группы разного качества.



### 2.3.2. Структура камедей

**Камедь трагаканта.** При изучении химии трагаканта из *Astragalus microcephalus*, *Astragalus gummifier* и из *Astragalus kurdicus* между этими видами было найдено значительное количество различий. Это объясняет неоднородность свойств промышленной камеди трагаканта, представляемой различными поставщиками, и, следовательно, обосновывает необходимость купажирования камедей из различных видов *Astragalus*.

По молекулярному строению трагакант является сильноразветвленным гетерогенным гидрофильным углеводным полимером, в структуре которого присутствуют также метоксильные группы. Это сложный, слабосильный полисахарид, связанный с небольшим количеством белков, в котором присутствуют следовые количества крахмала и целлюлозы. Ассоциированными катионами являются кальций, магний и калий. Предполагается, что несколько цепей могут агрегировать параллельно длинным осям молекул.

При кислотном гидролизе трагаканта обычно образуются следующие углеводы: *D*-галактуроновая кислота, *D*-галактоза, *L*-фукоза (6-деокси-*L*-галактоза), *D*-ксилоза, *L*-арабиноза, *L*-рамноза. Точная пропорция каждого сахара в камеди и между разными видами камедей изменяется в зависимости от места происхождения.

С точки зрения химической структуры камедь трагаканта состоит из двух фракций:

1) *трагакантовой кислоты*, которая составляет 60—70% камеди. Она нерастворима в воде, но обладает способностью набухать в ней с образованием геля;

2) *трагакантина*, растворимого в воде и образующего коллоидные гидрозольные растворы.

Вероятно, из трагакантовой кислоты дemetоксилированием можно получить трагакантин.

Набухающий в воде компонент трагакантовая кислота является кислой фракцией, которая при кислотном гидролизе приводит к образованию *D*-ксилозы, *L*-фукозы, *D*-галактуроновой кислоты, *D*-галактозы и очень небольшого количества *L*-рамнозы. Часть кислоты в молекуле связана с катионами кальция, магния и калия. Свойства трагаканта (молекулярная масса и похожая на стержень форма молекулы) в значительной степени зависят от ее основного компонента. Частично структура трагакантного кислотного полимера показана на рис. 2.5.

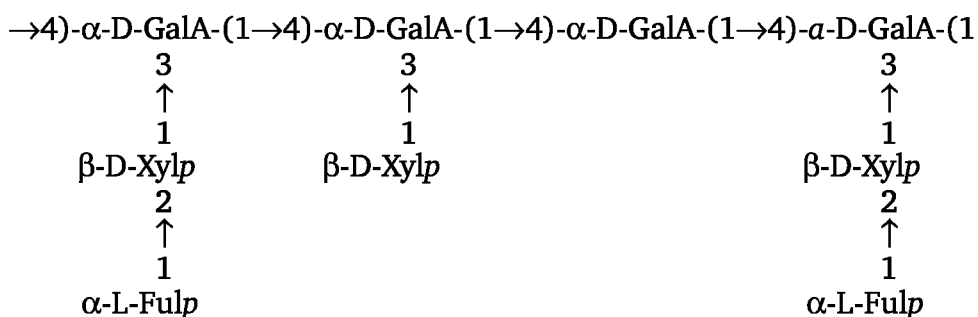


Рис. 2.5. Фрагмент структуры трагакантовой кислоты

Повторяющиеся звенья *D*-галактуроновой кислоты через (1→4)-связи образуют основную цепь и остатки *D*-ксилозы — короткие боковые цепи, соединенные с основной цепью (1→3)-связями. *L*-фукоза может быть замещена *D*-галактозой.

Трагакантин — это нейтральный компонент полисахарида. Он является сильно разветвленным арабиногалактаном с *L*-арабинозой в качестве основного (преобладающего) сахара. Считается, что структура имеет сфероидальную молекулярную форму и состоит из ядра повторяющихся звеньев, включающих остатки *D*-галактозы, к которым присоединены сильно разветвленные цепи из остатков *L*-арабинозы.

Большинство внутренних цепей *D*-галактозы связаны (1→6)-связями с небольшим количеством (1→3)-связей. Остатки *L*-арабинозы взаимосвязаны (1→2)-, (1→3)- и (1→5)-связями. Структура также содержит небольшое количество остатков *D*-галактуроновой кислоты и *L*-рамнозы, однако вид их связей не выяснен. Обе фракции включают небольшое количество белковых веществ, имеющих практически одинаковый аминокислотный состав. Содержание метоксильных групп повышено, однако преимущественно в растворимой фракции.

Нейтральная фракция — арабиногалактан — может быть отделена от фракции трагакантного кислого полимера в водном растворе с помощью этанола. Арабиногалактан растворим в этаноле в концентрациях до 70%, а трагакантовая кислота при этих условиях выпадает в осадок.

**Камедь карайи.** Природная камедь карайи является сложным, разветвленным, частично ацетилированным полисахаридом. В среднем свежая камедь карайи содержит около 10—14% ацетильных групп, из которых образуется и в ходе старения отщепляется свободная уксусная кислота. Повышенная температура, влажность и мелкий размер частиц увеличивают скорость образования уксусной кислоты.

Кислотный гидролиз камеди карайи обычно приводит к образованию *D*-галактуроновой кислоты, *D*-галактозы, *L*-рамнозы и небольшого количества *D*-глюкуроновой кислоты. Суммарное содержание в камеди остатков уроновой кислоты может достигать 35—40%. Остальное количество приходится на остатки нейтральных сахаров. В состав структуры камеди входит также около 1% белковых веществ, но состав аминокислот у различных видов камеди существенно различается. Промышленный тип камеди карайи после кислотного гидролиза содержит 30—43% галактуроновой кислоты, 13—26% галактозы и 15—30% рамнозы. Главными катионами, которые связаны с уроновой кислотой в структуре камеди, являются кальций и магний. В составе камеди карайи содержится значительно большее количество рамнозы, чем в промышленных эксудатах других камедей.

По химическому строению она представляет собой сильно ацетилированный кислый полисахарид, главная цепь молекулы которого состоит из остатков  $\alpha$ -*D*-галактуроновой кислоты и  $\alpha$ -*L*-рамнозы, с *O*-4-связями между кислотными остатками и *O*-2 связями между остатками рамнозы. Кислота соединяется посредством (1→2)-связи

$\beta$ -D-галактозы или (1→2)-связи  $\beta$ -D-глюкуроновой кислоты с боковыми цепями, где половина рамнозных остатков связана посредством (1→4)-гликозидных связей с четвертым углеродным атомом (O-4) остатков  $\beta$ -D-галактозы (рис. 2.6).

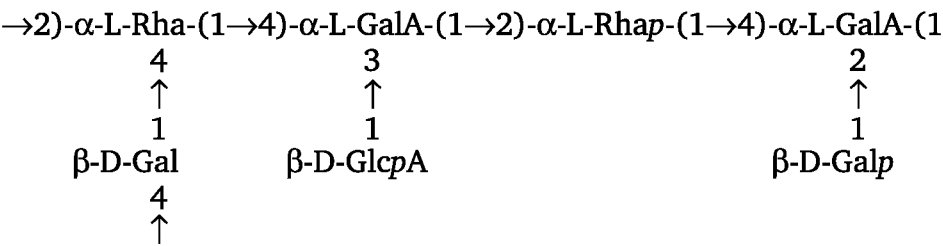


Рис. 2.6. Структура камеди карайи (*Sterculia urens*)

**Камедь гхатти.** По химическому составу камедь гхатти представляет собой полисахарид, состоящий из остатков L-арабинозы, D-галактозы, L-рамнозы, D-маннозы и D-глюкуроновой кислот. Главная цепь состоит из остатков галактозы, связанных  $\beta$ -(1→6)-гликозидными связями.

### 2.3.3. Свойства камедей

**Камедь трагаканта.** Порошок камеди, изготовленный из лент, имеет белый или светло-желтый цвет, без запаха, скользкий, не имеет вкуса. Хлопья могут принимать цвета от желтого до коричневого и образуют кремовые и желто-коричневые порошки. В зависимости от назначения на рынке можно приобрести камеди и в виде лент, и в виде хлопьев с разнообразным размером частиц и вязкостью. В табл. 2.4 приведена типовая спецификация промышленной порошкообразной камеди трагаканта.

Таблица 2.4

Спецификация промышленной порошкообразной камеди трагаканта

Показатель	Характеристика
Внешний вид	Измельченный порошок цвета от белого до кремового
Потери при сушке (105°C, 60 мин), %, не более	12,0
Зола, %, не более	3,0
Нерастворимая в кислоте зола, %, не более	0,3
Вязкость 1%-ного водного раствора, сП	800 ± 150
Размер частиц, не менее	90%-ный проход через сито BSS с размером 150
Тяжелые металлы, ppm (мг/кг), не более:	25

Показатель	Характеристика
Pb	10,0
As	3,0
Микробиологические показатели: сальмонеллы колиформы	Не допускаются Не допускаются
Срок хранения	Не менее 12 мес. при хранении в закрытой упаковке в прохладном сухом месте

Камедь трагаканта быстро набухает в холодной или горячей воде и образует вязкий коллоидный раствор, который действует как защитный коллоид и стабилизатор. Раствор камеди достаточно стабилен в широком диапазоне pH вплоть до относительно низких значениях (pH около 2).

Вязкость является самым важным фактором в оценке трагаканта и считается весомым показателем качества, а также руководством к ее использованию с функциями суспендирующего агента, стабилизатора или эмульгатора. Вязкости 1%-ных растворов могут варьироваться от 100 до 3500 сП (сантипуазов, 1 П = 0,1 Па · с) в зависимости от сорта. Ленточные типы имеют более высокую вязкость, чем хлопьевидные. Вязкость раствора достигает своего максимума через 24 ч при температуре 25°C, через 8 ч — при 40°C и через 2 ч — при 50°C.

Несмотря на то что на гидратацию мелкоизмельченной камеди требуется меньше времени, чем на гидратацию крупноизмельченной, во избежание образования агрегатов необходимо хорошее диспергирование. Максимум начальной вязкости растворов трагаканта достигается при pH 8, но максимальная стабильность — при pH около 5.

Вязкость достаточно стабильна в широком интервале pH от 2 до 10, особенно у хлопьевидной камеди.

Растворы трагаканта проявляют также псевдопластичные свойства, типичные для большинства камедей. Вязкость падает при повышении скорости сдвига и является обратимой с восстановлением исходной вязкости при снижении скорости сдвига. Псевдопластичные свойства влияют на условия дозирования и текстуру готового продукта.

Камедь трагаканта, которая считается бифункциональным эмульгатором, — наиболее эффективный природный эмульгатор кислых эмульсий типа масло/вода. Она не только способствует загущению водной фазы, но и снижает натяжение на границе масляной и водной фаз.

Повышенные температуры также могут оказать влияние на вязкость раствора, выражающееся явлением его разжижения. Однако при охлаждении растворы обычно принимают исходную вязкость. Длительное нагревание может разрушить камедь и перманентно снизить вязкость.

Трагакант совместим с другими гидроколлоидами, а также с углеводами, большинством белков и жиров. Однако наблюдается некоторые

особенности их взаимодействия. Так, при взаимодействии трагаканта с гуммиарабиком наблюдается снижение вязкости. Эту особенность используют для производства жидких, текучих и однородных эмульсий с маслами, которые имеют также продолжительный срок хранения.

Растворы трагаканта менее восприимчивы к микробиологическому воздействию и обладают более долгим сроком хранения без потери вязкости по сравнению с другими растительными гидроколлоидами. Если возникает потребность в консервантах, в большинстве эмульсий используют глицерин или пропиленгликоль в количестве 94 мл/л. Сорбит, бензойная кислота или бензоат натрия в концентрации менее 0,1% эффективны при pH ниже 6.

**Камедь карайи.** Камедь карайи имеет легкий запах и вкус уксуса. Цвет камеди в зависимости от сорта варьируется от белого до желто-коричневого. Типичная спецификация промышленной камеди карайи представлена в табл. 2.5.

Таблица 2.5

**Спецификация промышленной камеди карайи**

Показатель	Характеристика
Внешний вид	Порошок цвета от белого до желтого
Потери при сушке (105°C, 60 мин), %, не более	20
Зола, %, не более	7
Нерастворимая в кислоте зола, %, не более	1
Нерастворимые вещества, %, не более	3
Вязкость 1%-ного раствора, сП	900—1200
Размер частиц, не менее	90% проход через сито BSS с размером 150
Тяжелые металлы (в пересчете на Pb), мг/кг, не более:	20
Pb	5
As	3
Микробиологические показатели:	
сальмонеллы	Не допускаются в 25 г
колиформы	Не допускаются в 10 г
Срок хранения	Не менее 12 мес. при хранении в закрытой упаковке в прохладном сухом месте

Камедь карайи является наименее растворимой из всех промышленных камедей и образует истинные растворы только при очень низких концентрациях (менее 0,02% в холодной воде, 0,06% — в горячей).

Камедь не полностью растворяется в воде и не образует прозрачный раствор из-за присутствующей в ее структуре ацетильной группы. Вместо этого она быстро поглощает воду и образует вязкий коллоидный раствор при низкой концентрации. Мелкоизмельченная камедь гидратирует намного быстрее, чем крупноизмельченная, и образует однородный, гомогенный раствор, тогда как грубые гранулы дают зернистую дисперсию.

Вязкость дисперсий карайи, в зависимости от сорта, лежит в диапазоне от примерно 120—400 сП для 0,5%-ных дисперсий до 10 000 сП — для 3%-ных дисперсий.

В сухом состоянии камедь карайи при старении теряет вязкость и у нее начинает проявляться уксусный запах. Потеря вязкости связана с отщеплением уксусной кислоты. Вязкость растворов карайи может также снизиться при добавлении электролитов. На дисперсию не оказывают воздействия слабые электролиты, но некоторые сильные электролиты, даже в небольшом количестве, могут вызвать потерю вязкости.

Нагревание дисперсий карайи изменяет конформацию полимерной молекулы и повышает стабильность, но приводит к необратимой потере вязкости. Максимальные концентрации растворов, которые могут быть получены при гидратации камеди в холодной воде, составляют 4—5%, тогда как при нагревании, особенно под давлением, можно получить гомогенные, полупрозрачные коллоидные растворы, концентрация которых доходит до 18—20%.

Камедь карайи проявляет высокую водосвязывающую способность. Она может адсорбировать воду и набухать, увеличиваясь в объеме в 60 раз по сравнению с исходным состоянием.

При высоких концентрациях (20—50%) камедь карайи проявляет сильные адгезивные свойства при смачивании. Благодаря этому гели и пасты карайи не теряют прочности при разбавлении.

Камедь карайи совместима с большинством камедей, а также с белками и углеводами. Смешивание карайи с другими гидроколлоидами, такими как альгинат, позволяет модифицировать свойства раствора.

**Камедь гхатти.** Камедь гхатти представляет собой коричневатые, стекловидные частицы или красновато-серый порошок. Проявляет стабилизирующее действие на эмульсии и дисперсии. Камедь гхатти применяется вместе с гуммиарабиком или вместо него. По своему действию и использованию она схожа с гуммиарабиком.

#### 2.3.4. Применение камедей

**Камедь трагаканта.** Как и большинство гидроколлоидов, растворимых в холодной воде, сухой трагакант обладает тенденцией к образованию комков при первом смачивании водой. Поверхность этих комков сольватирует, образуя барьер, который препятствует намоканию внутренней части комка. Для быстрого приготовления растворов камеди ключевым моментом является получение однородной дисперсии. После

отстаивания в течение ночи в холодной воде раствор трагаканта медленно достигает пика вязкости.

Традиционно трагакант используется в соусах для салатов, приправах, подливках, эмульсиях для выпечки, наполнителях и покрытиях, кондитерских изделиях, безалкогольных напитках, желе, десертах, ароматизаторах и пряностях. Так, при сочетании гуммиарабика с трагакантом получают превосходную эмульсию со вкусом цитрусового масла и другие кислотные эмульсии типа масло/вода. Трагакант используется при эмульгировании рыбьего жира для получения устойчивых эмульсий жирорастворимых витаминов А, D, Е с вкусоароматическими веществами кислого характера и другими биологически активными добавками.

В концентрациях 0,2—0,5% трагакант может быть очень эффективен при производстве мороженого в качестве стабилизатора, способствующего формированию мягкой консистенции и текстуры. Он сохраняет эти свойства в течение всего срока хранения, минимизируя образование кристаллов, вызываемое температурными колебаниями в морозильных камерах. При использовании во фруктовом мороженом и шербетах трагакант в концентрации 0,5% препятствует миграции сиропов или красителя в структуру льда при хранении.

Камедь может также использоваться в низкокалорийных молочных коктейлях для суспендирования сухих веществ и эмульгирования несмешивающихся жиров в системе, что придает продукту вкус, аналогичный вкусу молочного коктейля, изготовленного с повышенным содержанием сухих веществ.

Трагакант улучшает стабильность при хранении и снижает синерезис, если применяется в качестве стабилизатора при изготовлении меренг холодным способом, в котором требуется обеспечить стабильность дисперсной системы «воздух — жидкость».

Камедь трагаканта используется для стабилизации начинок и покрытий, содержащих фрукты, фруктовые смеси и вкусоароматические вещества, что придает продуктам блестящий, прозрачный вид и сливочный вкус, а также хорошую стабильность при хранении.

Благодаря высокой стабильности к гидролизу пищевыми кислотами трагакант применяется в качестве загустителя для сливочных конфет, содержащих натуральные фрукты или кислоту. Он также используется как связующее средство в процессе холодного прессования и в процессе экструзии при изготовлении сладких палочек и леденцов, что придает им однородную текстуру и обеспечивает эмульгирование любых эфирных масел или жиров.

Чтобы обеспечить продолжительное жевание и когезию текстуры жевательной резинки, в ее рецептурах может быть использована комбинация камеди трагаканта с желатином. Трагакант может быть также использован в качестве связующего вещества во фруктовых таблетках, жевательных леденцах и пастилках для придания им желаемой консистенции и хороших органолептических свойств.



Трагакант широко применяется в глазурах в качестве эмульгатора и водосвязывающего средства для придания продуктам пластичности и предотвращения образования трещин. Кроме того, он обеспечивает этим продуктам однородность текстуры и сливочный вкус.

Трагакант широко используется в различных медицинских эмульсиях, гелях, сиропах, мазях, лосьонах и кремах в качестве загустителя, эмульгатора, смазочного материала, обеспечивая повышение вязкости непрерывной фазы (дисперсионной среды) и суспендирование активных ингредиентов для предотвращения их осаждения. Камедь трагаканта обладает смягчающим и болеутоляющим действием и применима при фарингитах, способствуя медленной гидратации лекарства во рту. Благодаря этому свойству камедь также использовалась в составе медицинских таблеток.

Камедь очень низкого сорта в количестве 0,5—1,0% может использоваться в виде клея для изготовления рисунков на высококачественном шелке и крепдешине в текстильной промышленности. Она придает этим тканям дополнительную плотность и улучшает их свойства. Также камедь можно использовать для пленкообразования и стабилизации в эмульсиях от насекомых. Кроме того, ее применяют при изготовлении кожаной одежды, для полировки кожи, мебели, пола и машин. Камедь в количестве 1—3% добавляют как адгезив при свертывании сигар, а также как связующее средство и пластификатор для графитных стержней в простых и цветных карандашах.

В пределах США камедь трагаканта относится к категории «общепризнанных как безопасные» (GRAS). Объединенным комитетом экспертов по пищевым добавкам (JECFA) эта камедь классифицируется как «ДСП не регламентируется» (высочайшая категория оценки безопасности) и имеет номер E 413 в списке добавок, одобренных Научным комитетом Европейского сообщества по продуктам питания (*Scientific Committee for Food of the European Community*). Разрешена для применения и в Российской Федерации.

**Камедь карайи.** Применение камеди карайи основано на стабильной вязкости ее растворов в кислой среде (хотя и ниже, чем у камеди трагаканта), хороших водосвязывающих и адгезивных свойствах. Благодаря устойчивости к действию кислот ее также можно использовать в качестве загустителя и эмульгатора в продуктах с низкими значениями pH, в качестве связующего агента в мясных продуктах, а также в качестве адгезивного средства при частичном смачивании в бумажной и текстильной отраслях промышленности. В сочетании с таким щелочным агентом, как борат натрия, эту камедь можно использовать в качестве гелеобразователя для получения мягких гелей.

Камедь карайи используется в основном в качестве стабилизатора в майонезах, соусах, подливках, мороженом, в частности эскимо, взбитых сливках, плавленом сыре, продуктах из мясного фарша.

Карайя обладает прекрасными пенообразующими свойствами, и ее можно использовать в качестве стабилизатора для сохранения формы взбитых сливок и других аэрированных молочных продуктов.

Камедь карайя в концентрации около 0,3% используется в сосисках и продуктах из мясного фарша для улучшения адгезии между частицами измельченного мяса и связывания воды в процессе изготовления и в период хранения. Она улучшает консистенцию, придает однородность и глянец текстуре, а также служит для эмульгирования белка, жира и влаги в этих продуктах.

Следует отметить, что основным потребителем камеди карайя является фармацевтическая промышленность. Так, карайя широко используется в качестве фиксирующих материалов в стоматологии, в основном для зубных протезов. При применении в качестве адгезива для зубных протезов камедь, наложенная на зубную пластину, набухает при соприкосновении с влажными поверхностями ротовой полости. Пластина при этом прилегает плотнее, и человек испытывает более комфортное ощущение.

Камедь карайи применяется как связующее вещество для производства длинноволоконной легкой бумаги, такой как конденсаторная бумага и оберточная бумага для упаковки фруктов. Она также используется в качестве загустителя для цветной печати на ткани. Для этой цели камедь выдерживают в воде под давлением, чтобы улучшить ее растворимость. При этих условиях она образует однородную, гомогенную, полупрозрачную коллоидную дисперсию, в которой содержится 15—18% сухого вещества.

В пределах США камедь карайи относится к «общепринятым безопасным добавкам» (GRAS). Объединенным комитетом экспертов по пищевым добавкам (JECFA) эта камедь классифицируется как «ДСП не регламентируется». В списке добавок, одобренных Научным комитетом Европейского сообщества по продуктам питания, ей присвоен номер E 416. Однако SCF вводит ограничения на ежедневное потребление карайи человеком, которое составляет 12,5 мг/кг массы тела.

Следует отметить, что SCF ввела также ограничение на использование карайи в следующих видах продуктов: сухие завтраки и легкие закуски на основе зерновых и картофеля; покрытия для орехов; начинки; глазури и покрытия для выпечных изделий; десерты, эмульсионные соусы; яичные ликеры; жевательная резинка, физиологически функциональные добавки (ингредиенты) к пище.

На территории Российской Федерации камедь карайи разрешена к применению в пищевой промышленности в качестве пенообразователя и эмульгатора в соответствии с европейским ДСП.

**Камедь гхатти.** Камедь гхатти не имеет разрешения на использование на территории Российской Федерации, поскольку исследования не завершены и действие ее на организм человека не до конца выявлено.

Являясь стабилизирующим веществом и эмульгатором, она используется в зарубежной пищевой промышленности при производстве:

- соусов и майонезов;
- кондитерских изделий, таких как бисквиты и кремы;

- молокосодержащих продуктов, таких как мороженое и коктейли;
- желе, джемов, конфет;
- мясных желированных консервов.

## 2.4. Крахмал

Никакой другой пищевой ингредиент не может конкурировать с крахмалом по своей абсолютной универсальности применения в пищевой промышленности. Второй после целлюлозы по распространенности в природе, этот полимерный углевод был спроектирован ею в качестве энергетического запаса растений. Однако сейчас человек значительно расширил первоначальную область применения крахмала.

Сырьем для получения крахмала являются клубни картофеля, зерно кукурузы, пшеницы, риса и других растений. Содержание его зависит от вида сырья. Крахмалы могут различаться не только соотношением массовой доли амилозы и амилопектина, но и средней молекулярной массой в целом и распределением молекулярных масс в каждом из полимеров. Кроме того, молекулы крахмала, помимо глюкозных остатков, могут содержать и другие группы. Так, например, картофельный крахмал содержит ортофосфаты, составляющие концевые группы молекул. От химического состава крахмала зависят его физико-химические свойства. Крахмальные зерна при обычной температуре не растворяются в воде, а при повышении температуры набухают, образуя вязкий коллоидный раствор, который при охлаждении превращается в устойчивый гель, известный под названием *клейстер*.

Крахмал, его отдельные фракции (амилопектин и амилоза) и продукты частичного гидролиза находят применение в пищевой промышленности в качестве загустителей и гелеобразователей при производстве кондитерских и хлебобулочных изделий, а также мороженого.

В последние годы в пищевой промышленности все больше применяют *модифицированные крахмалы*, свойства которых в результате разнообразных способов обработки (физического, химического, биологического) заметно отличаются от свойств обычного крахмала. Так, модифицированные крахмалы существенно отличаются от обычного крахмала по степени гидрофильности, способности к клейстеризации и гелеобразованию. Модифицированные крахмалы используют в хлебопекарной и кондитерской промышленности, в том числе и для получения безбелковых диетических продуктов питания.

Модифицированным крахмалам в литературе уделено большое внимание. Вопросы их применения в качестве пищевых добавок подробно обсуждались комитетом JECFA.

Экспериментально было показано, что однократно и многократно обработанные крахмалы существенно не отличаются по биологическому действию на организм. Если эти вещества применяются в умеренных количествах, то они хорошо усваиваются и не оказывают отри-

цательного действия на организм. Однако если их содержание в пище превышает 10%, то они вызывают диарею и расширение слепой кишки, что расценивается учеными как нормальная физиологическая реакция организма на потребление пищи с большим содержанием крахмала. В этой связи было предложено ограничить потребление модифицированных крахмалов.

Впоследствии, однако, комитет ЖЕСФА рекомендовал применять без ограничений лишь крахмалы, обработанные ферментами. Другие же виды химически обработанных крахмалов рекомендованы для дальнейшего изучения. Это прежде всего касается гидроксипропилкрахмалфосфата и крахмала янтарнокислого натрия.

Следует также отметить, что модифицированные крахмалы не идентичны по своему биологическому действию, особенно на растущий организм. В связи с этим комитет ЖЕСФА рекомендует по мере возможности исключать применение модифицированных крахмалов в качестве пищевой добавки в продуктах детского питания. Однако если применение модифицированного крахмала все же становится необходимым, следует проявлять осторожность в выборе типа крахмала и его концентрации. Например, крахмалы, модифицированные с использованием связывающего агента эпихлоргидрина, в качестве пищевой добавки не рекомендуются. Вместе с тем считается безопасным применение крахмалов, модифицированных с помощью оксида пропилена.

Приведенные данные свидетельствуют о целесообразности нормирования модифицированных крахмалов в пищевых продуктах.

*В нашей стране разрешено использование только окисленного и диальдегидного (степень окисления не более 10%) модифицированных крахмалов при производстве пшеничного хлеба в количестве, не превышающем 0,5% и 0,7—20,0% к массе муки соответственно.*

#### **2.4.1. Краткая схема производства крахмала**

Несмотря на широкое распространение крахмала в природе, количество коммерчески приемлемых сырьевых источников очень невелико.

Наиболее важными являются кукуруза, картофель, пшеница, тапиока и рис. Американский термин *corn* и европейский *maize* означают одну и ту же разновидность крахмала. Такие зерновые культуры, как кукуруза, воскообразная кукуруза и пшеница, выращиваются в Америке и Европе, картофель же распространен в более холодных местностях Северной Европы. Кассава (*cassava*) — основной источник крахмала тапиоки — выращивается главным образом в Бразилии, Таиланде и Индонезии. Родиной риса является Азия.

Производство крахмала включает в себя разнообразные процессы, в ходе которых очищенный крахмал отделяется от других компонентов сырья. Например, экстрагирование кукурузного крахмала из зерна кукурузы представляет собой процесс, известный как мокрый помол, при котором крахмал отделяется от волокон, масла и прочно связанного протеина. Независимо от того, какой способ используется для экстрагирования, его

целью является получение нерастворимого крахмала в виде неповрежденных или цельных гранул. В такой форме он известен как нативный крахмал. Его можно мыть, сушить или хранить в виде суспензии для дальнейшей обработки с целью получения модифицированного крахмала.

Нативные крахмалы, не подвергавшиеся обработке, обладают слишком слабой структурой, и в настоящее время их применение в прогрессивных пищевых технологиях весьма ограничено. Чтобы расширить диапазон возможного применения, крахмал модифицируют. Модификация может быть химической, биохимической или физической.

В табл. 2.6 приведена информация по типам модификации, их воздействию на нативный крахмал (цель) и формируемым функциям (преимущества). Химически модифицированные крахмалы в большинстве случаев указываются при маркировке продукции как «модифицированные крахмалы». Физически измененные (без дополнительной химической модификации) маркируются как «крахмалы».

Таблица 2.6

Основные типы модификации нативного крахмала

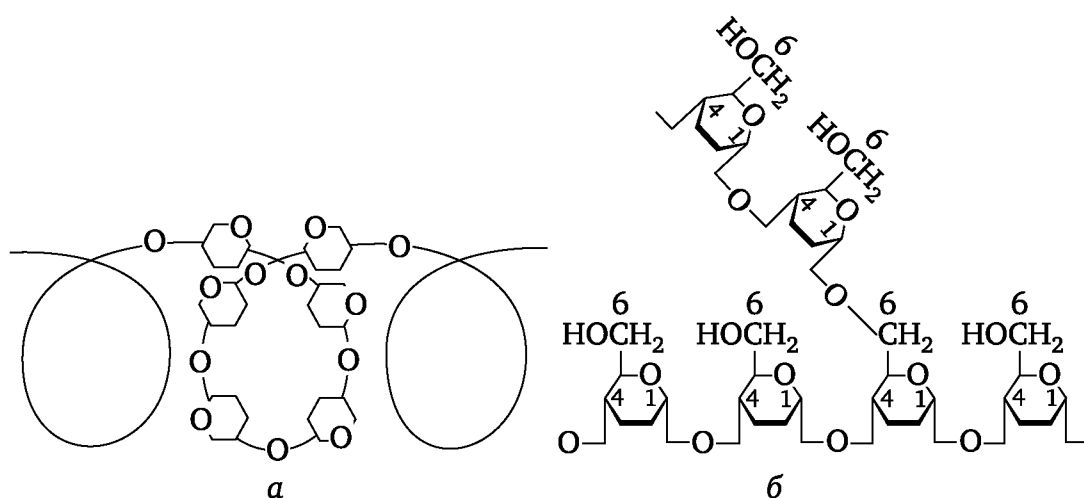
Модификация	Цель	Преимущества для пользователя	Типичное использование
Сшива- ние	Укрепление крахмальной гранулы	Повышенная стой- кость к нагреву, действию кислоты и сдвигу	Продукты, устойчивые к внешнему воз- действию
Стабили- зация	Предотвращение сжатия крахмальной гранулы и обе- спечение стабильности при низких температурах	Превосходная стабильность при охлаждении	Консервная и молочная про- дукция

### 2.4.2. Структура и свойства крахмалов

Полимеры глюкозы, входящие в состав крахмала, находятся в двух молекулярных формах: линейной и разветвленной. Первая известна как *амилоза*, а вторая — как *амилопектин*. Молекула глюкозы, представляющей собой основной строительный блок макромолекулы крахмала, имеет циклическую структуру с шестью атомами в кольце (рис. 2.7).

Несмотря на то что для простоты кольцо часто изображают плоским, на самом деле оно является подвижным и, изгибаясь, может принимать много различных форм. Из всего этого многообразия возможных форм, или конформаций, энергетически выгодной является одна, известная как форма «кресла».

Кроме того, эта форма существует в виде двух стереоизомеров:  $\alpha$ -D-глюкозы и  $\beta$ -D-глюкозы. Два эти стереоизомера склонны к взаимным переходам при нагревании, и один превращается в другой путем ряда изгибов шестичленного цикла, что на молекулярном уровне вызывает последовательное колебание групп так называемой мексиканской волной вокруг глюкозного цикла.



**Рис. 2.7. Структура крахмала:**

*a* — амилоза с характерной для нее спиральной структурой; *б* — амилопектин, образующий в точках ветвления связи типа 1—6

В природе в образовании полимерной молекулы крахмала участвует  $\alpha$ -D-глюкоза. Именно при полимеризации в крахмальную молекулу  $\alpha$ -D-глюкоза фиксируется в конформации «кресла». Если пронумеровать образующие кольцо атомы, как это показано на рис. 2.7, становится ясно, что гликозидные связи между 1-м и 4-м углеродными атомами соседних глюкозных остатков образуют амилозу, тогда как редкие ответвления от этой линейной цепи между 1-м и 6-м атомами углерода дают начало большому по массе и более высоко разветвленному амилопектину.

Фактически, «линейная» амилоза имеет небольшую степень разветвления, но преимущественно ее рассматривают как линейную цепь. Длина цепи может варьироваться в зависимости от ботанического происхождения крахмала, но находится в границах от 500 до 6000 глюкозных звеньев. Вследствие своей более простой полимерной структуры амилоза имеет большую склонность в стандартных условиях выпадать в осадок с образованием кристаллов.

В природе в зависимости от источника крахмала существует три кристаллические формы амилозы — А, В и С: злаки (А), клубни (В) и определенные разновидности гороха и бобов (С). Осажденные крахмальные комплексы (с иодом, с длинноцепочечными спиртами и жирными кислотами) существуют в V-форме. Так называемая линейность амилозы еще больше усложняется закручиванием полимера в спираль. Именно разная степень гидратации спирали способствует образованию А-, В- и С-форм.

В противоположность амилозе каждая боковая цепь молекулы амилопектина содержит только до 30 остатков глюкозы. Однако из-за множества ответвлений в амилопектине его молекулярная масса в 1000 раз больше молекулярной массы амилозы.

Модификации крахмала — это средства изменения структуры и влияния на водородную связь контролируемым способом с целью улучше-

ния и расширения их применения. Все химические и биохимические модификации крахмала, описанные ниже, представлены схематически на рис. 2.8.

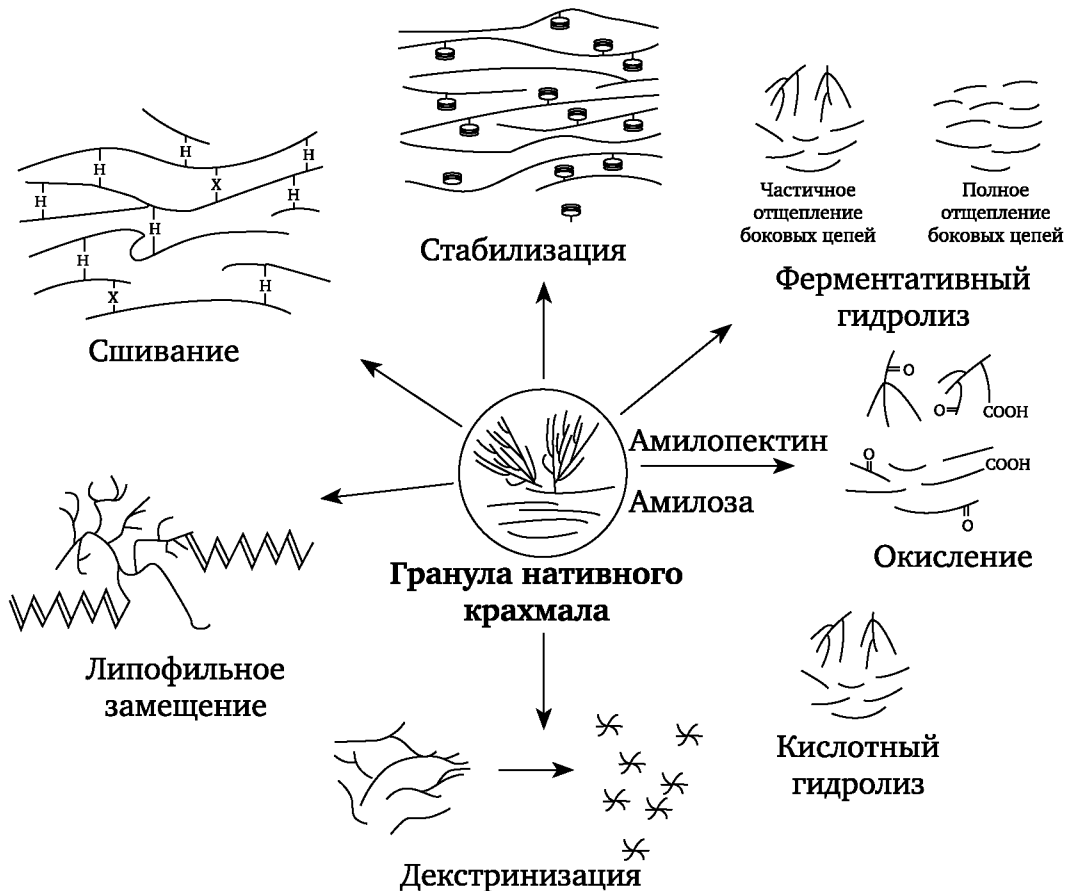


Рис. 2.8. Химические и биохимические модификации крахмала

**Сшивание** — важная химическая модификация в производстве крахмала. Она состоит в замене водородных связей между цепями крахмала более сильными, постоянными ковалентными связями. Таким способом ингибируется набухание гранул крахмала, что препятствует расщеплению молекулы при химическом и механическом воздействии (сдвиге) или в процессе приготовления пищи. Наиболее часто встречаемыми типами сшитых крахмалов являются дикрахмалфосфаты и дикрахмаладипаты, в которых присутствуют фосфатный или адипатный мосты; в последнем случае мост длиннее, чем в первом.

**Стабилизация**, вторая важная модификация крахмалов, обычно используется вместе со сшиванием. При этой модификации в крахмале происходит замена на массивные группы, которые занимают пространство и затрудняют (пространственное затруднение) попытки диспергированных (обработанных в процессе приготовления) линейных участков молекул заново выравниваться и подвергаться ретроградации.

Эффективность стабилизации зависит от количества и природы замещающих групп.

Наиболее выгодными с коммерческих позиций являются крахмалы с низкой степенью замещения, такие как крахмалы со степенью заме-



щения менее 0,2 (т.е. 2 заместителя на 10 звеньев ангидроглюкозы). Такие крахмалы выигрывают благодаря простоте приготовления и являются наиболее удобными при использовании в средах с низкой влажностью, а также там, где уровень влажности ограничен условиями применения других ингредиентов.

*Декстринизация*, известная также как пироконверсия, касается двух аспектов структурной модификации крахмала. Первой является частичная деполимеризация, которую вызывает гидролиз. Он заключается в действии на связь молекулы воды, что приводит к разрыву этой связи. Обычно этот процесс осуществляется при сухом прокаливании либо чистого крахмала с извлечением из него влаги, содержащейся в крахмале в количестве 10—20%, либо при прокаливании крахмала с добавлением каталитического количества кислоты. Это приводит к образованию ряда полимерных фракций с различной длиной цепи (низкая конверсия). Второй аспект заключается в рекомбинации этих фрагментов (реполимеризации), но на этот раз с формированием разветвленных структур (высокая конверсия). Крахмалы, полученные таким способом, называются декстринами или пиродекстринами. Обычно их подразделяют на белые декстрины, желтые декстрины или британские камеди, в зависимости от уровня их вязкости, растворимости в холодной воде, цвета, уменьшения содержания сахара и стабильности.

*Кислотный гидролиз*. Разжижаемые в кислой среде и при кипячении, текучие крахмалы — все эти определения относятся к крахмалам, подвергнутым кислотному гидролизу. Этот вид гидролиза отличается от декстринизации тем, что он проводится в водных условиях. Кислота преимущественно атакует и деполимеризует аморфные области крахмальной гранулы таким образом, что при нагревании крахмала до температуры, превышающей температуру клейстеризации, гранулы быстро разрываются. Эффектом тепловой обработки является более низкая вязкость горячих клейстеров, и благодаря большему в пропорциональном отношении количеству меньших по размеру линейных молекул образование более прочного, по сравнению с исходным нативным крахмалом, геля при охлаждении.

*Окисление*. Производство окисленных крахмалов предполагает использование в качестве реагента гипохлорита щелочного металла. Это приводит к образованию двух важных модификаций: достаточно больших карбоксильных (COOH) и карбонильных (C=O) групп, которые вводятся на фоне одновременной частичной деполимеризации крахмальных цепочек.

*Ферментативный гидролиз*. Одной из форм биохимической модификации является селективный ферментативный гидролиз. Этот гидролиз присутствует во многих пищевых технологиях, так как является многофункциональным. В зависимости от степени ферментативного гидролиза можно получить ряд молекулярных цепей разной длины, соответствующей глюкозе (декстрозе), мальтозе, олигосахаридам и полисахаридам. Для получения такого спектра гидролизатов исполь-

зуется большое количество разных ферментов. Обычно они включают амилазы, расщепляющие линейные молекулярные цепи, а также другие ферменты, которые отщепляют разветвленные сегменты крахмала.  $\alpha$ -Амилаза селективно и беспорядочно атакует (1→4)-связи крахмала с образованием мальтодекстринов и сиропов.

$\beta$ -Амилаза атакует каждую вторую (1→4)-связь с образованием фрагментов меньшей молекулярной массы. Используют и другие ферменты, например изоамилазу.

*Липофильное замещение.* Гидрофильность крахмала, его склонность к взаимодействию с водой, может быть преобразована в необычный гидрофильно-гидрофобный комплекс. Это является особенно ценным для стабилизации взаимодействий между такими веществами, как, например, масло и вода.

*Преклейстеризация* — это скорее физическая, чем химическая модификация. Определенные виды крахмалов проявляют свои технологические свойства только при термической обработке и относятся к крахмалам, «требующим нагревания». Процесс преклейстеризации проводят с целью исключить необходимость нагревания. Процесс можно применять как к нативным, так и к уже модифицированным крахмалам, что позволяет иметь большое количество различных крахмалов, обладающих способностью набухать и растворяться в холодной воде (крахмалы, загущающие в холодной воде). Крахмал подвергается предварительной обработке, заключающейся в одновременном нагревании и последующем высушивании.

Рыночные разработки в пищевом секторе, касающиеся проблем «диеты» и «пользы для здоровья», бросают новые вызовы пищевой индустрии. Надежда, которая возлагается в этом направлении на технологии получения крахмала, связана с обеспечением условий создания полноценной и сбалансированной пищи без потери при этом превосходных органолептических характеристик, которые ассоциируются с традиционными высококалорийными жиросодержащими пищевыми продуктами. В программах по снижению количества жиров в продуктах ключевой функцией крахмалов являются значительное снижение калорийности при восстановлении свойств, которые до сих пор обеспечивались в продукте за счет присутствия жиров. Этими свойствами являются вязкость, «тело» продукта и вкусовое ощущение.

Традиционный подход заключается в частичной замене жиров крахмалами, которые при растворении в воде создают стабильные термообратимые гели. Мягкие, похожие на жир гели могут быть образованы модификациями крахмалов со степенью превращения, достаточной для производства термообратимых, обладающих характерной способностью намазываться гелей. Обычно 25—30% твердых веществ (т.е. крахмала в воде) образуют оптимальную стабильную структуру, способную заменить жир.

В современном обществе большое внимание уделяется взаимосвязи между здоровьем, стилем жизни и диетой. Наличие прививок против

основных инфекционных заболеваний позволило сосредоточиться не на лечении уже имеющегося заболевания, а на его профилактике. В соответствии с высказыванием «*вы — это то, что вы едите*» сейчас ведутся дискуссии, посвященные фортификации («усилению») пищи, т.е. добавлению в нее питательных веществ с целью обогащения.

*Резистентный крахмал* (РК) играет важную роль в отношении пищевой ценности в части фортификации продуктов пищевыми волокнами. По сравнению с такими источниками целлюлозного волокна, как, например, отруби, он обладает рядом преимуществ. Он обеспечивает низкую водосвязывающую способность, тем самым облегчая обработку; являясь заменителем натурального волокна или его дополнением, он улучшает органолептические свойства пищи, и он может быть позиционирован как «пищевое волокно».

Существует четыре типа резистентного крахмала. РК II, III и IV типов являются коммерчески доступными. РК I типа, содержащийся в зернах, семенах и овощах, получить невозможно и нельзя использовать в качестве пищевого ингредиента, так как при обработке он обычно разрушается. РК II типа является гранулированным крахмалом, который в необработанном состоянии устойчив к воздействию ферментов. Он находится в зеленых бананах, картофеле и крахмале с очень высоким содержанием амилозы. РК III и IV типов образуются посредством термической обработки, например в хлебных корках, кукурузных хлопьях и высокоамилозном крахмале после ретроградации или в результате химической модификации, в частности реполимеризации с изменением гликозидных связей таким образом, что они больше не распознаются  $\alpha$ -амилазой. Существует преимущество использования РК в системах с низким уровнем влажности даже в отношении их текстуры. Например, сухие зерновые завтраки и легкие зерновые закуски — снеки, содержащие РК, больше увеличиваются в объеме, сохраняя при этом легкую хрустящую текстуру. Это контрастирует с текстурой овсяных хлопьев и снеков с отрубями, которая является жесткой и плотной и создает репутацию низкого вкусового качества.

#### **2.4.3. Применение крахмалов**

Благодаря своим многочисленным функциям и простоте применения крахмалы широко используются в пищевой промышленности при изготовлении продуктов и напитков. Выбирая тип крахмала для использования в конкретном случае, следует учитывать большое количество критериев. Выбор необходимого типа крахмала может быть упрощен, если учитывать свойства пищевого продукта, на которые крахмал может оказывать влияние, или процесс производства, который крахмал может регулировать. К ним относятся сенсорные свойства, способ производства, сопутствующие ингредиенты, ожидаемый срок хранения.

Так, многие пищевые продукты содержат кислоты, которые вводят либо для консервирования, либо для придания вкуса. В таких случаях кислотность или значение pH продукта являются важными показателями.

телями при выборе подходящего типа крахмала. Вязкость, являясь функцией pH, может существенно изменяться не только у нативного, но также у модифицированного крахмала. Кислоты разрушают естественно образующиеся водородные связи, вызывая тем самым более быстрое набухание гранул крахмала, а при низких значениях pH среды (например, pH 2,5) тепловая обработка может привести к преждевременному разрушению крахмальных гранул, которое сопровождается резким падением уровня вязкости. Чтобы преодолеть последствия действия кислоты и сохранить максимальную вязкость при минимальных уровнях использования крахмала, крахмал должен быть ингибирован, т.е. укреплен путем химического поперечного сшивания или термической обработки.

В системах с высоким содержанием сухих веществ, т.е. с большой плотностью по Бриксу, присутствие водорастворимых сухих веществ, в особенности сахаров, может отрицательно сказаться на гидратации крахмала. Стремясь связать молекулы воды, необходимые для гидратации, сахара могут вызывать повышение температуры клейстеризации крахмала, что затрудняет его обработку и получение нужных функций. Так, рецептурный состав, включающий 60% сахара, повышает температуру клейстеризации крахмала до уровня выше 100°C. В этом случае рекомендуется применять слегка или умеренно ингибированный крахмал, который также является высоко стабилизированным, или использовать преклейстерный крахмал.

Скорость повышения вязкости часто уменьшается в продуктах и с высоким содержанием жира или масла. Это происходит вследствие образования жирового или масляного слоя на поверхности крахмала, что замедляет гидратацию. Такое свойство может быть полезным при диспергировании или повторной гидратации преклейстерных крахмалов. В пищевых эмульсиях липофильные крахмалы используются в качестве стабилизаторов эмульсий для улучшения качества продукта и стабилизации его свойств в течение срока хранения.

Области применения крахмала в пищевой промышленности достаточно широки.

Пшеничная мука является основой для многих хлебобулочных изделий. Ее использование является выгодным с экономической точки зрения, однако для ряда современных продуктов — замороженных, охлажденных, с низким содержанием жиров и без клейковины — возможности по улучшению их внешнего вида и способам обработки были бы очень ограничены без дополнительного использования крахмальных ингредиентов.

Обычными сырьевыми ингредиентами в производстве хлебных изделий, кроме крахмала, являются пшеничная мука, жиры, сахар, яйца, эмульгаторы, молоко и (или) вода. Влияние этих ингредиентов и процессов на использование крахмала или модифицированного крахмала может быть усилено, поскольку выпечные изделия имеют ограниченное содержание влаги. Клейстеризация крахмала (в пшеничной

муке так же, как и в добавленном крахмале) является очень важной для структуры и текстуры выпечных изделий. Так как пшеничный крахмал густеет только в процессе выпечки, для связывания добавленного изначально ограниченного количества воды можно использовать прежелатинизированные крахмалы. Это создает много преимуществ: суспендирование частиц (как в смесях для булочек), снижение липкости теста, улучшение ручной и машинной обработки, увеличение объема изделия (торта, кекса), повышение связывания воды для увеличения влажности, более мягкую текстуру. Стабилизированные крахмалы, в частности *гидроксипропилированные* и *прежелатинизированные*, связывают воду более эффективно, тем самым продлевая срок хранения выпечного изделия за счет увеличения периода, в течение которого изделие сохраняет качество свежего продукта.

Различные глазури, включая сахарные, используются для улучшения внешнего вида, а также придают продукту дополнительную ценность. Глазурь обычно представляет собой тонкий слой смеси, состоящей из сахара, воды и (или) молока, в то время как слой сахарной глазури обычно толще и в ее состав входят жиры. Здесь находят применение *прежелатинизированные крахмалы* и, особенно, *декстрины*, так как они контролируют уровень вязкости, цвет, мягкость и текстуру.

Использование кляра и панировки для мяса, рыбы, морепродуктов и овощей служит для придания дополнительной ценности. Нативные виды муки являются основным составляющим компонентом таких покрытий, но для производителей пищевых продуктов большой проблемой является нестабильность их качественных характеристик. Специальные крахмалы помогают решить эту проблему и расширить область применения нативной муки. Богатый выбор ингредиентов, составляющих основу для приготовления таких продуктов, а также текстурные свойства ведут к разнообразию методов восстановления и хранения продуктов, а следовательно, оказывают решающее влияние на выбор типа крахмала.

В клярах крахмалы обеспечивают нужный уровень вязкости, который, в свою очередь, создает необходимую толщину слоя покрытия и регулирует его количество; обеспечивает эффективность адгезии, внешний вид (гладкое покрытие или с пузырями), текстуру, хранение и стабильность восстановления. Прежелатинизированные крахмалы используются для контроля вязкости при низких температурах. Они могут быть сшитыми или стабилизированными, чтобы обеспечить стабильность при сдвиге и замораживании/оттаивании в смесях, которые будут использованы либо повторно, либо в охлажденных или замороженных продуктах. Текстурные свойства жареной или запеченной домашней птицы и мясных продуктов могут улучшить *высокоамилозные* крахмалы.

*Липофильные* крахмалы пришли на смену гуммиарабику, традиционному стабилизатору эмульсий, который широко использовался в концентрированных ароматических эмульсиях для безалкогольных

напитков и в инкапсулированных ингредиентах, например в высушенных распылением ароматических добавках и порошкообразных молочных продуктах. В действительности применение липофильных крахмалов намного шире, чем области применения гуммиарабика. Их можно использовать даже для инкапсулирования высококонцентрированных эфирных масел. Обычно такие крахмалы обеспечивают повышение устойчивости к окислению и стабильности эмульсии при низких температурах.

Крахмалы используются во многих кондитерских изделиях в силу своей способности образовывать весь спектр гелей — от мягких до твердых — и формировать разнообразные текстуры — от хрупких до резиноподобных, требующих продолжительного жевания.

*Расщепленные крахмалы* используются в кондитерском производстве на поверхности продуктов (например, в формах для выпечки). *Декстрины*, обладающие хорошими пленкообразующими свойствами, используются в растворах с большим содержанием сахара с целью создания устойчивых эластичных покрытий, таких как в жележных или в покрытых оболочкой шоколадных изделиях. Текстуру можно существенно модифицировать, используя крахмалы в комбинации с другими гидроколлоидами.

В производстве кондитерских изделий крахмалы используются также в качестве технологического средства, причем даже чаще, чем в качестве ингредиента. Формование кондитерских масс обычно происходит в крахмальные матрицы, образованные оттиском штампов определенной формы и дизайна в крахмале, заполняющем лотки для формования. В крахмал, используемый для этой цели, обычно добавляют немного минерального масла, которое позволяет ему сохранять нужную форму и минимизировать образование пыли, происходящее во время процесса.

Гидроксипропилированные крахмалы обеспечивают лучшую стабильность к замораживанию — оттаиванию и формируют более насыщенные, мягкие текстуры. Благодаря совместимости с молочным белком они являются более эффективными загустителями и стабилизаторами в продуктах с низким содержанием жиров или низкокалорийных молочных продуктах. Стерилизованные (консервированные) молочные продукты также могут служить подтверждением преимуществ использования *гидроксипропилированных крахмалов*. Для сравнения, ацетилированные крахмалы могут деацетилироваться, вызывая существенные изменения pH, что приведет к свертыванию белка или выпадению осадка.

Выбор крахмала определяется не только условиями процесса обработки, но и характеристиками продукта. Почти безвкусные крахмалы (из тапиоки или некоторые термически обработанные крахмалы) особенно подходят для молочных продуктов, поскольку уровень их содержания в этих продуктах является достаточно высоким. При приготовлении крахмала в цельном молоке (3,5% жира) он формирует

более высокую вязкость по сравнению с обезжиренным молоком (0,5% жира) или водой. Обычно используется 1—3% крахмала для получения жидких консистенций, 3—4% — для консистенций средней вязкости и 4—6% — для густых текстур. Гелевые текстуры можно получить при использовании *расщепленных крахмалов* или *крахмалов с высоким содержанием амилозы*.

Фруктовые полуфабрикаты находят применение в йогуртах, многослойных молочных десертах и мороженом, а также в качестве начинок для выпечных изделий, например пирожков, и покрытий для таких изделий, как, например, творожные кексы (*cheesecake*). В состав рецептуры обычно входят 20—90% фруктов и сахар в количестве от 7% (без дополнительного введения сахара) до 70%. Если содержание сахарного песка (по Бриксу) составляет больше 40%, то температура желирования превышает 100°C. При их производстве в качестве загустителей целесообразно использовать сшитые и стабилизированные, преклейстерные крахмалы или высокостабилизированные и мало- или среднесшитые крахмалы. Крахмалы должны обладать достаточной вязкостью, чтобы обеспечить суспендирование фруктов, но в то же время они должны сохранять способность к перекачиванию и смешиванию, например, с основой йогурта.

Кусочки фруктов особенно подвержены изменениям во время тепловой обработки. Следовательно, снижение продолжительности процесса посредством повышения равномерности прогрева будет способствовать сохранению целостности плодов. Это достигается путем выбора сшитого и стабилизированного крахмалов, которые будут формировать вязкость, достаточную, чтобы обеспечить суспендирование кусочков фруктов при низком ее значении, способствующем равномерному прогреву, стабильности в кислой среде и высокой стабильности при охлаждении и в процессе замораживания/оттаивания. Высвобождение фруктового аромата в этой продукции является особенностью применения устойчивых, термически обработанных крахмалов.

При производстве майонезов и салатных соусов крахмалы выполняют функцию загустителя и стабилизатора. Обычно используются сшитые и стабилизированные крахмалы, в последнее время популярность приобрели и *термически обработанные крахмалы*. Два основных типа крахмалов находят применение в следующих случаях: липофильные крахмалы для стабилизации эмульсий, особенно в приправах без использования яиц, и имитаторы жиров в низкокалорийных или обезжиренных составах.

В качестве загустителя в низкокалорийных или обезжиренных соусах используются также *гидроксипропилированные крахмалы*. Вкус может быть улучшен при использовании имитаторов жиров, имеющих крахмальную основу. Их также можно использовать в качестве заменителя растительных масел. Они формируют уникальные реологические свойства, подходящие для жидких салатных заправок, или, являясь термообратимыми гелями, могут подходить для столовых соусов. Если доба-



вить амилозные крахмалы, то можно улучшить структуру геля, однако обычно их используют в сочетании со сшитыми и стабилизированными крахмалами из восковой кукурузы, так как такие крахмалы обеспечивают бóльшую устойчивость к процессу обработки и условиям хранения.

В продуктах переработки мяса крахмал используется для связывания воды с целью увеличения выхода, а также для снижения потерь при тепловой обработке, улучшения текстуры, способности нарезаться, сочности и увеличения срока годности. Применение находят липофильные крахмалы, которые используются в качестве стабилизаторов эмульсии и для повышения связывания жира и воды в мясном белке при изготовлении измельченного мяса и паштета. Крупноизмельченные прежелатинизированные крахмалы быстро связывают молекулы воды и повышают вязкость, что облегчает формирование реструктурированного или измельченного мяса, в то же время, делая его текстуру более открытой и крупнозернистой.

Поставщики пищевых ингредиентов обязаны снабжать свою продукцию информацией, которая поможет производителям пищевых продуктов в составлении перечня ингредиентов готового продукта.

В табл. 2.7 приведена временная классификация нативных и модифицированных крахмалов.

Таблица 2.7

**Список пищевых крахмалов, разрешенных европейским пищевым законодательством**

Виды крахмала	Е-код	Классифицируется как	Маркировка на этикетке пищевого продукта
Модифицированный физическим способом	—	Ингредиент	Крахмал
Ферментативно модифицированный	—	То же	То же
Декстринизированный	—	— » —	Декстрины или модифицированный крахмал
Обработанный кислотой	—	— » —	Модифицированный крахмал
Обработанный щелочью	—	— » —	То же
Отбеленный	—	— » —	— » —
Окисленный крахмал	Е 1404	Добавка	— » —
Монокрахмалфосфат	Е 1410	То же	— » —
Дикрахмалфосфат	Е 1412	— » —	— » —
Дикрахмалфосфат фосфатированный	Е 1413	— » —	— » —
Дикрахмалфосфат ацетилованный	Е 1414	— » —	— » —

Виды крахмала	Е-код	Классифицируется как	Маркировка на этикетке пищевого продукта
Ацетилованный крахмал	Е 1420	— » —	— » —
Дикрахмалацитат ацетилованный	Е 1422	— » —	— » —
Гидроксипропилированный крахмал	Е 1440	— » —	— » —
Гидроксипропилированный дикрахмалфосфат	Е 1442	— » —	— » —
Эфир крахмала и натриевой соли октениллантарной кислоты	Е 1450	— » —	— » —
Ацетилованный окисленный крахмал	Е 1451	— » —	— » —

Термически обработанные крахмалы, нативные крахмалы, декстрины, крахмалы, обработанные кислотой или щелочью, отбеленные крахмалы, а также крахмалы, обработанные ферментными препаратами, рассматриваются как пищевые ингредиенты и, следовательно, не имеют классификационных Е-номеров. Крахмальные пищевые добавки терминологически регламентируются «Общей Директивой ЕС по пищевым добавкам, исключая подсластители и красители», 92/2/ЕС (*Miscellaneous Additives Directive*) и поправкой 98/72/ЕС.

Являясь большим классом добавок, модифицированные крахмалы (Е 1404—1451) приняты во всех странах ЕС для пищевого употребления. Их можно добавлять в пищевые продукты в неограниченном количестве, следуя принципу *quantum satis* (максимальный уровень не регламентируется), или их использование может быть ограничено в тех продуктах, которые оговорены «вертикальными» или специальными стандартами, например в таких продуктах, как шоколад, фруктовые соки, джемы, желе и т.д.

При декларировании на этикетке для информирования потребителя производители пищевых продуктов включают в перечень ингредиентов только общий термин «модифицированный крахмал».

## 2.5. Пектины

Промышленные пектины, используемые в качестве пищевых добавок, являются гетерополисахаридами, содержащими не менее 65% (по массе) остатков галактуроновой кислоты, которые могут быть представлены в виде свободной кислоты, ее метилового эфира или (в амидированных пектинах) амида кислоты (рис. 2.9). Стрелки указывают

направление возможного превращения сложноэфирной формы путем  $\beta$ -элиминирования.

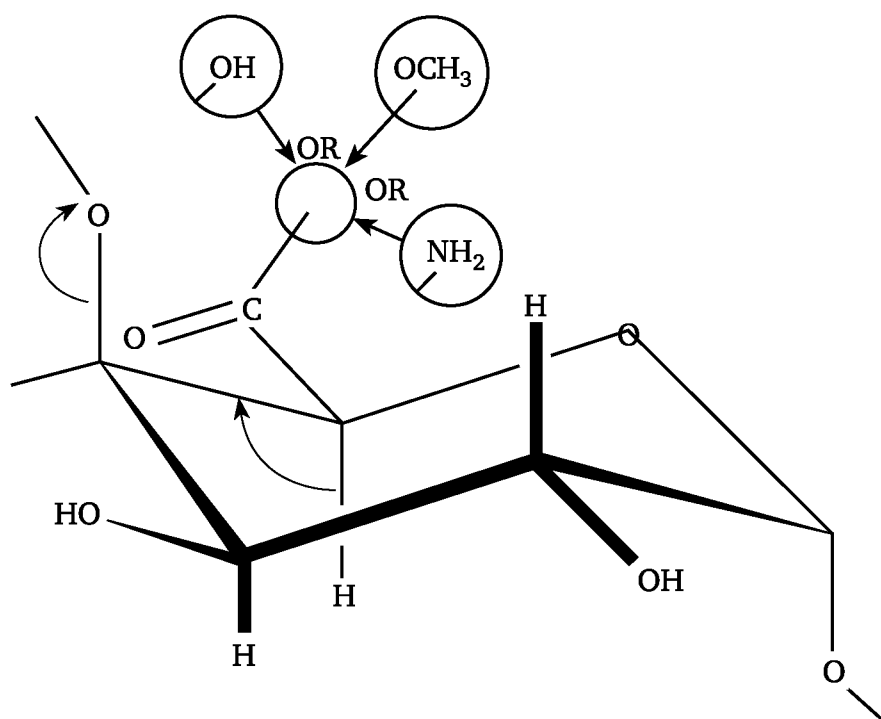


Рис. 2.9. Структурные единицы галактуроновой кислоты, ее эфиры и амиды в молекуле пектина

Промышленные пектины обычно содержат сахар, который добавляют для стандартизации их свойств.

*Пектиновые вещества* (Е 440) — улучшители консистенции: загустители, уплотнители, гелеобразователи, стабилизаторы и эмульгаторы.

Пектиновые вещества представляют собой высокомолекулярные полисахариды, входящие в состав клеточных стенок и межклеточных образований совместно с целлюлозой, гемицеллюлозой и лигнином. В понятие пектиновые вещества входят *гидратопектин* (растворимый пектин), *протопектин* (нерастворимый в воде пектин), *пектиновые кислоты* и *пектинаты*, *пектовые кислоты* и *пектаты*.

Основным структурным признаком пектиновых веществ являются линейные молекулы полигалактуроновой кислоты, в которой мономерные звенья связаны гликозидной  $\alpha$ -(1→4)-связью. В пищевой промышленности пектин получают из яблочных и цитрусовых выжимок, свекловичного жома, соцветий-корзинок подсолнечника, створок плодов-коробочек хлопчатника. В зависимости от вида сырья пектин имеет различные органолептические и физико-химические показатели. Пектин, как и другие гелеобразователи, не растворяется в среде, где существуют условия для студнеобразования. Основными свойствами пектиновых веществ, которые определяют области их применения в пищевой промышленности, являются студнеобразующая и комплексообразующая способности.

Высокоэтерифицированные пектины применяют в качестве студнеобразователя при производстве кондитерских (мармелад, пастила, зефир, желейные конфеты) и консервных (желе, джем, конфитюр, фрукты в желе) изделий; в качестве стабилизаторов при производстве молочных напитков, майонеза, маргарина, аналогов сливочного масла, соусов, мороженого, рыбных консервов; в качестве средства, замедляющего черствение в производстве хлебобулочных изделий; в качестве загустителей при производстве фруктовых соков и киселей. Низкоэтерифицированные пектины применяют при изготовлении овощных желе, паштетов, студней, сыров и пищевых продуктов детского, лечебного и профилактического питания.

Отрицательного действия пектина не установлено, и его применение в качестве пищевой добавки разрешено без ограничений во всех странах мира.

Для амидированного пектина, у которого часть свободных карбоксильных групп превращена в амиды, установлена величина ДСП — 25 мг/кг массы тела.

Амидированный пектин проверен Комитетом экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам. Результаты долгосрочных исследований на крысах не содержат никаких доказательств канцерогенной активности этого вещества; исследования тератогенного действия также показали отсутствие неблагоприятных последствий.

### **2.5.1. Краткая схема производства пектина**

Пектины различного качества и в разном количестве присутствуют во многих плодах. Основным критерием выбора сырьевого источника является содержание в нем пектина в достаточном количестве и соответствующего качества.

Пектиносодержащее сырье можно подразделить на три основные группы.

К *первой группе* отнесены овощи: клубнеплоды (картофель), корнеплоды (свекла, морковь), листовые (капуста, лук), стеблевые (сельдерей), плодовые (баклажаны, томаты), тыквенные (арбузы, дыни, тыквы) и бобовые (горох, фасоль).

*Вторая группа* пектиносодержащего сырья включает плоды и делится на подгруппы: семечковые плоды (яблоки, айва), косточковые (вишня, черешня), ягоды настоящие (виноград, смородина), ягоды (земляника, клубника, малина), субтропические и тропические (лимоны, апельсины, мандарины, инжир, гранаты).

В *третью группу* включены другие виды промышленного сырья также с высоким содержанием пектина: листья чая и табака, стебли и соцветия-корзинки подсолнечника, створки плодов-коробочек хлопчатника, кора хвойных пород деревьев (сосна, ель, лиственница).

В первой группе наибольшее количество пектина содержится в корнеплодах (6,4—30,0%) и тыквенных овощах (1,7—23,6%); во второй — в семечковых (3,3—19,9%), тропических (5,5—15,8%) и субтропиче-

ских (9,0—14,0%) плодах, ягодах настоящих (4,2—12,6%), в третьей группе — в стеблях (20,0—35,7%) и корзинках подсолнечника (до 24%).

В подгруппе корнеплодов наибольшее содержание пектиновых веществ у свеклы сахарной и кормовой (18—30%), моркови (6,4—20,0%), свеклы красной (8,1—14,9%). В подгруппе тыквенных овощей наибольший интерес в качестве промышленного пектиносодержащего сырья представляют арбуз кормовой (6,4—23,6%) и тыква (2,6—17%). Арбуз столовый и дыня могут быть рекомендованы для включения в профилактическое питание как продукты с относительно высоким содержанием пектиновых веществ.

В подгруппе семечковых плодов наибольшее количество пектиновых веществ содержится в яблоках (6,1—19,9%) и рябине (9,3—10,6%), несколько меньше — в айве (5,3—9,6%), грушах (3,3—8,0%). Однако из-за небольших объемов промышленной переработки рябины в качестве сырьевого источника для получения пектиносодержащих студнеобразователей (пасты, пюре) следует рассматривать айву и груши.

В подгруппе субтропических и тропических плодов высокое содержание пектиновых веществ наблюдается в инжире (5,5—15,8%), гранатах (10—14%), фейхоа и хурме (9—12%). Это позволяет сделать вывод о целесообразности использования этого вида сырья для производства пектиносодержащих пищевых изделий, так как рассматриваемые плоды помимо пектиновых содержат ряд других биологически активных веществ, определяющих их лечебные и диетические свойства.

Наиболее распространенные из субтропических плодов — цитрусовые: лимоны, апельсины, грейпфруты, мандарины — также практически не отличаются между собой по содержанию пектиновых веществ. В среднем количество пектина в их тканях колеблется в пределах 9—14%.

В подгруппе ягод настоящих наибольшее количество пектиновых веществ содержится в красной смородине (4,2—12,6%), клюкве (6,6—11,0%), черной смородине (5,9—10,6%), крыжовнике (5,5—7,9%) и винограде (4,2—6,6%). Благодаря высокому содержанию пектина, витаминов С и Р, органических кислот и сахаров, хорошо сбалансированных по вкусу, эту подгруппу плодов целесообразно использовать при производстве пектиносодержащих пищевых изделий.

Перспективными источниками сырья для промышленного производства пектина являются также свекловичный жом, стебли и соцветия-корзинки подсолнечника, створки плодов-коробочек хлопчатника, кора хвойных пород деревьев и кормовой арбуз.

Важной характеристикой пектиносодержащего сырья, помимо массовой доли пектина, является соотношение протопектина (ПП) и растворимого пектина (РП), обуславливающее различие в технологических параметрах извлечения пектина и его физико-химических свойствах.

В настоящее время основными промышленными сырьевыми источниками пектина являются цитрусовые отжимы и яблочные выжимки.

Из всего многообразия перерабатываемых в промышленности видов цитрусовых предпочтительными для получения высококачественного пектина являются выжимки лимонов и лаймов, хотя апельсиновая выжимка доступна в значительно больших объемах, а также может быть использована при производстве пектина различного назначения. Цитрусовые отжимы для получения пектина, как правило, промывают водой без использования кислоты, а затем тщательно высушивают до влажности 8—10%. Они также могут быть направлены на переработку и во влажном состоянии. Переработка влажных отжимов является наиболее целесообразной именно в случае апельсинового сырья, но при этом необходимо, чтобы источник большого количества выжимки был расположен в непосредственной близости от пектинового завода.

Пектин весьма чувствителен и к воздействию ферментов, содержащихся во влажной выжимке, и к нагреванию в ходе сушки и последующей обработки, и такая потеря качества должна максимально тщательно контролироваться. Производители пектина тратят значительные средства на обеспечение как наличия, так и качества сырья, так как именно качество является решающим фактором, определяющим тип промышленного пектина.

Хотя в последнее время было запатентовано большое количество разнообразных процессов производства пектина, большую часть пектинов получают путем их экстрагирования из сырья горячим водным раствором минеральной кислоты. Каждым производителем подбираются свои условия процесса применительно к основному виду сырья, перерабатываемого на его заводе.

Однако во всех случаях целью является образование жидкой массы, состоящей из легко фильтруемого посредством выбранной технологии твердого остатка и жидкой фазы, содержащей максимально возможную (при этом не вызывающую чрезмерного повышения вязкости) концентрацию высокомолекулярного пектина. Перед началом выделения пектина из раствора жидкий экстракт можно подвергнуть обработке с целью удаления всех примесей, а затем дополнительно очистить для удаления мельчайших частиц.

В принципе существует несколько способов выделения чистого пектина. Наиболее распространенным из них является смешивание пектинового экстракта с органическим растворителем, в котором пектин не растворим и выпадает в осадок, а примеси остаются в растворе. Международные стандарты позволяют использовать в качестве органического растворителя только метанол, этанол или изопропанол. В ходе процесса очищенный пектиновый экстракт концентрируется до содержания пектина приблизительно 2%, а затем смешивается с необходимым количеством спирта, что приводит к выпадению достаточно твердого осадка, чтобы его можно было отделить от пектина одним из способов, выбранным производителем: фильтрацией или центрифугированием. Пектин максимально отделяют от исходной жидкости и промывают один или несколько раз водно-спиртовым раствором

для удаления солей и других примесей. Жидкость для промывания может содержать определенное количество пищевой щелочи, необходимое для корректировки pH раствора конечного пектина до заданного значения.

Другой метод, который в настоящее время не столь популярен, основан на способности основных солей алюминия образовывать ионообменные комплексы с анионными полимерами, такими как пектин. Происходит образование полимеризованных гидроксид-ионов алюминия, которые взаимодействуют с отрицательно заряженной молекулой пектина и образуют осадок. Преимуществом этого способа осаждения является то, что экстракт пектина необязательно должен быть концентрированным, и при соблюдении определенных условий происходит флокуляция осадка, что позволяет легко выделить его из большого объема жидкости. На этой стадии осажденный пектин из-за взаимодействия с ионами алюминия и наличия примесей приобретает зеленовато-желтый цвет. Перед обработкой водным раствором гидроксикислоты, которая приводит к выделению алюминия и получению очищенного пектина, «желтую массу» отпрессовывают, чтобы понизить содержание жидкости.

Как только выпавший в осадок (в результате любого из описанных приемов) пектин максимально отделен от спирта, его высушивают и измельчают до получения тонкого порошка. Пектин, произведенный таким способом, в зависимости от природы и качества исходного сырья будет иметь различную студнеобразующую способность, но в традиционных условиях приготовления джема будет быстро образовывать гель. Смешивая одну или несколько партий пектина с расчетным количеством сахара, который обеспечивает стандартный процесс, можно корректировать прочность геля. Другие, более тонкие изменения сводятся к минимуму в результате отбора исходных партий для смешивания на данной стадии, что позволяет обеспечивать необходимую консистенцию. В таком виде пектин можно продавать либо далее модифицировать, чтобы обеспечить возможность расширения областей его использования.

Из перечисленных видов сырья вырабатывают пектин трех основных видов (рис. 2.10):

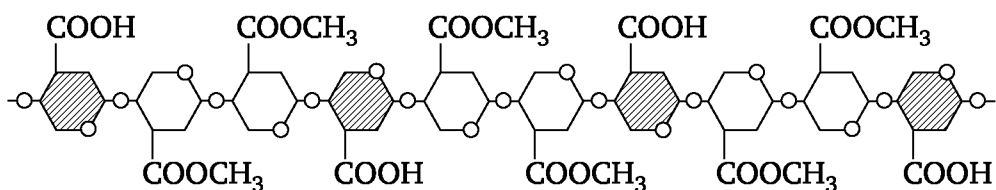
- 1) высокоэтерифицированный;
- 2) низкоэтерифицированный;
- 3) амидированный.

Степень этерификации промышленных высокоэтерифицированных пектинов обычно колеблется в пределах 58—75%. При использовании этих пектинов для формирования гелей содержание растворимых сухих веществ должно быть не менее 55%, а pH равным 2,8—3,5.

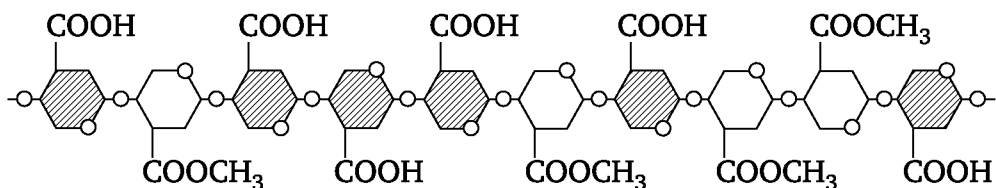
Высокоэтерифицированные пектины вырабатывают с разной скоростью студнеобразования — быстрой, среднебыстрой и медленной.

Низкоэтерифицированные пектины делятся на две основные группы:

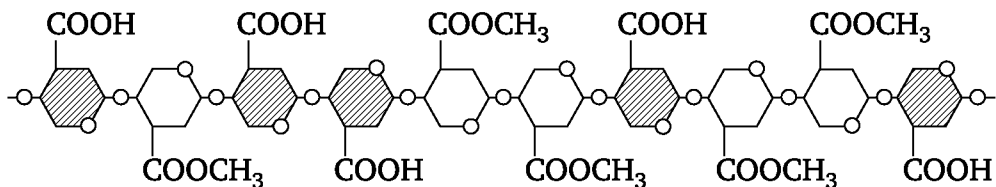
- 1) обычный низкоэтерифицированный пектин;
- 2) амидированный низкоэтерифицированный пектин.



Высокометоксилированный пектин (более 50% карбоксильных групп этерифицировано метанолом)



Амидированный пектин (менее 50% карбоксильных групп этерифицировано метанолом и менее 25% карбоксильных групп амидировано)



Низкометоксилированный пектин (менее 50% карбоксильных групп этерифицировано метанолом)

Рис. 2.10. Основные виды промышленных пектинов

Обе подгруппы характеризуются способностью образовывать гелевые системы с низким содержанием сухих веществ и широким диапазоном значений pH. Оба типа образуют гели в присутствии кальция.

Требования к пищевому пектину в соответствии с международной нормативной документацией приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Международные требования к пищевому пектину

Показатель	ЖЕСА	FCC	ЕЕС
Летучие соединения, не более, %	12,0	12,0	12,0
Зола, нерастворимая в 3N HCl, не более, %	1,0	1,0	1,0
Метилсульфат натрия, не более, %	—	0,1	—
Свободный метиловый, этиловый и (или) изопропиловый спирт (в сухом веществе), не более, %	1,0	1,0	1,0
Диоксид серы (в сухом веществе), не более, мг/кг	50,0	50,0	50,0
Содержание азота в пектине (обеззоленная и высушенная проба), не более, %	2,5	—	1,0
Галактуроновая кислота пектине (обеззоленная и высушенная проба), не менее, %	65,0	65,0	65,0



Окончание табл. 2.8

Показатель	ЖЕСА	ФСС	ЕЕС
Степень амидирования (амидированный пектин), не более, %	25,0	25,0	25,0
Сахара и органические кислоты	—	—	—
Мышьяк, не более, мг/кг	3,0	3,0	3,0
Медь, не более, мг/кг	50,0	—	—
Цинк, не более, мг/кг	25,0	—	—
Медь + цинк, не более, мг/кг	—	—	—
Свинец, не более, мг/кг	10,0	5,0	5,0
Кадмий, не более, мг/кг	1,0	—	1,0
Ртуть, не более, мг/кг	1,0	—	1,0
Тяжелые металлы в пересчете на свинец, не более, мг/кг	20,0	20,0	20,0
Пестициды	Нормируются документами с более высоким приоритетом		
Патогенные микроорганизмы, в том числе сальмонеллы	То же		
Летучие органические загрязнители	— » —		

Примечание: ЖЕСА — Объединенный экспертный комитет по пищевым добавкам ВОЗ; ФСС — Международный кодекс пищевых веществ; ЕЕС — законодательство Европейского сообщества.

Помимо пищевого пектина промышленностью вырабатывается пектин для медицинских целей. Требования к нему определены USP — фармакопеей США.

С учетом расширения ассортимента пектиносодержащих пищевых изделий на мировом продовольственном рынке помимо амидированных, высоко- и низкоэтерифицированных пектинов промышленностью вырабатываются комбинированные пектины.

В настоящее время вырабатываются комбинированные пектины трех стандартных типов: быстро-, средне- и медленножелирующий.

2.5.2. Структура пектина

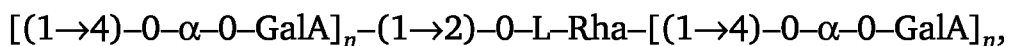
Как уже отмечалось, основным структурным признаком пектиновых веществ являются линейные молекулы полигалактуроновой кислоты, в которой мономерные звенья связаны гликозидной α-(1→4)-связью. Мономер имеет конфигурацию C1, поэтому гликозидные связи являются диаксиальными. У пектинов сахарной свеклы, подсолнечника, картофеля, груши в некоторых мономерных звеньях галактуронана спиртовые группы в положениях C2 и C3 ацетилированы.

Гетерополисахаридный характер пектина обусловлен присутствием трех структурных единиц: пектовой кислоты, галактана и арабинана.

Пектовая кислота, кроме *D*-галактуроновой кислоты, включает нейтральные сахара: *L*-арабинозу, *D*-галактозу, *L*-рамнозу.

Существуют различные теории относительно распределения *L*-рамнозы в основной цепи молекулы пектина.

А. Риз (A. Rees) и его сотрудники считают, что в цитрусовом, яблочном и подсолнечном пектинах единицы *L*-рамнозы более или менее равномерно включены в галактуроновую цепь и соединены между собой (1→2)-связями:



где GalA — галактуронан; Rha — рамноза.

Длина полигалактуроновых последовательностей между звеньями *L*-рамнозы постоянна и составляет 25 ед. С основной галактуроновой цепью ковалентно связаны нейтральные сахара в виде боковых групп или даже боковых цепей. Длинные боковые цепи состоят в основном из остатков *L*-арабинозы, *D*-галактозы, короткие — из остатков *D*-метилсилозы, *D*-маннозы и *L*-фукозы. Эти результаты базировались на результатах частичного кислотного гидролиза, предшествовавшего фракционированию продуктов гельфильтрацией.

Однако другие исследователи, использовавшие подобные условия частичного кислотного гидролиза цитрусового пектина, но проводившие затем фракционирование полученных продуктов методом ионообменной хроматографии, не подтвердили эту гипотезу.

Исследования В. Пильника (V. Pilnic) и др., проведенные с яблочным пектином, показали, что *L*-рамнопиранозильные единицы неравномерно распределены в пределах основной цепи галактуронана. Молекула яблочного пектина, как наиболее изученного, по их мнению, состоит из «гладких» (линейных) участков и разветвленных фрагментов. Линейные фрагменты пектина являются гомогалактуронаном со степенью этерификации от 70 до 80%. В разветвленных фрагментах (1→2)-связанные рамнозильные звенья чередуются с (1→4)-связанными *D*-галактуроно-пиранозильными звеньями, образуя так называемый рамногалактуронан-I.

Длина данной чередующейся структуры неизвестна. По этому вопросу литературные сведения также противоречивы. Так, по данным американского исследователя К. Альберсхейма (C. Albersham), для некоторых пектинов она может содержать 300 *L*-рамнозильных и 300 *D*-галактуроновых кислотных звеньев. Приблизительно половина *L*-рамнозильных остатков связана через C<sub>4</sub> с ответвлениями в виде линейных цепей из β-(1→4)-*D*-галактопиранозы и α-(1→5)-*L*-арабинофуранозы. К рамногалактуроновой цепи могут присоединяться и другие нейтральные сахара: манноза, фруктоза, глюкоза. Общее количество нейтральных сахаров варьирует в зависимости от вида сырья, условий экстрагирования и последующих обработок.

Результаты исследований, проведенных нидерландским ученым А. Г. Ворагеном (A. G. Voragen), показали, что рамногалактуронан-I (RG-I) состоит из 100 чередующихся звеньев:

дисахарид[→2)-α-*L*-рамнозил-(1→4)-α-*D*-галактозилурановая кислота-(1→].

В зависимости от источника полисахарида от 20 до 80% *L*-рамнозильных остатков связаны через С 4 с арабинозой и галактозой (рис. 2.11). Результаты исследований показали, что длина боковых цепей может колебаться от одного до 50 и более гликозильных остатков. Иногда к концу боковых цепей присоединяются фукозил-, глюкуронозил- или 4-О-метил-глюкуронозил-остатки.

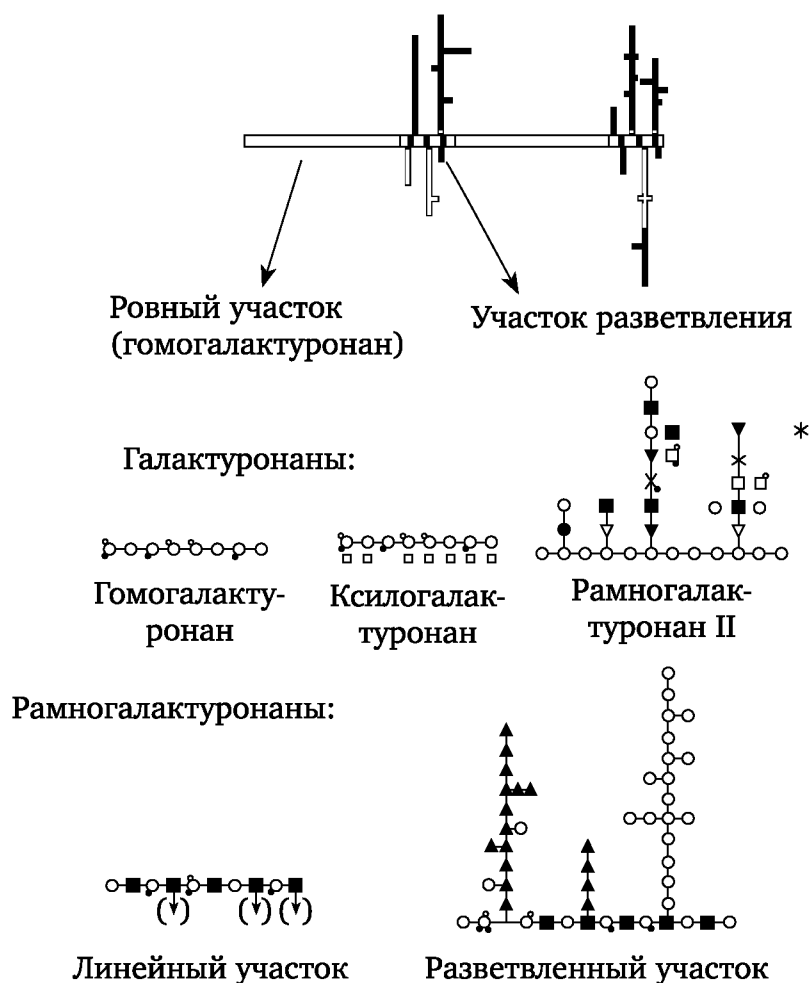


Рис. 2.11. Схематическая структура пектина<sup>1</sup>:

▼ — Gal — галактоза; ○ — GalA — галактуроновая кислота; ■ — Rha — рамноза;  
 ○ — Ara — арабиноза; □ — Fuc — фукоза; □ — Xyl — ксилоза; ● — DHA —  
 3-диокси-*D*-лихсо-2-гептулозаровая кислота; ▽ — KDO — 2-кето-3-диокси-*D*-  
 маннооктулозоновая кислота; ▽ — Api — апиоза; × — AceA — ацетовая кислота;  
 \* — GlcA — глюкуроновая кислота; • — Ac — ацетильные группы; ° — Me —  
 этерифицированные метильные группы; ° — 4-O-Me — 4-О-метильные звенья

<sup>1</sup> Pectines and Pectinases. Proceedings of an International Symposium. Wageningen, Netherlands, 1996.

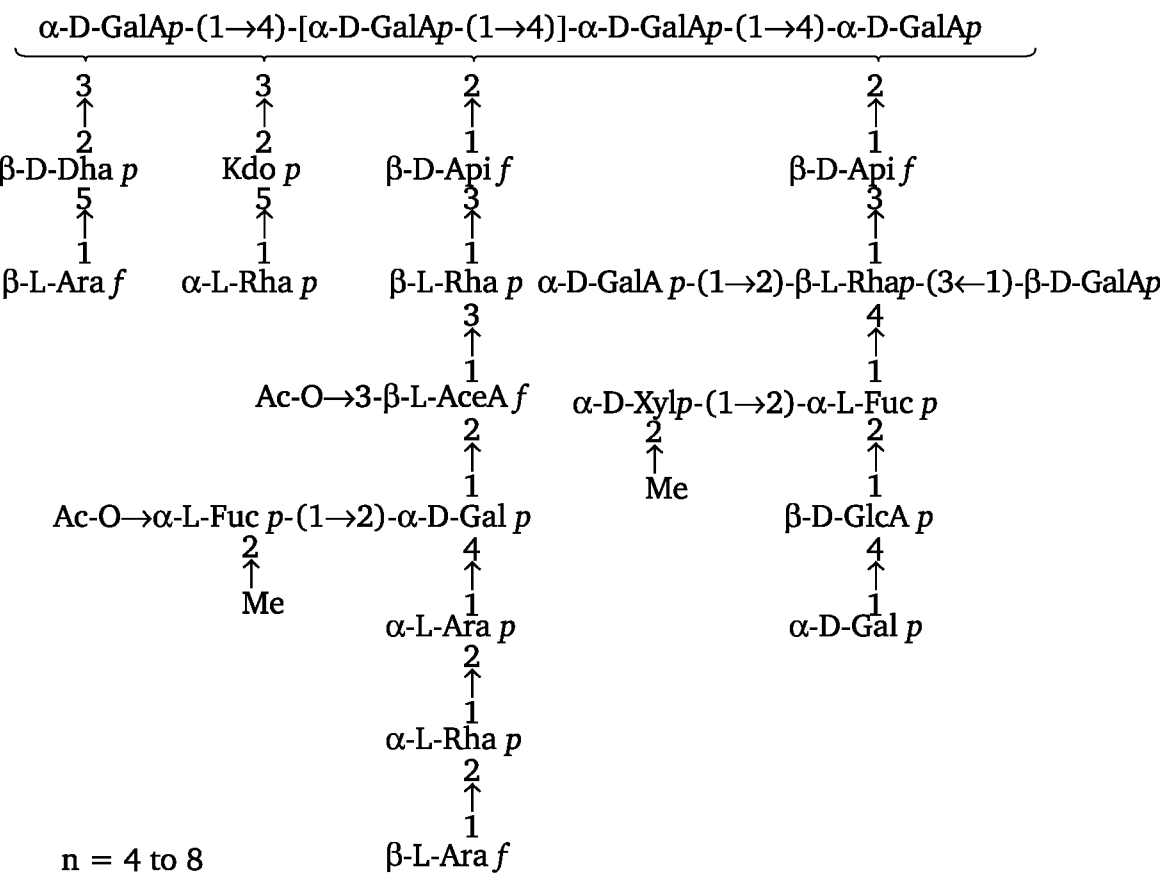
Остатки ксилозы составляют около 1% RG-I, но их местоположение в молекуле не определено. Структура и механизм расщепления боковых цепей до настоящего времени изучены недостаточно. Фракционирование смеси боковых цепей RG-I при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии и последующий масс-спектроскопический анализ показали наличие по крайней мере 30 различных боковых цепей.

По мнению некоторых исследователей, наличие рамнозы в составе цепи пектиновых веществ свидетельствует о существовании двух различных видов гликозидных связей:

1) *кислотоустойчивых* — между остатками галактуроновой кислоты, а также ее звеньями и рамнозой;

2) *менее кислотоустойчивых* — между остатками рамнозы и галактуроновой кислоты.

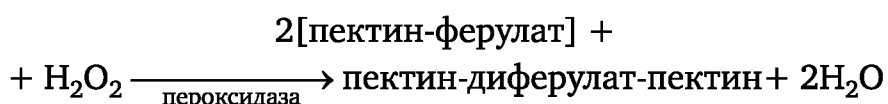
Исследования последних лет показали, что пектиновые вещества помимо гомогалактуронана, ксилогалактуронана, рамногалактуронана-I содержат также рамногалактуронан-II (рис. 2.12). Рамногалактуронан-II имеет очень сложное строение и состоит из 11 различных гликозидных остатков, включающих редко встречающиеся остатки апиозы, 2-О-метилфукозы, 2-О-метилксилозы, *L*-рамнозил-(1→5)-3-дезоксид-*D*-манно-2-октулозоновой кислоты и т.д.



**Рис. 2.12. Модель структуры рамногалактуронана-II (RG-II) с четырьмя олигогликозильными остатками<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Pectines and Pectinases. Proceedings of an International Symposium. Wageningen, Netherlands, 1996.

Структура пектина сахарной свеклы отличается от приведенных выше моделей тем, что она содержит значительное количество ацетильных и феруловых групп. Феруловая кислота связана эфирной связью с арабанами и галактанами боковых цепочек пектина. Свекловичный пектин содержит до 0,6% феруловых групп. В результате под действием фермента пероксидазы, способной катализировать окислительную конденсацию арабино- и галактопиранозных остатков пектиновых полисахаридов, происходит поперечная сшивка пектиновых молекул при помощи диферулатных мостиков по схеме



По последним данным, структурные элементы, присутствующие в молекуле пектиновых веществ, варьируются в зависимости от вида сырья.

Структура и химический состав пектиновых веществ определяют пространственную форму их молекул и характер взаимодействия с другими соединениями. Установлено, что пектиновые вещества обладают структурой с ограниченной гибкостью, стабилизируемой водородными и гидрофобными связями. Приведенный анализ отечественной и зарубежной литературы свидетельствует, что структуру боковых ветвей молекул пектиновых веществ до настоящего времени нельзя считать окончательно установленной.

### 2.5.3. Свойства пектина

Одним из важнейших свойств пектиновых веществ является их комплексообразующая способность, основанная на взаимодействии молекулы пектина с ионами тяжелых и радиоактивных металлов. Это свойство дает основание рекомендовать пектин для включения в рацион питания лиц, находящихся в среде, загрязненной радионуклидами и имеющих контакт с тяжелыми металлами.

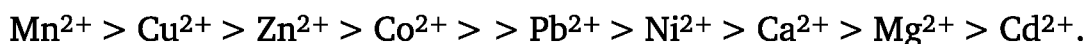
Известно, что комплексообразующие свойства пектиновых веществ зависят от содержания свободных карбоксильных групп, т.е. степени этерификации карбоксильных групп метанолом. Степень этерификации определяет линейную плотность заряда макромолекулы, а следовательно, силу и способ связи катионов.

При высокой степени этерификации пектина (свыше 90%) свободные карбоксильные группы, в которые включены атомы С6, в значительной степени удалены друг от друга. При этом кальциевые или стронциевые соли пектовой кислоты практически полностью диссоциируют. С уменьшением степени этерификации, т.е. при увеличении заряда макромолекулы, связь пектиновых веществ с катионами возрастает, а константа стабильности пектатов увеличивается в функции, близкой к логарифмической зависимости. При степени этерификации 40% происходит изменение конформации, приводящей к агрегатирова-

нию пектиновых макромолекул и образованию прочной внутримолекулярной хелатной связи.

Комплексообразующая способность не зависит от молекулярной массы пектина и определяется коэффициентом селективности катионного обмена, являющегося характеристикой насыщения пектиновых веществ двухвалентным катионом. Для  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  он соответственно равен 3300, 2580, 241, 120, 121.

Исследование сорбционной способности пектовой кислоты показало, что рассматриваемые катионы по комплексообразующей способности, или активности, располагаются в определенный ряд:



Такая последовательность объясняется тем, что катионы двухвалентного марганца, меди, кобальта, никеля помимо соединений типа  $\text{R}(\text{COO})_2\text{Me}$  образуют соединения другого вида за счет взаимодействия (кроме карбоксильных) с оксигруппами макромолекул или за счет образования соли типа  $\text{R}(\text{COO})\text{Me}(\text{OOCCH}_3)$ .

Комплексообразующая способность пектина зависит от pH среды. При разных значениях pH пектиновые вещества имеют различные значения комплексообразующей способности. Для пектина из свежковичного жома высокая комплексообразующая способность достигается при pH 5 (505,0 мг  $\text{Pb}^{2+}$ /г) и pH 10 (503,7 мг  $\text{Pb}^{2+}$ /г). При таких значениях свежковичный пектин связывал до 64—68% от общего количества введенного стронция. Для пектина из соцветий подсолнечника наибольшая комплексообразующая способность наблюдается при pH 9 (455,0 мг  $\text{Pb}^{2+}$ /г), пектина из кормового арбуза — при pH 5 (380,0 мг  $\text{Pb}^{2+}$ /г), яблочного пектина — при pH 5 (312,3 мг  $\text{Pb}^{2+}$ /г), пектина из виноградных выжимок — при pH 10 (283,0 мг  $\text{Pb}^{2+}$ /г).

Таким образом, оптимальное значение pH среды, при котором происходит максимальное комплексообразование, для каждого типа пектина индивидуальное и зависит от вида пектиносодержащего сырья. Высокая комплексообразующая способность у всех пектиновых веществ наблюдается в интервале pH от 4 до 12, причем максимальные значения достигаются для многих пектинов при pH 5 и 9.

Следует, однако, отметить, что в более разбавленных растворах пектин проявляет бóльшую способность к комплексообразованию. При этом с увеличением концентрации пектина в растворе первоначально наблюдается даже снижение комплексообразующей способности. Это, вероятно, связано с взаимной блокировкой карбоксильных групп.

Существенное влияние на комплексообразующую способность оказывает парный эффект пектина и соли тяжелого металла. Одновременное снижение концентрации пектина в растворе при увеличении концентрации тяжелого металла в нем приводит к значительному увеличению константы связывания. Так, при взаимодействии в растворе

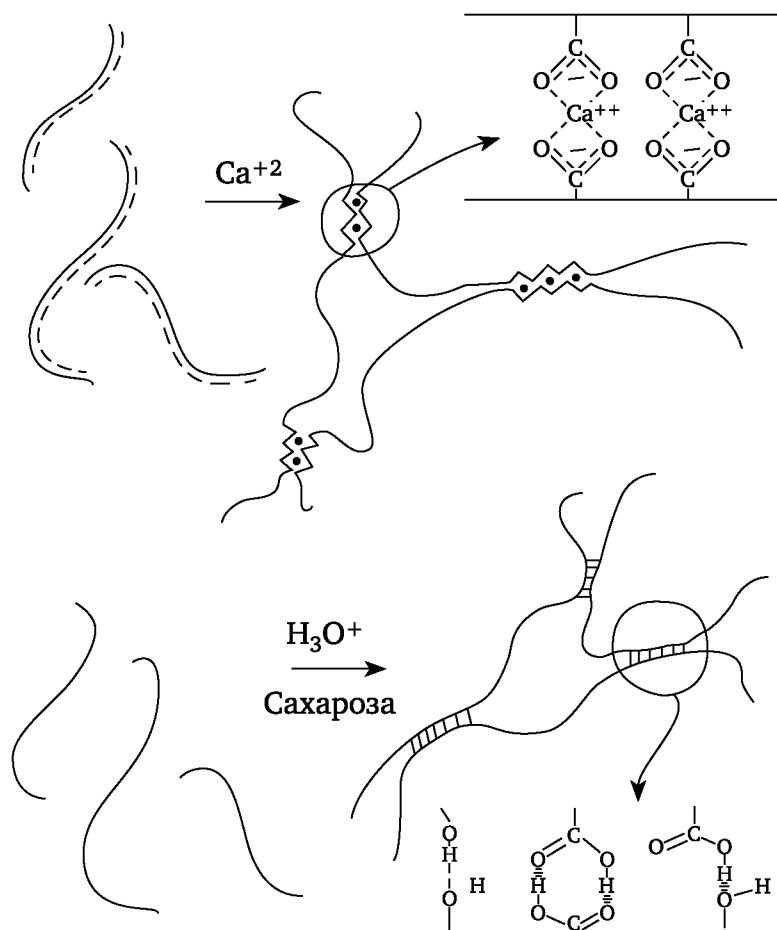
одной части кобальта с 10 частями пектина, полученного из соцветий подсолнечника, связывается 7,8% металла, а при соотношении 1 : 100 — 80,2%, аналогично этому при снижении концентрации до 0,5% свекловичного пектина им связывается 75% стронция.

Благодаря комплексообразующему свойству по отношению к металлам пектин является незаменимым веществом в производстве пищевой продукции профилактического и лечебного питания. Оптимальная профилактическая доза пектина составляет не более 2—4 г в сутки для контактирующих с тяжелыми металлами, а в условиях радиоактивного загрязнения — не менее 15—16 г.

Не менее важным свойством пектиновых веществ, определяющим широкую область их применения в пищевой промышленности, является студнеобразующая способность. Студнеобразование зависит:

- от молекулярной массы пектина;
- степени этерификации его молекулы и содержания функциональных групп;
- концентрации сахара в растворе;
- количества балластных веществ, сопутствующих данному пектину;
- температуры и pH среды.

С учетом степени этерификации молекулы пектина различают два вида студней: с побочной валентностью и с основной (рис. 2.13).



**Рис. 2.13. Механизм студнеобразования низкометоксилированного (а) и высокометоксилированного (б) пектинов**

В зависимости от условий, при которых образуется студень, его структура создается при неодинаковом количественном участии различных связей. Прибавленная для студнеобразования кислота вытесняет катионы из пектиновой молекулы, создает свободные карбоксильные группы, уменьшает их диссоциацию, нейтрализуя электростатические силы отталкивания между молекулами пектовой кислоты.

Наиболее прочные студни образуются в присутствии лимонной, винной и триоксиглутаровой кислот.

Сахар в процессе студнеобразования выполняет роль дегидратирующего вещества. Наибольшая прочность студня достигается при добавлении сахарозы, наименьшая — мальтозы.

Для образования прочного студня в трехкомпонентной системе «пектин — сахар — кислота» необходимо их оптимальное соотношение, которое не носит абсолютного характера, а зависит от вида пектина, определяющего пределы соотношения компонентов рецептурной смеси. В практике оптимальным условием является приблизительное соотношение пектина, сахара и кислоты соответственно 1 : 60 : 1.

Студнеобразование пектина зависит от pH студня и температуры процесса. Для высокоэтерифицированных пектинов максимальная прочность студня достигается при pH 3,0—3,3, для низкоэтерифицированных — при pH 2,5—2,8. Снижение pH на 1/10 в определенных условиях студнеобразования может вызвать повышение оптимальной температуры на 5°C.

Следует отметить, что, несмотря на то что в литературе часто указывают оптимальное значение pH для получения студней максимальной прочности, научного объяснения взаимосвязи pH и студнеобразующей способности пектина не имеется.

Последние результаты подтверждают, однако, что пектины высокой степени этерификации стабилизируются в геле комбинацией гидрофобных взаимодействий и водородных связей.

Метоксильные эфирные группы являются гидрофобными частями пектиновой молекулы. Гидрофобные силы заставляют их сгруппироваться в агрегаты, причем они стремятся иметь как можно меньшую поверхность контакта с водой. В дополнении к этому водородные связи, например, между неэтерифицированными карбоксильными группами образуются тогда, когда значение pH в геле достаточно низкое и диссоциация карбоксильных групп в значительной степени подавлена.

Следует отметить, что водородные связи стабилизируют пектиновую сетку, но без гидрофильных взаимодействий метоксильных групп желирование по энергетическим причинам не произошло бы.

Содержание метоксильных групп определяет механизм студнеобразования (табл. 2.9).

Чем выше степень этерификации, тем выше доля гидрофобных сил в желировании. При этом доля водородных связей, образующихся по свободным, неэтерифицированным карбоксильным группам, уменьшается.



**Влияние содержания метоксильных групп на механизм студнеобразования**

<b>Тип пектина</b>	<b>Степень метоксилирования</b>	<b>Теоретическое содержание метоксильной составляющей</b>	<b>Промышленное содержание метоксильной составляющей</b>
Высокометоксилированный	100	16,32	14,30
	90	14,79	12,96
	80	13,25	11,61
	70	11,68	10,23
	60	10,09	8,84
Низкометоксилированный	50	8,47	7,42
	40	6,83	5,98
	30	5,16	4,52
	20	3,47	3,04
	10	1,75	1,53
	0	—	—

Высокое значение pH обуславливает усиление отрицательных факторов, способствующих замедлению или прекращению желирования. В частности, диссоциированные карбоксильные группы мешают образованию пространственной структуры. Это, в свою очередь, оказывает влияние на интервал значений pH желирования. Подавление диссоциации при очень высоких значениях степени этерификации будет не таким существенным.

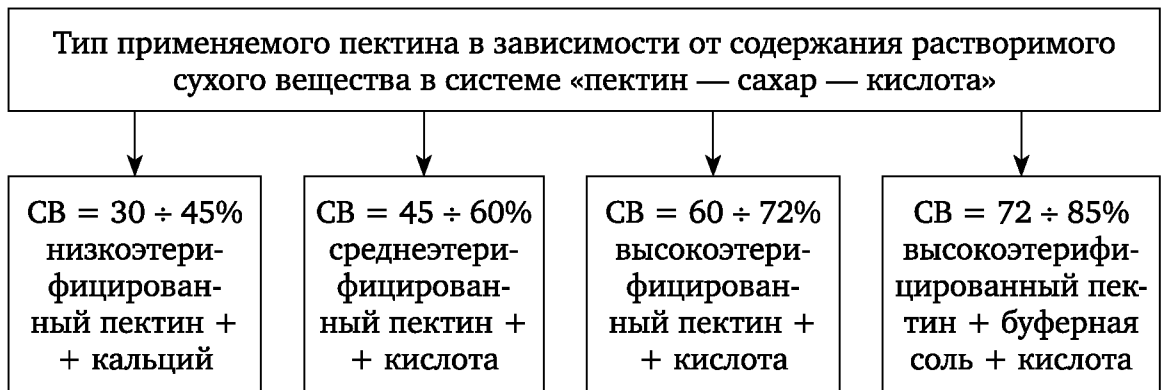
Чем выше степень этерификации, тем выше значение pH, при котором начинается желирование. Теоретически полностью этерифицированным пектинам (степень этерификации 100%) кислота для желирования не требуется.

Гелевые структуры образуются при определенном содержании сухих веществ в системе «пектин — сахар — кислота». Данный показатель определяет тип применяемого пектина, в частности его степень этерификации (рис. 2.14).

Степень этерификации также оказывает влияние на температуру и время желирования.

Температура желирования — это температура, при которой гель во время его охлаждения переходит в пектиновый студень. Выше этой температуры желирование не происходит, хотя все условия для образования геля выполнены.

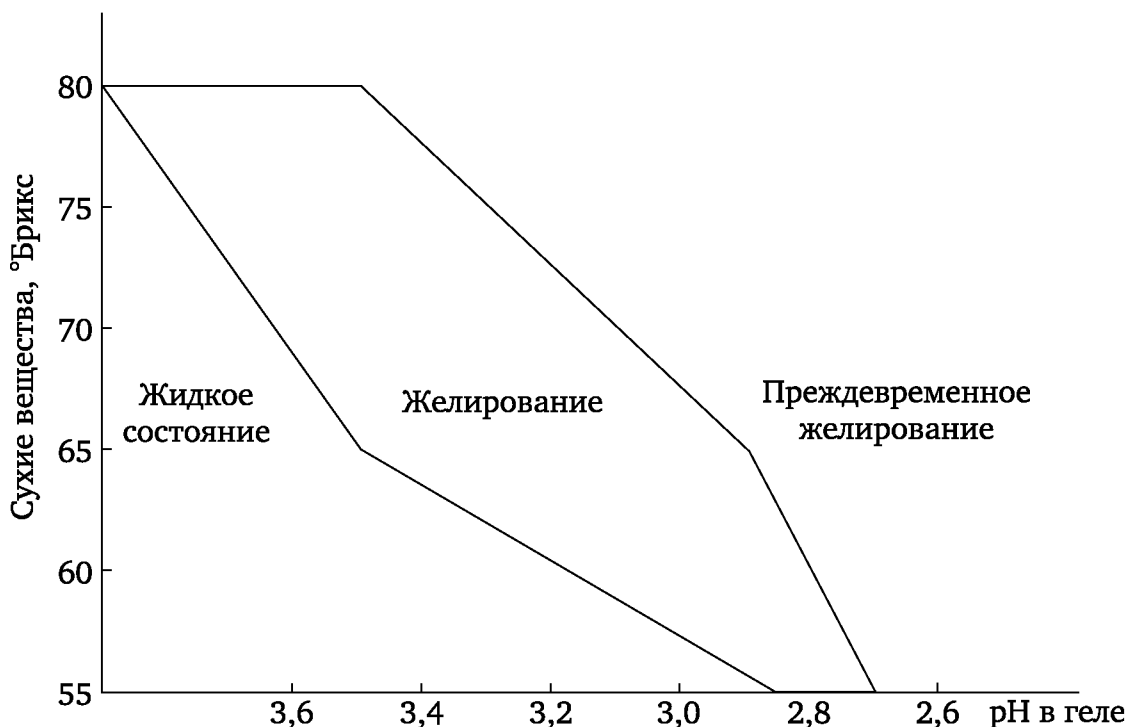
При снижении степени этерификации происходит уменьшение температуры желирования.



**Рис. 2.14. Тип применяемого пектина с различной степенью этерификации в зависимости от содержания растворимых сухих веществ в гелевой системе**

Данный процесс наблюдается до момента, когда степень этерификации снижается до такого уровня, при котором реакции с добавленными или находящимися в воде ионами начинают оказывать достаточно сильное влияние на процесс желирования. Самую низкую температуру желирования (55—60°C) имеют пектины со степенью этерификации около 60%.

Необходимость высокой концентрации сахара для желирования пектинов высокой степени этерификации объясняется тем, что определенные сахара дополнительно стабилизируют гидрофобные взаимодействия (рис. 2.15).



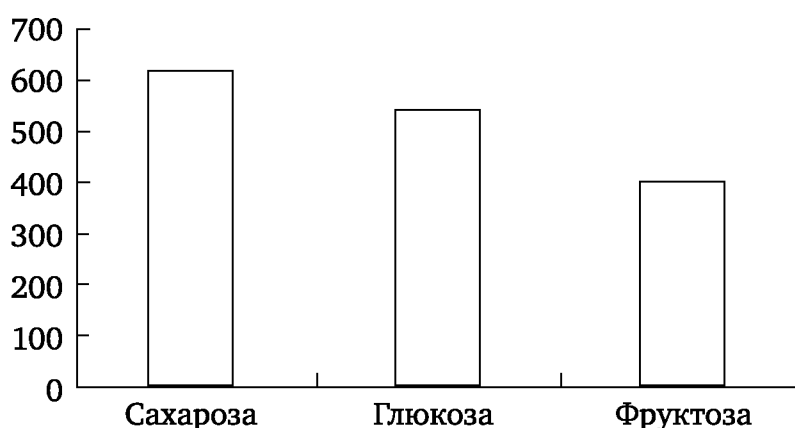
**Рис. 2.15. Область желирования пектинов высокой степени этерификации<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Проспект фирмы Herbstreit und Fox.

Из рис. 2.15 ясно, что сахар и кислота в определенных пределах могут заменить друг друга в усилении прочности студня. Меньшее содержание сахара требует для желирования более низких значений pH, более высокие значения pH возможны при более высоких значениях сахара. При одинаковых содержаниях сахара гели с более низким значением pH тверже и более хрупкие.

Нижняя граница желирования для пектинов с высокой степенью этерификации находится в области содержания сухих веществ примерно 55%. В диапазоне от 55 до 58% лучше всего желируют пектины со степенью этерификации 75% и выше. В области более низкого содержания сухого вещества высокоэтерифицированные пектины не желируют.

На скорость студнеобразования высокоэтерифицированных пектинов влияет не только содержание сухого вещества гелевой системы, но и вид сахара (рис. 2.16).



**Рис. 2.16. Прочность геля в зависимости от вида сахаров**

Гели на фруктозе имеют более низкую температуру и более длительное время желирования, чем сравнимые с ними гели на основе сахарозы. При этом прочность геля в этом случае ниже, а доля вязкостных единиц выше. Усилить гелевую структуру можно путем увеличения дозировки пектина.

При замене сахарозы другими сахарами или сахарозаменителями, например высшими спиртами, следует учитывать их растворимость и способность к рекристаллизации. Например, для предотвращения процесса кристаллизации сахарозы возникает необходимость регулирования содержания редуцирующих сахаров в пределах 26—30% путем введения в рецептурную композицию глюкозного сиропа (паточки). Часть редуцирующих сахаров образуется при инверсии сахарозы, поэтому следует учитывать все технологические факторы влияющие на данный процесс. Такими факторами являются прежде всего температура и pH среды. С повышением температуры и pH системы содержание редуцирующих сахаров увеличивается.

Зная данную закономерность процесса инверсии сахарозы, можно регулировать скорость студнеобразования и текстуру геля. Так, повышенное содержание редуцирующих сахаров приводит к образованию

слишком мягких гелей, склонных к выделению влаги. Такой процесс называется *синерезисом*.

Синерезис — нежелательное явление при образовании гелевой структуры. Причина его заключается в том, что пектин в продукте связывает свободную влагу.

Если при студнеобразовании и его последующей обработке требуемый эффект связывания достигается не полностью, проявляется тенденция к «сжатию» геля с выделением воды. Происходит синерезис.

Для геля, образованного высокоэтерифицированным пектином, данный эффект наблюдается в основном при его механическом разрушении или преждевременном студнеобразовании. Как только повреждается текстура гелей, возникает синерезис, усиливающийся при длительном хранении желей изделия.

Закономерность изменения температуры желирования от степени этерификации обусловила выпуск промышленных пектинов, различающихся по температуре и времени студнеобразования:

- очень быстро желирующие, со степенью этерификации выше 72% и очень высокой температурой желирования (например, *Classic AF201* немецкой фирмы Herbstreith und Fox);
- быстро желирующие, со степенью этерификации 70—72% и высокой температурой желирования (например, *Classic AF202*);
- желирующие со средней скоростью, со степенью этерификации выше 59—64% и средней температурой желирования (например, *Classic AF4010*);
- медленно желирующие, со степенью этерификации 56—63% и средней температурой желирования (например, *Classic AF501*).

Скорость желирования регулируют с помощью соединений, замедляющих студнеобразование и называемых *ретардаторами*.

Ретардаторами являются, как правило, соли одновалентных катионов, которые мешают сближению молекул пектина при высокой температуре. Катионы присоединяются к диссоциированным карбоксильным группам, в результате чего пектиновые цепочки не могут сблизиться для образования точек связывания. Возникновение гелевой структуры смещается во времени после установки нового диссоциационного равновесия.

В качестве ретардаторов используют соли молочной, винной, лимонной и фосфорной кислот. Эти соли повышают pH перед дозировкой кислоты, что позволяет предотвратить преждевременное желирование. Регулирование pH осуществляют последующим введением кислоты. Чем выше концентрация буферных солей, тем ниже температура и тем больше время желирования. Однако высокая дозировка буферных солей и кислот может отрицательно повлиять на вкус и прочность геля.

Ретардаторы могут влиять не только на температуру и время желирования, но и на структуру. Подбирая вид буферных солей, их соотношение и дозировку, можно получать различные гелевые структуры со свойствами от мягких до хрупких.

Для желирования высокоэтерифицированных пектинов оптимальным значением pH является 3,0—3,3. При этом образуются гели с прочной и эластичной текстурой. При pH около 3,6 получают продукты с «длинной» тягучей и вязкой текстурой.

Желирование низкоэтерифицированного пектина можно представить следующим образом (рис. 2.17). При введении ионов кальция пектиновые цепи начинают группироваться, образуя кальциевые мостики. Из-за зигзагообразной формы пектиновых молекул между ними при сближении возникают полости, в которых находятся карбоксильные и гидроксильные группы. Они способствуют ассоциации пектиновых цепочек путем взаимодействия и образования комплексов с кальцием.

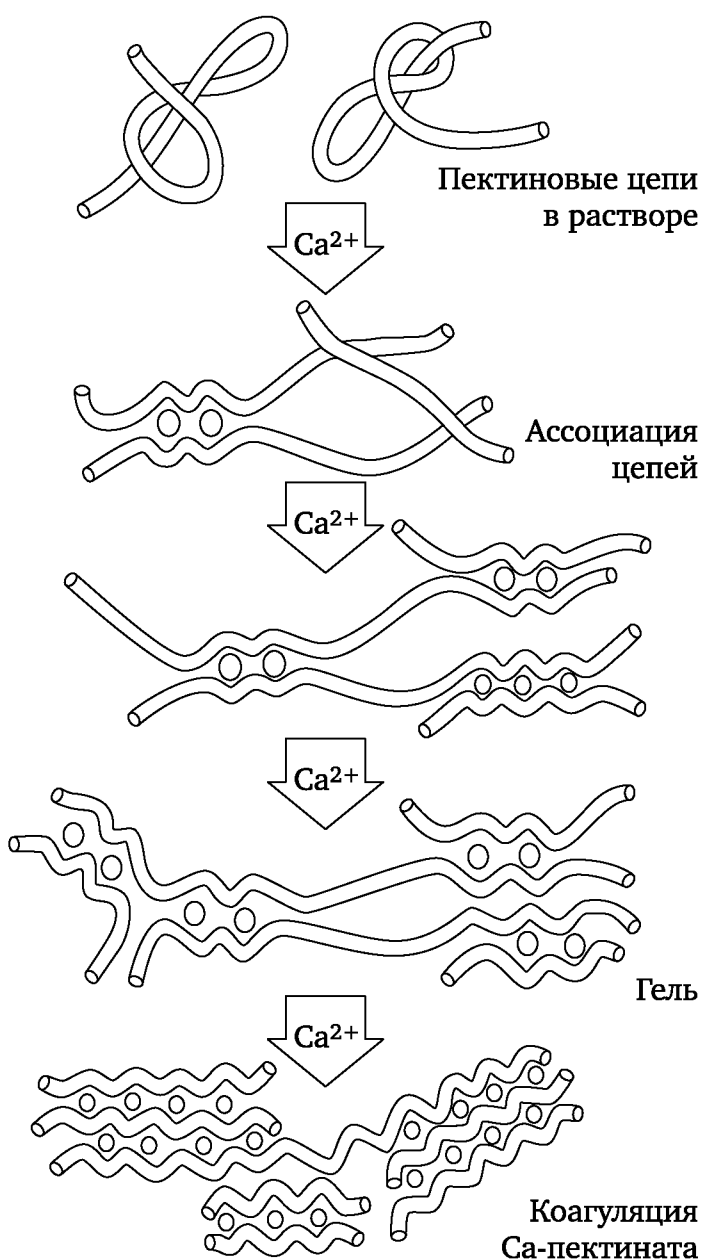


Рис. 2.17. Механизм желирования низкоэтерифицированного пектина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Проспект фирмы Herbstreit und Fox.

При передозировке ионов кальция в данных условиях студнеобразования пектинат кальция выпадает в осадок, т.е. наблюдается явление «преждевременного желирования».

На процесс студнеобразования низкоэтерифицированного пектина, так же как и в случае высокоэтерифицированного, влияет вид сахаров или сахарозаменителей. Так, потребность в кальции для оптимального желирования при образовании геля на основе сорбита больше, чем в случае использования сахарозы. Такой же эффект наблюдается и в случае применения фруктозы.

Не менее существенное влияние на дозировку солей кальция оказывают вид и концентрация буферных солей. Увеличение концентрации буферных солей, особенно тех, которые способны связывать кальций, приводит к повышению содержания вводимых ионов кальция. К таким буферным солям относятся, в частности, соли лимонной кислоты.

Дозировку кальция следует увеличивать при повышении значения pH, изменении температуры розлива желейной массы. Так, при ее повышении большее количество ионов кальция может встроиться в гелевую структуру без преждевременного студнеобразования.

Таким образом, изменяя дозировку кальция, можно управлять не только прочностью геля, но и его реологическими и органолептическими показателями. При очень низкой концентрации кальция желейные изделия характеризуются высоковязкостной или слабोजелированной текстурой, при средней — образуются гели, которые «растекаются на языке». При высокой концентрации солей кальция образуется эластичный гель, однако повышается его способность к синерезису.

Существенное влияние на студнеобразование оказывает химическое строение макромолекулы пектина.

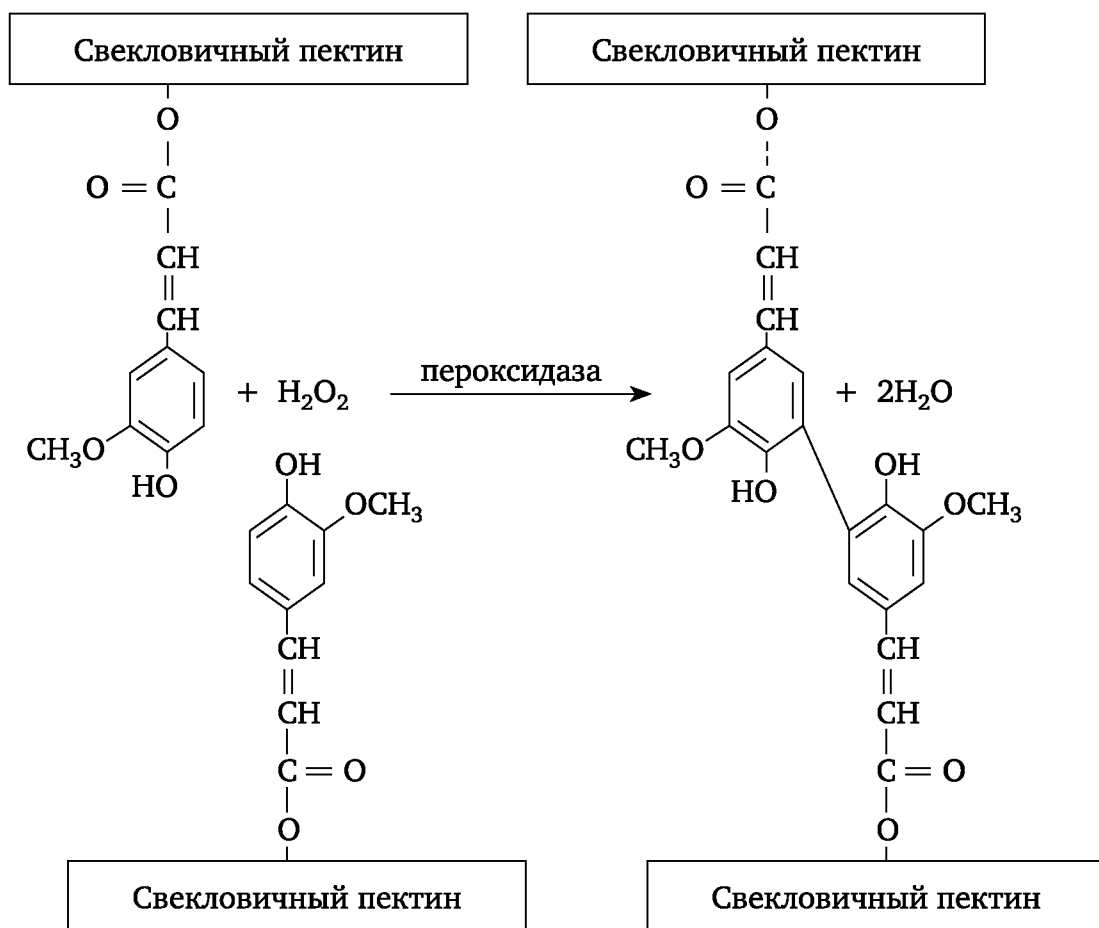
Пектовая кислота, у которой все остатки галактуроновой кислоты имеют карбоксильные группы, нерастворима в воде и не обладает студнеобразующей способностью.

Наличие балластных веществ, связанных с пектином валентными связями (например, с другими полисахаридами), вызывает изменение конформации его макромолекулы и отрицательно сказывается на формировании и прочности студня.

Особенностью свекловичного пектина является наличие в его молекуле ацетильных групп. Ацетильные группы, связанные с гидроксильными группами пектиновых веществ, значительно ухудшают их студнеобразующие свойства. Наибольшее количество ацетильных групп содержится в пектине из сахарной свеклы (0,38—0,80%), из корзинок подсолнечника (0,45—0,90%), обуславливая их низкую студнеобразующую способность.

Нами изучена возможность повышения студнеобразующей способности пектинов сахарной свеклы путем их обработки химическими реагентами. Так, использование персульфата аммония или пероксида водорода приводит к повышению молекулярной массы растворимых

пектинов за счет окислительной сшивки и сопровождается образованием прочного студня (рис. 2.18).



**Рис. 2.18. Реакция окислительной перекрестной сшивки пероксидазой молекул пектина сахарной свеклы**

Следует, однако, отметить, что свекловичный пектин образует гелевые структуры, характерные по механизму студнеобразования для низкоэтерифицированных пектинов.

Гели, полученные на основе свекловичного пектина, обладают также высокой водоудерживающей способностью, стабильны при соблюдении технологических режимов к синерезису и могут найти широкое применение в пищевой промышленности.

Пектин, являясь поверхностно активным веществом, обладает ярко выраженными эмульгирующими и пенообразующими свойствами.

Вязкость эмульсий пектина с жиром резко возрастает с увеличением концентрации эмульгатора и жира. Так, для 50%-ной эмульсии с 0,5% свекловичного пектина она равна 4,8 сП (сантипуаза), а с 1% — 5880 сП. При увеличении концентрации жира вязкость также повышается. Например, вязкость эмульсии при увеличении концентрации жира от 50 до 55% возрастает от 4,8 до 13,5 сП.

Лучшими эмульгирующими и пенообразующими свойствами обладают водные растворы солей подсолнечной пектовой кислоты с анилином, деметиланилином и *о*-толуидином.

Пенообразующие свойства пектатов приближаются к свойствам яичного белка.

#### 2.5.4. Применение пектина

Во всех случаях использования пектина очень важными факторами, определяющими его свойства, являются точные параметры продукта, рН, ионная сила и состав, концентрация и природа подсластителей, а в тех случаях, когда используются фрукты, — количество и природа содержащегося в них пектина. Таким образом, во всех случаях возможных изменений в составе пектина, включая смену времени года или вид плодов, перед запуском промышленного производства необходимо провести контрольную проверку на небольшой порции.

Во всех случаях применения пектина необходимо убедиться в том, что он полностью растворен до того, как будут достигнуты параметры гелеобразования. Пектин не растворяется при условиях, близких к условиям гелеобразования, в особенности высокометоксилированные пектины не растворяются в растворах сахара (при концентрации выше 20—25%). Как и в случае большинства камедей, важно обеспечить диспергирование частиц сухого порошка пектина до того, как произойдет их частичное растворение и слипание. Этого можно достигнуть или в системах с интенсивным перемешиванием (партиями или на линии), или путем предварительного смешивания пектина с сахаром, взятым в количестве, в несколько раз превышающем массу пектина, с последующим интенсивным перемешиванием. Иногда пектин можно диспергировать в сахарном сиропе, смесь затем разжижают перемешиванием, чтобы получить похожий результат.

Составы, в которые входит пектин, нуждаются обычно в корректировке с учетом конкретных производственных условий. Во всех случаях необходимо учитывать описанные выше факторы, которые оказывают влияние на процесс гелеобразования.

Самой первой областью применения пектина было его использование в производстве фруктовых джемов с концентрацией сухих веществ 60—70% и рН в диапазоне 3,0—3,3. В зависимости от природы и содержания фруктов в продукте, а также заданного содержания сухих веществ могут потребоваться различные количества и разные типы пектина. Выбор конкретного типа пектина будет определяться видом конечного продукта и способом его изготовления.

Джем можно изготовить с использованием традиционного метода варки в открытом котле, который потребует применения пектина с высокой скоростью желирования, или методом вакуумной варки при низкой температуре, для которого, во избежание преждевременного желирования, необходим медленножелирующий пектин. С использованием медленно- или крайне медленножелирующего пектина обычно изготавливаются прозрачные желе, поскольку такие пектины позволяют мелким пузырькам воздуха подняться на поверхность расфасованного продукта до того, как уже в самой емкости произойдет



гелеобразование. Если возникает проблема всплытия фруктов, то целесообразно добавить некоторое количество низкометоксилированного пектина, который повышает вязкость в горячем состоянии.

Джемы и желе с низким содержанием сахара нельзя изготовить, используя высокометоксилированные пектины. Обычно самым эффективным является изготовление этой продукции с применением амидированных низкометоксилированных пектинов. Однако в Европе при изготовлении продукта, который позиционируется как «органический», могут быть использованы только неамидированные пектины. В случае продуктов с низким содержанием сахара для обеспечения их высокого качества особенно важно иметь в изобилии высококачественные фрукты. Вид используемого пектина должен подбираться применительно к конкретному продукту. В общем случае для продукта с меньшим содержанием сухих веществ требуется использование высокореактивных или быстрожелирующих низкометоксилированных пектинов.

Пектины используют и для производства фруктовых начинок. Начинки для хлебобулочных изделий должны обладать целым рядом различных свойств, но наиболее общим требованием является сохранение стабильности в процессе выпечки. Например, в открытых пирогах с начинками из ягод или плодов, нанесенными на их поверхность перед выпечкой, начинка должна обладать текучестью, чтобы придать поверхности гладкий, блестящий вид, но при этом не должна растекаться в процессе выпечки за пределы формы изделия. Для этой цели выбирают высокоэтерифицированные пектины со средней скоростью желирования.

В отличие от термонеобратимого поведения пектина, который использован в рецептурах термостабильных фруктовых начинок, в равной степени можно использовать пектиновую систему, образующую полностью термически обратимые гели при различных концентрациях сухих веществ. Примером является амидированный пектин в комбинации с фосфатными солями, которые регулируют как присутствие кальция, так и pH геля, что используется в производстве желейной глазури.

Условия, при которых становится возможным перекачивание фруктовых основ без отделения фруктов, связанные со способностью восстанавливать структуру в отсутствие механического воздействия, обычно наилучшим образом обеспечиваются амидированным низкометоксилированным пектином. В некоторых случаях возможно использовать традиционную смесь пектина с добавками. Такая смесь может содержать помимо пектина фосфатные соли и источник кальция, например ортофосфат кальция.

В молочных продуктах и в их аналогах, таких как продукты, приготовленные из сои, пектин может выполнять две различные функции. Высокометоксилированные пектины могут выступать в роли стабилизаторов дисперсий белков при пониженных pH, как, например, в йогурте или напитках на молочно-соковой основе. Низкометоксилированные

пектины ведут себя по-другому и могут, взаимодействуя с кальцием, образовывать гель или в молоке, или в более кислых продуктах.

Пектин обеспечивает эффективную коллоидную защиту молекул казеина в диапазоне pH 3,9—4,1, типичном для йогурта. Перед началом проведения термической обработки крайне важно гомогенизировать йогурт для распада белковых агрегатов в присутствии пектина. Необходимое для этого количество пектина будет зависеть от условий гомогенизации и отразится на вязкости продукта. Избыток пектина, превышающий количество, необходимое для стабилизации дисперсии, вызовет повышение вязкости конечного продукта, что иногда может оказаться желательным, а иногда — нет. Обычно перед началом гомогенизации в продукт нужно добавить около 0,4% специально отобранного и стандартизованного пектина, который вводят либо в виде раствора, либо в виде дисперсии в сахаре или в сиропе. В некоторых случаях для достижения максимальной стабильности за термической обработкой может последовать дальнейшая гомогенизация, как правило, при более низком давлении. Готовый напиток, таким образом, не имеет мутноватого оттенка и не осаждается.

Аналогичные преимущества использования пектина возможны для смесей молока и фруктовых соков. Пектин придает фруктовому напитку на молочной основе настоящий фруктовый вкус, аромат и кислотность.

Тот же принцип может быть применен к газированным молочным напиткам и другим продуктам, включая напитки на основе молочной сыворотки, которые могут быть стабилизированы во избежание осаждения растворимых сывороточных белков.

Низкометоксилированные амидированные пектины можно использовать для получения молочного геля, непосредственно диспергируя пектиновый порошок (по возможности смешанный с сахаром, масса которого в несколько раз превышает массу пектина) в холодном молоке и затем нагревая при постоянном перемешивании до температуры кипения, при которой происходит растворение пектина. Требуемое для этой процедуры количество пектина составляет 0,6—0,9%, а текстура геля, в зависимости от выбранного типа пектина, может изменяться от жесткой и хрупкой до очень мягкой, кремообразной. Можно также изготовить фруктовый сироп, который при добавлении в холодное молоко образует слегка желированный фруктовый десерт.

Пектиновые гели можно использовать в качестве альтернативы желатину во фруктовых десертах и бисквитах. Желирование в пектиновых гелях может проходить очень быстро, поэтому сразу после кратковременной стадии охлаждения к ним можно добавить другие компоненты, такие как бисквит или сливки, создавая сложный десерт, который можно изготавливать на поточной линии. Гели обеспечивают продукту привлекательную, легкую текстуру с замечательным вкусом и ароматом. Для получения продуктов типа муссов нужно добавить взбитые сливки или белковые взбивающие агенты.

Для повышения качества хлебобулочных изделий в стране и за рубежом применяют различного рода улучшители, воздействующие на компоненты пшеничного теста и обеспечивающие получение высококачественной продукции. Все более широкое применение в качестве улучшителей находят поверхностно-активные вещества (ПАВ), позволяющие интенсифицировать процесс производства хлеба, улучшить качество хлебобулочных изделий и сохранить их свежесть.

В настоящее время все большее применение в хлебопечении в качестве анионоактивного ПАВ имеют пектин и его производные.

В технологии хлебопечения важными являются такие свойства пектиновых веществ, как набухаемость, вязкость, способность образовывать гели, регулировать кристаллообразование, повышать водопоглотительную способность, эмульгирующие свойства.

Учеными ряда научных учреждений проведены исследования по использованию в приготовлении хлеба различных видов пектинов — яблочного, цитрусового, свекловичного. Установлено, что внесение в тесто пектинов влияет на биологические, коллоидные и микробиологические процессы приготовления теста. При внесении пектинов в тесто наблюдается укрепление клейковины. Наиболее заметное действие на упрочение структурно-механических свойств теста оказывал свекловичный пектин, затем яблочный и цитрусовый. Возможным механизмом положительного влияния пектина является электростатическое взаимодействие между белками клейковины и пектиновыми веществами с образованием белково-полисахаридных комплексов сложного состава. Эта способность пектинов предопределяет их использование при переработке слабой муки или с пониженным содержанием клейковины.

При выпечке хлеба с внесением 0,1—0,5% пектина к массе муки традиционными способами качество готового изделия улучшается по таким показателям, как объемный выход, пористость и сжимаемость мякиша, формоустойчивость.

В ассортименте безалкогольных напитков функционального назначения все большее значение уделяют напиткам, обогащенным пектиновыми веществами, так как именно в гидратированной форме пектин оказывает на организм человека более эффективное физиологическое воздействие.

Пектин обычно считается одной из самых безопасных и наиболее широко применяемых пищевых добавок, допустимое суточное потребление (ДСП) которой «не регламентируется», что определено решениями комитета JECFA для целей Codex Alimentarius и Научного комитета по продуктам питания ЕС (*Scientific Committee for Food* — SCF). На это указывает также тот факт, что согласно законодательству США пектин отнесен к общепринятым безопасным добавкам (GRAS). В ЕС пектины — амидированные и неамидированные — имеют различные спецификации (Е 440(ii) и Е 440(i) соответственно), однако разрешенные области применения для них остаются одинаковыми, за исключе-

нием органических пищевых продуктов, в которых допускается использование только Е 440(i) — неамидированных пектинов.

## 2.6. Гидроколлоиды семян — камеди: гуаровая, тара, рожкового дерева, тамариндовая

Галактоманнаны являются резервными углеводами, представляющими собой полисахаридный запас клеточных стенок разнообразных альбуминовых или эндоспермных семян. Эндосперм этих семян развивается параллельно с зародышем, полностью его обволакивая. Эндосперм защищен оболочкой семени. В нем содержится незначительное количество целлюлозы и абсолютно отсутствует лигнин. К широко используемым относятся галактоманнаны из плодов рожкового дерева (*Ceratonia siliqua*), гуара (*Cyamopsis tetragonoloba*) и, в меньшей степени, кустарника тары (*Cesalpinia spinosa*).

Эти три вида галактоманнанов построены из цепей полностью линейного (1→4)-β-*D*-маннана, к которым посредством (1→6)-α-гликозидных связей через равные интервалы присоединены боковые цепи, состоящие из единичных остатков α-*D*-галактозы.

Эндосперм семядолей получают с помощью механического, физического или химического отделения оболочек (в очень большом объеме), а также более хрупких зародышей семян в процессе расщепления, измельчения и просеивания. Из полученных семядолей бобов рожкового дерева, семян гуара и тары затем получают мелкий порошок почти белого цвета.

Промышленные продукты не всегда состоят только из эндосперма, они также могут содержать остатки оболочек и частицы зародыша. Продукты классифицируются в основном по параметрам вязкости, содержанию протеина, нерастворимому в кислоте остатку (как показателю остаточного содержания оболочек) и распределению размера частиц (гранулометрическому составу). Различные виды бобов, погодные условия, сопровождающие их рост и процесс сбора урожая, географические условия выращивания, разная морфологическая структура эндосперма и условия обработки — все это затрудняет точную формулировку определения данных продуктов.

Ксилоглюкан, содержащийся в семенах тамариндового дерева (*Tamarindus indica*), используется в качестве пищевой добавки в Японии. Текучесть раствора очень близка к ньютоновской и не меняется при нагревании, кислотном и механическом воздействии.

Семена некоторых растений (например, *Tamarindus*, *Impatiens*, *Annona*, *Tropaeolum*, *Hymenaea*, *Detarium*) содержат большое количество ксилоглюкана вокруг семядольных клеток. Некоторое количество ксилоглюкана можно экстрагировать из ткани с помощью холодной воды. Однако в большинстве случаев для экстракции ксилоглюкана из клеточных стенок требуется применение щелочи.

### 2.6.1. Краткая схема производства гидроколлоидов семян

**Камедь гуаровая.** Гуаровая камедь — это наименование измельченного эндосперма, называемого гуаровыми хлопьями, из семян растения гуара *Cyamopsis tetragonoloba* L. Гуар является однолетним растением из семейства бобовых, которое произрастает в основном в засушливых и полувасушливых климатических зонах, поскольку оно обладает глубоким, волокнистым на вид корнем. Это растение обогащает почву азотом и идеально в севообороте с хлопком и зерновыми. Гуар выращивали на протяжении веков на Индийском полуострове и использовали в пищу человека и животных. Слово «гуар» происходит от санскритского *Gau-ahar*, в котором *Gau* означает «корова», а *ahar* — «пища».

По виду растение напоминает куст высотой 90 см. Оно очень устойчиво к засухе. После того как растение дало всходы, ему уже требуется очень незначительное количество поверхностных вод в течение главного периода роста, который занимает 20—25 недель. Для созревания семян гуару требуется вода. Дождливый сезон на полуострове, особенно в северо-западной части Индии и северо-восточной части Пакистана, обеспечивает выпадение достаточного количества осадков, необходимых для роста гуара. Сезон роста в Индии и Пакистане начинается в июле или августе, а сбор урожая приходится на ноябрь и декабрь. Длина стручка гуара, по форме почти круглого, составляет 5—8 см, ширина — около 1 см. В нем находится 6—9 семян, что составляет 60% общей массы стручка. С одного гектара можно собрать до 1800 кг стручков. На субконтиненте сбор урожая осуществляется вручную. Семена извлекают с помощью передвижных молотильных машин. Ни из Пакистана, ни из Индии гуаровые семена как таковые не экспортируют.

В противоположность семенам рожкового дерева, которые называют бобами, семена гуара называют именно семенами. Цвет может варьироваться от светло-янтарного до желтовато-зеленого и серо-оливкового. Черный цвет семян является результатом начала разложения, возникающего из-за микробиологического разрушения, вызванного дождем в неподходящее время. Такие семена вызывают проблемы при производстве, так как они приводят к появлению пятен и изменению цвета конечного порошка. Средняя урожайность гуаровых семян оценивается приблизительно в 500 000 т в год, однако из-за погодных условий она сильно колеблется. С целью снижения зависимости от этих колебаний и удовлетворения постоянно растущего спроса на гуаровые продукты в разных частях мира, особенно в Южном полушарии, реализованы различные агрономические программы. Плантации гуара были созданы в африканской Республике Малави, Австралии, Колумбии, Бразилии и Аргентине. Гуар особенно хорошо произрастает в некоторых районах Техаса, Оклахомы и Аризоны.

Гуаровую камедь (или гуаран) получают путем экстракции из семян растения *C. tetragonoloba*. Они состоят на 20—22% из оболочек, на 43—44% — из зародыша и на 34—36% — из эндосперма.

Целые семена гуара подают на жерновую или любую другую мельницу, в которой есть две истирающие поверхности,двигающиеся с разной скоростью. Семя расщепляется на покрытые оболочкой половинки (семядоли) эндосперма и тонкий зародыш, который впоследствии должен быть отсеян. Сырые (неочищенные) фрагменты семян (эндосперм + оболочка) нагреваются для размягчения оболочки и затем подаются на мельницу, в которой оболочка сдирается с эндосперма, либо в молотковую зернодробилку, где оболочка скалывается. Любые оставшиеся частицы зародыша на этой стадии растираются и затем отсеиваются, в результате чего получают мелкие, чешуйчатые хлопья, представляющие собой, по существу, чистый эндосперм. Продукт отсеивания поступает в продажу в качестве корма для скота и называется гуаровой мукой. Содержание протеина в нем составляет 35%.

С использованием технологических приемов измельчения и просеивания из эндосперма гуара или гуаровых чешуек получают коммерческие порошкообразные продукты.

Потребление гуаровой камеди на душу населения в США составляет 34 кг, а в Германии, Франции и Великобритании — 39 кг. Потребление гуаровой камеди в России весьма незначительно. По данным обзора, подготовленного BusinessStat в 2015 г., объем ее импорта составил всего 15,16 тыс. т.

**Камедь рожкового дерева.** Вечнозеленое рожковое дерево можно выращивать в полузасушливых или субтропических районах на известковой почве. Это дерево является важной частью растительности территорий, расположенных вокруг Средиземного моря, особенно Марокко и Португалии. Оно может достигать высоты 10—15 м, а его корни могут уходить на глубину 25 м. Продолжительность жизни рожкового дерева превышает 100 лет.

Научное название рожкового дерева *Ceratonia siliqua* происходит от греческого *kerátion* (κεράτιον) (*keras* (κέρας) — «рог»), и латинского *siliqua* — «стручок, боб». Сухой стручок имеет на изломе запах дрожжей. Поэтому его народное название «Хлебное дерево Иоанна» широко распространено в национальных языках.

На плантациях с низкой производительностью привитые деревья могут быть интерплантированы к оливковым деревьям, винограду, миндалю и ячменю. Их также выращивают в качестве декоративных растений и для создания ландшафта, а кроме того, в виде ветрозащитных полос и лесонасаждений. Обычно рожковые деревья начинают плодоносить через 8—10 лет. Плоды, а именно стручки рожкового дерева, можно собирать один раз в год. Длина стручков составляет 10—30 см, ширина — 1,5—3,5 см, и толщина — 1 см. Стручки обладают цветом темного шоколада. По форме — прямые или изогнутые. Обычно содержат от 8 до 12 семян, в исключительных случаях — до 15. Плоды собирают при их влажности, равной 12—18%, путем встряхивания деревьев при помощи длинных шестов. Затем плоды высушивают. Сухие стручки являются довольно жесткими. В среднем с одного дерева собирают

50—70 кг стручков, что составляет приблизительно 2000—3000 кг/га. В орошаемых садах в среднем можно получить соответственно 250—300 кг с дерева (12 300 кг/га). Производительность стручков рожкового дерева в мире оценивается в 300 000—350 000 т в год, получаемых с 200 000 га, при этом урожайность зависит от сорта растения, региона и практики выращивания.

Основными составляющими стручка рожкового дерева, называемого также *цареградским стручком*, являются: 90% (к массе) — мякоть, содержащая большое количество сахаров (48—56%); 10% (к массе) — семена.

Отделение семян осуществляют дроблением. Стручки помещают между двумя валками особой геометрии, а затем извлеченные семена отделяют с помощью специальных сит.

Оболочка семян ценности не имеет, зародыш на 50% состоит из протеина и используется на корм крупному рогатому скоту. Он применяется также в качестве красителя для некоторых видов японской лапши, печенья и других продуктов. Для выделения эндосперма необходимо удалить с семян очень твердую оболочку, а затем отделить хрупкий зародыш. Для отделения оболочек используют процесс, получивший название «пиллинг» (отшелушивание). Существует два различных процесса отшелушивания.

1. *Химический пиллинг*. Оболочку семян обугливают концентрированными растворами серной кислоты при высокой температуре. Преимуществом этой технологии является достаточно равномерный эффект пиллинга, который позволяет получить белый порошок. Процесс также облегчает отделение зародыша от эндосперма. Таким образом, при помощи этого метода можно получить высококачественную камедь рожкового дерева, обладающую высокой вязкостью. Недостатком этого способа является проблема сточных вод.

2. *Термомеханический пиллинг*. Семена прокаливают при температурах, достигающих 450°C, при этом большая часть оболочек отлетает. Остатки оболочек очищают механическим способом. Поскольку это сопровождается одновременно раскалыванием на куски содержащих эндосперм семядолей и зародыша, качественное отделение эндосперма от частиц зародыша и остатков оболочек оказывается затруднительным. Преимуществами данного метода являются использование относительно простого производственного оборудования, отсутствие необходимости в дополнительной обработке сточных вод, а также высокий выход готового продукта. Недостатки же состоят в том, что этим способом получают камеди более низкого качества, образующие менее вязкие растворы. Кроме того, все эти камеди из-за неполного отделения частиц зародыша имеют светло-желтый цвет.

Полученный любым из двух описанных способов эндосперм измельчают до необходимой степени.

Потребление камеди рожкового дерева на душу населения в США составляет 8 кг, а в Германии, Франции и Великобритании — 18 кг.

**Камедь тамариндовая.** В Индии, Юго-Восточной Азии, Вест-Индии, Бразилии и в других странах выращивается множество тамариндовых деревьев для употребления в пищу (плоды) и в качестве украшения. На рис. 2.19 показаны области, в которых произрастает тамаринд.



**Рис. 2.19. Регионы, в которых произрастает дерево тамаринд**

Тамаринд растет очень быстро; взрослое вечнозеленое дерево может достигать в высоту 25—30 м. Спустя 12—13 лет после посева деревья начинают цвести и давать плоды. Деревья плодоносят более 60 лет и, как говорят, могут жить более 120 лет. Эти деревья приобрели популярность благодаря своей продолжительности жизни, прекрасному внешнему виду, а также широким возможностям их применения в повседневной жизни людей. В Северном полушарии деревья цветут с апреля по май, а плодоносят с осени по зиму. Взрослое дерево в среднем дает 200—250 кг плодов.

Семя тамаринда имеет плоскую, неправильную форму, которая может быть круглой, овальной или прямоугольной. Длина стороны — приблизительно 0,6 дюйма (1,5 см), а толщина — около 0,3 дюйма (0,75 см). Сверху семя покрыто коричневой оболочкой, называемой также шелухой, которая составляет примерно 30% веса, и пленкой белого или желтого цвета. Внутри семени находится ядро, которое составляет 70% массы семени. Изолированные ядра семян тамаринда напоминают зерновые и обладают следующим составом: белок (15,40—22,70%), масло (3,90—7,40%), грубое волокно (0,70—8,80%); диетическое волокно (65,10—72,20%), зола (2,45—3,30%).

### **Исторический экскурс**

Смола тамаринда (или порошок ядра тамаринда, неочищенный ксило-глюкан) была обнаружена при поиске новых источников клея при их дефиците, вызванном Второй мировой войной. В промышленное производство она поступила в качестве замены крахмалу в 1943 г. для склеивания хлопка на индийских текстильных фабриках. В США основным промышленным при-



менением смолы тамаринда было использование ее в качестве добавки вместо крахмала и галактоманнанов в бумажной промышленности. Очищенную смолу семян тамаринда, или КСТ, впервые начали успешно производить в японской компании Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd. в 1964 г.

---

Для получения тамариндовой камеди семена сначала промывают водой и нагревают, чтобы сделать шелуху жесткой и ломкой. Затем семена подвергают обрушиванию, чтобы отделить грубо измельченный эндосперм, который затем измельчают для получения порошка ядра тамаринда. Этот порошок, или мука, обычно содержит не менее 50% ксилоглюкана. Для дальнейшего очищения порошок перемешивают с 30—40-кратным объемом воды и кипятят в течение 30—40 мин, затем оставляют на ночь в отстойнике, где происходит осаждение белков и волокон. Отстоявшуюся жидкость затем концентрируют до приблизительно половины ее начального объема, смешивают со вспомогательным веществом для фильтрования и фильтруют через фильтр-пресс. Очищенную жидкость сушат, а полученное сухое вещество измельчают, получая очищенный экстракт семян. Дополнительную очистку можно осуществить, используя осаждение солями и промывание спиртом.

**Камедь тара.** Камедь тара представляет собой измельченный эндосперм семян растения вида *Caesalpinia spinosa* (*C. spinosa* (L.)), или дерева тара. Внешне камедь тара представляет собой порошок белого цвета с оттенками желтого, практически не имеющий запаха.

Родиной дерева или кустарника тары являются Кордильеры — горные районы Боливии, Перу и севера Чили. Произрастает это дерево также в Эквадоре, Колумбии, Венесуэле и на Кубе.

Деревья тары дают плоские оранжевые стручки длиной 10 см и шириной 2,5 см, в которых содержатся от четырех до семи крупных круглых семян, масса которых составляет примерно 28% от массы стручка. Созревшие семена имеют черный цвет и по внешнему виду напоминают семена рожкового дерева.

Главная отличительная черта плодов тары, определяющая интерес к ним, — это наличие в них очень полезных танинов. Их экстрагируют из стручков горячей водой после удаления семян. Экстракт концентрируют, сушат, измельчают и реализуют как порошок тары, в котором содержится 55—62% танинов.

Таким образом, семена тары считаются побочным продуктом. Молотый эндосперм этих семян служит сырьем для получения камеди тары.

Оболочки семян дерева тары удаляют обработкой горячей серной кислотой с последующей интенсивной промывкой водой или поджариванием в ротационной печи при температуре 550°C, после чего остатки фрагментов оболочек удаляют механическим сепарированием. Оставшиеся семена затем измельчают и просеивают. Выделенный эндосперм высушивают до требуемого содержания влаги, измельчают в тонкий, белый с желтоватым оттенком порошок и после просеивания на ситах получают материал с частицами требуемого размера.

### 2.6.2. Структура гидроколлоидов семян

**Камеди рожкового дерева, гуара и тара.** Исходная структура галактоманнанов уже описана выше. Эти поликонденсаты состоят из линейных цепей, образованных соединенными между собой посредством (1→4)- $\beta$ -D-гликозидных связей маннозными остатками, в которых атом водорода некоторых первичных гидроксильных групп при C<sub>6</sub> замещен на единичный остаток  $\alpha$ -D-галактозы, присоединенный посредством (1→6)-связи. Содержание галактозы в камеди рожкового дерева составляет 17—26%, в камеди тары — около 25%, а в гуаровой камеди — 33—40%. На рис. 2.20 приведена общая химическая структура абстрактного «строительного блока», лежащего в основе молекул различных галактоманнанов.

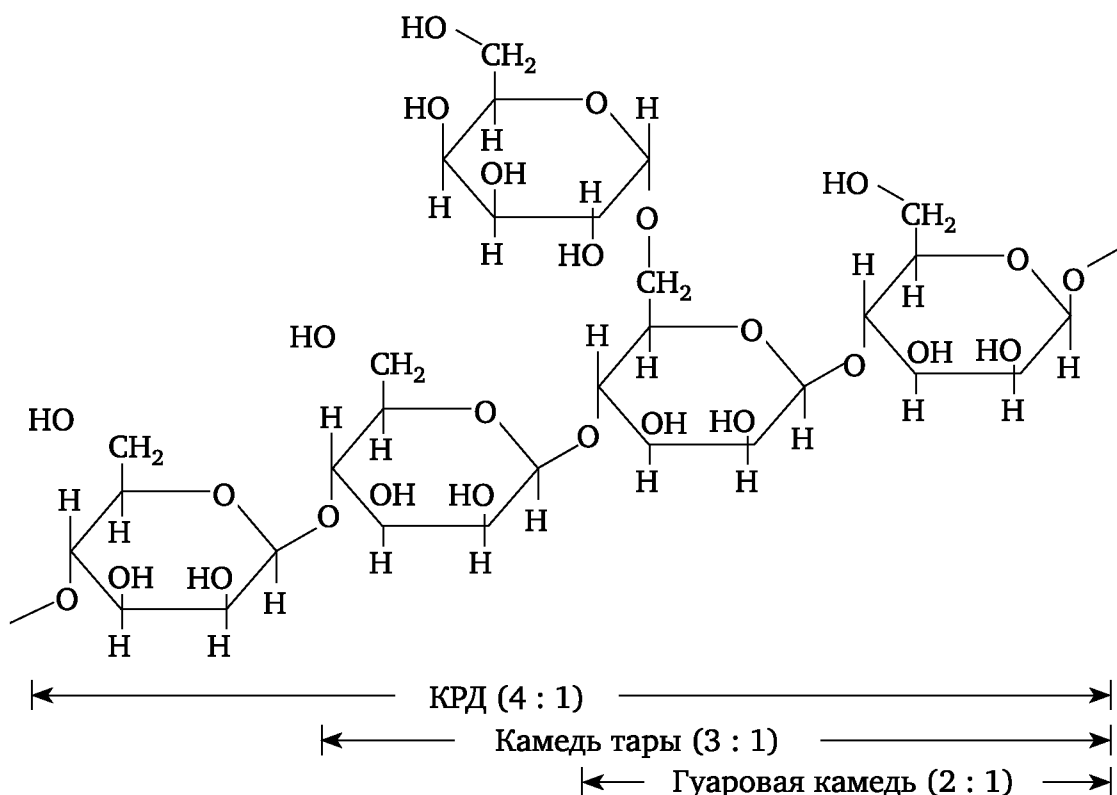


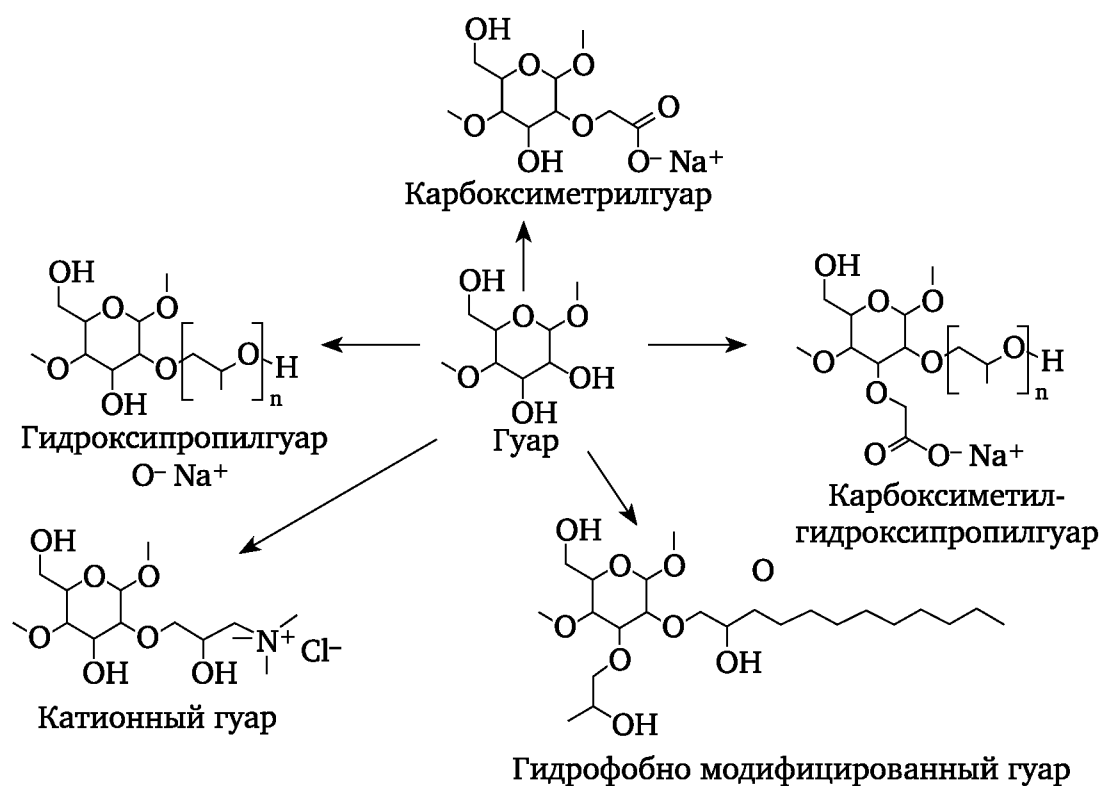
Рис. 2.20. Основной структурный фрагмент камедей рожкового дерева, гуара, тары

Что касается распределения галактозных остатков, точная структура этих галактоманнанов может быть достаточно нерегулярной. В некоторых галактоманнанах гуаровой камеди может встретиться сразу пять расположенных подряд незамещенных маннозных остатков, а в камеди рожкового дерева — сразу 10—11. Следовательно, существует определенная степень блочной конденсации. Идеальная структура галактоманнанов камеди тары располагается где-то между структурами камеди рожкового дерева и гуаровой камеди.

Главная цепь молекул всех трех видов галактоманнанов по структуре аналогична целлюлозе (см. параграф 2.1). Целлюлоза состоит из остатков  $\beta$ -D-глюкопиранозы, соединенных (1→4)-связями в полимерную

молекулу. Манноза является эписмером глюкозы по второму углеродному атому молекулы. Целлюлоза полностью нерастворима в воде, что является следствием ассоциации цепи. Введение в линейную цепь маннана в качестве заместителей более 12% галактозы делает галактоманнаны водорастворимыми.

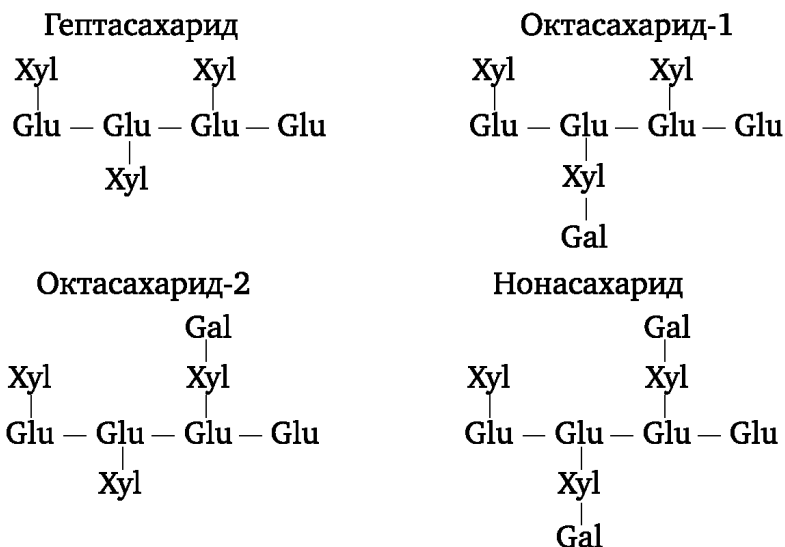
Гидроксильные группы в молекулах галактоманнанов могут быть модифицированы с образованием неионных, анионных, катионных и амфотерных производных (рис. 2.21). Первичные и вторичные гидроксильные группы обладают практически одинаковой реакционной способностью. Обычно получают случайное распределение заместителей деполимеризации макромолекул.



**Рис. 2.21. Производные гуара**

**Тамариндовая камедь.** Основное химическое соединение в тамариндовой камеди — ксилоглюкан, представляющий собой полисахарид, главная цепь которого состоит из *D*-глюкана, соединенного  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-связями и частично замещена в положении О-6 ее глюкопиранозных остатков  $\alpha$ -*D*-ксилопиранозой. Некоторые из остатков ксилозы  $\beta$ -*D*-галактозилированы в положении О-2. Структуры компонентов ксилоглюкана тамаринда, гептасахарида ( $\text{Glu}_4\text{Xyl}_3$ ), октасахарида ( $\text{Glu}_4\text{Xyl}_3\text{Gal}$ ), нонасахарида ( $\text{Glu}_4\text{Xyl}_3\text{Gal}_2$ ) показаны на рис. 2.22.

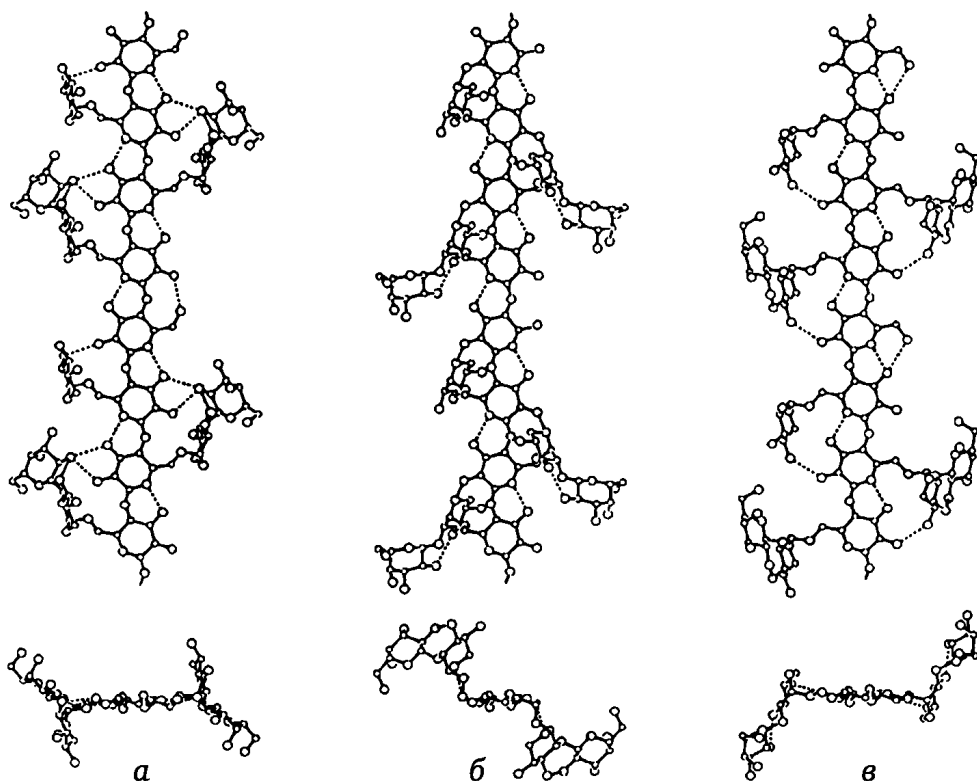
Строение ксилоглюкана семян тамаринда было исследовано методом рассеивания света, малоуглового рентгеновского рассеяния и синхротронного излучения. Данные показывают, что ксилоглюкан в водном растворе состоит из многократно скрученных агрегатов, обладающих высокой жесткостью.



**Рис. 2.22. Структуры компонентов ксилоглюкана:**

Glu — глюкоза; Xyl — ксилоза; Gal — галактоза

На рис. 2.23 показаны модели ксилоглюкана, полученные с использованием метода рентгеновской дифракции волокон и молекулярного моделирования<sup>1</sup>.



**Рис. 2.23. Изолированные молекулярные модели полисахарида семян тамаринда, показанные в нормальной проекции и параллельно их молекулярным осям (пунктирные линии означают водородные связи):**

*a* —  $\alpha \approx -60^\circ$ ; *б* —  $\alpha \approx 60^\circ$ ; *в* —  $\alpha \approx 180^\circ$

<sup>1</sup> Williams P. A., Phillips G. O. Gums and stabilisers for the food industry. Oxford : Royal Society of Chemistry, 2012.

Результаты показывают, что в твердом состоянии основная цепь принимает конформацию, подобную конформации целлюлозы.

### 2.6.3. Свойства гидроколлоидов семян

**Камедь рожкового дерева (Е 410).** Она плохо растворяется и набухает в холодной воде. Для интенсификации процесса гидратации раствор полисахарида нагревают до 63—65°C. При концентрации 2—3% образуется густая пастообразная масса, но не гель. В пищевой промышленности камедь рожкового дерева применяется в основном в качестве загустителя. Она рассматривалась Комитетом экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам несколько раз, в результате чего было принято обозначение «Временное ДСП не уточнено». Этот термин применяется к пищевому веществу очень низкой токсичности, которое в результате его суммарного потребления при применении этого вещества в необходимых количествах, по мнению Комитета, не представляет опасности для здоровья. По этой причине и по причинам, указанным в индивидуальных оценках, установление ДСП в виде числового значения необязательно. Добавка, отвечающая этим требованиям, должна быть лишь технологически эффективной и не нарушать пищевой баланс.

**Гуаровая камедь (Е 412).** После крахмала и гуммиарабика гуаровая камедь является наиболее распространенным гидроколлоидом в производстве пищевых и кормовых продуктов. Гуаровая камедь имеет нейтральный вкус и запах, растворяется в холодной воде, образуя вязкие растворы в области pH 2,5—7,0. Она хорошо совместима с другими гидроколлоидами — ксантаном, каррагинаном. При этом их совместное применение взаимно усиливает структурообразующие свойства, проявляемые каждым полимером в отдельности. Гуаровую камедь применяют как загуститель при производстве мороженого, соусов, низкокалорийных продуктов.

Гипотетическая трехмерная структура таких гелей показана на рис. 2.24.

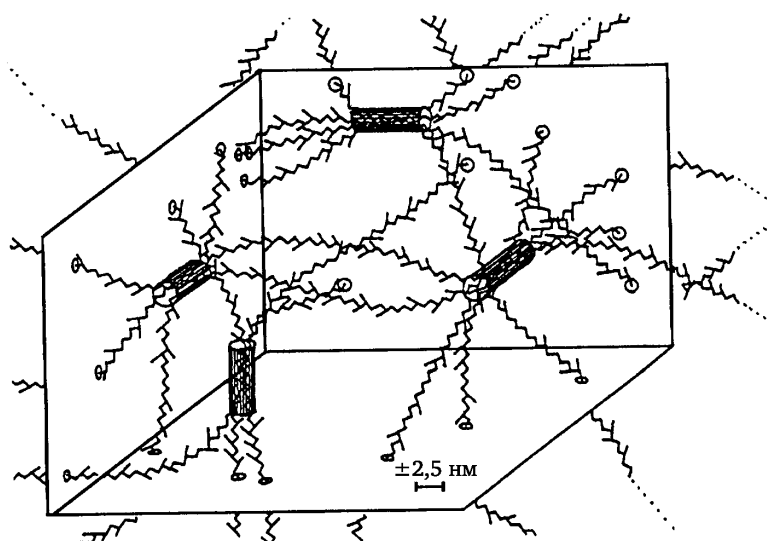


Рис. 2.24. Схематическая модель ассоциации молекул галактоманнанов камеди рожкового дерева при гелеобразовании

Для гуаровой камеди Объединенным комитетом экспертов ФАО/ВОЗ также принято обозначение «Временное ДСП не уточнено».

**Камедь тара (Е 417).** Она является стабилизирующим веществом, предназначенным для сохранения вязкости и консистенции пищевых продуктов. К примеру, подобным действием обладает пектин. Этот гидроколлоид относится к группе стабилизаторов пены, которые являются хорошими эмульгаторами и добавляются в продукты жидкой консистенции для образования и удержания пены.

Основным и самым важным качеством камеди тара является повышенная прочность и большая растяжимость. Камедь хорошо смешивается с различными веществами и образует устойчивые суспензии и эластичные гели, которые являются термообратимыми.

Свойства камеди тара можно сравнить со свойствами гуаровой камеди, она хорошо растворима в воде. Однако нагретый раствор камеди тара имеет большее значение вязкости и позволяет стабилизировать мелкодисперсные частицы на более продолжительный срок.

Добавка Е 417 имеет структуру белого порошка, не имеющего ни вкуса, ни запаха.

Допустимая норма суточного потребления добавки Е 417 не определена. Добавка разрешена к применению в пищевой промышленности на территории Российской Федерации в качестве пенообразователя и эмульгатора. Е 417 не используется при производстве детского и диетического питания.

Камедь тара не является аллергеном и не вызывает раздражения кожных покровов. Однако с осторожностью следует употреблять продукты, содержащие добавку Е 417, людям, имеющим нарушения обменных процессов и проблем желудочно-кишечного тракта (ЖКТ).

**Тамариндовая камедь.** Ксилоглюкан семян тамаринда в водных растворах проявляет уникальные физические свойства:

- ньютоновское течение (крахмалоподобная текучесть);
- синергизм с сахарами (загущение, гелеобразование);
- превосходная стабильность (к нагреванию, кислотам, соли, механическому воздействию);
- сильное влагоудерживание.

При добавлении сахаров, таких как сахароза, глюкоза или крахмальный сироп, вязкость растворов тамаринда повышается. Степень синергизма немного варьирует в зависимости от типа сахара.

Ксилоглюкан может образовывать гель при наличии сахара или спирта. В этом смысле он напоминает *пектин*. Он образует гель при концентрации сахара 40—50% и в широком диапазоне рН. Этот гель обладает высокой эластичностью и низкой степенью высвобождения воды. При добавлении спирта (до 20%), чтобы вся смола попала в раствор, можно значительно снизить количество нужного для образования геля сахара или вообще его не добавлять.

По следующей формуле можно вычислить, какое количество спирта и сахара необходимо для образования геля:

$$55 = 2A + S, \tag{2.1}$$

где  $A$  — концентрация спирта;  $S$  — концентрация сахара.

Гели, образованные с использованием спирта, обычно тверже и обладают более низкими значениями температуры плавления, чем гели, образованные с использованием сахара.

Гель образуется при нагревании, которое ведет к растворению полисахарида, с последующим охлаждением до комнатной температуры. Процесс замораживания/оттаивания делает ксилоглюкан-сахарные гели прочнее и эластичнее.

Ксилоглюкан очень устойчив к высоким температурным воздействиям, к воздействию кислот и солей в течение продолжительного периода времени. Он также обладает превосходной стабильностью в растворах с высоким содержанием солей (20%). Кроме того, он придает стабильность крахмалу.

Ксилоглюкан не проявляет заметного синергизма с другими гидроколлоидами, за исключением ксантановой камеди и галактоманнана. Отрицательного влияния также не наблюдается. Он совместим с другими полисахаридами и не вступает с ними во взаимодействие.

#### 2.6.4. Применение гидроколлоидов семян

Основные функциональные свойства камеди рожкового дерева приведены в табл. 2.10. Аналогичные таблицы можно составить также и для двух других камедей, т.е. для камеди гуара и камеди тара.

Таблица 2.10

#### Функциональные свойства камеди рожкового дерева

Функция	Область использования	Уровень используемой концентрации, %
Адгезив	Глясе, соки	0,2—0,5
Связующий агент	Корма для домашних животных	0,2—0,5
Наполнитель	Диетические напитки	0,2—1,0
Ингибитор кристаллизации	Мороженое, замороженные пищевые продукты, хлеб	0,1—0,5
Замутнитель	Фруктовые и другие разнообразные напитки	<0,1
Пищевое волокно	Продукты на основе злаков, хлеб	0,2—0,5
Стабилизатор пены	Взбитые покрытия, мороженое	0,1—0,5
Гелеобразователь	Пудинги, десерты, кондитерские изделия	0,2—1,0
Наполнитель форм для отливки	Желейные конфеты, жевательная резинка	0,5—2,0

Функция	Область использования	Уровень используемой концентрации, %
Стабилизатор коллоидных систем	Эмульсии вкусоароматических веществ	0,2—0,5
Суспендирующий агент	Шоколадное молоко	<0,1
Водопоглощающий агент	Мясные консервы	0,2—0,5
Синергетик	Мягкие сыры, замороженные пищевые продукты	0,2—0,5
Загуститель	Джемы, начинки для пирогов, соусы, детское питание	0,2—0,5

Ксилоглюкан семян тамаринда (КСТ) широко используется в качестве пищевой добавки в Японии. В основном, он применяется в соусах, подливках и майонезах, мороженом и некоторых мучных продуктах (табл. 2.11). Использование КСТ зависит от его функции и продуктов, но обычно для пищевых изделий концентрация ксилоглюкана составляет 0,1—0,5%.

Таблица 2.11

#### Пищевое применение камеди тамаринда

Функция	Действие	Продукты
Загуститель и стабилизатор	Придает хорошую вязкость, не создавая пастообразную консистенцию. Улучшает консистенцию и плотность. Стабилизирует эмульсию. Суспендирует частицы для стабильности дисперсии. Удерживает воду	Соусы к свиным отбивным, мясные соусы, фруктовые соусы, соусы для гамбургеров, жидкое тесто, рассолы, низкожирное молоко, молоко для кофе, подливки, майонезоподобные приправы, напитки на фруктовых соках, какао, морские водоросли
Гелеобразователь	Образует гель, удерживающий воду, при синергизме с сахаром. Образует гель благодаря синергизму со спиртом. Образует гель, устойчивый к замораживанию — оттаиванию. Удерживает воду в геле	Фруктовые желе, желе для коктейлей, джемы с низким содержанием сахара, замороженные желе
Стабилизатор кристаллов льда	Образует мелкие кристаллы льда. Обеспечивает прекрасное сохранение формы. Превосходная стабильность при кислотном воздействии обеспечивает устойчивую взбитость	Мороженое, замороженные десерты, глазури



Функция	Действие	Продукты
Модификация крахмала	Подавляет старение крахмала. Придает крахмалу устойчивость к нагреванию. Улучшает текстуру продуктов из пшеничной муки. Придает крахмалу прочность при механическом воздействии	Заварные кремы, мучное тесто, мясо или овощи, запеченные в тесте, карри, тушеные овощи и мясо, китайская лапша, японская лапша, рисовый пирог, японские традиционные кондитерские изделия

Как загуститель ксилоглюкан придает хорошую вязкость без ощущения пастообразности и волокнистости. КСТ также улучшает ощущение наполненности во рту. Так как текстура КСТ близка к крахмальной и он является более стабильным, во многих случаях ксилоглюкан может быть использован вместо крахмала или в сочетании с ним.

Ксилоглюкан применяется в производстве соусов для свиных отбивных и мяса, так как эти соусы должны обладать высокой вязкостью и стабильностью при низких значениях pH в течение продолжительного времени. В низкожирном молоке, фруктовых напитках или какао-напитках небольшое количество ксилоглюкана (0,05%) улучшает консистенцию и текстуру.

Так как ксилоглюкан обеспечивает стабильность суспензии маленьких частиц, его можно использовать в напитках, содержащих фруктовую мякоть или широко (сладкий суп с рисовым пирогом).

Ксилоглюкан сам по себе или в сочетании с другими полисахаридами (например, гуаровой камедью, камедью рожкового дерева или каррагинаном) является эффективным стабилизатором в замороженных десертах, таких как мороженое и шербет (фруктовое мороженое). Он создает хорошую взбитость, препятствует расслоению, обладает прекрасной устойчивостью к тепловому удару и хорошо удерживает воду без образования кристаллов льда и сахара в течение длительного периода хранения.

С концентрированными растворами сахара ксилоглюкан образует эластичный гель в широком диапазоне pH. На текстуру гелей не оказывает воздействия варка в нейтральных водных растворах, что является следствием его термической устойчивости. Гель удерживает воду и устойчив к замораживанию/оттаиванию. Его можно использовать для замены пектина во фруктовых желе и джемах.

Ксилоглюкан, как и другие полисахариды, имеет большое количество ОН-групп в молекулах, а также длинную главную цепь с боковыми цепями. Следовательно, цепи ксилоглюкана являются гидрофильными и прочно связаны с водой. Благодаря этой выраженной способности к связыванию воды ксилоглюкан используется для придания хорошего внешнего вида продуктам и полирования цукудани (продукт из морских водорослей). Небольшое количество ксилоглюкана в каррагиновом или агаровом геле предотвращает выделение воды.

При некоторых условиях ксилоглюкан может замедлить старение крахмала. Также он придает крахмалу дополнительную устойчивость к температурному и механическому воздействию. В комбинации с крахмалом или в качестве его заменителя ксилоглюкан используется в сладких заварных кремах, мучном тесте, тушеных овощах и мясе, лапше и японских традиционных кондитерских изделиях (например, данго и рисовый пирог).

Изучение влияния ксилоглюкана на гелеобразование и ретроградацию кукурузного крахмала показало, что молекулы ксилоглюкана могут переплетаться с молекулами крахмала и тем самым предотвращать переупорядочивание структуры, что замедляет ретроградацию в течение длительного периода хранения. Ксилоглюкан также снижает синерезис дисперсий крахмала.

В качестве заменителя или имитатора жиров растворы ксилоглюкана обладают прекрасным вкусоощущением и свойствами жира/масла (т.е. свойствами жареных продуктов и сбалансированностью состава). Низкожирные и обезжиренные майонезы являются в настоящее время также одним из основных применений ксилоглюкана. Во многих случаях в комбинации с ксилоглюканом используются ксантановая камедь или другие полисахариды и крахмал или декстрины.

Три вида рассматриваемых в данном разделе камедей одобрены к применению в качестве пищевых добавок со следующими Е-кодами: Е 410 — камедь рожкового дерева, Е 412 — гуаровая камедь и Е 417 — камедь тары.

В качестве пищевой добавки очищенный ксилоглюкан из тамаринда разрешен к потреблению в Японии и странах Юго-Восточной Азии (Тайвань и Южная Корея). Он не разрешен к пищевому потреблению в США и ЕС.

Было проведено бесчисленное количество различных опытов, проверяющих его безопасность, включая острую токсичность, подострую токсичность, мутагенные исследования и три исследования, посвященные хронической токсичности. Никаких отклонений от нормы обнаружено не было. Исследования также показали, что включение ксилоглюкана в количестве 4, 8 и 12% в диету крыс в течение двух лет не вызвало никаких значительных изменений. Изменения не были обнаружены ни в массе тела, ни в приеме пищи, ни в биохимическом составе мочи и крови, ни в гематологическом тесте, ни в массе органов и гистопатологических данных крыс, получавших ксилоглюкан.

## **2.7. Гидроколлоиды зерновых — $\beta$ -глюканы**

Связанные (1 $\rightarrow$ 3)- и (1 $\rightarrow$ 4)-связями  $\beta$ -глюканы являются линейными полисахаридами, состоящими из олигомеров, разделенных простыми (1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -связями. Обычно  $\beta$ -глюканы с высокой молекулярной массой образуют вязкие растворы, причем с повышением молекулярной массы

возрастает вязкость. Растворы  $\beta$ -глюканов низкой молекулярной массы ведут себя подобно гелям, а некоторые типы  $\beta$ -глюканов могут образовывать термообратимые гели.

В пищевых продуктах  $\beta$ -глюканы в основном применяются в качестве текстурирующего агента, особенно для полной или частичной замены жиров в ряде молочных продуктов и выпечке, однако иногда  $\beta$ -глюканы добавляют в продукты лишь как полезную для здоровья добавку.

Зерновые с высоким содержанием  $\beta$ -глюкана выполняют полезную физиологическую функцию в качестве диетического компонента, и этот аспект его применения сейчас активно разрабатывается. Так, при ишемической болезни сердца, которая в развитых странах является основной причиной смерти, факторами риска становятся высокое содержание холестерина сыворотки крови и холестерина липопротеинов низкой плотности. Потребление пищевых продуктов, богатых  $\beta$ -глюканами, значительно понижает их уровень.

FDA (Федеральное управление по вопросам качества продовольствия и медикаментов, США), признавая пользу  $\beta$ -глюканов, разрешило их использование в продуктах, в одной порции которых должно содержаться не более 0,75 г  $\beta$ -глюканов, полученных из овса. Также  $\beta$ -глюканы снижают гликемический индекс крахмалсодержащих продуктов и уровень липидов сыворотки крови.

Бета-глюканы — это крупные молекулы, не подвергающиеся ферментативной фрагментации в желудочно-кишечном тракте. Они захватываются клетками слизистой оболочки кишечника и активно переносятся в подслизистый слой, где активируют макрофаги, а через них — лимфоциты, ответственные за иммунитет.

Эффективность лечения и профилактики многих заболеваний бета-глюканами основана на коррекции неустойчивости иммунной системы и неоднократно подтверждена многими экспериментами и клиническими исследованиями.

Вследствие этого возрос интерес к производству обогащенных  $\beta$ -глюканами продуктов либо посредством добавления в них экстрагированного  $\beta$ -глюкана, либо с помощью использования зерновой муки или отрубей, содержащих  $\beta$ -глюканы. Это обуславливает целесообразность их применения при расширении ассортимента специализированных продуктов питания.

### **Исторический экскурс**

$\beta$ -Глюкан экстрагируют промышленным способом, в основном из овса, но этот процесс экстрагирования достаточно дорог, поэтому добавление экстракта  $\beta$ -глюкана в продукты было экономически невыгодным. Однако с начала 1990-х гг. возникли новые разработки, которые предусматривали широкое применение  $\beta$ -глюканов в продуктах как в качестве функционального ингредиента, так и в качестве гидроколлоида.

В производстве пищевых продуктов  $\beta$ -глюканы в настоящее время используются в качестве заменителей жиров. Это уже само по себе оказывает благотворное воздействие на здоровье.

Первой важной разработкой в этой области стало создание средства *Oatrim* исследователем USDA Джорджем Инглеттом (*George Inglett*), в начале 1990-х гг. *Oatrim* содержит  $\beta$ -глюкан, и его производство не требует больших затрат. Вместе с тем он придает продуктам дополнительные функциональные свойства.

*Oatrim* изготавливается двумя компаниями: Mountain Lake Speciality Ingredients под названием *TrimChoice-5®*, и Quaker Oats совместно с Rhodia — под названием *Beta-Trim™*. В 1998 г. Дж. Инглетт изобрел *Nu-Trim*, который обладает похожими свойствами и содержит большее количество  $\beta$ -глюкана (*Trim* является сокращением от *technical research involving mechanism*). Совершенствование им процесса экстрагирования позволило получить новую форму  $\beta$ -глюкана из ячменя, названную *Glucagel*.

*Glucagel* является новым функциональным гидроколлоидом, содержащим до 100%  $\beta$ -глюкана. Он образует мягкие термообратимые гели.

---

В настоящее время источником  $\beta$ -глюкана в странах ЕС является пищевая добавка — *овсяная камедь* (E 411). Другое ее название — *Oat Gum*.

Овсяная камедь является стабилизатором, применяемым для обеспечения нужной консистенции и вязкости продукта. Может использоваться в качестве гелеобразующего вещества и загустителя. Имеет структуру порошка белого цвета обладающего сладким вкусом. Она хорошо растворима в воде, и напротив, не растворяется в спиртосодержащих жидкостях.

Получают овсяную камедь путем осаждения из перерабатываемой овсяной мякины. Вещество ферментируют глюкозой и, изолировав, очищают от примесей. Загустители в основной своей массе используются для приготовления диетических специальных продуктов и различных эмульсий.

Приблизительное потребление камеди овсяной составляет не более 20 г/кг веса в день. Добавка E 411 разрешена для использования во многих странах мира, а также и в Российской Федерации в количестве согласно технологической инструкции ТИ (п. 3.6.31 СанПиН 2.3.2.1293—03).

В пищевой промышленности овсяная камедь используется в сочетании с другими сходными стабилизаторами. Однако людям, имеющим проблемы с ЖКТ, следует быть осторожными при употреблении продуктов, содержащих добавку E 411. Камедь не обладает аллергенными свойствами.

### **2.7.1. Краткая схема производства гидроколлоидов зерновых**

В ячмене и овсе  $\beta$ -глюканы являются основными некрахмальными полисахаридами, обычно составляющими 2—7% массы зерна. В отрубях овса содержится около 5—10%  $\beta$ -глюкана, а в крупе — всего 3—7%. Клеточные стенки эндосперма ячменя содержат до 70%  $\beta$ -глюкана, тогда как клеточные стенки алейронового слоя — только 20%.

Ячмень был одним из первых окультуренных зерновых. Его научное название *Hordeum vulgare* (зерно обыкновенное) свидетельствует о том, что ячмень потребляли на протяжении многих лет.

В последние два столетия он утратил свою популярность, по крайней мере на Западе, и используется только при приготовлении некоторых специфических продуктов, таких как супы.

В настоящее время ячмень используется в основном в качестве корма для животных и в пивоварении. В обоих случаях крайне важно было разработать или выбрать виды ячменя с низким содержанием  $\beta$ -глюкана. В пивоварении предпочтение отдается низкому содержанию  $\beta$ -глюкана, так как он вызывает помутнение. В кормах для животных высокий уровень  $\beta$ -глюкана может вызвать затруднение в переваривании компонентов зерна.

Чтобы компенсировать эти недостатки, добавляют ферменты, которые расщепляют  $\beta$ -глюкан на компоненты с низкой молекулярной массой.

Следует отметить, что овес традиционно выращивают преимущественно с целью использования его в качестве корма, человек же его почти не потребляет.

---

Традиционные методы экстрагирования  $\beta$ -глюкана включают следующие основные стадии:

- 1) дезактивация ферментов, присутствующих в овсе;
- 2) экстрагирование  $\beta$ -глюкана теплой или горячей водой;
- 3) отделение твердой фазы (обычно центрифугированием);
- 4) извлечение  $\beta$ -глюкана осаждением при добавлении смешиваемого с водой органического растворителя;
- 5) сушка целевого продукта.

Овсяная камедь содержит 40—60%  $\beta$ -глюкана и обладает средней молекулярной массой 300 000—100 000 000 Да.

Свойства камеди могут оказывать отрицательное воздействие при введении в пищевые продукты. Например,  $\beta$ -глюкан, обладающий высокой молекулярной массой, затрудняет повторное растворение камеди в воде, даже если концентрация  $\beta$ -глюкана менее 0,5%.

Высокая стоимость экстрагирования и очистки  $\beta$ -глюкана традиционными методами, а также его нежелательные функциональные свойства объясняют то, что он мало применяется в пищевой промышленности. Причина высокой стоимости заключается не в затратах на стадию экстрагирования, в которой используется только вода и повышенная температура, а в затратах на стадии концентрирования и выделения камеди. Следовательно нововведения, позволившие производить экономически выгодный гидроколлоид, содержащий  $\beta$ -глюкан, коснулись именно стадий выделения  $\beta$ -глюкана после экстрагирования.

### 2.7.2. Структура и свойства гидроколлоидов зерновых

Как уже сказано в начале параграфа,  $\beta$ -глюканы являются неразветвленными полисахаридами, образованными из гликопиранозных зве-

ньев, соединенных группами сопряженных (1→4)-β-связей и изолированными (1→3)-β-связями (рис. 2.25).

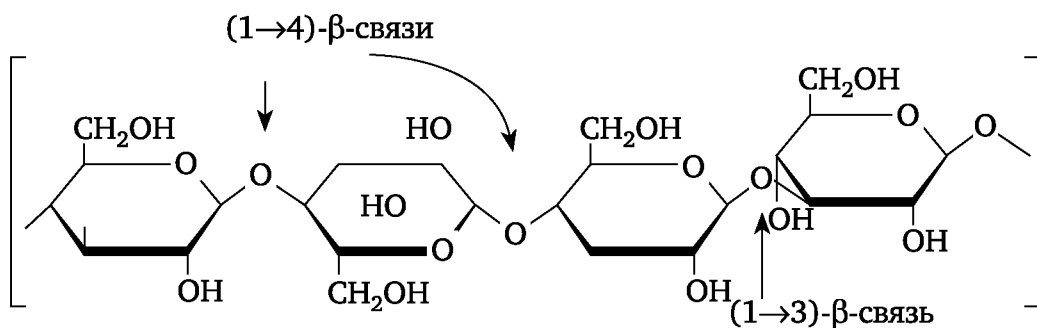


Рис. 2.25. Структура β-глюкана

Изолированные (1→4)-β-связи никогда не встречаются, большинство (1→4)-β-связей располагаются группами по две или три. Основным структурным фрагментом являются цепи целлотриола и остатки целлотетраола, соединенные одиночными (1→3)-β-связями.

Основная цепь β-глюкана, таким образом, напоминает структуру целлюлозы, но содержит перегиб в положении (1→3)-β-связывания. Эти перегибы разрушают сильные водородные связи, которые обычно присутствуют в целлюлозе. Поэтому в отличие от целлюлозы зерновые β-глюканы нерастворимы в воде.

Отношение целлотриола к целлотетраольным остаткам в β-глюкане находится в рамках  $2,1 \pm 0,1$  для овса,  $3,2 \pm 0,3$  — для ячменя и  $3,5 \pm 0,4$  — для пшеницы и меняется в зависимости от температуры и условий экстракции β-глюкана. Следует отметить, что β-глюкан ячменя, экстрагированный при температуре 65°C, имеет большую молекулярную массу, более высокое содержание (1→4)-β-связей и большую вязкость, чем экстрагированный при 45°C.

Поведение β-глюкана в растворе достаточно сложно. β-Глюкан с высокой молекулярной массой образует вязкие растворы. Обычно чем выше молекулярная масса β-глюкана, тем раствор будет более вязким при заданной концентрации. β-Глюканы с низкой молекулярной массой могут ассоциировать и агрегировать, а это изменяет поведение раствора β-глюкана.

Только β-глюкан, получаемый из овса, образует гели.

Реологические свойства негидролизованной камеди овса подобны свойствам других негелеобразующих полисахаридов, таких как гуаровая камедь. В негидролизованной камеди наблюдается агрегация.

Камедь овсяная используется при производстве ароматизированных напитков. Добавка Е 411 способна повышать плотность масляных частичек эфирных масел, которые применяются в качестве ароматизаторов. Известно, что эфирные масла не оседают на дно, а стремятся подняться на поверхность. Это может привести к образованию жирных пятен. Повышенная благодаря эмульгаторам плотность напитка препятствует возможному расслоению жидкости. Действие небольшой

дозировки эмульгатора, разрешенного к применению, можно усилить добавлением пектина. Для стабилизации таких напитков, как, например, шоколадное молоко, применяются загустители, так как частицы какао способны выпадать в осадок. Действие овсяной камеди в таких случаях можно усилить добавлением фосфатов. Именно для стабилизации какаосодержащих напитков и применяется камедь.

Следует также отметить, что частицы в масляной эмульсии имеют аналогичный размер, что частично объясняет то, что определенные продукты  $\beta$ -глюкана, заменяя масло и жир в обработанных продуктах, могут придавать пище кремообразную консистенцию.

### 2.7.3. Применение гидроколлоидов зерновых

Способность  $\beta$ -глюкана к понижению уровня холестерина связана с увеличением вязкости содержимого пищеварительного тракта при растворении  $\beta$ -глюкана, а это снижает повторное всасывание желчи. Было проведено большое количество исследований, посвященных изучению гипохолестеринемических свойств  $\beta$ -глюкана. Так, исследования на добровольцах показали, что  $\beta$ -глюкан понижает общий холестерин, а также холестерин липопротеидов низкой плотности («плохой» холестерин), тогда как уровень липопротеидов высокой плотности остается таким же.

Было проведено несколько исследований, посвященных изучению гликемической реакции на прием пищи, особенно у людей, страдающих диабетом, после переваривания пищи, содержащей  $\beta$ -глюкан. Установлено, что снижение гликемической реакции на глюкозу достаточно эффективно. Падение уровня глюкозы в сыворотке крови наблюдалось у людей, страдающих диабетом и принимающих пищу с высоким содержанием  $\beta$ -глюкана.

Основным применением  $\beta$ -глюкансодержащих гидроколлоидов *Glucagel*, *Oatrim* и *Nu-Trim* является их использование в качестве текстурирующих агентов в пищевых продуктах, где они полностью или частично заменяют жир.

*Oatrim* также используется в мясных, молочных продуктах, выпечке, напитках и продуктах быстрого приготовления.

*Glucagel* может образовывать прочные прозрачные съедобные пленки, которые возможно использовать в разных целях в качестве покрытия для продуктов.

По решению комиссии экспертов *Nu-Trim* используется в качестве заменителя кокосового крема в пяти тайских десертах: кокосовом желе, джеме таро, хрустящем блине, паровом банановом торте, кокосово-мускусном мороженом. В принципе заменить можно и 100% жира, но эксперты предпочитают заменять 80%, чтобы сохранить вкус кокоса.

Специально созданной комиссией экспертов *Glucagel* был разрешен к использованию в хлебе, тортах, соусах и мороженом. Результаты исследований показали достижение приемлемых органолептических

показателей пищевых продуктов при частичной замене в них жиров. Однако в Австралии и Новой Зеландии *Glucagel* рассматривается как самостоятельный пищевой продукт, поскольку он производится методом экстракции из ячменя с использованием только воды, нагревания и охлаждения.

*Oatrim* признан FDA безопасным (GRAS). Для *Nu-Trim* потребуется повторное подтверждение статуса GRAS, которого добивается обладатель лицензии для производства.

## 2.8. Гидроколлоиды клубней: конжаковый маннан

Конжак (*Lasioideae Amorphophallus*) — это многолетнее растение, принадлежащее к семейству *Araceae*. Место естественного произрастания точно не установлено, но считается, что им является Юго-Восточная Азия. На Дальнем Востоке и в Юго-Восточной Азии существует большое количество видов конжаковых растений, которые относятся к *Amorphophallus*, например *A. konjak* K. Koch (Япония, Китай, Индонезия), *A. Bulbifer* BL (Индонезия), *A. oncophyllus* Prain ex Hook. f. (Индонезия), *A. variabilis* Blume (Филиппины, Индонезия, Малайзия) и др.

В их клубнях содержится конжаковая камедь. Она является гетерополисахаридом, состоящим из  $\beta$ -D-глюкозы (Г) и  $\beta$ -D-маннозы (М) в соотношении 1 : 1,6.

Клубни вырастают ежегодно, и трех-пятилетние растения цветут весной фиолетово-красными цветами.

Основным компонентом клубней является глюкоманнан, называемый конжаковым маннаном (КМ), составляющий 8—10% сырого клубня. В клубне присутствуют также крахмал, жир и минералы. Необработанный конжаковый клубень обладает резким неприятным вкусом. В процессе получения конжаковой муки от него следует избавляться.

КМ имеет очень небольшое количество ацетильных групп, причем при обработке щелочью происходит деацетилирование. Считается, что гелеобразование конжака вызывается деацетилированием. Самая низкая критическая концентрация водного раствора конжаковой муки, при которой происходит гелеобразование, составляет около 0,5%.

### Исторический экскурс

Конжаковый гель (*Kon-nyaku* по-японски) относится к диетическим волокнам и обладает жевательной текстурой. Первое описание геля и процесса его получения было найдено в старинном китайском стихотворении, написанном Цуо Ши (*Zuo Shi*) в III в. В Японии считают, что метод производства конжакового геля пришел с буддизмом из Кореи, где он использовался в качестве лекарственного средства. Однако прошло много лет до тех пор, пока конжак приобрел популярность пищевого продукта, что произошло благодаря двум важным исследованиям процесса производства конжаковой муки. Т. Накайима (*T. Nakajima*) (1745—1826) разработал метод производства для получения конжаковой муки, заключающийся в распылении высушенных хлопьев



конжаковых клубней (*Arako*). К. Машико (*K. Mashiko*) (1745—1814) улучшил этот метод для получения более чистой конжаковой муки (*Seiko*). Он обработал ее известковым раствором, используя гидротурбину, и отделил примеси из конжаковой муки отсеиванием потоком воздуха. В настоящее время конжаковую муку производят на современных заводах, где весь процесс автоматизирован, однако принцип производства остался тем же.

---

Хорошо известно, что конжаковый маннан проявляет синерезис при взаимодействии с каппа-каррагинаном и ксантановой камедью и образует при этом эластичные термообратимые гели. Будучи новыми, полезными для здоровья гелеобразными продуктами, эти синергические гели являются важными продуктами в пищевой промышленности, особенно в Японии. Конжак подходит для загущения, гелеобразования, придания текстуры и водосвязывания. Его можно использовать в качестве заменителя жира в обезжиренных или низкожирных мясных продуктах.

В России конжаковый маннан в пищевой промышленности используется в малых объемах. По оценке специалистов, его годовой импорт в среднем составляет около 500 т.

### 2.8.1. Производство гидроколлоидов клубней

В Японии выращивают и проводят селекцию только *Amorphallus konjac* K. Koch. В последнее время были культивированы пять новых видов *A. konjac*, а именно *Zairai*, *Shina*, *Haruna-kuro*, *Akagi-ohdama* и *Miyogi-yutaka*. Последние три вида являются улучшенными сортами, а *Haruna-kuro* и *Akagi-ohdama* дают более 90% всего урожая клубней.

Процесс культивирования конжаковых клубней в Японии состоит в следующем. Семенные (*Kigo*) и (или) однолетние клубни высаживают весной. Клубни дают побеги, а сами полностью отгнивают. Конжак растет в течение лета и образует новые клубни. Поздней осенью растения умирают, и новые клубни выкапывают из почвы. Новые клубни на конце боковых побегов содержат семенные клубни. Двухлетние клубни используются для производства конжаковой муки. Однолетние и семенные клубни хранятся на обогреваемом складе, чтобы зимой, при низких температурах, клубни не замерзли. Этот цикл повторяют следующей весной.

В Китае существует шесть видов конжаковых растений, содержащих конжаковую камедь, два вида могут быть культивированы, а именно *A. rivieri* Duieu и *A. Aldus* Lie et Chen. Также активно ведется селекция.

Двухлетние клубни конжака в контейнерах доставляют на склады из фермерских хозяйств. Затем их транспортируют в специальную машину с конвейерными лентами, где промывают водой, очищая клубни от грязи и эпидермиса, а затем распределяют их по рядам. Промытые конжаковые клубни нарезают на тонкие ломтики, которые затем высушивают в сушилке горячим воздухом. Это необходимо, так как конжаковая мука содержит небольшую примесь диоксида серы. Диоксид серы отбеливает хлопья конжака, и по этой причине конжаковая мука даже

низкого качества исключительно белого цвета. Высушенные хлопья конжака по-японски называются *арако*. Их распыляют и получают частицы конжаковой муки. Так как частицы муки очень грубые, их затем шлифуют. Затем конжаковую муку отделяют отвеивают потоком воздуха. Отшлифованную конжаковую муку называют *сейко*. Получаемый в качестве побочного продукта тонкодисперсный порошок собирают с помощью пылесборника. Этот побочный продукт по-японски называется *тобико*, что буквально означает летучий порошок. Основными компонентами тобико являются крахмал и тонкий порошок КМ. Белок (24%) и зола (10%) также присутствуют в составе тобико.

Вязкость конжаковой муки зависит от исходных клубней и регулируется смешиванием разных видов муки, полученных из разных видов клубней. Затем конжаковую муку, приготовленную таким образом, упаковывают в мешки и хранят на холодном складе, чтобы избежать изменения качества.

Промышленно производимая конжаковая мука (*сейко*) — слабоокрашенный порошок с рыбным запахом и несколько неприятным вкусом. Во многих современных компаниях принято сейчас промывать конжаковую муку водным раствором этанола для удаления тонкодисперсного порошка, оставшегося на поверхности, и примесей.

### 2.8.2. Структура гидроколлоидов клубней

Конжаковый маннан является основным компонентом конжаковой муки. Его основная цепь состоит из *D*-глюкозы и *D*-маннозы, связанных  $\beta$ -*D*-(1→4)-связью. Конжаковый маннан имеет боковые цепи, и положением разветвления считается положение С 3 маннозы или положение С 3 глюкозы и маннозы главной цепи. Степень разветвления оценивается приблизительно как 3 для каждых 32 звеньев сахара или как 1 для 80 остатков сахара. Длина разветвленной цепочки также составляет 11—16 остатков гексозы или несколько звеньев гексозы.

В основной цепи КМ содержит ацетилированные группы. Содержание ацетильных групп оценивается как 1 на 19 остатков сахара. На рис. 2.26 изображена химическая структура КМ, предложенная Г. Окимазу (*Н. Okimasu*).

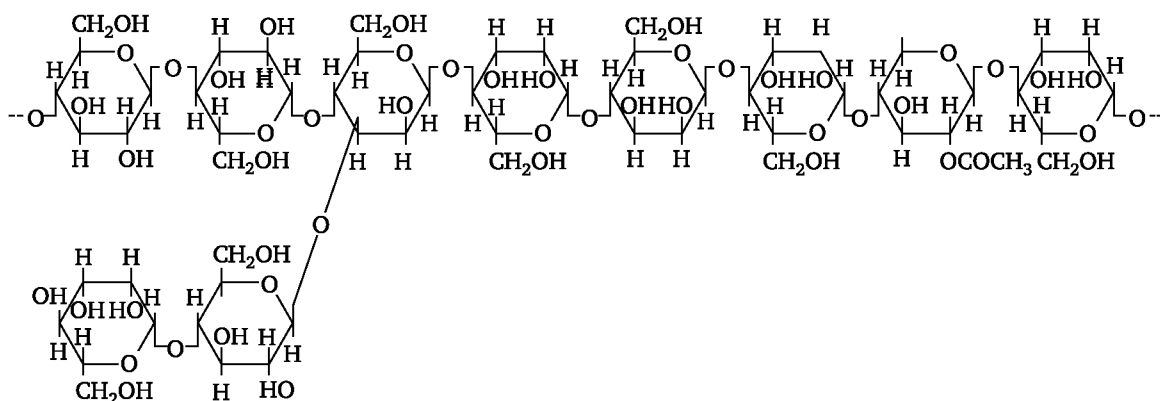


Рис. 2.26. Химическая структура конжакового маннана

### 2.8.3. Свойства гидроколлоидов клубней

Качество промышленной конжаковой муки оценивается по размеру частиц, вязкости, белизне, влажности и примесям, таким как частички обожженного эпидермиса и денатурированные в ходе процесса высушивания горячим воздухом частицы КМ. Самым главным критерием качества конжаковой муки является ее высокая вязкость в водном растворе, которая, в свою очередь, зависит от молекулярной массы полисахарида.

В табл. 2.12 показаны типичные характеристики качества для двух типов промышленной (очищенной и неочищенной) конжаковой муки. Это данные фирмы Ogino Shoten Co. Ltd. (префектура Гунми, Япония). Китайская конжаковая мука произведена компанией Ogino Shoten Co. Ltd.

Таблица 2.12

#### Результаты анализа компонентов в промышленной конжаковой муке

Показатель	Клубни японского конжака		Клубни китайского конжака	
	Обычная мука	Очищенная мука	Обычная мука	Очищенная мука
Вязкость, мПа · с	15,00—15,20	17,00—18,00	13,50—13,60	18,00
Белизна, %	66,00—68,00	73,00	69,90	68,90
Содержание, г/100 г конжаковой муки:				
воды	6,50	6,60	8,40	5,30
белка	2,10	1,10	3,00	1,50
липидов	1,30	0,30	0,90	0,30
углеводов	84,50	89,20	82,20	90,00
волокна	0,50	0,60	0,60	0,80
зола	5,00	2,20	4,90	2,10
Диоксид серы, г/кг	0,65	0,17	2,10	0,64
Мышьяк, г/100 г конжаковой муки	Не обнаружено			
Свинец, г/100 г конжаковой муки	Не обнаружено			
Триметиламин, частей на тыс.	490	85	760	170
Число бактерий	Менее 300/г		420/г	Менее 300/г
Колиформные бактерии	Отсутствуют			

Конжаковый маннан является водорастворимым полимером, но для полного растворения в воде необходимо применять специальный метод. Для растворения при комнатной температуре конжаковую муку добавляют в воду при постоянном перемешивании до полного растворения порошка. Для того чтобы избежать образования комков, раствор необходимо постоянно перемешивать. Для растворения конжаковой муки горячая вода неэффективна.

Вязкость растворов КМ уменьшается при понижении значения pH. При высоких pH раствор КМ превращается в гель.

Конжаковый маннан проявляет синергизм при взаимодействии с другими полисахаридами и образует термообратимые гели. Синергизм наблюдается для комбинации КМ и ксантановой камеди, КМ и каррагинана, КМ и агара.

#### 2.8.4. Применение гидроколлоидов клубней

Конжаковую муку используют в качестве важного пищевого ингредиента более тысячи лет. При добавлении мягкой щелочи, такой как гидроксид кальция, водный раствор конжаковой муки (приблизительно концентрации 3%) превращается в прочный, эластичный и необратимый гель. Конжаковый гель, обработанный щелочью, является довольно популярным японским пищевым продуктом и называется *Kon-nyaki*.

В последнее время синергические гели, полученные смешиванием с другими гидроколлоидами, являются важными продуктами в пищевой промышленности, будучи новыми типами полезных для здоровья желе.

Клинические исследования показывают, что раствор конжакового маннана обладает способностью снижать уровень сывороточного холестерина и сывороточных триглицеридов. Конжаковый маннан также оказывает влияние на переносимость глюкозы и ее поглощение. Однако обработанные щелочью гелеобразные продукты не оказывают такого эффекта.

Конжаковая мука может применяться как загуститель, гелеобразователь, текстуратор и связующее воду вещество. Ее можно использовать как заменитель жиров в обезжиренных и низкожирных мясных продуктах.

В Японии конжаковый маннан допущен к использованию в качестве пищевого ингредиента и пищевой добавки для загущения, а также как стабилизатор в соответствии с условиями *Food Sanitation Act* (Акт пищевой санитарии). Для целей регулирования было проведено различие между конжаковой мукой и конжаковым маннаном, выделенным полисахаридом. *Food Chemical Codex* (Пищевой химический кодекс) перечисляет актуальные на сегодняшний день применения конжаковой муки в США в качестве гелеобразователя, загустителя, пленкообразователя, эмульгатора и стабилизатора.

Конжаковая мука также используется как связующее вещество для мясных и рыбных продуктов.

Статус GRAS одобрен для конжакового маннана FDA (Федеральным управлением по вопросам качества продовольствия и медикаментов) с 1994 г., а USDA (Департамент сельского хозяйства, США) разрешил использовать конжаковый маннан в качестве связующего вещества для мясных и рыбных продуктов в 1996 г. В Швеции было признано, что он обладает способностью снижать сывороточный холестерин, что было официально зафиксировано, делая возможным производство конжакового маннана для этого функционального применения.

Конжаковая мука, импортируемая в Европу для использования в диетических продуктах и в кормах для животных, не всегда высокого качества, поэтому не удовлетворяет стандартам ЕС.

Однако конжаковый маннан получил классификационный номер пищевой добавки (Е 425) в 1998 г. Таким образом, конжаковый маннан можно импортировать в Европу.

На территории Российской Федерации разрешено использование Е 425 как пищевой добавки в качестве загустителя и эмульгатора, при норме СанПиНа не более 10 г на 1 кг массы продукта.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Какие гидроколлоиды получают из растительного сырья?
2. Где применяют целлюлозы и их производные?
3. Назовите и охарактеризуйте виды целлюлоз.
4. Что является сырьем для получения целлюлозы?
5. Опишите схему производства целлюлозы.
6. Что представляет собой целлюлоза с точки зрения своей структуры?
7. Опишите свойства модифицированных целлюлоз.
8. Что представляет собой гуммиарабик?
9. Опишите краткую схему производства гуммиарабика.
10. Что представляет собой гуммиарабик с точки зрения своей структуры?
11. Опишите свойства гуммиарабика.
12. Где находят применение гуммиарабик?
13. Что собой представляют виды камеди?
14. Опишите краткую схему производства камеди трагаканта.
15. Опишите краткую схему производства камеди карайи.
16. Что представляет собой камедь трагаканта, карайи с точки зрения своей структуры?
17. Опишите свойства камеди по ее видам.
18. Где находят применение разные виды камедей?
19. Что представляет собой крахмал, из какого сырья его получают?
20. Опишите краткую схему производства крахмала.
21. Опишите структуру и свойства крахмала.
22. Охарактеризуйте виды модифицированных крахмалов.
23. Где находят применение разные виды крахмалов?
24. Какие пищевые крахмалы разрешены европейским пищевым законодательством?
25. Что представляют собой пектины, какова их структура?
26. От каких факторов зависит студнеобразующая способность пектина?
27. На чем основана комплексообразующая способность?

28. Где применяются высокоэтерифицированные пектины?
29. Назовите основные группы пектиносодержащего сырья.
30. На чем основаны методы получения пектина?
31. Что характерно для высокоэтерифицированных, низкоэтерифицированных и амидированных пектинов?
32. Опишите структуру пектиновых веществ.
33. Опишите свойства пектиновых веществ.
34. Опишите механизмы желирования пектиновых веществ?
35. Какие гидроколлоиды относятся к гидроколлоидам семян и что они собой представляют?
36. Опишите краткую схему производства камедей: гуаровой, рожкового дерева, тамариндовой, тары.
37. Что представляют собой разные виды камедей с точки зрения своей структуры?
38. Опишите свойства гидроколлоидов семян.
39. Где находят применение гидроколлоиды семян?
40. Опишите краткую схему производства гидроколлоидов зерновых.
41. Опишите структуру и свойства гидроколлоидов зерновых.
42. Где находят применение гидроколлоиды зерновых?
43. Опишите краткую схему производства гидроколлоидов клубней.
44. Что представляют собой гидроколлоиды клубней с точки зрения своей структуры?
45. Опишите свойства гидроколлоидов клубней.
46. Где находят применение гидроколлоиды клубней?

## Глава 3

# ГИДРОКОЛЛОИДЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ ВОДОРОСЛЕЙ

Исключительно благодаря своим коллоидным свойствам фитоколлоиды, выделяемые из морских водорослей, широко применяются в качестве гелеобразователей.

Наиболее важными являются агары, альгинаты и каррагинаны, которые производятся в промышленных масштабах в виде бесцветных порошков.

### 3.1. Агар

На Востоке «натуральные агары» в традиционной форме пластинок и крупинок до сих пор используются в домашних условиях для приготовления национальных блюд. В последнее время подобные типы агара появились в современных магазинах, специализирующихся на продаже диетических и натуральных продуктов, в то время как в Японии их заменили порошкообразные агары, получаемые промышленным способом и выпускаемые в таблетированном виде.

Агар — это образующий прочные гели гидроколлоид, получаемый из красных морских водорослей Белого моря и Тихого океана. С химической точки зрения агар построен, с незначительными вариациями, из чередующихся молекул *D*-галактозы и 3,6-ангидро-*L*-галактозы с небольшим содержанием сульфатного эфира. Можно также добавить, что агар представляет собой смесь полисахаридов, образованных линейно связанными между собой право- и левовращающимися галактозами.

#### Исторический экскурс

Считается, что в Японии, где агар используется уже на протяжении нескольких сотен лет, первым в 1658 г. его обнаружил Тараземон Минойа (*Tarazemon Minoya*). Фактически этот фитоколлоид начали использовать на 200 лет раньше по сравнению с другими гидроколлоидами, такими, например, как альгинаты и каррагинаны. В течение семнадцатого и восемнадцатого веков его употребление распространилось и на другие восточные страны.

На Западе агар впервые был использован в качестве китайского продукта питания С. Пайэном (*S. Payen*) в 1859 г. Использование агара в качестве пита-

тельной среды в микробиологии было предложено В. Гессеном (*V. Hessen*) в 1884 г. Таким образом, к концу девятнадцатого века агар приобрел известность и на Западе.

А. Смит (*A. Smith*) в 1905 г. и Ф. Дэвидсон (*F. Davidson*) своими публичными выступлениями в 1906 г., посвященными сырьевым источникам и способам получения агара в Японии, также во многом способствовали продвижению агара на западном рынке.

Являясь первым фитоколлоидом, который начал использоваться человеком, агар стал также одним из первых пищевых ингредиентов, признанным в 1972 г. безопасным для здоровья (GRAS) Федеральным управлением по вопросам качества продовольствия и медикаментов США. Основанием для такого заключения явились позитивные результаты его применения на протяжении более трехсот лет на Дальнем Востоке. Он прошел также все необходимые испытания, касающиеся проверки его токсикологических (FDA 1973a), тератогенных (FDA 1973b) и мутагенных (FDA 1973c) свойств.

---

Агар-агар, или агар (E 406), является в настоящее время классическим представителем класса загустителей, стабилизаторов и гелеобразующих веществ. Название этого полимера имеет малазийское происхождение и означает «*желирующий продукт питания из водорослей*».

Свойства агара различаются в зависимости от его происхождения. Обычно агар состоит из смеси агароз, различающихся по степени полимеризации; в их состав могут входить разные металлы (калий, натрий, кальций, магний) и присоединяться по месту функциональных групп. В зависимости от соотношения полимеров, вида металлов значительно изменяются свойства агар-агара.

Агар незначительно растворяется в холодной воде и набухает в ней, в горячей же воде образует коллоидный раствор, при остывании превращающийся в прочный студень, обладающий стекловидным изломом.

Применяют его в кондитерской промышленности при производстве желе, мармелада, пастилы, зефира, мясных и рыбных студней, желе, пудингов, мороженого, для предотвращения образования кристалликов льда, а также при осветлении соков. В Японии в настоящее время производится более 100 видов агар-агара для получения продуктов с заданной консистенцией.

С гигиенической точки зрения агар безвреден, и во всех странах допускается его использование в пищевых целях. Концентрация его не лимитирована и обусловлена рецептурами и стандартами на пищевые продукты.

### 3.1.1. Краткая схема производства агара

В середине XVII в. агар получали исключительно в Японии из красных морских водорослей вида *Gelidium amansii*, немного позже агар стали производить также в Китае и Корее. Красные водоросли (*Rhodophyceae phylum*) были самым распространенным типом водорослей, растущих на побережьях этих стран. Из-за недостатка водорослей вида *Gelidium*



*amansii* были предприняты попытки использовать другие разновидности водорослей *Rhodophyceae*.

Из водорослей рода *Gracilaria* были выделены агары с очень низкой гелеобразующей способностью, которые получили название *агароидов*. Только в 1938 г., когда Янагава (*Janagava*) открыл щелочной гидролиз сульфатов, стало возможно повысить прочность геля и начать производство более прочных агаров из этого рода водорослей. Янагава изобрел способ превращения содержащегося в клетках *Gracilaria* агара с низкой гелеобразующей способностью в намного более эффективный целевой продукт, используя метод щелочного гидролиза сульфатов.

В водорослях родов *Gelidium*, *Gelidiella* и *Pterocladia* происходит ферментативный процесс, который приводит к естественному внутреннему преобразованию — созреванию полисахарида. В то же время в водорослях рода *Gracilaria* на протяжении всего периода их жизни не происходит образования достаточного количества полисахарида, что обуславливает необходимость при промышленном получении агара из этого типа водорослей перед процессом экстракции проводить предварительную химическую обработку.

Существует несколько типов агаров, предназначенных для разных областей использования в зависимости от их индивидуальных свойств. Чтобы получить различные по химическим свойствам и, следовательно, по назначению агары, их добывают из различных, получаемых с помощью разных технологий, агарофитных водорослей.

### Исторический экскурс

На японском языке агар звучит как «кантен» (*Kanten*), что означает «замерзшее небо», так как впервые он начал производиться ремесленниками именно таким способом: замораживанием и последующим размораживанием выделенного агарового геля на открытом воздухе. Этот метод, основанный на нерастворимости агара в охлажденном состоянии, был описан еще в 1658 г. Тараземоном Миноя. Такой традиционный способ получения агара, получивший широкую известность к середине семнадцатого века, до сих пор иногда применяется восточными ремесленниками для получения «натурального агара» в форме пластинок (*Ito-Kanten*) и крупинок (*Kaku-Kanten*).

При использовании этого метода водоросли вида *Gelidium amansii* сначала осторожно промывали, прибегая к приспособлениям, подобным тем, с помощью которых раньше промывали чайные листья. Затем промытую водоросль перебирали вручную, чтобы исключить попадание инородных объектов и других водорослей. Экстрагирование происходило в кипящей воде при установленном уровне кислотности. Раньше для регулирования кислотности использовали уксус или саке, в настоящее время применяется разбавленная серная кислота. Пока жидкий экстракт оставался горячим, его фильтровали через хлопчатобумажные мешки, разливали по деревянным лоткам и при охлаждении получали гель. Гель затем разрезали на квадратики (4 × 6 × 24 см) или экструдировали для получения похожих на спагетти полосок длиной 25—40 см. Гели, приготовленные таким способом, затем помещали на решетки из бамбука и оставляли застывать на всю ночь в открытом месте, часто на крутых обрывах, продуваемых северными ветрами.

Когда гель полностью застывал (за одну или две ночи), днем его опрыскивали водой, в результате чего он оттаивал. Затем его высушивали на солнце и предохраняли от морозов. В период между окончанием Второй мировой войны и вплоть до 1960-х гг. существовало около 400 кустарных производств, которые в зависимости от климатических условий производили от 4 до 10 кг агара в день. Очевидно, что этот простейший способ производства агара, сильно зависящий от климатических условий, приводил к получению продукта низкого, нестабильного качества. Тем не менее мы решили описать его в этой главе, поскольку он представляет собой упрощенную модель более сложного промышленного производства агара.

---

В современных условиях агар получают двумя способами: методом замораживания/оттаивания и синерезиса.

**Метод замораживания/оттаивания.** Этот традиционный метод впервые в промышленных условиях был внедрен в 1939 г. компанией American Agar & Co (Сан-Диего, США). Сразу после Второй мировой войны этот же метод начали использовать в Японии, а также при строительстве новых заводов в Испании, Португалии и Марокко.

Экстракт из водорослей, который обычно содержит от 1,0 до 1,2% агара, в ходе процесса концентрируют. После оттаивания и отжима (обычно центрифугированием) содержание агара увеличивается в 10 раз и составляет 10—12%. В процессе отжима из агара удаляются олигомеры, органические и неорганические соли, а также белки, включающие фикоэритрины, придающие семейству водорослей *Rhodophyceae* красный цвет. Это один из возможных способов очистки.

**Метод синерезиса.** Этот метод основан на способности гелеобразующих коллоидов отделять адсорбированную воду при определенном воздействии. Впервые этот метод был использован в Японии исключительно для получения полуочищенного агара из агарофита рода *Gracilaria*.

Экстракт геля, помещенный в ткань из мелкой сетки, размещали под каменными блоками, чтобы извлечь воду. После этого с помощью маленького гидравлического пресса извлекали остатки воды.

Из основных технологических стадий получения агара можно выделить следующие наиболее значимые.

**Обработка.** Обычно используется обработка щелочью, которая позволяет добиться лучшей экстракции полисахарида из клеточной стенки. Для того чтобы усилить прочность агарового геля, полученного из водорослей рода *Gracilaria*, необходима более сильная реакция для проведения щелочного гидролиза сульфатов.

**Экстрагирование.** Агар, содержащийся в клеточной стенке, отделяется и растворяется в кипящей воде, что часто происходит под давлением. Для получения лучшего результата необходимо контролировать pH.

**Фильтрация.** Эта стадия требует особого внимания, так как от фильтрации зависит чистота и прозрачность геля. Для этой цели могут быть использованы практически все стандартные методы фильтрации.

### 3.1.2. Структура агара

Агар — полисахарид, молекула которого является смесью двух полисахаридов, названных *агароза* и *агаропектин*.

После внимательного изучения всех разновидностей агара ученые также пришли к выводу о наличии в его составе *агаробиозы*, структура которой представлена на рис. 3.1<sup>1</sup>.

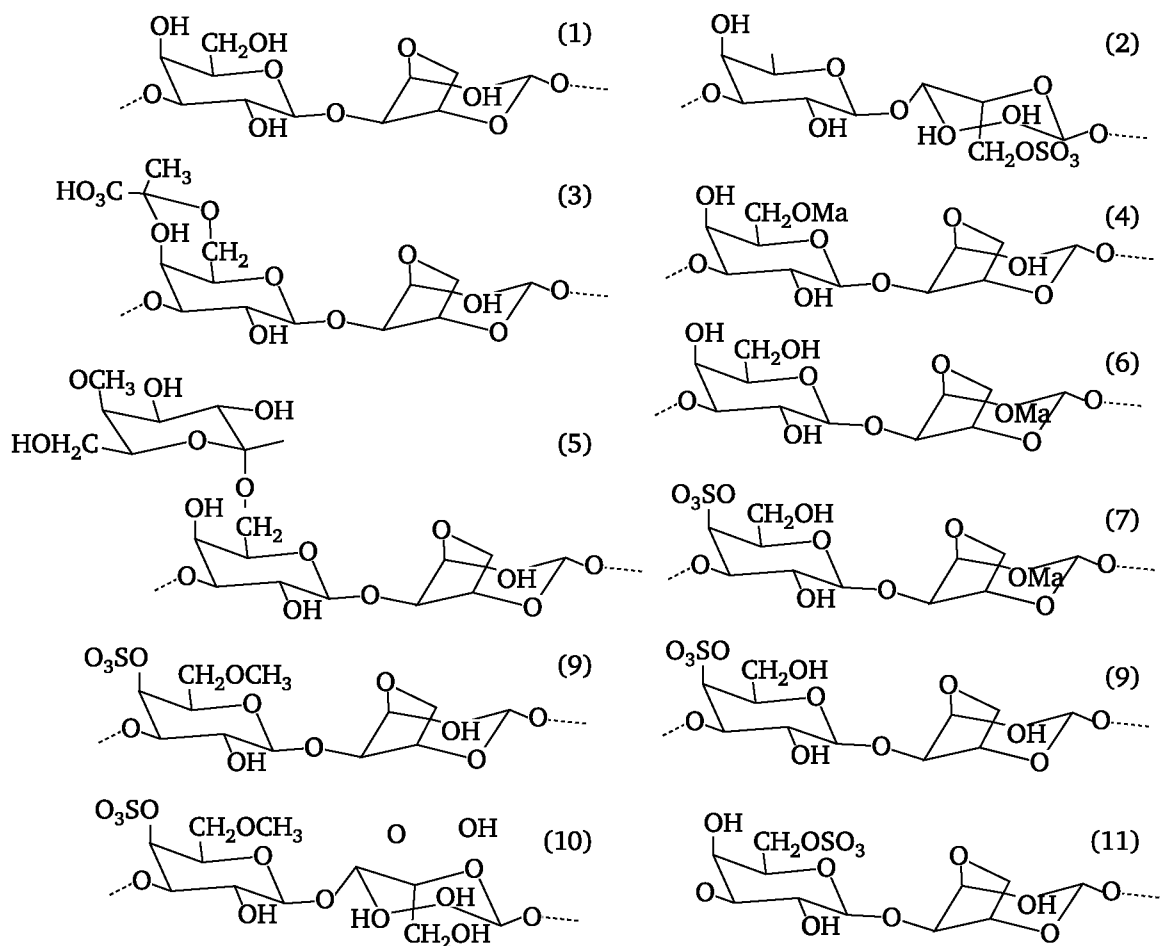


Рис. 3.1. Разновидности агаробиозы

Очень важными для образования агаробиозы являются такие экологические факторы, как доступность питательных веществ, состав субстрата, на котором произрастают водоросли, а также гидродинамические условия их произрастания. Однако решающим фактором для образования агаробиоз остается период сбора водорослей, так как агар созревает постепенно, на протяжении всего летнего сезона.

Агаробиоза — это часть молекулы агара, которая, по существу, является гелем. Она обладает высокой молекулярной массой, которая составляет более 100 тыс. Да и часто превышает даже 150 тыс. Да, а также характеризуется низким содержанием сульфатов, обычно ниже 0,15%. Другая фракция известна как *агаропектин*. Его молеку-

<sup>1</sup> Francisco C. N., Draulio C. S. et al. Structural characterization of polysaccharide obtained from red seaweed *Gracilaria caudata* (J Agardh) // Carbohydrate Polymers. 2013. Vol. 92. P. 598—603.

лярная масса обычно ниже 20 тыс. Да и наиболее часто составляет около 14 тыс. Да. В некоторых случаях содержание сульфатов достигает от 5 до 8%. Это намного ниже, чем у каррагинанов, содержание сульфатов в которых находится в диапазоне от 24 до 53%.

Агаропектин из-за его ограниченного практического использования менее изучен по сравнению с агарозой. Он не обладает свойствами каррагинанов, которые определяли бы эффективность его применения в пищевых продуктах, а процесс его производства является технологически сложным и дорогостоящим. Как упоминалось ранее, некоторые агаропектины являются полисахаридными предшественниками агароз, в которые они превращаются в результате реакций ферментативной полимеризации и десульфатирования.

### 3.1.3. Свойства агара

Свойства агара обусловлены тем, что он состоит из агарозы и агаропектина в различных соотношениях, которые зависят от источника сырья и способов его обработки. Гелеобразование агара происходит только благодаря содержанию в нем агарозы, посредством образования исключительно водородных связей.

Являясь самостоятельным гелеобразователем, который не нуждается во вспомогательных веществах, агар имеет множество различных применений в качестве пищевого ингредиента, в биотехнологии для культивирования клеток и тканей, а также в качестве носителя в электрофорезе и хроматографии.

Из агарозы получают так называемые *физические гели*, т.е. такие водные гели, структура которых образована исключительно полимерными молекулами, соединенными между собой водородными связями. Каждая молекула сохраняет свою структуру совершенно независимой, так что этот процесс является не полимеризацией, а простым электростатическим притяжением. Самым примечательным свойством физических гелей является их обратимость. Они плавятся при нагревании и снова превращаются в гель при охлаждении. Такие превращения можно проводить бесчисленное количество раз при условии отсутствия активных веществ, которые могут гидролизировать молекулы агарозы или разрушить их путем окисления.

*Химические гели* содержат полимерные молекулы, объединенные между собой ковалентными связями с образованием больших макромолекул, на основании чего этот процесс можно назвать полимеризацией, вызванной химической реакцией, которая приводит к образованию геля. Химические гели, такие как полиакриламиды, молекулы которых соединены ковалентными связями, являются необратимыми. Другим важным свойством является размер отверстий гелевой сетки, которые в случае агарозы характеризуются очень высокими пределами *эксклюзии*. Предел эксклюзии определяется размером самого большого глобулярного белка, который может перейти из геля в водный раствор. 2%-ный гель агарозы имеет предел эксклюзии, равный 30 млн Да. Учи-

тая, что не существует протеина такого размера, для калибровки используют субклеточные частицы, такие как рибосомы или вирусы.

Фракции агаропектина в агаре сужают сетку, понижая, таким образом, предел эксклюзии. Гели, которые требуют наличия катионов для образования гелевых структур, как, например, гели каррагинанов и альгинатов, занимают промежуточное положение между физическими и химическими гелями. Гели, образованные альгиновой кислотой с двух- или трехвалентными катионами, являются полностью необратимыми гелями, которые при нагревании не расплавляются. Такие гели образованы за счет ионных связей. Эти связи могут быть разорваны, например, только путем удаления связывающего иона кальция. Как правило, это осуществляется с помощью комплексообразующего агента — ЭДТА (этилендиаминтетраацетат). Следовательно, такие гели можно назвать *ионными химическими гелями*, так как они образуют ионные связи и являются необратимыми. Важное свойство гелей агара, которое зависит от содержания в них агарозы, заключается в очень высоком гистерезисе при гелеобразовании. Гистерезис определяется как разница между температурой гелеобразования (около 38°C) и температурой плавления (около 85°C).

Доказано, что степень метоксилирования углерода C 6 агаробиозы в составе агара влияет на температуру гелеобразования: более высокая степень метоксилирования соответствует агарозе из водоросли рода *Gelidiella*, наименьшая степень метоксилирования — агарозе из водоросли рода *Pterocladia*. Другими словами, чем выше степень метоксилирования C 6, тем выше температура гелеобразования. При этом метоксилирование других углеродных атомов уменьшает одновременно и температуру гелеобразования, и прочность геля. Причиной этого является неспособность гидроксильной группы, находящейся в молекуле у C 6, образовывать водородные связи из-за их расположения внутри гелевых спиралей, в то время как остальные гидроксильные группы играют роль стыковых зон для возможного образования водородных мостиков.

Традиционно прочность геля пищевого агара определяется по методу японского ученого Суи Никана (*Sui Nikan*): измеряется усилие (в граммах), при котором под действием в течение 20 с цилиндрического поршня с поверхностью 1 см<sup>2</sup> происходит разрушение геля. Этот метод является общепринятым в мире, хотя существуют и другие, более точные методы, основанные на постепенном увеличении нагрузки, что позволяет также определить эластичность геля. Однако при торговых операциях во всем мире используется метод Никана.

Синергизм с камедью рожкового дерева способны проявлять только те агары, которые выделены из водорослей родов *Gelidium* и *Pterocladia*. Синергическое действие смеси этих гидроколлоидов увеличивает прочность геля и изменяет его текстуру, улучшая эластичность, в результате чего гель становится менее хрупким. Благодаря этому возможно широкое практическое применение таких смесей.

Агары, полученные из водорослей рода *Gracilaria*, напротив, не проявляют такого синергизма. После того как часть агара была заменена камедью рожкового дерева, прочность геля уменьшилась пропорционально уменьшению содержания агара. Синергизм смеси агар — камедь рожкового дерева имеет место только благодаря наличию агаропектинов в водорослях родов *Gelidium* и *Pterocladia*, и, соответственно, в случае с водорослями рода *Gracilaria* синергизм отсутствует.

Присутствие большого количества таниновой кислоты (пента-м-дигаллоилглюкозы) может препятствовать процессу гелеобразования агара. Эта кислота в разных концентрациях содержится в различных плодах, например в тыкве, яблоках, сливах. Во избежание ингибирования процесса гелеобразования обычно достаточно добавить небольшое количество глицерина.

Процессу гелеобразования могут также препятствовать прототропные вещества, которые связывают протоны, разрушая тем самым водородные связи в молекулах агарозы.

В любом случае проблемы использования агара в пищевой промышленности, связанной с прототропными агентами, не существует, так как пищевые продукты не содержат существенных количеств таких веществ, как мочевины или иодид калия.

Как и все полисахариды, агар может подвергаться гидролизу, в результате которого снижаются его молекулярная масса и, как следствие, его студнеобразующая способность. Наиболее распространен кислотный гидролиз агаров как следствие пониженного значения pH и длительного пребывания агара в растворе при высокой температуре. Если агар не подвергается длительному температурному воздействию при pH ниже 5,5, то в целом гидролиз не сказывается на процессе гелеобразования. Щелочной гидролиз практически не идет при значениях pH ниже 8. Что касается ферментативного гидролиза, он не является существенным, поскольку агаразы (ферменты, которые расщепляют агарозу) обнаружены только в морских бактериях в отдельных бациллах и в *Esquizosaccharomycetes*, которые в пищевых продуктах обычно отсутствуют.

#### 3.1.4. Применение агара

Применение агара целиком основано на его уникальных свойствах, обусловленных его структурой физического геля: хорошей способностью к студнеобразованию, высоким гистерезисом и способностью восстанавливать первоначальную форму. Несмотря на то что агар имеет самые разнообразные области использования, в 80% случаев его применяют в качестве пищевого ингредиента, и только в 20% случаев он используется на различные биотехнологические нужды.

Агар — это пищевая добавка, которая используется во всем мире и классифицируется Федеральным управлением по вопросам безопасности качества продовольствия и медикаментов США как совершенно безопасная (GRAS). В Европе агар признан пищевой добавкой E 406,

его номер в международном химическом регистре (*Chemical Abstracts Services*) — 9002-18-0.

В способности агара к гелеобразованию важную роль играет его синергизм с другими гелеобразователями. Синергизм агара и камеди рожкового дерева, присущий агарам из агарофитов родов *Gelidium* и *Pterocladia*, улучшает прочность и текстуру геля, обеспечивая лучшие вкусовые качества за счет повышенной эластичности и устранения ломкости. Смесь агара и камеди снижает синерезис гелей, что приводит к меньшему выделению из них воды в процессе обработки, транспортировки и хранения. Таким же образом агары из водорослей рода *Gracilaria* при взаимодействии с сахаром демонстрируют повышение способности к гелеобразованию в продуктах, где содержание сахара не менее 60%, например в джемах и желе.

Добавление глицерина или сорбита в водные гели, изготовленные с использованием агара, уменьшает дегидратацию до такой степени, что при использовании этих влагоудерживающих агентов в достаточном количестве можно избежать высушивания геля на открытом воздухе. Очевидно, что чем выше относительная влажность воздуха, тем меньшее количество таких агентов надо добавлять в гель. На изменение свойств агара в течение срока его годности влияет изменение температуры хранения. Агар не имеет вкуса и абсолютно не ощущается в продуктах с тонким изысканным вкусом. Этим он отличается от гелеобразователей, для действия которых необходимо присутствие катионов (кальций и калий). Такие гелеобразователи, напротив, требуют наличия эффективных вкусоароматических веществ, чтобы скрыть характерный привкус вышеназванных катионов.

Некоторые агары с повышенной температурой плавления, например агары португальской компании Iberagar, используются для производства митсумаме (*Mitsumame*). Этот популярный японский фруктовый салат представляет собой смесь фруктов и окрашенных кубиков ароматизированного геля. После консервирования он подвергается стерилизации нагреванием, причем кубики агара при этом не расплавляются. Обычно агар растворяется в воде при постоянном перемешивании. При производстве сладких продуктов агар предварительно смешивают с сахаром, а затем эту смесь медленно, во избежание образования комков, добавляют в воду.

Если процесс требует подкисления, то его следует проводить только после полного растворения всего рецептурного количества агара и желательно при пониженной температуре, чтобы минимизировать риск гидролиза.

Учитывая, что содержание агара в конечном продукте является небольшим (его масса составляет только 0,5—1,5% от общей массы конечного продукта) и он не всасывается в желудочно-кишечном тракте человека, агар практически не обладает пищевой ценностью. Усвояемость агара составляет менее 10% от общего количества, поступившего в организм. Агар также используется при разработке диети-

ческих рецептур и в производстве диабетических продуктов питания, поскольку, в отличие от пектинов, ему не требуется наличие сахара в качестве вспомогательного вещества для гелеобразования. Можно разработать такие рецептуры очень низкокалорийных продуктов, в составе которых вместо сахара в смеси с агаром будут использоваться заменители, очищенные от кислот, солей и других примесей.

Уже много лет агар включают в американскую фармакопею как слабительное средство, так как он обладает соответствующим эффектом мягкого объемного наполнителя. С учетом этого свойства агара его вводят в состав некоторых рецептур соответствующего назначения. Агар обладает действием натурального пищевого волокна, причем он полностью растворяется, не подвергаясь гидролизу. Кроме этого, так как пищеварительная система человека не продуцирует агаразы, агар почти не переваривается в желудочно-кишечном тракте.

В настоящее время агар включен в Американский национальный справочник (*US National Formulary*) в качестве ингредиента лекарственных препаратов пролонгированного действия, который обеспечивает медленное всасывание лекарственных веществ организмом.

Любопытно отметить, что области пищевого применения агара различны в зависимости от национальных особенностей.

В табл. 3.1 показано использование агара в разных странах мира.

Таблица 3.1

Применение агара в различных регионах мира<sup>1</sup>

Применение	Регионы		
	Азия	Россия/США/ Европа	Латинская Америка
Мороженое	+	+	+
Молочный коктейль	+	+	+
Шербет	+	+	+
Ванильный пудинг	–	+	+
Кексы, торты	+	+	+
Начинки для пирогов	+	+	+
Глазурь	–	+	+
Меренги	+	+	+
Печенье	–	+	–
Конфеты (желе на агаре)	+	+	+
Десерты из фруктового желе	+	+	+
Джемы, желе	++	+	–

<sup>1</sup> Handbook of hydrocolloids / Ed. by G. O. Phillips and P. A. Williams. Cambridge : CRC Press, 2001.



Применение	Регионы		
	Азия	Россия/США/ Европа	Латинская Америка
Плавленный сыр	+	+	+
Ферментированные молочные продукты	–	+	?
Осветление вина	+	++	+
Мясные консервы	?	+	+
Сладкий картофель	++	++	?
Митцумаме	++	–	–
Желе из красной фасоли	++	–	–
Напитки из агарового желе	++	+	+ ?

Примечание. «++» — «широко применяется»; «+» — «применяется»; «–» — «не применяется»; «?» — «сведений нет»; «+?» — «предположительно применяется».

Гелеобразующие свойства агара улучшают состав твердой питательной среды для получения культуры тканей, что изначально было использовано для получения клонов орхидей.

Состав питательной среды подбирается таким образом, чтобы воспроизвести растительные образцы для последующего выращивания из них идентичного растения, но свободного от вирусов. Обычно меристему растений, подлежащих культивированию, выращивают на питательной среде соответствующего состава, обогащенную фитогормонами, такими как ауксины или цитокинины, выбор которых зависит от заданного процесса корнеобразования и (или) регулирования его скорости. После того как будет достигнута необходимая стадия развития растения, оно переносится в растительную почву для продолжения роста.

Культивирование микробов было впервые разработано Р. Кохом в 1882 г., и с тех пор этот метод остается популярным в микробиологии. Благодаря особым свойствам физических гелей, полученных из агара, температурам гелеобразования и плавления, а также их огромному гистерезису и обратимости применение агаровых гелей в микробиологии уникально, и до сих пор достойной замены им не найдено. Более того, их огромная устойчивость к ферментативному расщеплению, не характерная для других гелеобразователей, а также способность образовывать гели в отсутствие катионов позволяют использовать агары для создания питательной среды с регулируемым осмотическим давлением в зависимости от потребности клетки. Это позволяет выращивать эритроциты, бактерии, дрожжи или плесневые грибы.

Агар очень широко применяется в тех областях промышленности, где требуется высокоточная формовка. В США этот состав используется для приготовления слепков в стоматологии, в других же странах —

для гипсовых слепков археологических фрагментов или скульптур. В криминалистике агар применяется для сохранения отпечатков следов или других улик. Достоинством агара, определяющим его широкое использование, является способность гелей агара к обратимости, благодаря которой путем простого охлаждения агар превращается из раствора в гель.

Гели можно сохранять очень долгое время в тубиках, подобных тубикам для зубных паст. Перед употреблением содержимое тубика расплавляют в емкости с кипящей водой, а затем расплав переносят в форму, предназначенную для изготовления зубного оттиска. Как только достигается необходимая температура (39°C), делают оттиск зуба (или другого предмета, подлежащего копированию), выдерживая при температуре 36°C до образования агарового геля. Для этой цели, как правило, применяется агар, выделенный из агарофита рода *Gelidium*.

## 3.2. Каррагинан

Каррагинан (Е 407) по химической природе близок к агару и агароиду. Название его происходит от названия ирландского города Каррик. Также его называют *ирландским мхом*. Каррагинан входит в состав красных водорослей, его структура гетерогенна. Различают несколько типов идеальных каррагинанов, обозначаемых греческими буквами лямбда, кси, каппа, йота, мю и ню.

Тип каррагинана обуславливается видом водорослей. Так, λ-каррагинан, имеющий высокую гидрофильность, проявляет свойства только загустителя. Причиной этого является расположение макромолекул на значительном расстоянии, препятствующем образованию связей. Макромолекулы κ- и ι-каррагинанов, растворяющиеся при повышенных температурах, и после охлаждения образуют зоны сцепления, характерные для структурной сетки геля, проявляя свойства студнеобразователей.

Каррагинан используется как структурообразователь при производстве плавленых сыров, сгущенного молока, соусов, желе, муссов, халва-рина. Он не расщепляется ферментами в желудочно-кишечном тракте и может применяться в производстве низкокалорийных продуктов.

ДСП по рекомендации Экспертного комитета по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ составляет до 75 мг на 1 кг массы тела. Промышленное применение находит не только каррагинан, но и его натриевая, калиевая и аммонийная соли.

### 3.2.1. Краткая схема производства каррагинана

Основными видами красных водорослей, используемых в промышленном производстве каррагинана, являются виды *E. cottonii* и *E. spinosum*.

Они представляют собой покрытые шипами растения в виде кустарников высотой приблизительно 50 см, которые растут на рифах и в узких лагунах в районах Филиппинских и Индонезийских островов, на Дальнем Востоке. Из водорослей вида *E. cottonii* получают к-каррагинан, а из *E. spinosum* — ι-каррагинан. Самым известным видом красных водорослей является *Chondrus crispus* — маленькое растение, имеющее вид кустарника высотой всего около 10 см, которое широко распространено на побережье Северной Атлантики. Каррагинан, полученный из этого вида водорослей, содержит одновременно и к-, и λ-типы. Однако установлено, что эти типы находятся не в одном растении, а лишь в растениях, произрастающих вместе<sup>1</sup>. Вид *Gigartina* представляет собой большие растения высотой до 3 м, которые извлекаются из глубоких холодных прибрежных вод около Чили и Перу для получения к- и λ-каррагинанов. Водоросли рода *Furcellaria* растут в холодных водах около Северной Европы и Азии и используются для получения к- и λ-каррагинанов.

Процесс производства каррагинанов основан на экстрагировании. Важно, чтобы выбранные водоросли были созревшими. Поэтому процесс отбора как первая стадия производства крайне важен. Отобранные по степени зрелости водоросли промывают с целью удаления из них песка и камней. Затем быстро высушивают, чтобы предотвратить микробиологическую деградацию, сохранив, таким образом, качество каррагинана. После этого водоросли упаковывают и транспортируют на заводы, где они хранятся до момента использования. Заводы, находящиеся недалеко от мест сбора водорослей, могут использовать влажные водоросли, что позволяет избежать дорогостоящих процессов высушивания и последующей регидратации. Для производства высококачественных каррагинанов и конечных продуктов необходимы правильный отбор водорослей и понимание взаимосвязи между условиями процесса извлечения и свойствами целевого продукта.

После того как выбран нужный сорт морских водорослей, их подвергают щелочной обработке. Выбор щелочи зависит от заданного солевого типа каррагинана, что оказывает влияние на свойства полученного экстракта, включая диспергирование, гидратацию, загущение и гелеобразование. Длительное воздействие щелочи способствует внутримолекулярному преобразованию с модификацией главной цепи полисахаридной молекулы.

В молекулах к-каррагинана образованный в результате этого преобразования ангидридный мостик обуславливает формирование из двух соседних цепей спиралевидные структуры, которые после нейтрализации сульфатных групп соответствующими катионами агрегируют, образуя соединительные (стыковые) зоны. Следовательно, модифицированные щелочью каррагинаны образуют твердые, хрупкие гели. Йота-каррагинаны модифицируют щелочью, для того чтобы они образовывали слабые, эластичные гели. После экстракции и модификации

---

<sup>1</sup> Handbook of hydrocolloids.

разбавленные растворы каррагинанов фильтруют, очищают высокоскоростным центрифугированием и затем концентрируют одним из известных способов. Далее для образования волокнистой массы ее осаждают из раствора с помощью изопропилового спирта. Выделенную массу прессуют с целью удаления всех примесей, а затем высушивают.

В альтернативном способе выделения используется особое свойство к-каррагинана образовывать гель в присутствии солей калия. Осаждение к-каррагинана осуществляют концентрированным раствором хлорида калия. Осадок в виде волокнистой массы затем обезвоживают прессованием. Для облегчения процесса обезвоживания осажденный каррагинан может быть подвергнут процессу замораживания/оттаивания. Отпрессованные волокна затем высушивают и измельчают до заданного размера частиц.

Для производства экстрактов с определенными свойствами каждый производитель осуществляет строгий контроль сырья и технологических параметров. Экстракты характеризуются по загущающим и гелеобразующим свойствам, а целевые продукты производят смешиванием различных экстрактов с целью стандартизации их состава и свойств, которые будут удовлетворять требованиям покупателей и соответствовать конкретному назначению.

### 3.2.2. Структура каррагинана

Каррагинан — это линейный полисахарид с высокой молекулярной массой, содержащий повторяющиеся дисахаридные фрагменты из галактозы и 3,6-ангидрогалактозы (3,6 AG) как в сульфатированной, так и в несulfатированной формах, которые соединены гликозидными  $\alpha$ -(1→3) и  $\beta$ -(1→4)-связями. Существует практически бесконечное число различных типов каррагинанов, но описаны химические свойства только нескольких идеализированных<sup>1</sup>.

Основные типы каррагинанов —  $\lambda$ ,  $\kappa$  и  $\iota$  — могут быть получены в чистой форме путем селективного экстрагирования.

Учеными установлено, что  $\kappa$ - и  $\iota$ -каррагинаны образуются из  $\mu$ - и  $\eta$ -каррагинанов, являющихся их структурными предшественниками, в результате внутримолекулярной перегруппировки, которая происходит при обработке щелочью. Основные дисахаридные фрагменты, лежащие в основе молекул различных типов каррагинанов, представлены на рис. 3.2.

Каррагинаны различаются в зависимости от содержания в них 3,6-ангидрогалактозы и этерифицированных сульфатных групп.

Вариации этих компонентов оказывают влияние на гидратацию, прочность геля и текстуру, температуру плавления и гелеобразования, синерезис и синергизм. Нивелирование различий проводится путем выбора типа морских водорослей, процесса обработки и купажирования разных экстрактов.

---

<sup>1</sup> Handbook of hydrocolloids.

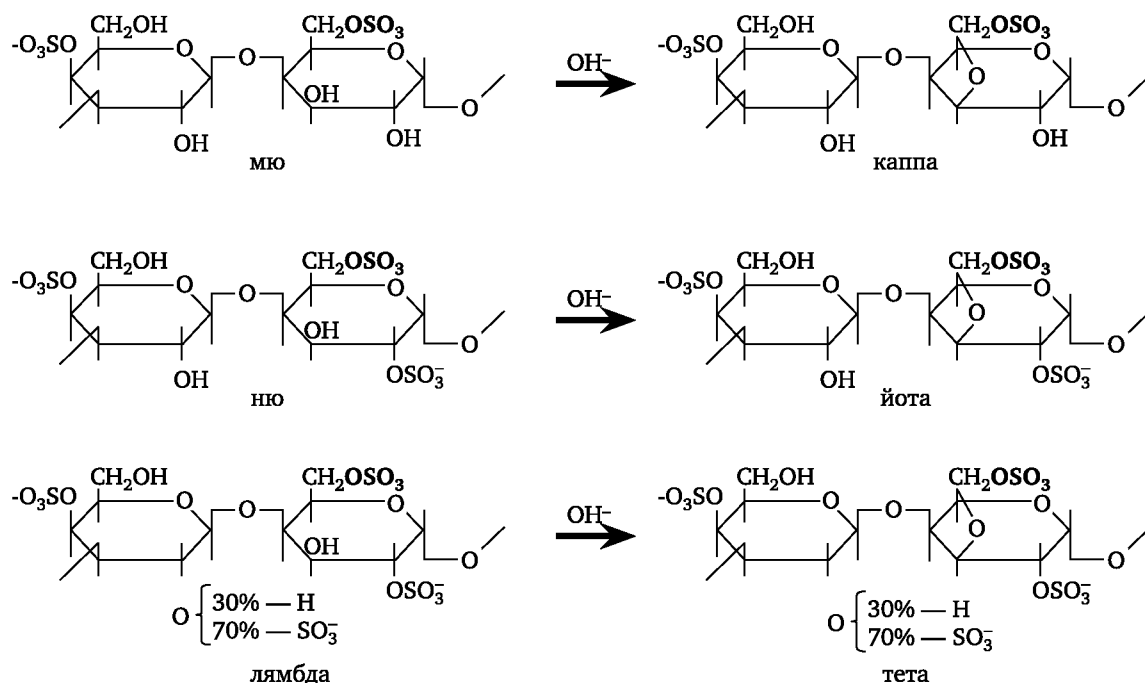


Рис. 3.2. Структуры каррагинанов (щелочное преобразование)

Содержание этерифицированных сульфатных групп и 3,6-ангидрогалактозы в к-каррагинане обычно составляет 5 и 34%, а в ι-каррагинане — 32 и 30% соответственно. λ-каррагинан содержит 35% этерифицированных сульфатных групп и почти или вовсе не содержит 3,6-ангидрогалактозу. Даже фуцеллеран, который ранее называли датским агаром, включает 16—20% сульфатных групп. Такие высокие уровни сульфатных групп в каррагинанах отличают их от низкосульфатного агар-агара, в котором содержание этих групп всегда ниже 4,5%, а обычно — 1,5—2,5%.

Для пищевого применения каррагинан лучше всего описывать как «экстракт из красных морских водорослей (семейство *Rhodo*), содержание этерифицированных сульфатных групп в котором составляет 20% и выше и молекулы которого включают чередующиеся гликозидные α-(1→3)- и β-(1→4)-связи»<sup>1</sup>.

Каррагинан — это полидисперсное вещество с высокой молекулярной массой. Молекулярная масса промышленных к-каррагинанов составляет 400 000—560 000 Да, а каррагинанов из водорослей рода *Eucheima* — обычно 615 000 Да<sup>2</sup>.

В состав всех каррагинанов входит некоторое количество (менее 5%) веществ, молекулярная масса которых ниже 100 000 Да; считается, что эти вещества присутствуют в нативных морских водорослях.

### 3.2.3. Свойства каррагинана

Способность повышать вязкость и образовывать гель у разных типов каррагинанов неодинакова. Например, к-каррагинаны образуют твер-

<sup>1</sup> Handbook of hydrocolloids.

<sup>2</sup> Ibid.

дый гель с ионами калия, в то время как на ι- и λ-каррагинаны присутствие этих катионов оказывает незначительное влияние. ι-каррагинаны взаимодействуют с ионами кальция и образуют мягкие эластичные гели, а на свойства λ-каррагинанов присутствие этих солей не влияет. Применение комбинаций каррагинанов требует значительного опыта, а также знания свойств отдельных типов каррагинанов.

Все каррагинаны растворимы в горячей воде. Однако только λ-каррагинаны и натриевые соли κ- и ι-каррагинанов растворимы в холодной воде. λ-каррагинаны образуют вязкие растворы, которые обладают псевдопластичностью или устойчивостью к сдвиговому воздействию, например в процессе перекачивания насосом или перемешивания. Такие растворы используются в качестве загустителей, особенно при изготовлении молочных продуктов, обладающих «телом» и не слипающейся, кремообразной текстурой.

Воздействие температуры является очень важным фактором при выборе типа каррагинана для использования в пищевой системе. Все каррагинаны гидратируют при высоких температурах, а κ- и ι-каррагинаны обладают низкой вязкотекучестью. При охлаждении эти каррагинаны превращаются в гель при температуре 40—60°C в зависимости от присутствия катионов, образуя различные гелевые текстуры.

Растворы каррагинанов теряют вязкость и прочность геля в системах, имеющих рН ниже 4,3. Причиной этого является автогидролиз, который происходит при низких значениях рН и вследствие которого каррагинан в кислотной форме расщепляет молекулу по связи 3,6-ангидрогалактозы.

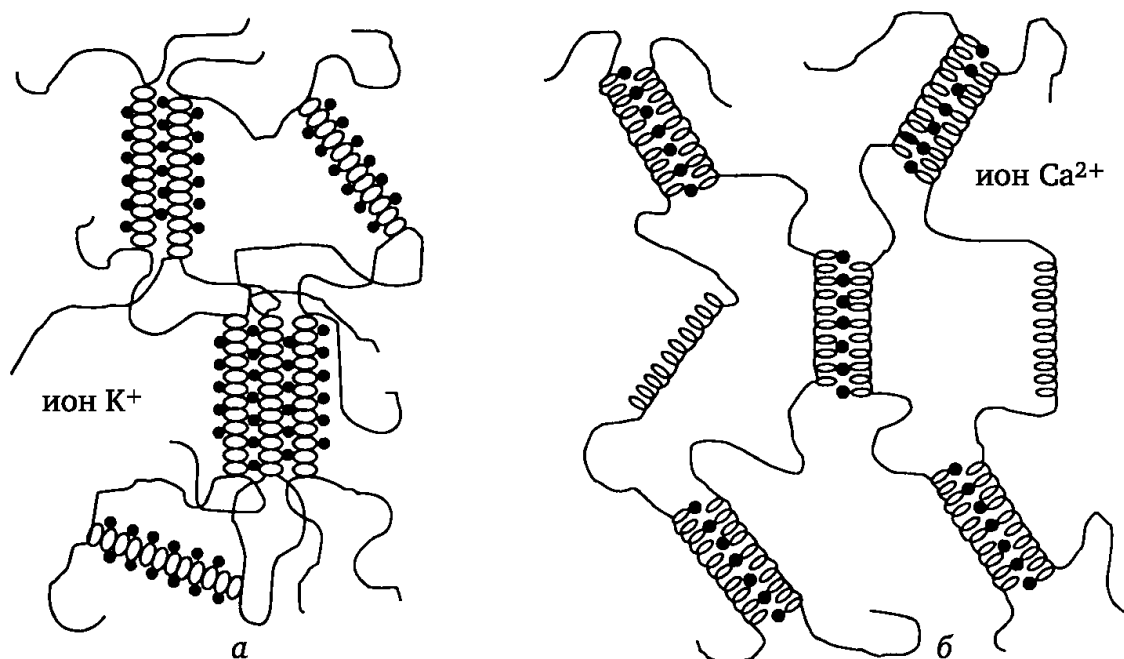
Скорость автогидролиза увеличивается с повышением температуры и при низком уровне содержания катионов.

Горячие растворы κ- и ι-каррагинанов при охлаждении до температуры 40—60°C образуют различные по свойствам гели в зависимости от наличия катионов. Гели являются термообратимыми и обладают гистерезисом, или разницей между температурами гелеобразования и плавления. Эти гели стабильны при комнатной температуре, но могут быть повторно расплавлены при нагревании до температуры, превышающей на 5—20°C температуру гелеобразования. При охлаждении происходит повторное образование геля.

Для эффективного использования каррагинанов важен ионный состав пищевой системы. Например, κ-каррагинану необходимы ионы калия для стабилизации стыковых зон внутри характерного твердого, ломкого геля, что иллюстрирует рис. 3.3, а. Для создания мостиков между соседними молекулярными цепями и тем самым образования типичного мягкого, эластичного геля ι-каррагинану необходимы ионы кальция (рис. 3.3, б).

Присутствие этих ионов является также очень важным для температуры гидратации, а как следствие, температур гелеобразования и плавления. Например, ι-каррагинаны в воде гидратируют при комнатной

температуре, но добавление в раствор соли повышает температуру гелеобразования и делает ее выше обычной, что используется в приготовлении соусов (заправок) для салатов, которые изготавливаются холодным способом.



**Рис. 3.3. Гелеобразование κ- и ι-каррагинанов в присутствии катионов**

В присутствии солей натрия κ-каррагинан гидратирует при 40°C, но тот же каррагинан в солонине полностью гидратирует лишь при температуре 55°C и выше.

#### **3.2.4. Применение каррагинана**

Каппа-каррагинаны формируют твердые хрупкие гели, обладающие низкой устойчивостью к замораживанию/оттаиванию, тогда как ι-каррагинаны образуют тиксотропные растворы или очень эластичные гели, обладающие высокой устойчивостью к замораживанию/оттаиванию.

Для получения гелевых текстур, обладающих промежуточными свойствами стабильности при замораживании/оттаивании, а также способностью связывать жидкость, возможно смешивание этих двух типов каррагинанов.

Смеси κ-каррагинана и осветленной камеди рожкового дерева можно использовать при получении глазурей и желе для тортов и открытых пирогов, а также при разработке рецептов прозрачных десертных гелей на водной основе с эластичной когезионной гелевой текстурой, подобной желатину. Конжаковая мука (E 425(i)) взаимодействует с κ-каррагинаном даже более интенсивно, чем камедь рожкового дерева, и образует более прочные эластичные гели, которые по крайней мере в четыре раза прочнее гелей, полученных с применением только κ-каррагинана.

Возможно, самым известным синергическим взаимодействием каррагинана является взаимодействие с молочным белком. В числе первых примеров использования каррагинанов было их применение в молочных гелях и начинках для открытых пирогов, а также стабилизация сгущенного молока и мороженого.

Йота-каррагинан в комбинации с крахмалом увеличивает объем десерта в четыре раза по сравнению с десертом, изготовленным при использовании только крахмала.

Десертные гели на водной основе, а также глазури для тортов — типичные области применения каррагинана. Они представляют собой продукты на основе прочных, хрупких гелей к-каррагинана, текстура которых модифицирована для придания соответствующих свойств эластичности, когезионности, а также регулирования синерезиса путем введения ι-каррагинана.

Последние разработки по созданию применяемых в этой области комбинаций гидроколлоидов дают возможность производить вегетарианские продукты, внешний вид и текстура которых очень схожи с традиционными продуктами, приготовленными с использованием желатина. Положительным отличием таких продуктов являются ускоренное гелеобразование и стабильность геля при комнатной температуре.

Аналогичные гели используются также для приготовления заливного, мясных консервов, кормов для домашних животных и готовых мясных изделий, подлежащих нарезке ломтями. В последнем случае каррагинан вводится для сохранения влажности, объема, улучшения способности нарезать на ломтики, вкусовых ощущений и сочности.

Другими областями применения, в которых используются стабилизирующие свойства этой сетки обратимого геля, являются соевое молоко и стерилизованные молочные напитки. Более высокие концентрации каррагинана создают мягкие эластичные гели, которые подходят для приготовления соусов к мясным консервам и кормам для домашних животных, а также для различных зубных паст.

Очистка пива и вина представляет собой использование, основанное на реакции каррагинана с белком. Крупные частицы к-каррагинана используются для взаимодействия с белковыми веществами и небольшими фрагментами белковых молекул, образованными в ходе пастеризации. Такое взаимодействие приводит к образованию агрегатов, которые легко фильтруются, что обеспечивает очистку пива и позволяет снизить мутность, появляющуюся при его охлаждении.

Пудинги на молочной основе были первым применением каррагинана, получаемого из водоросли *Chondrus crispus*, которая собиралась в Ирландии. Водоросль кипятили в молоке, и экстрагированный при этом каррагинан образовывал при охлаждении гель. Эти свойства сейчас широко используются во всем мире в производстве быстрорастворимых продуктов и продуктов быстрого приготовления, таких как пироги, кремные десерты и муссы.



Каррагинан используется также для стабилизации и предотвращения отделения сыворотки в целом ряде молочных продуктов. К ним относятся молочные коктейли, шоколадное молоко, пастеризованные и стерилизованные сливки. В этом случае каррагинан взаимодействует с молочным белком и образует стабилизационную сетку, которая поддерживает во взвешенном состоянии частицы, например частицы какао в шоколадном молоке.

Плавленный сыр — еще одна область применения, в которой используются реакционная способность белка и гелеобразующие свойства каррагинана. Плавленный сыр производят путем введения в сырную массу солей-плавителей или эмульгирующих солей с целью регулирования температуры плавления с одновременным сохранением твердости и вкусового ощущения, а также приданием свойств, обеспечивающих целостность сырных ломтиков и необходимую твердость, позволяющую получать тертый сыр. В таких продуктах можно понизить содержание сыра и заменить его на гель, содержащий 0,5—3,0% каррагинана, продукт будет обладать прекрасными вкусовыми свойствами, а также способностью плавиться, измельчаться на терке и нарезаться.

Фурцеллерану — веществу, экстрагируемому из водорослей вида *Furcellaria*, — в соответствии с европейским пищевым законодательством присвоен персональный код Е 408. Однако впоследствии с учетом структурного и функционального сходства каррагинана и фурцеллерана оба эти гидроколлоида были переклассифицированы и объединены под номером Е 407.

В ЕС каррагинан внесен в Приложение 1 Директивы 95/2 ЕС «Пищевые добавки за исключением красителей и подсластителей». Каррагинан одобрен как Е 407 в списке разрешенных эмульгаторов, стабилизаторов, загустителей и гелеобразователей в количествах *quantum satis* — необходимых для достижения заданного технологического эффекта.

В 2014 г. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) и Комитет экспертов по пищевым добавкам (JECFA) пришли к выводу, что каррагинан безопасен для использования в молочных смесях в концентрациях до 1 г на литр.

В США каррагинан относят к общепризнанным безопасным веществам (GRAS) в соответствии с директивами Федерального управления по вопросам качества продовольствия и медикаментов.

В России каррагинан также разрешен к использованию без ограничений для производства детских молочных смесей и молочных продуктов для детского питания.

### 3.3. Альгинаты

Альгиновые кислоты и их соли (альгинаты) — Е 400, Е 401, Е 402, Е 403, Е 404 — загустители, стабилизаторы и гелеобразующие веще-

ства, получаемые из бурых водорослей *Phaeophyceae*. Они представляют собой полисахариды, состоящие из остатков D-маннуроновой и L-гиалуроновой кислот. Альгиновые кислоты в воде не растворимы, но связывают ее. При нейтрализации карбоксильных групп альгиновой кислоты образуются альгинаты, которые растворимы в горячей и холодной воде.

Альгинатные гели устойчивы к действию как низких, так и высоких температур, что выгодно отличает их от гелей агар-агара, желатина, каррагинана. Они совместимы с белками и полисахаридами, несовместимы с водорастворимыми спиртами, кетонами. При добавлении молочной кислоты в гели альгиновой кислоты значительно увеличивается стойкость по отношению к хелатам. В гели альгината натрия из молочных продуктов можно добавлять различные пищевые добавки, при этом повышается стойкость вкуса, запаха, цвета. Такие смеси легко поддаются термической обработке в условиях высокого давления, не теряют свойств при хранении.

Реологические свойства альгинатного геля можно изменить в желаемом направлении путем «сшивания» структуры полисахарида, например, с помощью ферментов.

Альгинаты не усваиваются организмом человека, но способствуют выводу тяжелых металлов и некоторых других веществ.

Таким образом, альгиновые кислоты и альгинаты применяют в пищевой промышленности в качестве гелеобразователя при производстве мармелада, фруктового желе, конфет, мороженого (для регулирования процесса кристаллизации и создания равномерной структуры, замедления таяния), соусов и заливок (для получения гладкой, приятной на вкус, нераспадающейся на фракции эмульсии), сбитых кремов (для предотвращения выделения воды при замораживании), пива (для контроля пенообразования в заданных пределах).

Согласно данным экспертного Комитета по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ альгиновая кислота, альгинат натрия, альгинат кальция и пропиленгликольальгинаты имеют статус пищевой добавки и суточные допустимые дозы для первых трех биополимеров составляют до 50 мг/кг, для пропиленгликольальгината — до 25 мг/кг.

### 3.3.1. Краткая схема производства альгинатов

Альгинат является самым важным полисахаридом в бурых водорослях, составляя до 40% сухого вещества. Он находится в межклеточной матрице в виде геля, содержащего ионы натрия, кальция, магния, стронция и бария. Благодаря своей водоудерживающей способности, а также гелеобразующим, вязкообразующим и стабилизирующим свойствам альгинат широко применяется в промышленности.

Впервые альгинат был описан британским химиком Е. К. К. Стенфордом (*E. C. C. Stanford*) в 1881 г.

Так как внутри водоросли альгинат находится в нерастворимой форме, а состав противоионов определяется ионообменным равнове-

сием с морской водой, первым шагом в производстве альгината является обмен протонами посредством его экстрагирования из измельченной ткани водоросли с помощью неорганической кислоты (0,1—0,2 М).

На втором этапе процесса альгиновую кислоту переводят в растворимую форму посредством нейтрализации, например карбонатом натрия или гидроксидом натрия, с целью образования растворимого в воде альгината натрия.

Растворимый альгинат натрия осаждают спиртом, хлоридом кальция или неорганической кислотой. При необходимости его переводят в натриевую форму, затем высушивают и измельчают. Кроме альгината натрия производят также и другие растворимые альгинаты, такие как соли калия и аммония.

Единственным производным альгинатов, на сегодняшний день имеющим промышленное значение, является пропиленгликольальгинат (ПГА), который получают методом этерификации альгината оксидом пропилена. Пропиленгликольальгинат используется при производстве пива и соусов для салатов, так как он обладает высокой растворимостью при низких значениях pH.

### 3.3.2. Структура альгинатов

Альгинаты представляют собой семейство неразветвленных бинарных сополимеров, образованных остатками  $\beta$ -D-маннуроной кислоты (М) и  $\alpha$ -L-гулурановой кислоты (Г), соединенными (1→4)-связью, сильно различающимися по составу и последовательности (рис. 3.4, а, б).

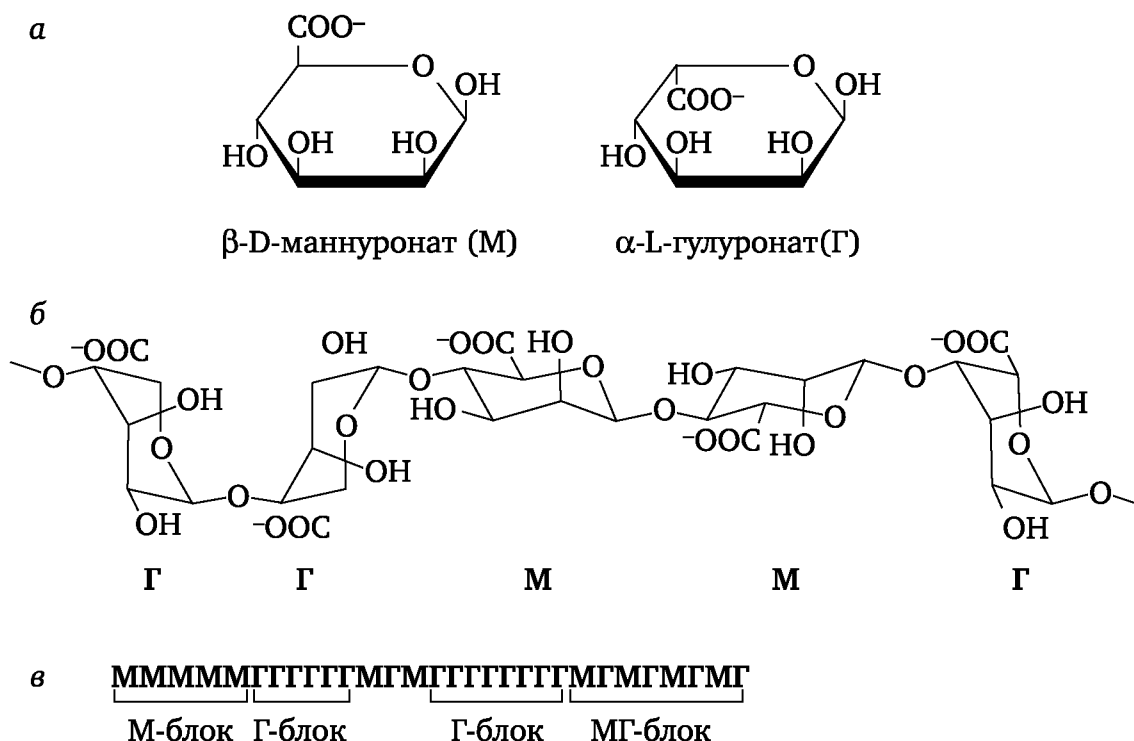


Рис. 3.4. Структурные характеристики альгинатов:

а — мономеры альгината; б — конформация цепи; в — блочное распределение

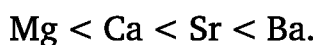
Методом частичного кислотного гидролиза и фракционирования альгинат можно разделить на три фракции различного состава. Две из них содержат почти гомополимерные молекулы гиалуроновой и маннуроновой кислот соответственно, а третья фракция состояла из почти равных пропорций обоих мономеров и, как было показано, содержала большое количество МГ димерных остатков.

На основании этого был сделан вывод о том, что альгинат является настоящим блочным сополимером, состоящим из гомополимерных участков М и Г, называемых М- и Г-блоками соответственно, в которые входят участки другой структуры (МГ-блоки; рис. 3.4, в).

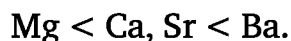
Альгинаты, как и другие полисахариды, полидисперсны в отношении молекулярно-массового распределения. В этом отношении они более напоминают синтетические полимеры, чем другие биополимеры, такие как белки и нуклеиновые кислоты.

Способность альгинатов связывать ионы является основой их гелеобразующих свойств. Сродство молекул альгинатов к поливалентным катионам находится в зависимости от их состава.

Сродство альгинатов к щелочноземельным металлам возрастает в порядке



Это уникальное свойство альгинатов отличает их от других полианионов. Единственным полианионом, напоминающим альгинаты с этой точки зрения, является пектовая/пектиновая кислота, сродство которой следует схеме



Высокая избирательность между такими похожими ионами, как щелочноземельные металлы, свидетельствует о том, что способ связи может зависеть не только от неспецифического электростатического взаимодействия, но и от некоторого хелатообразования, вызванного структурными особенностями Г-блоков. Это характерное свойство было в итоге объяснено так называемой *моделью яичной упаковки*, основанной на соединениях конформаций гиалуронатных остатков.

### 3.3.3. Свойства и применение альгинатов

Принято считать, что благодаря уникальному свойству альгинатных гелей становиться твердыми при охлаждении основное направление применения альгинатов обычно связано именно с их гелеобразным состоянием.

В отличие от гелей большинства гелеобразующих полисахаридов формирование альгинатных гелей происходит в холодном состоянии.

В принципе это означает, что гелеобразование альгинатов практически не зависит от температуры. Однако кинетика процесса гелео-

бразования может быть существенно модифицирована при изменении температуры. Свойства конечного геля также изменятся, если в ходе гелеобразования температура была непостоянной. Причина состоит в том, что альгинатные гели являются неравновесными и, следовательно, зависят от условий формирования. Другим следствием термонеобратимости является то, что альгинатные гели стабильны при нагревании. На практике это означает, что такие гели можно нагревать, не вызывая при этом их плавления. Данное свойство обуславливает возможность использования альгинатов в кремах для выпечки. Однако следует помнить, что альгинаты подвержены процессам химического разрушения, поэтому продолжительное нагревание при низких или высоких pH может привести к дестабилизации геля.

Альгинат является полиэлектролитом, т.е. при благоприятных условиях в смешанных системах альгинаты могут электростатически взаимодействовать с другими заряженными полимерами (например, белками), что приводит к фазовому переходу или повышению вязкости. Такие типы взаимодействий можно использовать для стабилизации и повышения механических свойств, например, некоторых реструктурированных продуктов.

Для производства продуктов питания чаще применяют альгинат натрия, который зарегистрирован в качестве пищевой добавки E 401 и применяется как загуститель и стабилизатор.

Допустимая норма суточного потребления альгината натрия составляет не более 20 мг/кг веса. Добавка E 401 разрешена для использования в большинстве стран мира, а также в Российской Федерации.

В США альгинаты аммония, кальция, калия и натрия входят в список стабилизаторов, которые являются общепринятыми безопасными добавками (GRAS). Пропиленгликольальгинат одобрен для использования в качестве пищевой добавки (применяется как эмульгатор, стабилизатор или загуститель), а также в некоторых областях промышленного применения (покрытие свежих цитрусовых фруктов, инертный пестицидный активатор, а также компонент бумаги и бумажного картона при контакте с водными и жирными пищевыми продуктами).

## **Контрольные вопросы и задания**

1. Какие гидроколлоиды получают из водорослей?
2. Опишите краткую схему производства агара.
3. Сравните способы получения агара методом замораживания/оттаивания и синерезиса.
4. Что представляет собой агар с точки зрения своей структуры?
5. Опишите основные свойства агара.
6. Где находит применение агар?
7. Опишите краткую схему производства каррагинана.
8. Что представляет собой каррагинан с точки зрения своей структуры?
9. Сравните и охарактеризуйте типы каррагинанов.

10. Опишите свойства каррагинана по его типам.
11. Где находят применение разные типы каррагинана?
12. Опишите краткую схему производства альгинатов.
13. Что представляет собой альгинат с точки зрения своей структуры?
14. Опишите основные свойства альгинатов.
15. Где находят применение альгинаты?

## Глава 4

# МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ГИДРОКОЛЛОИДЫ

### 4.1. Ксантановая камедь

*Ксантановая камедь* — внеклеточный полисахарид, продуцируемый микроорганизмами *Xanthomonas campestris*.

Это линейный полисахарид, содержащий большое число боковых трисахаридных цепей. К ним присоединены ацетильные группы и группы пировиноградной кислоты. Благодаря такой структуре боковых цепей цепь ксантана необычайно прочно защищена от химического и ферментативного гидролиза. Молекулярную массу и свойства ксантана можно регулировать, изменяя условия жизнедеятельности микроорганизмов. Ксантан растворим в холодной и горячей воде, растворах сахара и молоке. Водные растворы ксантана обладают необычным свойством — при механической нагрузке (размешивании, перекачивании насосом и т.д.) они утрачивают вязкость. Как только механическое воздействие заканчивается, моментально восстанавливается первоначальная вязкость.

Применяется ксантан в комбинации с другими гидроколлоидами, особенно для получения структуры сгущенных пищевых продуктов, которые употребляются в холодном виде, в качестве загустителя при производстве соусов, растворимых супов, кетчупа, замороженных продуктов. ДСП ксантана, установленное экспертным комитетом по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ, — до 10 мг на 1 кг массы тела.

#### 4.1.1. Краткая схема производства ксантановой камеди

Полисахарид образуется в ходе сложного ферментативного процесса на поверхности клеточной стенки бактериями *Xanthomonas campestris* в течение их обычного жизненного цикла. В природе эти бактерии обитают на листьях овощей семейства *Brassica*, таких как капуста.

В промышленности ксантановую камедь получают посредством аэробного брожения чистых культур бактерий *Xanthomonas campestris*.

Культивирование производится в насыщенной кислородом среде, содержащей глюкозу, азот и различные микроэлементы. Чтобы обеспе-

чить посев микроорганизмов на завершающей стадии ферментации, процесс инокуляции проводят в несколько этапов.

После завершения ферментации бульон пастеризуют для инактивации бактерий, а ксантановую камедь выделяют осаждением изопропиловым спиртом. Затем продукт высушивают, измельчают и фасуют.

#### 4.1.2. Структура ксантановой камеди

Первичная структура ксантановой камеди, изображенная на рис. 4.1, состоит из линейно связанных (1→4)-молекул β-D-глюкозы, которые образуют основную цепь (структура аналогична целлюлозе), где каждый второй глюкозный остаток (при третьем углеродном атоме) содержит боковую цепь из трех моносахаридных единиц.

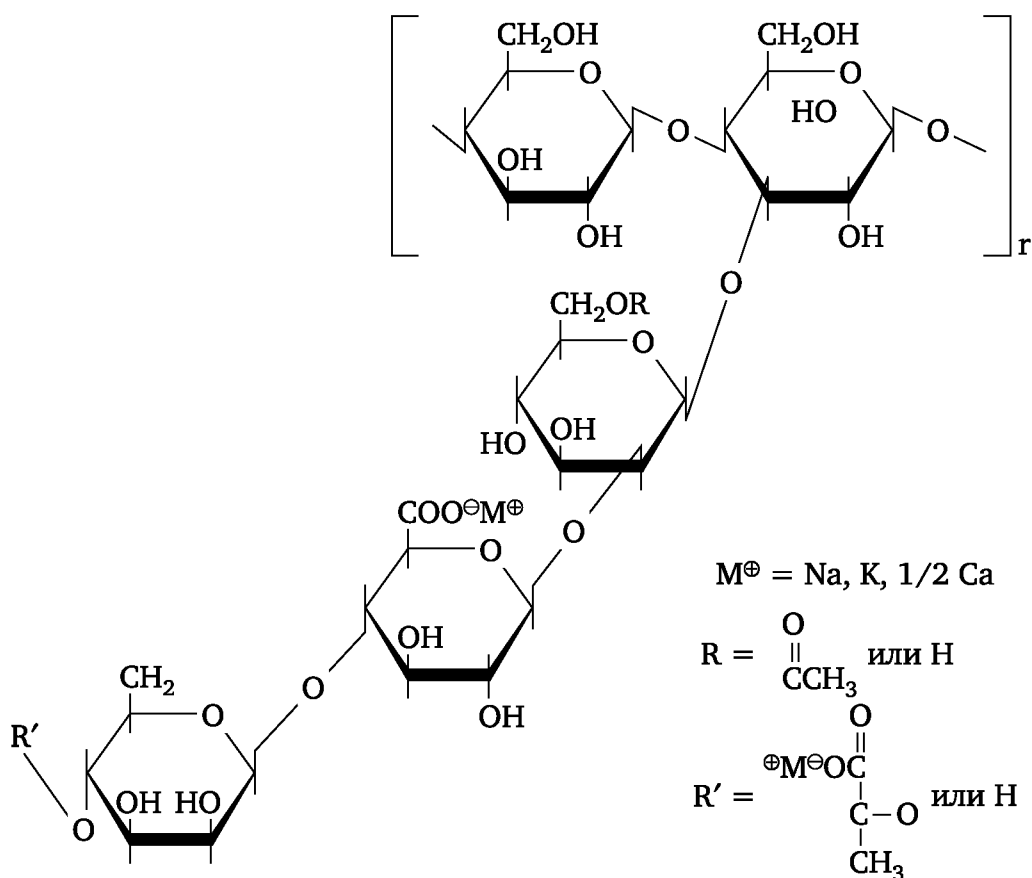


Рис. 4.1. Первичная структура ксантановой камеди

Трисахарид боковой цепи включает остаток глюкуроновой кислоты, соединенный (1→4)-связью с концевым единичным остатком маннозы и (1→2)-связью — со вторым остатком маннозы, примыкающим к основной цепи.

Приблизительно 50% концевых маннозных остатков содержат пирuvatную группу, а неконцевые (примыкающие к основной цепи) — ацетатную группу при шестом углеродном атоме.

Исследования методом рентгеновской дифракции ориентированных волокон камеди ксантана позволили идентифицировать конформацию молекулы ксантана как правозакрученную пятиявитковую спираль



с шагом 4,7 нм, в которой длина дисахаридного структурного фрагмента основной цепи соответственно составляет 0,94 нм. В растворе боковые цепи окружают основную цепь молекулы, обеспечивая тем самым защиту лабильной  $\beta$ -(1→4)-связи от внешних воздействий.

Считается, что именно это защита обуславливает стабильность камеди при неблагоприятных условиях.

### 4.1.3. Свойства ксантановой камеди

Научные представления о строении и конформационном состоянии молекул ксантановой камеди во многом объясняют уникальные свойства ее растворов.

Растворы ксантановой камеди высокопсевдопластичны. При увеличении сдвиговых напряжений вязкость резко падает. После снятия сдвигового напряжения исходная вязкость восстанавливается почти моментально. Такое поведение является следствием способности ксантановых молекул образовывать в растворе агрегаты за счет возникновения водородных связей и переплетения полимерных молекул (табл. 4.1).

Таблица 4.1

**Взаимосвязь структуры и свойств ксантановой камеди**

Структурные особенности	Свойства
Агрегаты сложного строения со слабыми межмолекулярными связями	Высокая вязкость при малых скоростях сдвига (свойства стабилизации суспензии); высокая вязкость при низких концентрациях; высокая эластичность; псевдопластичность
Жесткая спиралевидная конформация, комплексы, образованные за счет водородных связей, отрицательно заряженные боковые цепи	Устойчивость к температуре, совместимость с солями
Основная цепь защищена окружающими ее боковыми цепями	Устойчивость к воздействию кислот, щелочей и ферментов

Такая высокоупорядоченная сеть переплетенных жестких молекул имеет высокую вязкость при низких скоростях сдвига, что в практическом плане объясняет необыкновенные суспендирующие свойства растворов ксантановой камеди.

Под воздействием приложенного сдвигового напряжения эти агрегаты постепенно разрушаются, что и объясняет высокую псевдопластичность растворов ксантановой камеди.

Растворы ксантановой камеди 1%-ной или более высокой концентрации почти гелеподобны в состоянии покоя, но те же самые растворы легко текучи и оказывают очень низкое сопротивление перемешиванию и перекачиванию. Такие же свойства наблюдаются при типичных концентрациях, составляющих примерно 0,1—0,3%.

Высокая вязкость растворов ксантановой камеди при низких скоростях сдвига объясняет их способность придавать высокую стабильность коллоидным системам.

Снижение вязкости при увеличении скорости сдвига является важным для свойств текучести суспензий и эмульсий, а также при использовании ксантановой камеди в качестве технологического средства.

При концентрации, равной или ниже 0,25%, соли одновалентных металлов, такие как хлорид натрия, вызывают незначительное уменьшение вязкости. При более высоких концентрациях камеди в растворе с добавлением соли его вязкость повышается. При концентрации хлорида натрия на уровне 0,1% достигается постоянство вязкости, и дальнейшее добавление соли влияния на вязкость почти или вообще не оказывает. Многие соли двухвалентных металлов, включая соли кальция и магния, оказывают на вязкость ксантановых растворов аналогичное влияние.

Обычно pH, характерные для пищевых систем, почти не оказывают влияния на вязкость растворов ксантановой камеди. Практически во всем диапазоне pH (2—12) вязкость растворов сохраняет, по сути, одно и то же высокое значение, которое несколько уменьшается лишь в крайних точках этого диапазона. Тем не менее при низких концентрациях ксантановой камеди эти изменения вязкости более заметны. При низких pH растворы сохраняют превосходную стабильность в течение долгого времени.

Растворы ксантановой камеди также уникальны своей способностью сохранять вязкость до тех пор, пока не достигнута определенная «температура плавления». При этой температуре из-за обратимого изменения конформации молекулы вязкость резко падает.

Потеря вязкости является обратимой, и при охлаждении восстанавливается ее первоначальное высокое значение.

Ксантановая камедь вступает в синергическое взаимодействие с галактоманнанами, такими как гуаровая камедь и камедь рожкового дерева, а также с глюкоманнанами (в частности, с конжаковым маннаном). Результатом взаимодействия являются повышение вязкости или гелеобразование.

#### **4.1.4. Применение ксантановой камеди**

Ксантан применяют в приготовлении взбитого жидкого теста. В жидком тесте ксантановая камедь препятствует осаждению муки, улучшает газодерживающую способность, повышает устойчивость к действию ферментов, стабильность к замораживанию/оттаиванию и механическому воздействию. Кроме того, она обеспечивает также однородность покрытия и его способность удерживаться на поверхности.

В тесте для блинов ксантан улучшает способность теста к распределению по поверхности, увеличивает объем и способность удерживать пузырьки воздуха.

Ксантан используется также в тесте, применяемом для приготовления луковых колец в кляре. Ксантановая камедь улучшает адгезию теста на поверхности лука, которая может быть затруднена из-за его воскообразного покрытия. Клейкие свойства, связанные с высокой исходной вязкостью растворов ксантана, способствуют увеличению адгезии теста. С этой целью камедь обычно добавляют в количестве 0,15% от массы теста.

Тесто для рыбы в кляре можно стабилизировать 0,06% ксантана, тогда как для стабилизации жидкого теста, которое используется, например, для приготовления креветок в кляре (темпура), рекомендуется 0,10—0,15% ксантана. Его можно использовать также в тесте, предназначенном для приготовления замороженных продуктов (курицы, креветок или рыбы).

Ксантановая камедь обеспечивает тесту для пирогов, тортов, бисквитов и хлеба однородность консистенции, пористость и стабильность эффекта при изменении рецептурного состава. Такие продукты имеют повышенную влажность, объем, упругость мякиша, меньше крошатся, а следовательно, лучше переносят условия транспортировки.

В замороженном тесте, низкокалорийной выпечке и хлебе без глютена ксантановая камедь увеличивает объем, поддерживает влажность, улучшает текстуру.

Ксантан может быть введен в тесто в количестве 0,05% (от общей массы теста) без изменения рецептурного состава.

Введение ксантановой камеди в начинки холодного или горячего приготовления для фруктовых пирогов и других видов выпечки улучшает их текстуру и вкус. Дополнительными преимуществами введения ксантана в сливочные и фруктовые начинки являются увеличение срока хранения, стабильность к замораживанию/оттаиванию и регулирование синерезиса.

Смеси из ксантановой камеди, каррагинана и галактоманнанов являются превосходными стабилизаторами целого ряда замороженных и охлажденных молочных продуктов, таких как мороженое, шербет (фруктовое мороженое), сметана, стерилизованные взбитые сливки и восстановленное молоко. Такие смеси обладают оптимальной вязкостью, высокой стабильностью, улучшенной теплопроводностью, устойчивостью к перегреву и способностью регулировать процесс образования кристаллов льда.

Салатные заправки — это самое распространенное применение ксантановой камеди в пищевой промышленности. Стабильность ксантана к кислотному и солевому воздействию, его эффективность при низких концентрациях и высокая псевдопластичная реология делают эту камедь идеальным стабилизатором для текучих обезжиренных, низкожирных или стандартных салатных соусов (заправок). Заправки с ксантановой камедью обладают превосходной устойчивостью при долговременном хранении и относительно постоянной вязкостью в широком диапазоне температур. Такие салатные соусы обладают хорошей текучестью,

но при этом удерживаются на поверхности салата. Обычно в зависимости от содержания масла дозировки ксантана составляют 0,2—0,4%. При повышении количества масла в составе заправки необходимое для стабилизации количество ксантановой камеди сокращается.

Введение ксантановой камеди в состав сухих смесей для приготовления напитков улучшает «тело» и качество восстановленного напитка. Более того, камедь способствует суспендированию в напитках с мякотью, что улучшает их внешний вид и текстуру.

Ксантановая камедь обеспечивает также прекрасную текучесть и превосходно удерживается на поверхности мороженого, фруктов и блинов. При хранении в холодильнике консистенция сиропов и глазурей не изменяется. Дисперсия какао-порошка в шоколадных сиропах остается стабильной. Замороженные немолочные взбитые глазури и их замороженные концентраты обладают твердой текстурой, легко взбиваются и имеют превосходную устойчивость к замораживанию/оттаиванию.

В соответствии с нормами Федерального управления США по вопросам качества продовольствия и медикаментов (21 CFT 172.695), ксантановая камедь признана пищевой добавкой для использования в качестве стабилизатора, загустителя или эмульгатора. Европейским союзом ей присвоен кодификационный номер E 415; она разрешена к ежедневному применению с нерегламентируемым допустимым суточным потреблением. Ксантановая камедь под фирменными наименованиями KELTROL® и KELTROL® F одобрена для использования при изготовлении кошерных продуктов.

Ксантановая камедь разрешена к применению и на территории Российской Федерации.

## 4.2. Геллановая камедь

Геллановая камедь — внеклеточный полисахарид, продуцируемый микроорганизмами *Sphingomonas elodea* (ATCC 31461), ранее известными как *Pseudomonas elodea*.

Геллановая камедь образует гели при низких концентрациях при охлаждении горячих растворов в присутствии катионов, способствующих гелеобразованию. Геллановая камедь существует в замещенной и незамещенной формах. Свойства геля зависят от степени замещения, при этом замещенные формы образуют мягкие эластичные гели, а незамещенные — твердые и хрупкие.

При нагревании водных растворов геллана до 70°C, введении соли и последующем охлаждении структура гелей упрочняется. Эти свойства обусловили применение геллана в пищевой промышленности в качестве загустителя и структурообразователя.

Комитет экспертов определил «неуточненное» ДСП для камеди геллана и отметил, что при использовании данного вещества в качестве

пищевой добавки в достаточно больших дозах возможен послабляющий эффект.

#### 4.2.1. Краткая схема производства геллановой камеди

В промышленности геллановую камедь производят инокуляцией ферментной среды микроорганизмами. Среда должна содержать источник углерода, такой как глюкоза, источники фосфата и азота и в небольшом количестве другие подходящие вещества.

Культивирование проводится в стерильных условиях, при строгом соблюдении достаточной насыщенности среды кислородом, перемешивании, температуре и pH.

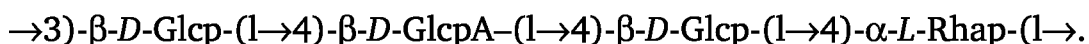
Чтобы убить все жизнеспособные клетки, после культивирования вязкий бульон подвергают пастеризации.

Затем полисахарид восстанавливают какими-либо способами. Непосредственное восстановление посредством осаждения спиртом приводит к получению замещенной ацетилированной формы. Другим способом является предварительная (перед осаждением спиртом) обработка бульона щелочью, что приводит к деацетилированию и, следовательно, образованию незамещенной частично ацетилированной формы.

Геллановая камедь в настоящее время продается под тремя названиями, а именно высокоацетилированная неочищенная (KELGOGEL® LT100), низкоацетилированная неочищенная (KELGOGEL® LT) и низкоацетилированная очищенная (KELGOGEL® и KELGOGEL® F).

#### 4.2.2. Структура геллановой камеди

Первичная структура геллановой камеди представлена повторяющимися звеньями линейного тетрасахарида:



Полимер получают за счет двух ацильных заместителей на 3-й глюкозе, а именно *L*-глицерил на O(2) и ацетил на O(6). В среднем имеется один глицерат на повторяющееся звено и один ацетат на два повторяющихся звена.

Исследование, проведенное с помощью компьютерного моделирования структуры высокоацетилированной геллановой камеди, основанном на знании структуры низкоацетилированной камеди, позволило прийти к заключению, что ацетильные заместители располагаются на внешней стороне двойной спирали.

#### 4.2.3. Свойства геллановой камеди

Для успешного составления смесей геллановой камеди необходимо принимать во внимание три процесса:

- 1) диспергирование;
- 2) гидратацию;
- 3) гелеобразование.

*Диспергирование.* В процессе приготовления любого раствора камеди сначала надо убедиться, что все частицы камеди полностью растворились в растворителе и не образуют комков. Плохое диспергирование приведет к неполной гидратации и потере функциональности камеди. Обе формы геллановой камеди нерастворимы в холодной воде, хотя они имеют тенденцию к набуханию в воде с низким содержанием кальция.

*Гидратация.* Температура, при которой происходит гидратация низкоацетиловой геллановой камеди (НАГК), зависит от типа ионов и их концентрации в растворе. Присутствие таких ионов, как натрий, а особенно кальций, препятствует гидратации НАГК.

В пищевых продуктах, содержащих агар, НАГК следует гидратировать в воде, при этом возможно добавление любых сахаров в горячий раствор камеди. Однако с помощью нагревания до температуры кипения в сахарных растворах с общим содержанием сухих растворимых веществ до 80% можно осуществить непосредственную гидратацию НАГК.

При значении pH ниже 3,9 НАГК вообще не гидратируется. В этом случае следует добавить кислоту, лучше в виде концентрированного раствора, в горячий раствор камеди. Следует однако избегать длительного нагревания в кислой среде, так как оно ведет к гидролитическому расщеплению камеди, ведущему, в свою очередь, к снижению качества готового геля.

Однако при значении pH 3,5 НАГК может подвергаться температурному воздействию в 80°C вплоть до одного часа, при этом потеря в качестве геля будет минимальной. В нейтральной среде растворы можно держать при температуре 80°C в течение нескольких часов, и качество геля при этом снижается незначительно.

Гидратация высокоацетиловой геллановой камеди (ВАГК) намного меньше зависит от концентрации ионов в растворе, и обычно нагревание до 85—90°C является достаточным для полной гидратации камеди как в воде, так и в молочных системах. Присутствие сахаров замедляет гидратацию ВАГК. Поэтому процесс рекомендуется проводить при общем количестве сухих веществ в растворе меньше 40%. Затем в горячий раствор камеди можно добавить дополнительный сахар. В отличие от НАГК, высокоацетилованная геллановая камедь гидратируется при pH < 4,0. В горячей кислоте также может произойти гидролитическое расщепление, которое приводит к снижению прочности геля.

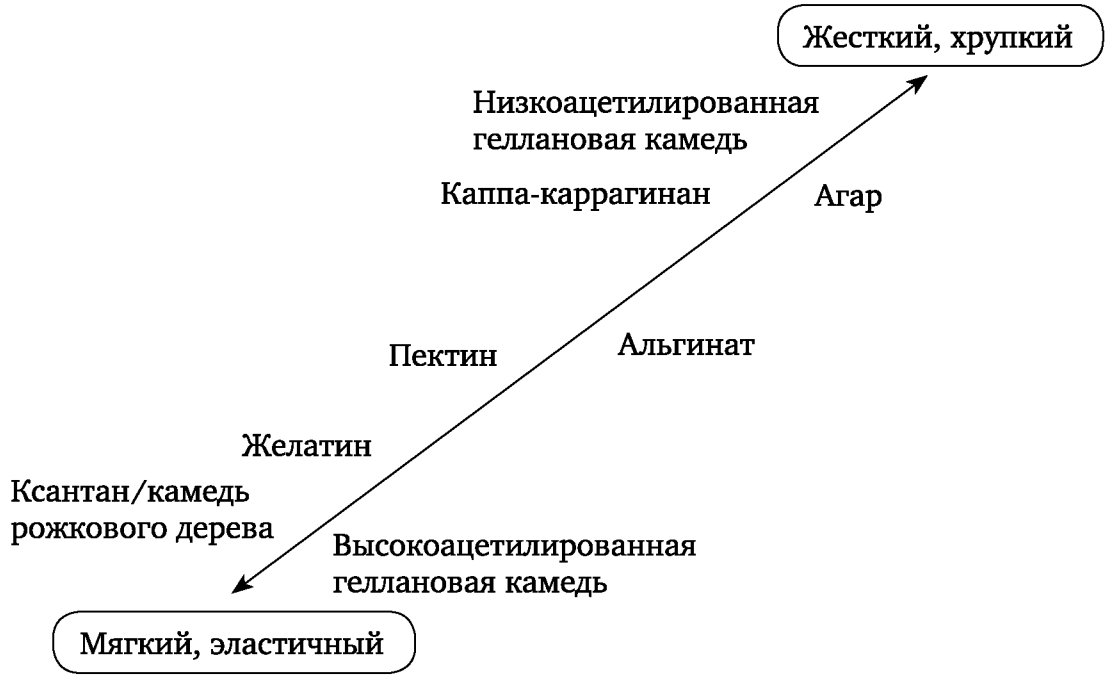
*Гелеобразование.* Предложенный механизм гелеобразования основан на модели доменов. При охлаждении горячего раствора геллановая камедь претерпевает переход беспорядок — порядок. В случае с НАГК катионы, способствующие гелеобразованию, например натрий, калий и магний, вызывают агрегацию двойных спиралей геллана, что ведет к образованию трехмерной сетки, а образуемые гели становятся твердыми и хрупкими.

Ацетильные заместители сильно влияют на структуру и реологические свойства гелей высокоацетиловой геллановой камеди. Эта

камедь при охлаждении раствора претерпевает такое же превращение разупорядочивания/упорядочивания, но дальнейшая агрегация спиралей сдерживается присутствием ацетильных групп. Образующие гели являются, таким образом, мягкими и эластичными.

Высоко- и низкоацетилированные геллановые камеди обладают настолько разными свойствами, что их можно рассматривать как находящиеся на противоположных концах текстурного спектра гидроколлоидных гелей.

На рис. 4.2 схематично показано расположение гелей этих камедей по сравнению с гелями, полученными из других гидроколлоидов. НАГК образует твердые, неэластичные и хрупкие гели, тогда как высокоацетилированная — мягкие, эластичные, нехрупкие.



**Рис. 4.2. Схематическое сравнение текстуры гелей высоко- и низкоацетилированной геллановой камеди с другими известными гелеобразователями**

Исследования, проведенные с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, и реологические измерения также показали, что смеси высокоацетилированной и низкоацетилированной геллановой камеди претерпевают два различных конформационных перехода при температурах, которые зависят от их индивидуальных компонентов. Это важно, так как в смесях следует учитывать высокую температуру гелеобразования НАГК.

Свидетельств образования двойных пространственных спиралей, содержащих обе формы геллановой камеди, пока не найдено. Свойства смесей можно регулировать соотношением компонентов и концентрацией ионов. При низких концентрациях преобладает высокоацетилированная форма, а при повышении концентрации ионов увеличивается доля низкоацетилированной геллановой камеди.

#### 4.2.4. Применение геллановой камеди

Желе на водной основе популярны во всем мире и обладают различной текстурой. Твердая и хрупкая текстура гелей НАГК, например, улучшает вкус желе из фруктового сока. Смеси же обеих форм геллановой камеди можно использовать для производства различных по текстуре желе. Продукты могут быть приготовлены в виде уже «готовых к употреблению» или в виде сухих смесей.

НАГК также может использоваться для модификации свойств традиционных десертных желе, изготовленных из желатина.

Геллановая камедь также повышает температуру плавления геля, так что после того, как десерты достали из холодильника, они сохраняют форму более продолжительное время. Это свойство также можно применять в таких вкусных и питательных желеобразных блюдах, как заливное.

Геллановая камедь обычно используется как гелеобразующий агент, однако ее также можно применять для изготовления структурированных жидкостей, которые являются крайне эффективными суспендирующими агентами. Эти структурированные жидкости являются желирующими системами, которые подвергают сдвигу в процессе или по окончании процесса желирования. Применение сдвига нарушает обычное гелеобразование и приводит при определенных условиях к образованию гомогенных текучих систем, которые часто называют *жидкими гелями*.

Для производства таких гелей с помощью геллановой камеди состав систем должен быть подобран так, чтобы образовывался слабый гель. Этого можно добиться либо использованием определенного типа ионов и подбором их концентрации, либо подбором концентрации геллановой камеди. Вязкость и структура системы соотносится с прочностью неразрушенного геля. Следовательно, чем большей прочностью обладает такой неразрушенный гель, тем большей вязкостью и прочностью будет обладать система после воздействия. Однако системы, образующие слишком прочный гель, могут приобрести зернистую текстуру в готовой жидкости.

При использовании в качестве единственного желирующего агента НАГК желе получают твердыми, ломкими, прозрачными на срезе. Их можно вытаскивать из крахмальных форм уже через 2 ч, но обычно их держат в формах до 72 ч. Добавление крахмалов жидкой варки позволяет получить продукт с жевательной текстурой.

Геллановая камедь образует также пленки и глазури, которые можно использовать при изготовлении панировочной хлебной крошки и теста. Преимуществом пленок является их возможное применение в качестве барьера, что позволяет снизить абсорбцию масла. Для того чтобы получить пленку, надо нанести горячий раствор геллановой камеди на поверхность продукта (можно использовать распылитель или просто смазать), а затем дать ему остыть. Используя НАГК, продукт можно



опустить в холодный раствор камеди, при этом происходит диффузия ионов в раствор, которая приводит к гелеобразованию или образованию пленки.

НАГК также можно использовать для производства обезжиренных связующих. Нанесение распылителем холодного раствора НАГК на поверхность таких продуктов, как орехи или чипсы, мгновенно образует тонкий слой геля, который вступает в реакцию с солью, что способствует адгезии усилителей вкуса и аромата, а также пряностей, входящих в состав продукта.

В Японии геллановую камедь считают натуральной пищевой добавкой с 1988 г. В настоящее время эта камедь также одобрена для пищевого потребления в США и Европейском союзе, а также в Канаде, Южной Африке, Австралии, большей части Юго-Восточной Азии и Латинской Америки. Геллановая камедь упоминается в Директиве Европейского союза (*European Community Directive EC/95/2*) в Приложении 1 под кодом E 418.

Комитет экспертов JECFA и Европейский научный комитет по вопросам питания (*European Scientific Committee for Food*) не ограничивают суточное потребление геллановой камеди. Производитель имеет право не проводить различия между ВАГК и НАГК и идентифицировать их просто как E 418.

В РФ геллановая камедь (E 418) разрешена в джемах, желе, мармеладах и других подобных продуктах, включая низкокалорийные в количестве до 10 мг/кг индивидуально или в комбинации с другими загустителями (п. 3.1.6 СанПиН 2.3.2.1293—03).

### 4.3. Курдлан

Курдлан — это внеклеточный микробный полисахарид, впервые исследованный Харадой и др.<sup>1</sup> в 1964 г.

Харада дал исследуемому веществу название «курдлан» (*curdlan*) из-за способности этого полисахарида коагулировать (*to curdle*) и описал его гелеобразование при высоких температурах.

Курдлан содержит исключительно 1,3-β-гликозидные связи, которые часто встречаются в природе. Он используется благодаря его способности образовывать эластичный гель. Он образует гель с термической усадкой при относительно высоких и относительно низких температурах или при нейтрализации или диализе щелочных растворов курдлана.

Эти уникальные гелеобразующие свойства курдлана не только противоположны гелям, отверждение которых происходит при естественных условиях, таким как агароза, желатин, каррагинан и геллан, но также отличаются от свойств других гелей с термической усадкой,

---

<sup>1</sup> Harada H. I., Quearry B., Ruiz-Vela A., Korsmeyer S. J. Survival factor-induced extracellular signal-regulated kinase phosphorylates BIM, inhibiting its association with BAX and proapoptotic activity // Proc. Nat. Acad. Sci USA. 2004. Vol. 11. P. 290—298.

например конжакового маннана, метилцеллюлозы и оксипропилметилцеллюлозы. Более того, полагают, что курдлан проявляет ярко выраженную биоактивность.

#### 4.3.1. Краткая схема производства курдлана

Курдлан производят ферментацией мутантным штаммом бактерий *Alcaligenes faecalis var. tuxogenes* 10C3 и выделением из культуральной жидкости.

Промышленный курдлан может содержать продукты распада клетки, белки, нуклеиновые органические кислоты.

Японской компанией Takeda Chemical Industries Co. Ltd. (Осака) в год производится более 100 т курдлана.

#### 4.3.2. Структура курдлана

Химическая структура курдлана показана на рис. 4.3.

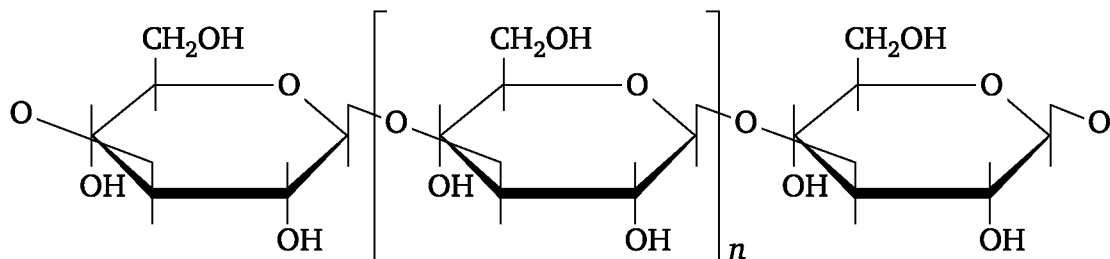


Рис. 4.3. Химическая структура курдлана

Курдлан является одним из биополимеров, известных как 1,3-β-D-глюканы.

Такие полисахариды характеризуются повторяющимися звеньями глюкозы, которые соединены β-связью между первым и третьим углеродами кольца глюкозы. Структура курдлана напоминает каррагинан, агарозу и геллановую камедь. В отличие от геллана и каррагинанов курдлан является нейтральным полисахаридом без кислотных компонентов.

#### 4.3.3. Свойства курдлана

Курдлан нерастворим в воде при комнатной температуре, но растворяется в водных щелочных растворах, в водных растворах три(этилендиамин)гидроксида и диметилсульфоксида.

Нерастворимость курдлана в воде можно объяснить наличием обширных внутри- и межмолекулярных кристаллических доменов с водородными связями, как в целлюлозе.

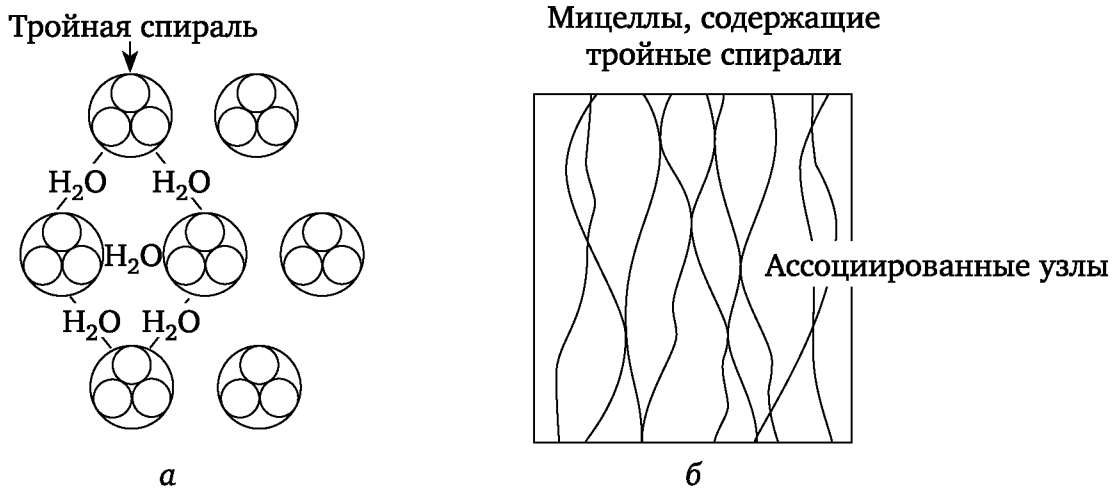
Курдлан образует гель только при нагревании, другие факторы, такие как pH, концентрация сахара или присутствие катионов, влияние на гелеобразование не оказывают.

Более того, при нагревании водная суспензия курдлана может, в зависимости от температуры нагревания, образовывать гель двух типов, один из которых является термообратимым и называется гелем,

отвердевающим в естественных условиях, он образуется при нагревании до 55°C с последующим охлаждением; второй является термонеобратимым и называется гелем с термической усадкой, он образуется при нагревании выше 80°C.

При увеличении концентрации, как и у других полисахаридов, прочность геля курдлана повышается.

Механизм студнеобразования курдлана основан на том, что тройные спирали являются основным компонентом большинства его молекулярных цепочек. Трехрядные молекулы соединены водородными связями с межузельной кристаллизационной водой и образуют тем самым мицеллярный домен, т.е. межузельная вода образует водородносвязанную сетку с тройными спиралями, связывая их в мицеллярную структуру (рис. 4.4, а). Гелеобразование курдлана заключается во взаимодействиях между этими мицеллами, а не в раскручивании и в повторном скручивании одиночных спиралей в трехрядные узлы. Именно ассоциация мицелл образует узлы сетки геля (рис. 4.4, б).

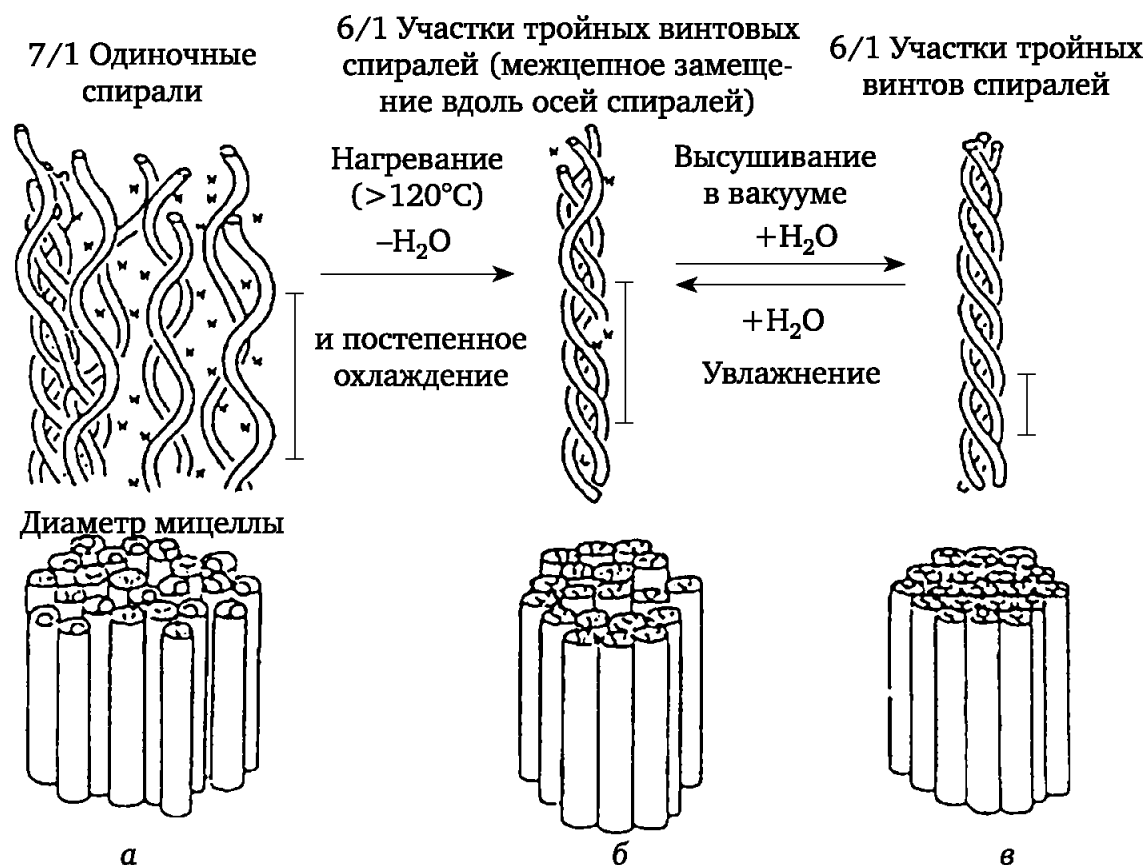


**Рис. 4.4. Схематичное изображение сетки геля курдлана:**

а — внутримолекулярно связанная кристаллизационная вода;  
б — трехразмерная сетка геля (предложенная для курдлана)

Установлено, что при более высоких температурах спиральная структура также преобразовывается из однорядной в трехрядную. При этом механизмы гелеобразования гелей, отверждаемых в естественных условиях, и гелей с термической усадкой различны.

В первом случае внутренняя часть мицеллы курдлана заполнена семью одиночными спиральными молекулами, которые соединены друг с другом водородными связями молекул воды, при этом некоторые части мицеллы заняты гидратированными молекулами в форме тройной спирали. В гелях с термической усадкой молекулы курдлана меняют свою конформацию с заполнением мицеллы шестью одиночными тройными спиралями, в которых основную роль в образовании геля играют гидрофобные взаимодействия между молекулами курдлана (рис. 4.5).



**Рис. 4.5. Схематическое изображение структурного изменения между тремя формами курдлана:**

*а* — структура при комнатной температуре; *б* — структура при высокой температуре и высокой влажности; *в* — структура при высокой температуре и низкой влажности

#### 4.3.4. Применение курдлана

Курдлан не обладает ни вкусом, ни цветом, ни запахом. Он образует стерилизуемый, замораживаемый пищевой гель, делая возможным изготовление ранее невозможных пищевых продуктов, таких как лапша, тофу.

Этот гидроколлоид может образовывать гель при большом содержании жиров и масел. Так, курдлан, используемый в макаронном тесте, снижает вымывание растворимых ингредиентов и смягчает лапшу, что позволяет получать прозрачные бульоны. Замороженный тофу, содержащий курдлан, сохраняет мягкость текстуры после размораживания, в то время как обычный тофу после разморозки становится жестким. В замороженных сладких продуктах курдлан может улучшить текстуру пирогов и сохраняет форму мороженого.

Применение курдлана в качестве пищевой добавки или ингредиента в новых пищевых производствах приведены в табл. 4.2.

Этот гидроколлоид применяется и в других областях.

Так, добавление 3% курдлана в крахмал достаточно для повышения устойчивости к воде продуктов экструзии, которые могут найти применение в качестве экологически разрушаемых материалов.

Таблица 4.2

**Пищевое применение курдлана**

Применение	Функция	Дозировка
Лапша	Модификатор текстуры	0,2—1,0
Камабоко (паста из вареной рыбы)	Модификатор текстуры	0,2—1,0
Сосиски, ветчина	Модификатор текстуры, улучшение влагоудерживающей способности	0,2—1,0
Вареные продукты	Связывающий агент, улучшение влагоудерживающей способности и выхода	0,2—2,0
Обработанный рисовый пирог	Сохранение формы	4,0—6,0
Кексы	Влагоудержание	0,1—0,3
Мороженое	Сохранение формы	0,1—0,3
Желе	Гелеобразователь (стабильность при нагревании и в циклах замораживания/оттаивания)	1,0—5,0
Полуфабрикаты: — соевый творог (тофу) в форме лапши; — обработанный соевый творог (замороженный, стерилизованный, высушенный замораживанием); — тонкослойные желеобразные продукты (замороженные); — желеобразные продукты, наподобие конжака (замороженные); — устойчивые к нагреванию сырные пищевые продукты	Гелеобразователь (стабильность при нагревании и в циклах замораживания/оттаивания)	1,0—5,0
Съедобные пленки	Пленкообразование	1,0—10,0
Диетические продукты	Низкокалорийный ингредиент	30,0—100,0

Курдлан является эффективным реактивом в создании суперпрочного бетона, предотвращающим отделение цемента и маленьких камней, а также используется в качестве органического связующего агента в керамике и активированном угле.

Любопытно, что, по мнению некоторых японских исследователей, курдлан и сульфаты курдлана обладают антираковым действием и действием против ВИЧ, что может быть вызвано специфической структу-

рой его цепи. Установлено, что когда курдлан принимает конформацию одинарной спирали, тогда он обладает антираковым воздействием.

Имеющиеся токсикологические данные исследований курдлана в опытах на животных и в тестах *in vitro* свидетельствуют о безопасности его применения.

Будучи инертным диетическим волокном, курдлан одобрен для применения в Корее, Тайване и Японии. В 1997 г. компания Takeda получила разрешение на использование курдлана Федеральным управлением по вопросам качества и контроля медикаментов (США), и он стал первой одобренной США пищевой добавкой, которая была полностью разработана и подана к рассмотрению японской компанией.

Однако в России и странах Евросоюза курдлан (Е 424) не входит в список разрешенных пищевых добавок.

## 4.4. Бактериальная целлюлоза

Целлюлозу получают не только из растений, она также производится микроорганизмами. Микроорганизм, который может продуцировать целлюлозу, называется *Acetobacter*. Его используют при производстве уксуса. На поверхности культуральной жидкости при производстве уксуса часто обнаруживали гелеподобную пленку, которая, как было определено около века назад, является целлюлозой. Эта целлюлоза бактериального происхождения называется *бактериальной целлюлозой*, в отличие от микрокристаллической целлюлозы и фибриллярной целлюлозы, получаемой из мякоти растений и т.д.

Бактериальную целлюлозу потребляли в пищу в течение многих лет в качестве десерта и называли *nata de coco* («рожденный из кокоса»).

### 4.4.1. Краткая схема производства бактериальной целлюлозы

Бактериальная целлюлоза, полученная ферментацией, является микробным полисахаридом, состоящим из целлюлозного волокна, продуцируемого родом *xylinum*, подвидом *Acetobacter aceti*, непатогенной бактерии.

Производство бактериальной целлюлозы складывается из следующих основных стадий.

На *первой стадии* культуру бактерий *Acetobacter xylinum* (хранящуюся при температуре  $-140^{\circ}\text{C}$ ) добавляют в колбы Фернбаха 2,81, в которых находится стерильная среда для выращивания культуры. Рабочий объем составляет 500 мл при рН 5 и поддерживаемой температуре  $30^{\circ}\text{C}$ .

На *второй стадии* снова используются колбы Фернбаха 2,81, содержащие 1000 мл среды. Инокуляция составляет 50 мл из содержимого колбы после первой стадии. Бактерии выращивают до достижения оптической плотности >

1. Используются четыре предпосевные колбы Фернбаха для ферментера первичной ферментации. Объем ферментера для первичной ферментации составляет 36 л, и он содержит такую же питательную среду, что и предшествующие культуры в колбах. В ферментере поддерживаются температура 30°C и достаточная аэрация, чтобы избежать условий недостатка кислорода. Критерием переноса является оптическая плотность более 1,5 и отрицательная окраска по Граму. Продукт ферментации применяют для инокуляции ферментера для вторичной ферментации.

Ферментер для вторичной ферментации имеет объем около 3800 л. Ведутся наблюдения за показаниями температуры, pH и растворенного кислорода. На этой стадии нити целлюлозы уже становятся заметными. Вторичный посев используется для инокуляции последнего ферментера, в данном случае его объем равен около 19 000 л. Наблюдения ведутся за параметрами pH, растворенного кислорода, генерированного диоксида углерода, температуры, глюкозы, целлюлозы и роста клетки. Ферментация занимает приблизительно 60 ч. Добавление глюкозы прекращается приблизительно за час до сбора клеток.

Микробиологический бульон сначала обезвоживают, чтобы получить осадок, содержащий приблизительно 20% сухих веществ. Затем его снова разбавляют до содержания сухих веществ 1,5—3,0%. Для регулирования pH до значения 13,1 в систему добавляют сухой гидроксид натрия, а затем систему, постоянно перемешивая для растворения микроорганизмов, нагревают до 65°C в течение двух часов. Спустя 2 ч уровень pH снова регулируют до 6—8 с помощью серной кислоты. Жидкую смесь затем снова обезвоживают, разжижают, снова обезвоживают два дополнительных раза для очистки бактериальной целлюлозы.

#### 4.4.2. Структура и свойства бактериальной целлюлозы

Бактериальная целлюлоза имеет такую же химическую структуру, что и целлюлоза, полученная из растений. Она представляет собой полисахарид, состоящий из линейных цепей, молекулы *D*-глюкозы в котором связаны  $\beta$ -(1→4)-связями (рис. 4.6).

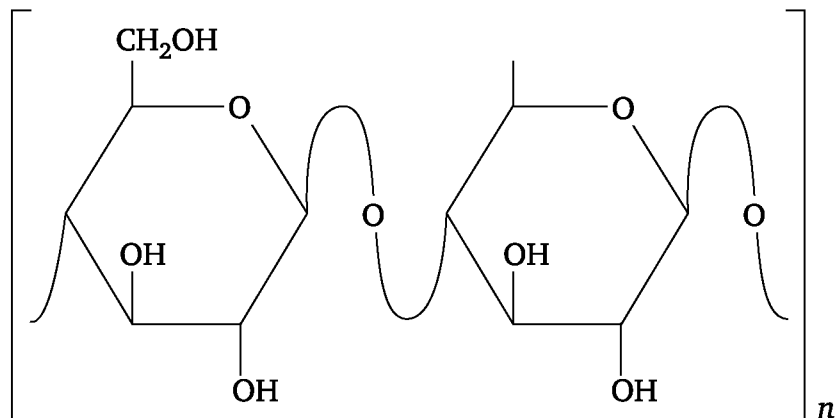


Рис. 4.6. Химическая структура бактериальной целлюлозы

Хотя структуры бактериальной и растительной целлюлозы совпадают, бактериальная состоит из намного более мелких волокон, которые продуцируются бактериями. Одиночные волокна бактериальной целлюлозы имеют диаметр 50 нм, и этот гидроколлоид существует в форме пучка одиночных волокон, диаметр которого равен 0,1—0,2 мкм. Длину волокон определить невозможно, так как пучки и волокна переплетены между собой и образуют структуру сетки.

Бактериальная целлюлоза нерастворима в воде, но может быть диспергирована с образованием сетки, обладающей хорошими функциональными свойствами. При набухании в воде происходит образование непрерывной трехмерной сетки, в которой волокна целлюлозы частично соединяются друг с другом. Такая трехмерная сетка обладает хорошей влагоудерживающей и загущающей способностью.

Растительная целлюлоза, которой до настоящего времени было посвящено много исследований, также нерастворима в воде. Однако в отличие от бактериальной целлюлозы в воде она существует в форме мелких частиц; она не образует трехмерную сетку и не удерживает воду, поэтому почти не влияет на вязкость и без добавления полисахарида выпадает в осадок.

Бактериальная целлюлоза при диспергировании в воде после образования трехмерной сетки проявляет псевдопластичные свойства. Из-за нерастворимости в воде она почти не вступает в реакцию с различными добавками. На трехмерную сетку, образованную крепко соединенными частями волокон целлюлозы, почти не оказывают воздействия кислоты, соли и нагревание. Кроме того, благодаря этой сетке бактериальная целлюлоза обладает замечательным свойством придания хорошей стабильности дисперсиям и эмульсиям нерастворимых веществ, масел и т.д., даже в системах с низкой вязкостью.

Жидкости, содержащие набухшую бактериальную целлюлозу, имеют очень высокие пределы текучести и обладают хорошей стабильностью суспензии и дисперсии. Это может быть объяснено тем фактом, что бактериальная целлюлоза, состоящая из очень мелких целлюлозных волокон, в жидкости образует непрерывную и очень прочную трехмерную сетку посредством целлюлозы, соединенной между собой.

Структурная сетка, образованная таким образом, является очень крепкой и в воде не растворяется, поэтому структура не изменяется под воздействием нагревания и стабильность дисперсии и суспензии сохраняется даже при высоких температурах.

Изменение pH или добавление соли не влияет на свойства жидкости после набухания бактериальной целлюлозы в воде и образования структурной сетки. В растворе, в котором соль была растворена заранее, бактериальная целлюлоза хуже набухает, что иногда приводит к плохим функциональным свойствам. Следовательно, для того чтобы бактериальная целлюлоза полностью функционировала, добавление солей и корректировку pH следует проводить после образования структурной сетки.



#### 4.4.3. Применение бактериальной целлюлозы

Добавление небольшого количества бактериальной целлюлозы в продукты придает им хорошую стабильность дисперсии и суспензии, а также, благодаря хорошему сохранению формы, короткое ощущение наполненности во рту. Эти свойства, являющиеся по большей части следствием трехмерной структуры сетки волокон, сохраняются при физической и химической обработке; они устойчивы к нагреванию, кислотам и солям.

Такие характеристики позволяют применять целлюлозу в различных пищевых продуктах и с разными целями, например для стабилизации загущения, дисперсии, суспензии и эмульсии, замещения жира, предотвращения агрегации белков и т.д.

Бактериальная целлюлоза обладает превосходным свойством стабилизации дисперсии нерастворимых сухих веществ в какао-напитках, напитках из порошкообразного зеленого чая, напитках, обогащенных кальцием, и др. Например, порошок какао, используемый в приготовлении какао-напитка, нерастворим в воде, что вызывает его оседание без диспергирования. Для предотвращения оседания использовались различные полисахариды; до настоящего момента применяются некоторые стабилизаторы, состоящие преимущественно из микрокристаллической целлюлозы, но результаты такого применения недостаточно хороши. Использование бактериальной целлюлозы позволяет решить проблему, это является следствием того, что в воде бактериальная целлюлоза образует нерастворимую структурную сетку из очень мелких волокон, которая включает нерастворимые сухие вещества и тем самым предотвращает их выпадение в осадок.

Более того, структурная сетка, образованная нерастворимыми, частично соединенными между собой волокнами целлюлозы, имеет высокий предел текучести и, следовательно, обладает хорошей способностью к диспергированию. Таким образом, добавление небольшого количества бактериальной целлюлозы может оказать достаточное воздействие, не вызывая при этом повышения вязкости. Хотя вязкость полученных напитков немного выше благодаря нерастворимости бактериальной целлюлозы в воде, вкус остается ярко выраженным и не возникает ощущения густоты. Другой особенностью бактериальной целлюлозы является то, что ее способность к диспергированию снижается незначительно даже при высоких температурах, так как ее структурная сетка остается нерастворимой в воде.

Бактериальная целлюлоза улучшает также стабильность замороженных молочных десертов и придает им кремовый насыщенный вкус.

До настоящего времени для диспергирования фруктовой мякоти в желе требовалось достижение определенных значений вязкости и содержания сахара, а также регулирование температуры гелеобразования. Даже при высоких температурах, например в ходе процессов,

при которых происходит уничтожение микробов и т.п., бактериальная целлюлоза сохраняет трехмерную сетку и может поддерживать постоянный уровень дисперсии фруктовой мякоти в желе. Таким образом, использование бактериальной целлюлозы позволяет равномерно распределить сухое вещество в системе, при этом не требуется корректировать другие параметры.

Бактериальная целлюлоза применяется и в производстве низкокалорийных пищевых продуктов, придавая продуктам хорошую консистенцию и в то же время кремовый вкус, который остается во рту непродолжительное время. Продукт с содержанием бактериальной целлюлозы также быстро тает во рту и обладает легко ощущаемым вкусом и ароматом.

Более того, при нагревании свойства продукта изменяются лишь незначительно, т.е. бактериальная целлюлоза всегда придает стабильность ощущению продукта во рту.

Бактериальная целлюлоза была утверждена как общепринятая безопасная добавка (GRAS) и разрешена к применению, в том числе и в Российской Федерации.

## **Контрольные вопросы и задания**

1. Какие микробиологически синтезированные гидроколлоиды применяются в пищевой промышленности?
2. Опишите краткую схему производства ксантановой камеди.
3. Что представляет собой ксантановая камедь с точки зрения своей структуры?
4. Опишите основные свойства ксантановой камеди.
5. Где находит применение ксантановая камедь?
6. Опишите краткую схему производства геллановой камеди.
7. Что представляет геллановая камедь с точки зрения своей структуры?
8. Какие процессы необходимо принимать во внимание для успешного составления смесей геллановой камеди?
9. Где находит применение геллановая камедь?
10. Опишите краткую схему производства курдлана.
11. Что представляет собой курдлан с точки зрения своей структуры?
12. Опишите основные свойства курдлана.
13. Где находит применение курдлан?
14. Опишите краткую схему производства бактериальной целлюлозы.
15. Что представляет собой бактериальная целлюлоза с точки зрения своей структуры?
16. Опишите основные свойства бактериальной целлюлозы.
17. Где находит применение бактериальная целлюлоза?

## **Глава 5**

# **ГИДРОКОЛЛОИДЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ СЫРЬЯ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

### **5.1. Желатин**

Желатины не существуют в природе, их получают из сырья животного происхождения.

Название этого гидроколлоида происходит от латинского слова *gelata*, которое характеризует его самое важное свойство, т.е. образование геля в воде.

Это белок животного происхождения, в его составе присутствует смесь полипептидов с молекулярной массой 50 000—70 000, а также их агрегаты. Получают желатин из хрящей, сухожилий и костей сельскохозяйственных животных. Желатин хорошо растворяется в горячей воде, а при охлаждении водные растворы образуют гели. Физические свойства гелей различны и зависят от концентрации белка, молекулярной массы полипептидных цепей, температуры, присутствия солей и других реагентов. Прочность и жесткость гелей из желатина пропорциональны концентрации белков и увеличиваются с ростом молекулярной массы полипептидов. Максимальная прочность геля проявляется в основном при pH 5—10 или в присутствии сульфата натрия. Желатин чувствителен к гидролизу протеолитическими ферментами. По этой причине его нельзя применять в сочетании с такими продуктами, как ананасы или папайя, содержащими протеазы — бромелин и папаин.

Для отечественной пищевой промышленности желатин выпускают трех марок (13, 11, 10), различающихся по качеству. Лучшим является желатин марки 13. Наличие в желатине солей тяжелых металлов, посторонних примесей не допускается.

Желатин — естественный компонент пищевых продуктов, поэтому ограничений по его применению нет. Однако следует учитывать, что продукты, содержащие желатин, могут иметь посторонний, не свойственный им привкус; кроме того, они в большей степени подвержены микробиологической порче.

В пищевой промышленности желатин используют как загуститель, добавляя его в различные композиции в количестве 1,5—2,2%. В частности, желатин используют при производстве мясных и рыбных продуктов для стабилизации их структуры. В производстве мороженого применяют 0,2—0,5%-ные растворы желатина с целью придания гладкости и регулирования размеров кристаллов льда.

### 5.1.1. Краткая схема производства желатина

Коллаген, будучи сырьем для производства желатина, является основной составляющей частью всей белой волокнистой соединительной ткани, находящейся в теле животных, например в хрящах, сухожилиях, прозрачных оболочках вокруг мышц и мышечных волокон, коже и белковом матриксе кости. Хотя для производства желатина можно использовать любое сырье, содержащее коллаген, предпочтительными являются шкуры, кожи или кости животных. Чтобы очистить сырье от земли и других видов загрязнения, его промывают.

Использование костей связано с некоторыми отличиями, которые состоят в том, что после промывания, измельчения и повторного промывания их подвергают противоточной кислотной обработке в течение 5—14 дней (обычно 4—7%-ным раствором соляной кислоты) с целью декальцинирования или вымывания фосфатов кальция и сохранения только остатка «костного коллагена».

Концентрированное сырье из любого источника можно либо сразу подвергнуть обработке, либо высушить и хранить. В зависимости от конечной цели применения желатина и источника коллагена сырье после предварительной подготовки подвергают кислотной или щелочной обработке. При изготовлении желатина из шкур свиней предпочтительнее использовать кислотную обработку, которая очень распространена в Америке. В Европе основными источниками коллагена служат кожи и кости животных, а наиболее распространенным методом экстрагирования является щелочной.

Посредством *кислотной обработки* получают желатины *типа А*. Промытое гидратированное сырье помещают в холодный раствор минеральной кислоты (рН 1,5—3,0) на срок от 8 до 30 ч (обычно на 18—20 ч) в зависимости от консистенции и (или) степени его измельчения. В течение этого времени сырье набухает, увеличиваясь в объеме в 2—3 раза по сравнению с исходным. Чтобы удалить избыток кислоты, после обработки его промывают в проточной воде.

Посредством *щелочной обработки* получают желатины *типа В*. Общепринятой практикой является использование насыщенного известковой воды ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , рН 12,0) в качестве консервирующего раствора. Промытое сырье вместе с жидкостью и полностью гидратированной известью, функция которой заключается в поддержании раствора в насыщенном состоянии, помещают в баки или цистерны. Поддерживая температуру ниже 24°C, смесь через равные промежутки времени

перемешивают механическим способом. В зависимости от консистенции и типа сырья процесс занимает от 1 до 6 мес. (обычно 2—3 мес.). После завершения процесса обработки известкованную массу сначала промывают водой для удаления избытка извести, а затем разбавленной кислотой (HCl), до тех пор пока внешние поверхности не станут кислотными. Затем осуществляется повторная промывка водой, до тех пор пока весь полученный материал не станет относительно нейтральным.

Для экстрагирования желатина обработанное сырье помещают в специальные котлы и заливают горячей водой. Производят ряд последовательных экстракций (обычно 3—5) с использованием большого количества горячей воды, при этом температура каждой последующей экстракции немного выше предыдущей, в интервале от 55 до 100°C. Продолжительность каждой экстракции обычно составляет от 4 до 8 ч.

Судя по способности к гелеобразованию, желатины самого лучшего качества получают в ходе экстрагирования при более низких температурах, так как в этом случае происходит меньший гидролиз полипептидных цепей. Каждая последующая экстракция снижает гелеобразующую способность и делает продукт более окрашенным. В конце каждой экстракции с поверхности удаляют весь слой жира. По окончании тепловой обработки и отстаивания в течение короткого периода времени можно произвести дальнейшее удаление жира. Прежде чем добавить новую порцию горячей воды, удаляют всю воду предыдущей стадии экстрагирования, содержащую 2—4% желатина.

Для того чтобы получить желатин нужного качества, перед фильтрацией, с помощью которой удаляют жир и другие суспендированные примеси, можно сочетать различные виды экстракций. Так, для минимизации окраски можно использовать активированный уголь. Содержание золы в желатине на этой стадии составляет 2—3%, и если требуются более низкие значения, можно применить ионообмен. Более низкие показатели содержания золы требуются, например, многим специалистам в области фармакологии и фотографии. Такие светлые жидкости, которые являются кристально чистыми и прозрачными, затем постепенно упаривают до тех пор, пока возросшая вязкость раствора не делает невозможным дальнейшее концентрирование этим методом. Это происходит при концентрации 8—12% в желатинах высокого качества и 15—20% в желатинах низкого качества. При желании полученные после упаривания концентрированные жидкости можно отфильтровать и еще раз обесцветить для улучшения качества.

Следующее за стадией упаривания высушивание обычно осуществляется с помощью воздуха; при этом для получения прочного геля жидкость подается на широкую бесконечную ленту конвейера. Этот слабый гель поступает на металлические сетки и подвергается воздействию холодного воздуха до образования пленки, после чего используется горячий воздух, который способствует окончательному высушиванию. Полученные в результате этого прозрачные листы измельчаются

соответствующим способом. Другими методами высушивания являются распылительная и вальцовая сушка.

Хотя пищевые желатины сильно различаются по своим функциональным и реологическим свойствам, с эмпирической точки зрения они похожи, так как обычно содержат 8—12% влаги и менее чем 2% золы, остальная масса продукта представляет собой белок (желатин).

### 5.1.2. Структура и свойства желатина

Мономер коллагена (*тропоколлаген*) является тройной спиралью или стержнем длиной около 300 нм и диаметром 1,5 нм, молекулярная масса которой около 300 000 Да. Коммерческие желатины настолько разнородны по своим размерам: отдельные молекулы могут быть одиночными цепями, молекулярная масса которых меньше 50 000 Да, или полимерами, состоящими из многих цепей, молекулярная масса которых больше миллиона. Хотя желатины действительно имеют тот же аминокислотный состав, что и исходный коллаген, если они были предварительно подвергнуты действию щелочи, многие из не способных к ионизации глутаминовых или аспарагиновых остатков превращаются в карбоксильные группы с выделением аммиака, и желатины приобретают более кислый характер.

Таким образом, изоэлектрические точки желатинов, полученных в результате кислотной обработки, обычно находятся в пределах 7,0—9,4, в то время как изоэлектрические точки желатинов, полученных щелочным способом, находятся в интервале значений 4,8—5,5.

Самым низким зафиксированным значением изоэлектрической точки желатина, обработанного щелочью, является 4,6, что, вероятно, соответствует молекуле, фактически свободной от амида.

Несмотря на то что процессы промышленного производства желатина существуют по крайней мере уже два столетия, методы сравнительного тестирования желатинов развиваются только последние 70—80 лет. Сначала интерес представляла только прочность гелей, полученных в стандартных условиях. Позже в характеристики желатина были включены также его другие физические свойства.

В настоящее время описание характеристик желатина, не считая стандартной проверки на прочность, включает тестирование его физических, химических и микробиологических свойств. Однако прочность геля, характеризруемая показателем прочности по Блуму<sup>1</sup>, остается тем свойством желатина, которое определяет его коммерческую стоимость.

### 5.1.3. Применение желатина

Желатин обычно используется в относительно небольших концентрациях в виде растворов в воде или многоатомных спиртах для про-

---

<sup>1</sup> Прочность по Блуму — это твердость желатинового геля, полученного в стандартных условиях. При этом чем выше этот показатель, тем выше коммерческая стоимость желатина.

изводства различных десертов и мармеладно-пастильных изделий. Главными причинами его популярности и широкого использования в пищевой промышленности являются свойства желатина:

- образовывать высококачественные гели в разбавленном растворе с текстурой, «таящей во рту»;
- при высоких концентрациях создавать эластичную резиноподобную текстуру, которая медленно растворяется во рту;
- являться эффективным эмульгатором и пенообразователем;
- будучи полиэлектролитом, обладать способностью коагулировать суспендированные частицы.

Ниже перечислены основные направления применения желатина в пищевой промышленности.

1. Замороженные кремообразные продукты, содержащие 0,25% желатина, функция которого связана с предотвращением кристаллизации льда и сахара.

2. Мороженое с использованием 0,5% желатина для предотвращения кристаллизации. Однако использование желатина в производстве мороженого постепенно уменьшается.

3. Пастиломармеладные изделия, в которые вносят 1,5% желатина для препятствия процесса кристаллизации. Он также весьма эффективен при производстве взбитых масс, таких как суфле, а также в технологии вафель для повышения вязкости системы и стабилизации ценообразования при производстве, транспортировке и хранении.

4. Лепешки, вафли и сладкие глазури, в которые добавляется до 1% желатина с целью ограничения растворения.

5. Низкокалорийные десерты и спреды, в которых используется способность желатина хорошо удерживать воду. Сам по себе желатин обладает энергетической ценностью 14,7 кДж/г. Таким образом, 2%-ный гель желатина содержит менее 30 кДж/100 г (т.е. менее 8 ккал на 100 г).

В последнее время было проведено много исследований, посвященных низкокалорийным продуктам и продуктам с низким содержанием жиров. Исследованы возможности использования смешанных гелей, например яичного белка и желатина в обезжиренных продуктах, так чтобы вода была распределена между двумя фазами, образующими гель. Причем одна из них диспергируется в другой, что создает особый вкус.

В продуктах, где содержание жира не снижено, существует две различные фазы (липидная и водная), при этом одна диспергируется в другой. Следовательно, если объемное соотношение фаз подобрано правильно и желатин «тает во рту», то действительно возможно получение похожего вкусового ощущения. Такие технологии находятся в начальной стадии развития.

6. Мясные продукты, в которых желатин используется для связывания воды (сохранения сочности). В производстве пастеризованной консервированной ветчины и других подобных продуктов желатин (в форме зерен или пластинок) может быть добавлен в продукт непо-

средственно перед его обработкой, при этом горячая вода, выделяющаяся из мяса при его нагревании, растворяет желатин. Растворенный желатин при охлаждении мяса превращается в гель, заполняющий области, образующиеся после уваривания мяса.

7. Новые молочные продукты, в которых небольшое количество желатина позволяет получать йогурты со сливочным вкусом или более твердые гелеобразные продукты с хорошими органолептическими свойствами. Непосредственное добавление желатина в холодное свежее молоко ведет к его набуханию и, впоследствии, к растворению в ходе обработки (нагревания), что является очень удобным в технологическом процессе.

8. При производстве напитков желатин используют в качестве флокулянта. В зависимости от вида напитка важными являются его различные свойства. Используются как высокопрочные желатины), по большей части в форме пластинок, так и малопрочные, порошкообразные.

В Северной и Южной Америке, а также все больше в Европе (за исключением Германии) желатин широко применяется для осветления пива. В отличие от вина, соков и пива, из которых желатин повторно коагулируют, в лимонадах он остается в напитке для стабилизации эфирных масел.

Кроме того, желатин используется в фармацевтической промышленности для приготовления твердых и мягких (эластичных) оболочек для капсул, а также в качестве основы пенообразных кубиков, которые применяются стоматологами для абсорбции крови, появляющейся в ходе лечения, или для остановки кровотечения. Насыщенный воздухом желатин обладает большой абсорбирующей способностью, а его хорошая совместимость с тканями человеческого тела во многом позволяет избежать аллергических реакций.

В медицине для восполнения больших потерь крови используются ее заменители, обладающие способностью находиться в потоке крови в течение длительного времени и таким образом регулировать объем крови. В этом случае очень важной является инфузионная терапия с использованием подходящих растворов желатина, вязкость которых должна совпадать с вязкостью крови.

Преимущество желатина состоит в том, что он не сохраняется в теле, а полностью расщепляется. Очевидно, что для таких желатинов обязательной является их чистота.

Промышленные желатины по своим свойствам обычно являются и аморфными, и кристаллическими. Однако, если очень четко контролировать процесс высушивания желатина, можно получить тонкодисперсный порошкообразный желатин, который, в отличие от грубоизмельченного, не будет обладать кристаллическими свойствами.

ДСП желатина не определено. В ЕС он считается пищевым продуктом, а не добавкой.

В Российской Федерации желатин разрешен в качестве вспомогательного средства (материалы и твердые носители) для иммобили-



зации ферментных препаратов (п. 5.6.4.5 СанПиН 2.3.2.1293—03). В соответствии с пищевыми стандартами «Кодекс Алиментариус», которые добровольно могут применяться в РФ, желатин разрешен к применению при производстве плавленных сыров — до 8 г/кг; консервированных мясопродуктов; сливочных сыров, сливок — в количестве до 5 г/кг; ароматизированного йогурта и других кисломолочных продуктов после ферментации — до 10 г/кг индивидуально или в сочетании с другими загустителями.

## 5.2. Белки молока

Обогащенные белками сухие молочные продукты, получаемые из коровьего молока, благодаря своей пищевой ценности считаются очень важными компонентами пищевых продуктов. Эти обогащенные белками ингредиенты используются в пищевом производстве для связывания и эмульгирования жиров, связывания и удержания влаги, а также для удерживания и стабилизации воздуха.

Обычное коровье молоко — очень сложная система, массовая доля белка в которой составляет приблизительно 3,5%.

В зависимости от растворимости выделяют две основные группы белков молока:

1) *казеины*, которые составляют примерно 80% общего азота в молоке, — нерастворимые в изоэлектрической точке (рН 4,6) при температурах более 8°C и осаждаемые из молока в тех же условиях;

2) *сывороточные белки* — растворимы в интервале рН 3—8 (максимальная растворимость до 96% наблюдается при рН 6,5).

Казеины очень склонны к ассоциации из-за наличия высокогидрофобных участков, а последовательность аминокислот приводит к распределению заряда, фосфорилированию и гликозилированию.

В молоке казеины представлены в форме больших сфероподобных коллоидных скоплений, или мицелл, молекулярная масса которых около  $10^8$  Да и которые можно отделить от сывороточных белков с помощью процесса центрифугирования. Мицеллы также содержат коллоидный фосфат кальция, магний, натрий, калий и цитрат. Считается, что мицеллы состоят из субмицелл, содержащих различное количество казеинов и расположенных таким образом, что к-казеины находятся на поверхности мицеллы.

Водородная связь, гидрофобные и электростатические взаимодействия играют значительную роль в сохранении структуры мицеллы. Связывание кальция с заряженными участками белков регулирует гидрофобные взаимодействия между белками и субмицеллами, а фосфаткальциевые мостики придают стабильность мицелле.

В нативном молоке электростатическое и пространственное отталкивание, возникающее благодаря к-казеиновому «волосному покрову», предотвращает агрегацию мицелл. Протеолитическое удаление «воло-

сяного покрова» при сычужном свертывании или вызванное этанолом разрушение покрова дестабилизирует мицеллы, и может возникнуть, в зависимости от температуры, pH и ионного окружения, опосредованная кальцием агрегация. Охлаждением и термической обработкой можно вызвать частичную диссоциацию казеина из мицелл.

Удаление кальция из мицеллы с помощью солей ведет к диссоциации казеинов, что в конечном счете ведет к дезинтеграции мицелл в зависимости от условий. Окисление ведет к растворению коллоидного фосфата кальция, разрушению структуры мицелл и снижению заряда белков, вызывая агрегацию и осаждение казеинов.

Фракция сывороточных белков также гетерогенна и включает основные сывороточные белки:  $\beta$ -лактоглобулин,  $\alpha$ -лактальбумин, альбумин сыворотки крови, иммуноглобулины, производные  $\beta$ -казеина, минорные протеины, например лактоферрин, лактопероксидаза и другие ферменты.

Казеины обладают высокой устойчивостью к температурному воздействию, в то время как сывороточные белки денатурируют. Так, при нейтральном значении pH ( $\sim 6,7$ ) молоко можно нагревать до  $140^{\circ}\text{C}$  в течение 20 мин до того, как произойдет коагуляция. Сывороточные белки денатурируют уже при нагревании молока до температуры  $72\text{—}75^{\circ}\text{C}$  и взаимодействуют с казеином, образуя комплекс. Некоторые различия между казеинами и сывороточными белками являются основой для промышленных методов выделения казеинов и сывороточных белков; однако их также можно выделить вместе в различных высокобелковых продуктах, называемых молочными белковыми концентратами или суммарными белками молока.

### **5.2.1. Краткая схема производства белков молока**

Казеин (кислотный и сычужный) получают из обезжиренного молока, чтобы минимизировать возможное ухудшение вкуса, появляющееся вследствие окисления жира в сухом казеине.

При получении кислотного казеина казеиновые мицеллы дестабилизируют путем снижения pH молока до 4,6 одним из следующих методов:

1) внесением неорганической кислоты (обычно  $1\text{—}2\text{ M HCl}$ ) в молоко при температуре приблизительно  $30^{\circ}\text{C}$ ;

2) смешиванием молока при температуре около  $10^{\circ}\text{C}$  с достаточным количеством катионообменной смолы в водородной форме, что обуславливает обмен катионов в молоке на  $\text{H}^+$ , который приводит к снижению pH молока приблизительно до 2,0 с последующим разделением кислого молока и смолы и смешиванием этого молока с необработанным молоком, обеспечивающим нужное значение pH (в России данный метод не применяется);

3) инокуляцией молока закваской и сквашиванием при  $30^{\circ}\text{C}$ , что приводит к образованию молочной кислоты из лактозы, вследствие

чего происходит коагуляция казеина при достижении изоэлектрической точки.

При получении сычужного казеина мицеллы казеинов дестабилизируют при нейтральных значениях pH молока в результате использования ряда протеолитических ферментных препаратов, таких как телячий сычуг или, более того, полученный методом генной инженерии химозин или заменители сычуга, такие как микробные протеиназы. Происходит расщепление к-казеина на пара-к-казеин и растворимые гликомакропептиды, и модифицированные мицеллы казеина становятся восприимчивыми к присутствию кальция в плазме молока и коагулируют при температуре выше 20°C.

Процесс, известный как тепловая обработка зерна, заключающийся в повышении температуры до 50—60°C, ускоряет непрерывную коагуляцию дестабилизированных мицелл, ведущую к образованию легко отделимого от сыворотки творожистого осадка (казеинового зерна).

Методом вибрации подвижно или стационарно наклоненного сита (нейлонового или из нержавеющей стали) или полиэфирного матерчатого фильтра с каскадным расположением либо с использованием механических устройств, таких как центрифуга с горизонтальным барабаном или прокатные валики, можно разделить творожистый осадок и сыворотку. После разделения зерно промывают с целью удаления остаточных количеств лактозы, солей и сывороточных белков, затем механически обезвоживают и высушивают до содержания влажности менее 12% с помощью пневматических циркуляционных сушилок, сушилок с псевдоожиженным слоем или сушилок фрикционного действия. Для получения однородного содержания влаги используют перемешивание частиц казеина, затем их измельчают или дробят.

Кислотный казеин нерастворим при повторном диспергировании в воде. Казеинат натрия распылительной сушки, наиболее широко применяемый в пищевом производстве, изготавливают растворением кислотного казеина в NaOH. Казеиновый сгусток, обработанный кислотой, разбавляют водой (40°C) до содержания сухих веществ около 25%, измельчают в коллоидной мельнице, а затем эту суспензию смешивают с раствором NaOH (2,5 М) до pH 6,6—6,8.

Вязкий раствор затем интенсивно перемешивают и нагревают в резервуарах при 75°C до полного растворения, а затем продолжают нагревать до 95°C. При необходимости, чтобы получить казеинат нужной кислотности, уровень pH регулируется с помощью NaOH, и раствор казеината натрия затем подвергают распылительной сушке. Время воздействия высоких температур ограничено вследствие потемнения казеина, вызванного реакцией Майера. Чтобы предотвратить образование лизиноаланина и нежелательных привкусов, время воздействия сильнокислой средой также ограничено.

Казеинаты также можно получить, используя другие методы производства или применяя другие основания для нейтрализации кислотного казеина.

Сыворотка — это жидкая фракция молока, которая остается после удаления жира и казеина в ходе производства сыра и кислотного или сычужного казеина. Сладкая сыворотка (рН не менее 5,6) получается в ходе производства сыра и сычужного казеина, а кислая (рН не более 5,1) — при производстве кислотного казеина.

Кислая сыворотка обладает бóльшим содержанием минералов/зола, чем сладкая, и если заквасочные бактерии производили кислоту посредством ферментации лактозы, то концентрация лактозы снижается.

Сывороточные растворы и растворы, обогащенные сывороточными белками, обычно пастеризуют при минимальных температурах и продолжительности процесса, а также сохраняют при низкой температуре. Это позволяет минимизировать микробиологическую порчу и ухудшение физико-химических свойств белков и других компонентов сыворотки, которые могут повлиять на функциональные и органолептические свойства готовых, обогащенных белками продуктов.

Сухая сыворотка, содержащая менее 15% белков, производится концентрацией сыворотки непосредственным выпариванием или в комбинации с обратным осмосом с последующей распылительной сушкой.

Маточный раствор, получаемый как побочный продукт производства лактозы, можно сконцентрировать и высушить распылением, чтобы получить концентрат сывороточных белков, содержащий ~30% белка.

Безлактозная сухая сыворотка обладает высоким содержанием минералов (до 25%), что может наложить ограничение на ее использование в некоторых пищевых производствах и повлиять на вкус, аромат и пищевую ценность.

Для производства модифицированной сухой сыворотки, такой как деминерализованная и деминерализованная/безлактозная сухая сыворотка, которая содержит 15—35% белка, с целью снижения концентрации лактозы и (или) минералов в сыворотке используется деминерализация с помощью обратного осмоса, электродиализа или ионного обмена и (или) кристаллизации лактозы.

Используя различные комбинации процессов, можно регулировать минеральный состав сывороточных продуктов.

Глобулярные сывороточные белки легко денатурируют при нагревании и принимают случайные структуры, которые обнажают сульфгидрильные и гидрофобные группы, ускоряя агрегацию и осаждение денатурированных белков, зависящей от температуры нагревания, времени воздействия и концентрации кальция.

Условия промышленного осаждения белка зависят от типа сыворотки и желаемых свойствах готового продукта, при этом сыворотка может быть предварительно сконцентрирована и (или) деминерализована перед осаждением.

Для получения продукта, известного как лактальбумин (его не следует путать с белком  $\alpha$ -лактальбумином), сыворотку перед сушкой

деминерализуют и промывают с целью уменьшения содержания минеральных веществ и лактозы.

### 5.2.2. Свойства белков молока

Растворимость белковых продуктов является важным функциональным свойством, так как предопределяет их пенообразующие и эмульгирующие способности.

Кислотный казеин совершенно не растворим при диспергировании в воде, так как рН дисперсии близко к изоэлектрической точке казеинов (рН 4,0—5,0). Однако при добавлении одновалентного катионного основания рН дисперсии можно повысить до значений рН > 5,5, т.е. казеин превращается в полностью растворимую катионную соль (Na, K, NH<sub>3</sub>). Растворы, содержащие 10—15% таких казеинатов, можно легко приготовить при рН 6,0—7,0. При рН < 3,5 казеин также растворим, но раствор при этом становится более вязким, чем при нейтральных значениях рН, и образуются гелеподобные системы.

Сычужный казеин также нерастворим в воде при рН ~ 7,0, но его можно растворить после повышения рН до значений выше ~ 9,0 или добавлением хелатов кальция, таких как пищевые полифосфаты и (или) цитраты.

Сывороточные белки в их нативной глобулярной форме растворимы при низкой ионной силе во всем диапазоне рН, встречающемся в пищевой промышленности. Однако их растворимость понижается вследствие высаливания при высоких концентрациях соли, а также при нагревании при температуре выше 70°C.

Степень денатурации и последующая нерастворимость при рН 7,0 и 4,6, вызываемые обработкой и хранением обогащенных сывороточными белками продуктов, зависят от температуры нагревания и продолжительности, а также рН сыворотки и концентрации ионов кальция при нагревании.

Как уже отмечалось, молоко образует гель при обработке, и обычно в качестве гелеобразователя выступает казеин. Ограниченный протеолиз молока, ведущий к гидролизу стабилизирующего мицеллы к-казеина, приводит к образованию мицелл, содержащих пара-к-казеин, которые коагулируют в присутствии Ca<sup>2+</sup> молочной сыворотки. Мицеллы казеина можно также дестабилизировать, получая гели смешиванием равных объемов молока и этанола.

Гелеобразование или медленная коагуляция молока, вызванные воздействием кислоты, приводят к образованию кислотных гелей, которые могут как обладать, так и не обладать синерезисом и которые зависят от режимов пастеризации молока. Пастеризация при температуре, превышающей температуру денатурации сывороточных белков (обычно выше 85°C), снижает синерезис в ферментированном молоке, в то время как молоко, используемое для производства сыров и казеина, нагревают в минимальной степени, что способствует отделению сыворотки. Вязкость казеина намного выше при низких рН (2,5—3,5), чем

при нейтральных pH, и гелеподобная структура образуется при содержании белков более 5% и температуре ниже 40°C. Казеинат кальция обладает свойством термообратимости геля. Концентрированные дисперсии казеината кальция (более 15% белка) образуют гель при нагревании до 50—60°C, при охлаждении гель разжижается, но при повторном нагревании опять образуется. Температура гелеобразования увеличивается при повышении концентрации белка от 15 до 20% и в диапазоне pH 5,2—6,0.

Чувствительность к температуре обычно считается нежелательным свойством при приготовлении продуктов, обогащенных сывороточными белками, однако это свойство можно использовать для производства термических гелей из сывороточных белков, которые обладают прекрасными термогелеобразующими характеристиками.

Связывание воды, или гидратация, является важным функциональным свойством молочных продуктов в пищевой промышленности.

Уровень гидратации зависит от вида продукта; значения гидратации для мицелл казеина находятся в диапазоне 1,4—6,4, для казеина и казеинатов — 0,7—3,8, а для индивидуальных нативных сывороточных белков — 0,32—0,60 г H<sub>2</sub>O на 1 г продукта.

Однако при нагревании растворов сывороточных белков, содержащих достаточное количество протеина и имеющих подходящие условия к растворению (pH, ионы и т.д.), происходит гелеобразование, и способность таких гелей к удержанию воды значительно улучшает текстуру и реологию некоторых продуктов. Согласно исследованиям, показатели сорбции некоторых белков молока в моделированной системе мучного теста находятся в диапазоне 0,96—3,45 г H<sub>2</sub>O на 1 г продукта.

Молочные белковые продукты в целом, а казеинаты в особенности, являются очень хорошими эмульгаторами жиров и поэтому широко используются в этом качестве в пищевой промышленности.

### **5.2.3. Применение белков молока**

Молочные белки достаточно широко используются в производстве хлебобулочных изделий.

Поскольку казеин содержит достаточно большое количество лизина, он является прекрасной биологически активной добавкой для круп, которые не содержат лизина.

Казеин/казеинаты добавляют в зерновые завтраки, молочное печенье, обогащенные белками хлеб и печенье, высокобелковый хлеб и сухое печенье в качестве питательной биологически активной добавки, в замороженные торты и печенье — в качестве эмульгатора и улучшителя текстуры.

Тип казеина/казеината необходимо выбирать с особой тщательностью, чтобы не ухудшить процесс выпечки.

Белки молока используются в качестве добавки в производстве стандартных молочных продуктов, а также в производстве имитаторов молочных продуктов.

Казеин, растительный жир, соли и сахар используются для производства аналогов сыров, что приводит к значительным сокращениям затрат по сравнению с производством натурального сыра. Такие сырные продукты можно использовать в пицце, лазанье, соусах, гамбургерах и чизбургерах, горячих бутербродах, макаронах и т.д. Используемые здесь важные функциональные свойства казеина включают связывание воды и жира, улучшение текстуры, плавление, тягучесть и возможность нарезания. Для производства аналогов сыров чаще всего используются сычужный, кислотный казеин и казеинаты.

Казеинат натрия в сухих сливках для кофе (которые также содержат растительный жир, углеводы и эмульгаторы/стабилизаторы) выступает в роли эмульгатора, средства для капсулирования жира и забеливателя, также он загущает продукт, улучшает запах и вкус и улучшает сопротивляемость образованию хлопьев молочного белка (т.е. коагуляции сливок) на поверхности горячего кофе. Такие сливки дешевле, обладают более длительным сроком годности, не требуют хранения в холодильнике и более удобны в использовании, чем свежие сливки для кофе.

Казеинат натрия используется для снижения синерезиса, повышения прочности геля в йогуртах, добавляется в молочные коктейли в качестве эмульгатора и пенообразователя. Казеин/казеинаты, растительное масло и углеводы, например кукурузный сироп, являются основными ингредиентами, используемыми в производстве низких по стоимости имитаторов молочных продуктов, которые не содержат лактозы, нежелательной для некоторых людей.

Казеинат натрия также используется как эмульгатор и средство для капсулирования жиров в производстве порошков с высоким содержанием жира, которые используются для добавления в тесто для распычатости. Сухие взбитые жиры или взбитые сливки содержат казеин, в то время как некоторое количество похожих на масло молочных пастообразных продуктов производится с использованием молока и (или) растительного масла и различных казеиновых продуктов. В этих случаях казеин используется как эмульгатор, а в молочных пастообразных продуктах он также улучшает текстуру и аромат.

Сывороточные белки применяются при производстве йогуртов и сыров для увеличения выхода продукта, пищевой ценности и консистенции. Вязкость и стабильность йогуртов можно улучшить замещением сухого обезжиренного молока сывороточным белковым концентратом (СБК). До 20% казеина в твороге может быть заменено термически модифицированным СБК, что повышает пищевую ценность и увеличивает выход.

Использование сладких СБК в производстве сыра Рикотта (*Ricotta*) повышает связность сгустка. Эмульсии, изготовленные с помощью денатурированных нагреванием сывороточных белков и жиров, используются как белковая основа для производства сливочного сыра и спредов из него. Нарезанные и упакованные сырные продукты, вырабатываемые на эмульгирующих и железирующих свойствах сывороточ-

ных белков, производят нагреванием сухого обезжиренного молока и сухих СБК, диспергированных в эмульсии молочного жира в СБК.

СБК также используются для производства сырных начинок и подливок, так как они дополняют вкус и аромат сыра и делают продукт более мягким.

Благодаря своим свойствам взбиваемости и пенообразования, а также стабилизации казеины используются для производства шоколадных, шипучих и других видов напитков.

Казеинат натрия используется как эмульгатор и стабилизатор в сливочных ликерах, которые обычно содержат сливки, казеинат натрия, добавленный сахар, этанол и тринатрий цитрат, который предотвращает вызванное кальцием гелеобразование; также он используется, правда в меньшей степени, в других аперитивах.

Казеины также используются для очищения, чтобы уменьшить окрашивание, вяжущий вкус и способствовать осветлению вина и пива.

Во фруктовые соки, безалкогольные или молочные напитки можно добавлять СБК, что повышает их пищевую ценность, они известны под названием *спортивных напитков*. Для использования в безалкогольных напитках СБК должны быть обезжирены, деминерализованы, быть хорошо растворимы при pH 3,0 и обладать слабым ароматом. Свойства СБК не должны ухудшаться при хранении, а также они не должны вступать в реакцию с ароматизаторами, присутствующими в продукте, чтобы не изменить вкуса напитка. Сывороточные белковые концентраты и изоляты добавляют в молочные ароматизированные напитки для придания им вязкости, нужной консистенции и коллоидной стабильности. Они также включены в качестве белковых добавок в рецептуры сухих обогащенных белком спортивных ароматизированных напитков и в замороженные концентраты соков.

Казеинат натрия используется в мороженом и замороженных десертах для улучшения свойств взбиваемости, консистенции, текстуры и для стабилизации продукта; по тем же причинам, а также благодаря его эмульгирующей и пленкообразующей способности он используется в приготовлении муссов, растворимых пудингов и взбитых покрытий.

В производстве мороженого часть сухих веществ обезжиренного молока можно заменить сухой сывороткой, а используя безлактозную деминерализованную сухую сыворотку или СБК, можно заменить даже большее количество, и это замещение не окажет влияния на вкус и аромат, текстуру или внешний вид готового продукта. СБК также использовались в плитках замороженных соков, в сложных покрытиях, особенно шоколадных глазурях, и в замороженных десертах.

Молочные белки можно включать в состав муки, используемой для приготовления различных макаронных изделий, что улучшает пищевые характеристики и текстуру продукта. Обогащение муки для макаронных изделий неденатурированным сывороточным белком приводит к изготовлению более жестких изделий, которые также обладают большей устойчивостью к замораживанию/оттаиванию, а следо-



вательно, подходят для варки в микроволновой печи. Также было разработано производство продуктов — имитаторов макаронных изделий, которые содержат значительную долю молочных белков.

Сывороточные белки можно использовать в аэрированных конфетных массах и включать в замороженные сильно взбитые сахарные сиропы, содержащие взбитый белок. Казеины используются в производстве ириса, карамели, помады и других кондитерских изделий, так как при нагревании они образуют твердую, упругую жевательную основу, а также способствуют водосвязыванию и эмульгированию. СБК менее полезны в этих продуктах, так как они образуют более мягкий коагулят, а высокое содержание лактозы может вызвать кристаллизацию в процессе хранения.

Гидролизаты казеина используют как пенообразователи вместо яичного альбумина в маршмеллоу и нуге, так как они придают стабильность при высоких температурах, а также хороший вкус, аромат и темный цвет. Использовать СБК и сывороточно-белковый изолят (СБИ) в качестве заменителей яичного белка в производстве меренг допустимо, только если эти продукты обезжирены; и наоборот, производство качественных бисквитных тортов требует использования жиросодержащих СБК.

В измельченном мясе казеины высвобождают белки мяса, что приводит к гелеобразованию и водосвязыванию, а это способствует эмульгированию жиров, связыванию воды и улучшает консистенцию. До 20% мясных белков в сосисках и рулетах можно заменить на сывороточные белки, которые используются для изготовления первичных эмульсий части жиров и посредством гелеобразования в процессе варки могут поддерживать образование пространственной полимерной сетки. Растворимые низковязкие СБК можно использовать в инъекционных растворах для укрепления таких цельномышечных продуктов, как вареная ветчина. Инъекция свежего или измельченного мяса раствором белков молока повышает выход продукции.

Белки молока широко используются в специальных диетических препаратах для больных или выздоравливающих детей, страдающих недоеданием, а также для людей, соблюдающих диету для снижения веса. Сухая деминерализованная сыворотка используется для производства адаптированных молочных смесей для детского питания, соотношение белок/казеин в которых близко к соотношению белок/казеин в женском молоке.

Гидролизаты сывороточных белков применяются при изготовлении гипоаллергенных пептидных смесей. Фракционирование сывороточных белков позволяет разработать рецептуры молочных смесей, которые имеют состав сывороточных белков, аналогичный составу белков женского молока.

Гидролизаты молочных белков используются для внутривенного кормления пациентов, страдающих расстройствами в переваривании белков, заболеваниями кишечного тракта, а также для пациентов после операции.

Казеины используются в специальных препаратах, которые улучшают спортивные результаты, а также являются компонентами питания космонавтов в космосе.

Препараты специальных казеинов используются для питания больных раком, панкреатитом или анемией. Из  $\beta$ -казеина, включая  $\beta$ -казеиноморфины и пептиды от тетра- до гепта-, были получены пептидные лекарства, которые регулируют сон, чувство голода или секрецию инсулина. Сульфированные гликопептиды, полученные из казеина, используются для лечения язвы желудка. Считается также, что использование казеина в зубной пасте может предотвратить разрушение зубов.

Смеси сыворотки/казеинатов используются в качестве забеливателей в подливках. Сухая сыворотка входит в состав сухих супов и соусов, придавая им молочный вкус и улучшая вкус других компонентов, а также выступая в качестве эмульгатора и стабилизатора. Казеинаты используются в качестве эмульгаторов, регулируют вязкость консервированных кремообразных супов и соусов, применяются в приготовлении сухих эмульсий для дегидрированных кремообразных супов и соусов. Соусы и подливки, содержащие сывороточные белки, менее склонны прилипать к стенкам посуды, требуют минимального перемешивания и стабильны к циклам замораживания/оттаивания.

Смеси казеинатов и сывороточных белков применяются в качестве дешевых заменителей сухого обезжиренного молока в некоторых продуктах быстрого приготовления. Сывороточные белковые продукты могут заменять яичный желток в салатных майонезах, а модифицированные сывороточные белковые продукты, возможно, могут заменять жиры в различных продуктах быстрого приготовления. Предполагают, что молочные белки также улучшают текстуру, стабильность и аромат продуктов, приготовленных в микроволновой печи.

Повторно увлажненные кислотные казеины, подкисленный сычужный казеин можно подвергнуть экструзии, при этом получают воздушные снеки. Для производства обогащенных белками снеков казеинаты можно экструдировать совместно с пшеничной мукой.

Пленки, образованные из казеинов/казеинатов, могут быть растворимыми или нерастворимыми в воде в зависимости от условий среды (pH), использованных в процессе их приготовления, в то время как проницаемость для паров воды зависит от типа использованного казеина/казеината. Вызываемая термическим воздействием дисульфидная поперечная сшивка важна, как выяснилось, для получения пленок с использованием СБК и СБИ.

Эмульсии казеината кальция, наносимые на фрукты и овощи, использовались для снижения потери влаги.

Хотя уже сейчас из молока получают большое количество белков, велика вероятность, что их количество в будущем еще возрастет.

Методы фракционирования для производства конкретных белков в промышленности уже существуют, но находятся на начальной стадии

развития, в то время как промышленные методы производства или изолирования биологически активных пептидов, полученных из казеинов, еще надо разработать.

Важной задачей является разработка получения белков молока с учетом конкретных потребностей.

### 5.3. Хитозан

*Хитозан* является производным природного целлюлозоподобного биополимера, относящегося к классу полисахаридов, — хитина. Хитин, так же как и целлюлоза, широко распространен в природе, в частности он входит в состав опорных тканей и внешнего скелета ракообразных, насекомых, микроорганизмов. Содержание хитина, например, в панцире краба составляет 25,9%, креветки — до 32,4%, а в тутовом шелкопряде — 44,2%. Нативный хитин может быть в виде  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -форм, которые различаются пространственным расположением цепей молекул и присутствием связанной воды. Самой стабильной и широко распространенной в природе является хитин  $\gamma$ -формы.

Хитозан получают путем проведения реакции деацетилирования хитина. В зависимости от назначения и степени чистоты различают хитозан медицинский, пищевой, кормовой и технический. В настоящее время в Японии хитин и хитозан разных видов получают из панцирей крабов и креветок, в США — из панцирей крабов, в Индии — из креветок.

Пути использования хитина и хитозанов определяются их свойствами. Причем хитин в силу своей инертности находит меньшее практическое применение, чем хитозан. Химическая реакционная способность хитозана обусловлена наличием в его макромолекулах свободных аминогрупп. Свойство хитозана растворяться в разведенных органических и минеральных кислотах с образованием бесцветных вязких растворов позволяет использовать его в пищевой промышленности в качестве загустителя. Растворы хитозана способны также образовывать термически устойчивые гели, что обуславливает его применение как студнеобразователя, особенно в производстве рыбных консервов определенного ассортимента.

Отечественными и зарубежными учеными при исследовании хитозана на острую и хроническую токсичность установлено, что его можно рекомендовать в качестве пищевой добавки. Более того, можно считать целесообразным включение пищевых продуктов с использованием хитозана в рацион диетического и лечебного питания с целью нормализации липидного обмена.

В настоящее время Комитетом экспертов по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ ДСП хитозана уточняется.

#### 5.3.1. Структура хитозана

Химическая структура хитозана относит его к полисахаридам, мономером хитина является *N*-ацетил-1,4- $\beta$ -D-глюкопиранозамин.

Молекула хитозана содержит в себе большое количество свободных аминогрупп, что позволяет ему связывать ионы водорода и приобретать избыточный положительный заряд, что и обуславливает свойство хитозана как хорошего катионита.

Это также объясняет способность хитозана связывать и прочно удерживать ионы различных металлов (в том числе и радиоактивных изотопов, а также токсичных элементов).

Хитозан способен образовывать большое количество водородных связей. Поэтому он может связать большое количество органических водорастворимых веществ (бактериальные токсины и токсины, образующиеся в процессе пищеварения).

Хитозан плохо растворим в воде. Это связано с тем, что связи между молекулами хитозана более прочные, чем между молекулами хитозана и молекулами воды. При этом он довольно хорошо растворяется в уксусной, лимонной, щавелевой и янтарной кислотах. Может удерживать в своей структуре растворитель, а также растворенные в нем вещества.

В растворенном виде хитозан обладает бóльшим сорбирующим эффектом, чем в нерастворенном.

Из-за эффекта молекулярного сита и гидрофобных взаимодействий хитозан может связывать предельные углеводороды, жиры и жирорастворимые соединения.

Расщепить хитин и хитозан до *N*-ацетил-*D*-глюкозамина и *D*-глюкозамина можно под действием микробных ферментов, таких как хитиназы и хитобиазы. Именно благодаря этому хитозан полностью биологически разрушим, но при этом не загрязняет окружающую среду.

### 5.3.2. Краткая схема производства хитозана

Хитозан получают из панцирей красноногих крабов или из низших грибов путем удаления ацила (карбонового соединения), который придает жесткость хитину.

Хитозан впервые был получен в 1859 г. профессором С. Роже.

Основным источником хитозана является хитин. В естественном состоянии он находится в панцирях морских крабов, креветок, криля, омаров, langoustes, раков, а также в наружном скелете зоопланктона, включая кораллы и медуз. У таких насекомых, как бабочки и божьи коровки, хитин содержится в крылышках. Клеточные стенки дрожжей, грибов и разнообразных грибов также содержат это природное вещество.

Известно, что панцири ракообразных дорогостоящи. Поэтому, несмотря на то что есть 15 способов получения из них хитина, был поставлен вопрос о получении хитина и хитозана из других источников, среди которых рассматривались мелкие ракообразные и насекомые.

Одомашненные и поддающиеся разведению насекомые в силу своего быстрого воспроизводства могут обеспечить большую биомассу, содержащую хитин.

### 5.3.3. Свойства хитозана

Хитозан нерастворим в органических растворителях, высококонцентрированных кислотах и щелочах; он также нерастворим в водном растворе при  $\text{pH} \geq 6$ , за исключением проб с низкой молекулярной массой. Хитозан растворим в водной кислой среде после присоединения протона к аминогруппам в повторяющемся звене; эта поликатионная структура является уникальной, так как другие полисахариды или нейтральны, или обладают анионной структурой.

Растворимость в воде хитозанов при нейтральных значениях  $\text{pH}$  повышается с увеличением степени ацетилирования, и хитозан, СА которого равна 0,6, полностью растворим в воде при любых значениях  $\text{pH}$ .

Селективное введение сахаридных остатков в аминную функцию хитозана облегчает превращение нерастворимого в воде хитозана в различные растворимые, разветвленные производные. Разветвленные производные хитозана растворимы в нейтральной или слегка кислой ( $\text{pH}$  5—6) водной среде, причем растворимость некоторых продуктов может быть достигнута даже при степени полимеризации, составляющей 0,14. Хитозан можно повторно ацетилировать уксусным ангидридом и получить растворимый в воде, частично реацетилированный хитин.

Гели хитозана можно получить с использованием больших органических противоионов. Процесс заключается в смешивании нагретых растворов ацетата хитозана и натриевой соли 1-нафтол-4-сульфоокислоты (НСК) или 1-нафтиламин-4-сульфоокислоты с последующим образованием геля при охлаждении: концентрация хитозана, необходимая для образования геля, является низкой (около 2—5 г/л), она соответствует концентрации, используемой для образования геля другими полисахаридами, такими как каррагинаны.

Гелеподобные свойства были обнаружены у *N*-карбоксиметилхитозана: это поведение было объяснено ассоциацией упорядоченных цепей в когезионную сетку, аналогичную сетке обычных гелей, но обладающую более слабыми взаимодействиями между ассоциированными цепями, что характеризует слабый гель.

При высокой степени протонирования аминных функций катионный хитозан спонтанно образует макромолекулярные комплексы вследствие реакции с анионными полиэлектролитами. Эти комплексы, как правило, нерастворимы в воде и образуют гидрогель.

Были исследованы полиэлектролиты хитозана с другими полисахаридами, белками, ДНК и синтетическими и неорганическими полимерами. Взаимодействием между хитозаном (СА = 0,18) и сульфатом декстрана был получен гидрогель, обладающий высокой чувствительностью к изменениям кислотности внешней среды: максимальный объем комплексного геля наблюдался в разбавленном растворе NaOH при  $\text{pH}$  10,5 и превосходил объем при значениях  $\text{pH} < 9$  приблизительно в 300 раз. Такое поведение, возможно являющееся следствием

равных и высоких плотностей амино- и сульфатных групп и эластичности анионных полимерных цепочек, может найти применение в различных областях.

Хорошо известно, что хитозан замедляет рост большого количества бактерий. В свете этого было предложено использовать его в качестве противогрибкового консерванта для продления срока хранения свежей продукции. Хитозан, нанесенный как покрытие на весь плод, снижал скорость дыхания помидоров, перца, огурцов и клубники, а также выделение этилена в томатах. Пленка также задерживала созревание томатов и клубники и уменьшала высыхание плодов. Такое действие может быть следствием проникновения хитозана в клетки и его внутримолекулярной активности, приводящей к образованию комплекса с отрицательными зарядами фосфата в желобках спирали ДНК в форме В. Действительно, хитозан взаимодействует безопасным образом с ДНК в растворе, а эквивалентная концентрация хитозана приводит к осаждению ДНК.

Хорошие свойства и поведение хитозана и его производных в области диетических пищевых продуктов и в фармацевтике, а также становящимся все более полным понимание химии гелей на основе хитозана, позволяют предположить, что в ближайшем будущем хитозан будет использоваться очень широко и в разных сферах. Этот биополимер благодаря положительному заряду своей цепи завоевал уникальное положение среди других гидроколлоидов.

#### **5.3.4. Применение хитозана**

Хитозан обладает многими свойствами, которые дают возможность применять его в большом количестве отраслей. Так, его применяют в качестве корма для животных, для изготовления продуктов питания и косметики, в продуктах биомедицины, в сельском хозяйстве.

Водорастворимое производное хитина используется большей частью в производстве средств для похудения. Хитозан способен в определенной мере связываться с молекулами жира в пищеварительном тракте. Жир, связанный с хитозаном, не усваивается и выводится из организма.

Для хитозана характерны мукоадгезивные свойства, т.е. способность к прилипанию к слизистым оболочкам

В середине 1970-х гг. были предприняты первые попытки использования хитинов и хитозанов для заживления ран, в том числе ожоговых. Было установлено, что хитозан обладает антимикробной активностью, способностью поглощать биологические жидкости и помогать регенерации тканей. На основе этих волокнообразующих способностей хитина и хитозана были созданы саморассасывающиеся хирургические шовные материалы. Их используют как заменители кровеносных сосудов, катетеров, шлангов.

Также хитозан нашел применение в виде мощного гемостатического (кровеостанавливающего) средства. На сегодняшний день успешно про-

шел испытания на таких службах, как скорая помощь и МЧС, а также апробирован в армии (Афганистан, Ирак).

Препарат прекрасно переносится, практически не имеет побочных эффектов. Инструкция по применению предельно проста и не требует специальных медицинских знаний.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Какие гидроколлоиды, получают из сырья животного происхождения?
2. Опишите краткую схему производства желатина.
3. Что представляет собой желатин с точки зрения своей структуры?
4. Опишите основные свойства желатина.
5. Где находит применение желатин?
6. Опишите краткую схему производства белков молока.
7. Что представляют собой белки молока с точки зрения своей структуры?
8. Опишите основные свойства белков молока.
9. Где находят применение белки молока?
10. Что представляет собой хитозан с точки зрения своей структуры?
11. Опишите краткую схему производства хитозана.
12. Опишите основные свойства хитозана.
13. Где находит применение хитозан?

## Рекомендуемая литература

### Нормативные документы

1. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН 2.3.2.1078—01. — М. : ФГУП «ИнтерСЭН», 2002.
2. Гигиенические требования по применению пищевых добавок. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.3.2.1293—03. — М. : Федеральный центр госсанэпиднадзора МЗ РФ, 2003.
3. ГОСТ 11293—89. Желатин. Технические условия. — М. : Стандартинформ, 2008.
4. ГОСТ 16280—2002. Агар пищевой. Технические условия. — М. : Изд-во стандартов, 2003.
5. ГОСТ 29186—91. Пектин. Технические условия. — М. : Изд-во стандартов, 2004.
6. ГОСТ 31503—2012. Молоко и молочная продукция. Определение содержания стабилизаторов. Методы газовой хроматографии. — М. : Стандартинформ, 2014.
7. ГОСТ 31689—2012. Казеин. Технические условия. — М. : Стандартинформ, 2014.
8. ГОСТ 32159—2013. Крахмал кукурузный. Общие технические условия. — М. : Стандартинформ, 2013.
9. ГОСТ 32902—2014. Крахмал и крахмалопродукты. Термины и определения. — М. : Стандартинформ, 2015.
10. ГОСТ 33333—2015. Добавки пищевые. Камедь ксантановая Е 415. Технические условия. — М. : Стандартинформ, 2016.
11. ГОСТ Р 51806—2001. Пектин. Термины и определения. — М. : Изд-во стандартов, 2001.
12. ГОСТ Р 53456—2009. Концентраты сывороточных белков сухие. Технические условия. — М. : Стандартинформ, 2010.
13. ГОСТ Р 53876—2010. Крахмал картофельный. Технические условия. — М. : Стандартинформ, 2011.
14. ГОСТ Р 54014—2010. Продукты пищевые функциональные. Определение растворимых и нерастворимых пищевых волокон ферментативно-гравиметрическим методом. — М. : Стандартинформ, 2011.
15. ГОСТ Р 54066—2010. Пектин. Идентификация. Метод экспресс-идентификации амидированных пектинов. — М. : Стандартинформ, 2011.
16. ГОСТ Р 54647—2011. Крахмал окисленный желирующий. Технические условия. — М. : Стандартинформ, 2012.
17. ТР ТС 029—2012. Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств. [Электронный ресурс]. URL: [www.consultant.ru](http://www.consultant.ru).

### Учебники и учебные пособия

18. Аймксон, А. Пищевые загустители, стабилизаторы и гелеобразователи / А. Аймесон. — СПб. : Профессия, 2012.



19. Ким, И. Н. Пищевая химия. Наличие металлов в продуктах : учеб. пособие для академического бакалавриата / И. Н. Ким, Т. И. Штанько, В. В. Кращенко ; под общ. ред. И. Н. Кима. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

20. Лакиза, Н. В. Пищевая химия : учеб. пособие для вузов / Н. В. Лакиза, Л. К. Неудачина. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

21. Пищевая химия. Добавки : учеб. пособие для вузов / Л. В. Донченко, Н. В. Сокол, Е. В. Щербакова, Е. А. Красноселова ; отв. ред. Л. В. Донченко. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

22. Пищевая химия : учебник / А. П. Нечаев [и др.] ; под ред. А. П. Нечаева. — 6-е изд., испр. и доп. — СПб. : ГИОРД, 2015.

23. Пищевые гидроколлоиды : учеб. пособие / Л. В. Донченко [и др.] ; Кубанский государственный аграрный ун-т. — Краснодар : КубГАУ, 2013.

24. Сарафанова, Л. А. Применение пищевых добавок в индустрии напитков / Л. А. Сарафанова. — СПб. : Профессия, 2015.

25. Тутельян, В. А. Пищевые ингредиенты в создании продуктов питания / В. А. Тутельян, А. П. Нечаев. — СПб. : Профессия, 2014.

26. Феннема, О. Р. Химия пищевых продуктов / О. Р. Феннема. — СПб. : Профессия, 2012.

**Наши книги можно приобрести:**

**Учебным заведениям и библиотекам:**  
в отделе по работе с вузами  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [vuz@urait.ru](mailto:vuz@urait.ru)

**Частным лицам:**  
список магазинов смотрите на сайте [urait.ru](http://urait.ru)  
в разделе «Частным лицам»

**Магазинам и корпоративным клиентам:**  
в отделе продаж  
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [sales@urait.ru](mailto:sales@urait.ru)

**Отзывы об издании присылайте в редакцию**  
e-mail: [gred@urait.ru](mailto:gred@urait.ru)

**Новые издания и дополнительные материалы доступны  
в электронной библиотеке [biblio-online.ru](http://biblio-online.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

*Учебное издание*

**Донченко Людмила Владимировна,  
Сокол Наталья Викторовна,  
Красноселова Екатерина Анатольевна**

# **ПИЩЕВАЯ ХИМИЯ. ГИДРОКОЛЛОИДЫ**

**Учебное пособие для СПО**

**Ответственный редактор — Л. В. Донченко**

Формат 70×100<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 13,97.

**ООО «Издательство Юрайт»**  
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.  
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: [izdat@urait.ru](mailto:izdat@urait.ru), [www.urait.ru](http://www.urait.ru)