

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРНІГІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**ТЕХНОЛОГІЇ ПОЛІСАХАРИДІВ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В
ХАРЧОВІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ 181 – ХАРЧОВІ ТЕХНОЛОГІЇ

Обговорено і рекомендовано
на засіданні кафедри
харчових технологій
Протокол № 7 від 12. 03. 2018 р.

Технології полісахаридів та їх застосування в харчовій промисловості.
Конспект лекцій для студентів спеціальності 181 – Харчові технології / Укл.:
В.М. Челябієва, О.І.Сиза, О.М. Савченко – Чернігів: ЧНТУ, 2018. – 123 с.

Укладачі: ЧЕЛЯБІЄВА ВІКТОРІЯ МИКОЛАЇВНА, кандидат технічних наук,
доцент
СИЗА ОЛЬГА ІЛЛІВНА, доктор технічних наук, професор
САВЧЕНКО ОЛЕСЯ МИКОЛАЇВНА, кандидат технічних наук,
доцент

Відповідальний за випуск: СИЗА ОЛЬГА ІЛЛІВНА,
завідувач кафедри харчових технологій, доктор
технічних наук, професор

Рецензент: БУЯЛЬСЬКА НАТАЛІЯ ПАВЛІВНА, кандидат технічних наук,
доцент кафедри харчових технологій Чернігівського
національного технологічного університету

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	5
1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ПОЛІСАХАРИДИ	
1.1 Будова, номенклатура та класифікація полісахаридів	6
1.2 Особливості структури полісахаридів	9
1.3 Фізичні та хімічні властивості полісахаридів	10
1.4 Знаходження полісахаридів у природі, їх отримання та застосування	13
2 ТЕХНОЛОГІЯ ПЕКТИНУ	
2.1 Пектин: будова, класифікація, фізичні та хімічні властивості	16
2.2 Види пектинвмісної сировини і її класифікація	32
2.3 Виробництво пектину з різних видів пектинвмісної сировини	36
2.4 Використання пектину в харчовій промисловості	41
3 ТЕХНОЛОГІЯ КРОХМАЛЮ ТА КРОХМАЛЕПРОДУКТІВ	
3.1 Крохмаль: будова, знаходження у природі	47
3.2 Фізико-хімічні властивості крохмалю	49
3.3 Технологія виробництва крохмалю з різної сировини	54
3.4 Виробництво модифікованих крохмалю і декстринів	63
3.5 Використання крохмалю у харчовій промисловості	70
4 ЦЕЛЮЛОЗА І ЇЇ ПОХІДНІ	
4.1 Целюлоза: будова, фізичні та хімічні властивості, знаходження у природі	73
4.2 Похідні целюлози	76
4.3 Застосування у харчовій промисловості	78

5 КАМЕДИ, ФРУКТАНИ, ГЛЮКАНИ	
5.1 Загальна характеристика камедей	83
5.2 Камеді з кори дерев: виробництво, властивості, застосування	85
5.3 Камеді з насіння та інших частин дерев: виробництво, властивості, застосування	89
5.4 Мікробні камеді	92
5.5 Фруктани	96
5.6 Глюкани	98
6 ПОЛІСАХАРИДИ З МОРСЬКИХ РОСЛИН	
6.1 Альгінові кислоти і альгінати	101
6.2 Агар-агар, агароїд, карагенан, фурцеларан	107
7 ПОЛІСАХАРИДИ ТВАРИННОГО ПОХОДЖЕННЯ	
7.1 Хітин	116
7.2 Хітозан	117
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	123

ВСТУП

Полісахариди належать до вуглеводів. Це складні полімери, які складаються із моносахаридів, з'єднаних за допомогою глікозидного зв'язку. Кількість мономерів у полісахариді може бути від декількох десятків до сотні і більше.

Біологічні функції полісахаридів – захисна, структурна, резервна, регуляторна, енергетична

Захисна функція полягає насамперед у тому, що з полісахаридів складаються клітинні стінки живих організмів. Так, клітинна стінка рослин складається з целюлози, грибів – з хітину, бактерій – з муреїну. Крім того, захисна функція полісахаридів проявляється у сорбції радіонуклідів, важких металів, бактерій і бактеріальних токсинів, що потрапляють у живий організм тощо.

Структурна функція полісахаридів в клітці полягає в тому, що вони входять до складу плазматичної мембрани, є компонентами мембран органоїдів.

Резервна функція полягає в тому, що основні запасні речовини організмів – полісахариди. Для тварин і грибів це глікоген, у рослин – крохмаль, інулін.

Регуляторна функція – активація моторики кишечника, регуляція імунітету. Полісахариди активізують печінково-кишкову циркуляцію і виводять з організму зайву кількість холестерину.

Енергетична функція виражається в тому, що полісахариди – це важливе джерело енергії для клітини. Отримати її з такого вуглеводу клітина може шляхом його розщеплення на моносахариди і подальшого окиснення до вуглекислого газу і води. В середньому при розщепленні одного грама полісахаридів клітина отримує 17,6 кДж енергії. Насамперед енергетичну функцію несуть крохмаль і глікоген.

Полісахариди широко використовуються у промисловості та медицині. Найбільшого застосування знайшли крохмаль, целюлоза, агар-агар.

За останні роки в багатьох лабораторіях світу зі складу різних рослин стали виділяти дуже цінні полісахариди, які мають протитрутні, ранозагоюючі, імуностимулюючі, загальнозміцнюючі, протимікробні, а також протипухлинні властивості. Науковці різних країн невпинно працюють в даному напрямку, розкривають цінні властивості полісахаридів, що спонукає до широкого вжитку менш традиційних полісахаридів.

1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ПОЛІСАХАРИДИ

1.1 Будова, номенклатура та класифікація полісахаридів.

1.2 Особливості структури полісахаридів.

1.3 Фізичні та хімічні властивості полісахаридів.

1.4 Знаходження полісахаридів у природі, їх отримання та застосування.

1.1 Будова, номенклатура та класифікація полісахаридів

Полісахариди – це високомолекулярні вуглеводи, які складаються із моносахаридів, зв'язаних глікозидними зв'язками. Молекулярні маси полісахаридів коливаються в межах від декількох тис. (ламінарин, інулін) до декількох млн. (гіалуронова кислота, глікоген) і можуть бути визначені лише орієнтовно, оскільки індивідуальні полісахариди являють собою суміші компонентів, що різняться ступенем полімеризації.

Глікозидний зв'язок формується між напівацетальною групою цукру (або молекули, похідної від цукру) і гідроксидною групою якогось спирту. (рис.1.1).

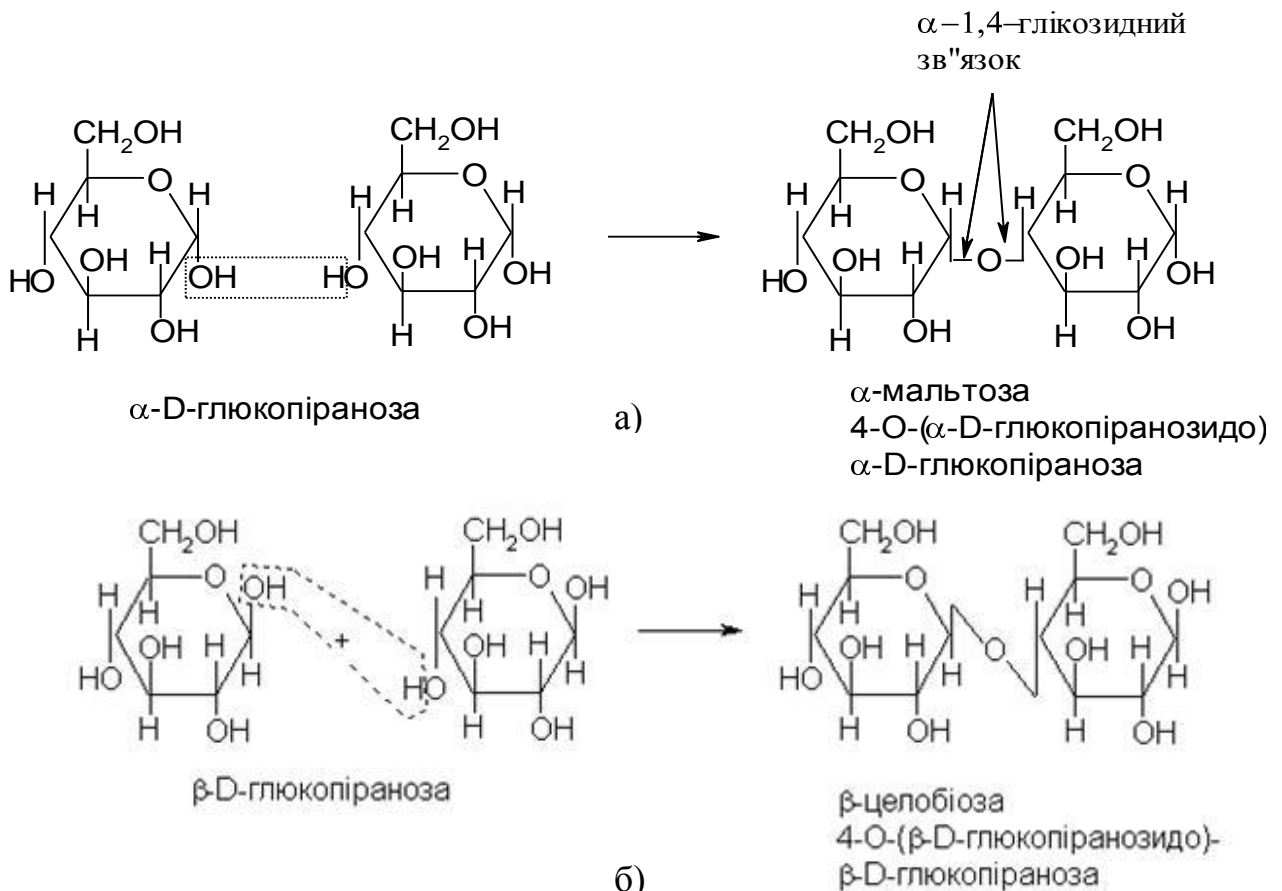


Рисунок 1.1 – Утворення α -1,4-глікозидного зв'язку (а) і β -1,4-глікозидного зв'язку (б) у молекулі дисахаридів

Номенклатура полісахаридів. Єдиної систематичної номенклатури полісахаридів не створено. Найчастіше для полісахаридів застосовується раціональний принцип утворення назв, який полягає в тому, що за основу береться назва моносахаридів, з яких складається даний полісахарид і закінчення «оза» у назві моносахариду замінюється на закінчення «ан». Так полісахариди, побудовані з одного моносахариду, наприклад, лише з D-глюкози називають D-глюканами (рисунок 2), з D-галактози називають D-галактанами. Полісахариди, які побудовані з двох моносахаридів, наприклад, з L-арабінози і D-галактози називають L-арабіно-D-галактан, причому на першому місці стоїть назва того моносахариду, напівацетальна група якого приймає участь в утворенні глікозидного зв'язку, а на другому того, у якого приймає участь в утворенні глікозидного зв'язку гідроксильна група. Також, залежно від розміщення глікозидного гідроксилу, перед назвою полісахариду ставиться відповідна літера – α або β , рис. 2. Цифри у назві полісахариду вказують на номер карбону, біля якого розташовані гідроксильні групи, які приймають участь в утворенні глікозидного зв'язку, рис. 1.2. Гідроксильну групу, розташовану біля першого атому карбону, прийнято називати напівацетальною або глікозидним гідроксидом. Іноді застосовують міжнародну номенклатуру, наприклад, 4-O-(α -D-глюкопіранозидо)- α -D-глюкопіранозид (рис. 1.1).

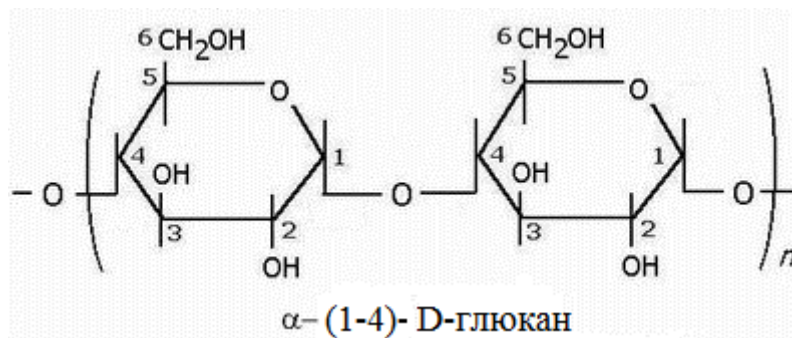


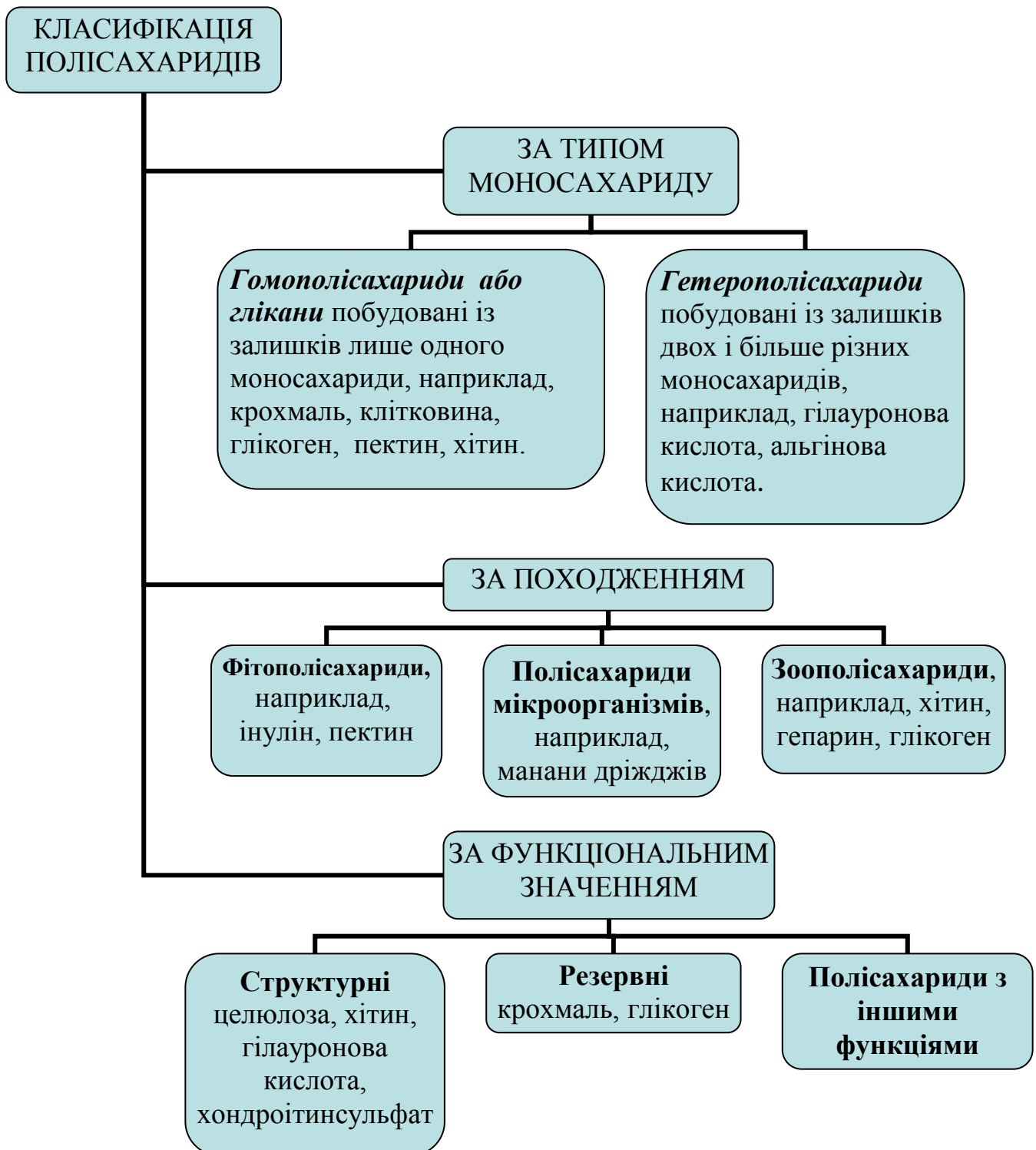
Рисунок 1.2 – Полісахарид з α -(1-4)-глікозидним зв'язком.

Для багатьох полісахаридів збереглися тривіальні назви: глікоген, крохмаль, клітковина, хітин, хондроїтин, пектин, гепарин, гілуаронова кислота та ін.

Разом з тривіальними та раціональними назвами часто користуються й іншими. Наприклад, поліуронідами називаються полісахариди, побудовані із залишків уронових кислот; геміцелюлозами – полісахариди, які супроводжують целюлозу.

Іноді назва зовсім не підпадає під будь-який раціональний принцип, як мукополісахариди, що містять в своєму складі аміноцукри і уронові кислоти. Їх назва виникла раніше, ніж коли стали відомими самі структурні одиниці.

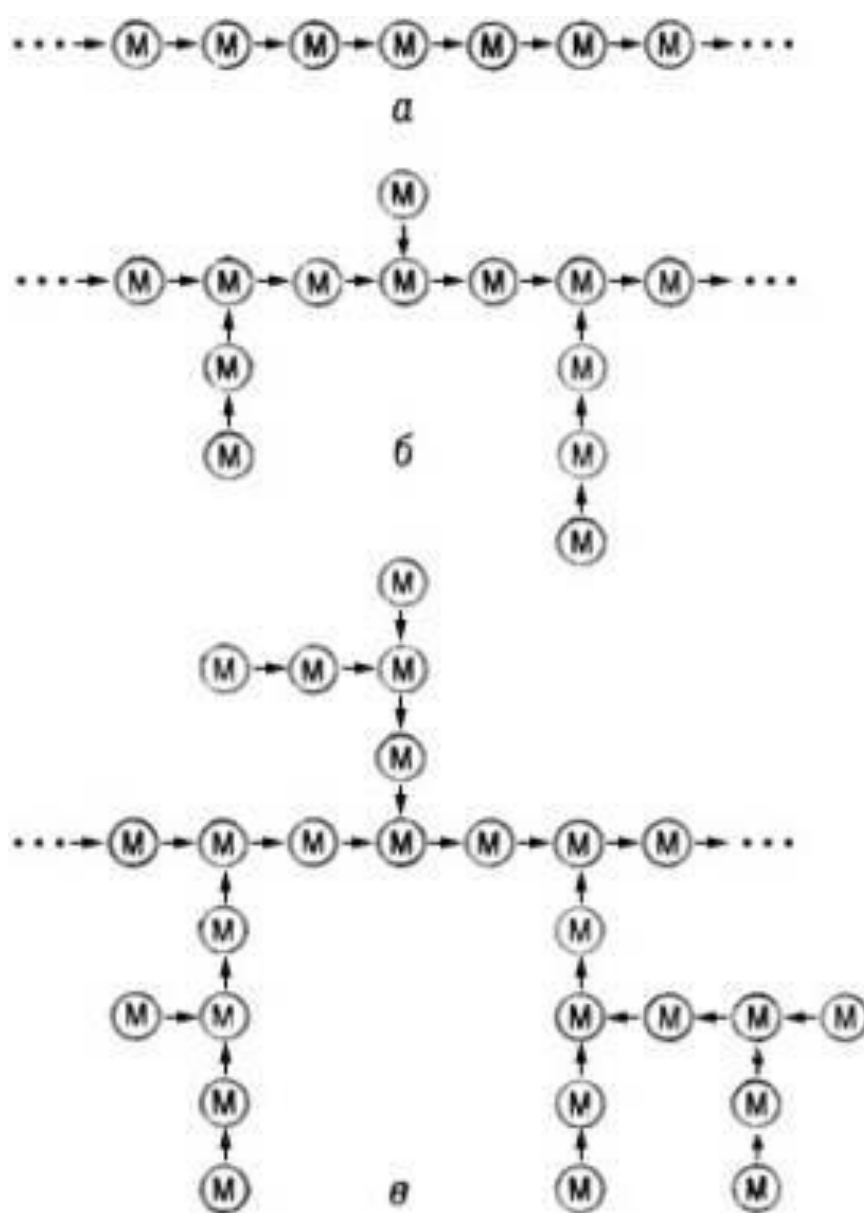
Назва полісахариду може бути пов'язана з джерелом його виділення: нігеран – з гриба *Aspergillus niger*, одонталан – з водорості *Odontalia corymbifera*.



1.2 Особливості структури полісахаридів

Структурними елементами полісахаридів можуть бути гексози, наприклад, глюкоза, галактоза, маноза, пентози, наприклад, арабіноза, ксилоза, а також аміноцукри (глюкозамін, галактозамін), дезоксицукри (рамноза, фукоза), уронові кислоти та ін. До гідроксильних (-ОН), карбоксильних (-COOH), аміногруп (-NH₂) моносахаридів в молекулах природних полісахаридів можуть бути приєднані залишки кислот (оцтової, піровиноградної, молочної, фосфорної, сірчаної) або спиртів (зазвичай метилового).

Полісахариди можуть мати як лінійну так і розгалужену структуру (рис.1.3)



а – лінійна структура полісахаридів; б, в – розгалужені структури полісахаридів

Рисунок 1.3 – Структура полісахаридів (де М – моносахарид)

Лінійні полісахариди мають вид ланцюга. Таку структуру мають целюлоза, амілоза, мукополісахариди (рис. 1.4)

Розгалужені полісахариди можуть мати структуру двох типів (рис. 1.3 б, в). Наприклад, манани дріжджів і камеді рослин побудовані по типу рис. 1.3 б, а глікоген, амілопектин (рис.1.4) і галактан з виноградного равлика *Helix pomatia* – по типу рис. 1.3 в.

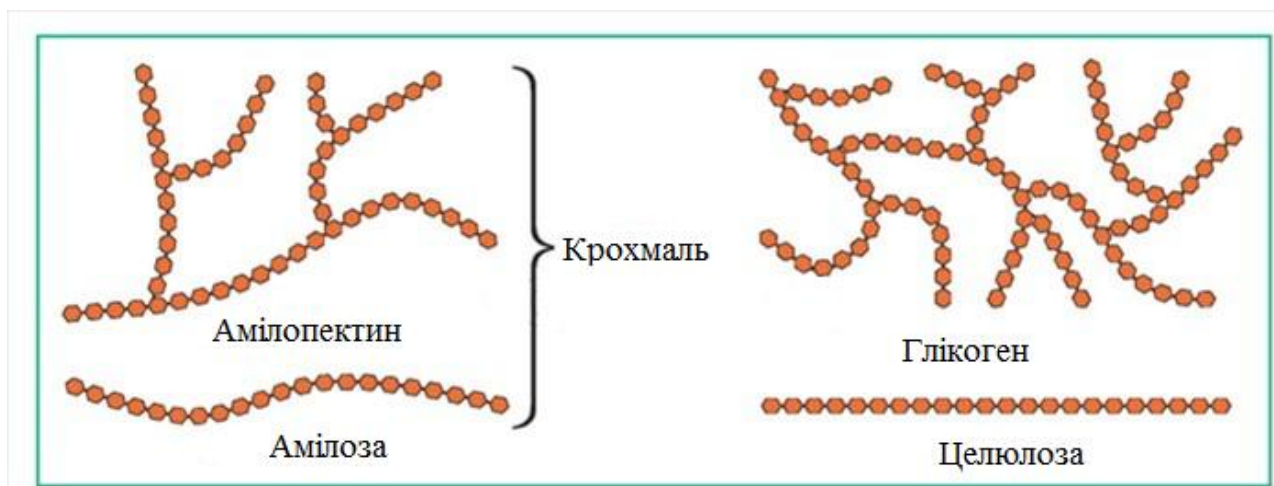
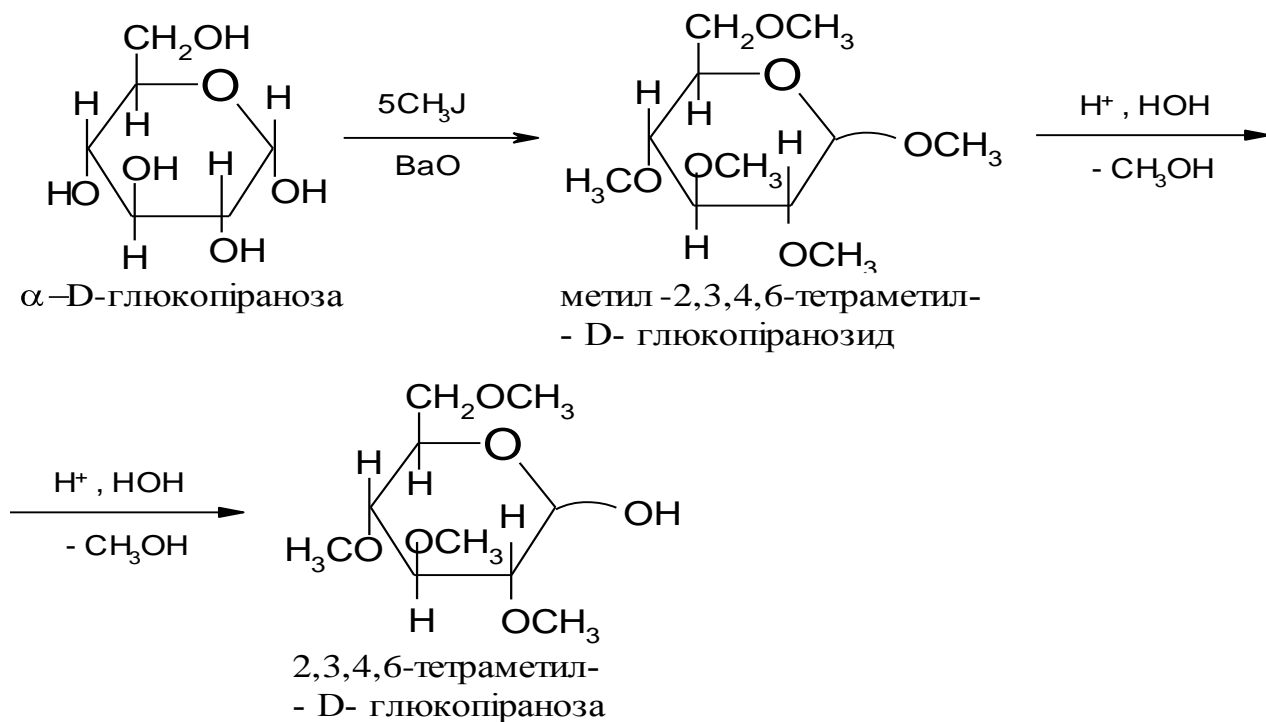


Рисунок 1.4 – Схеми будови полісахаридів, де ● – структурний моносахарид

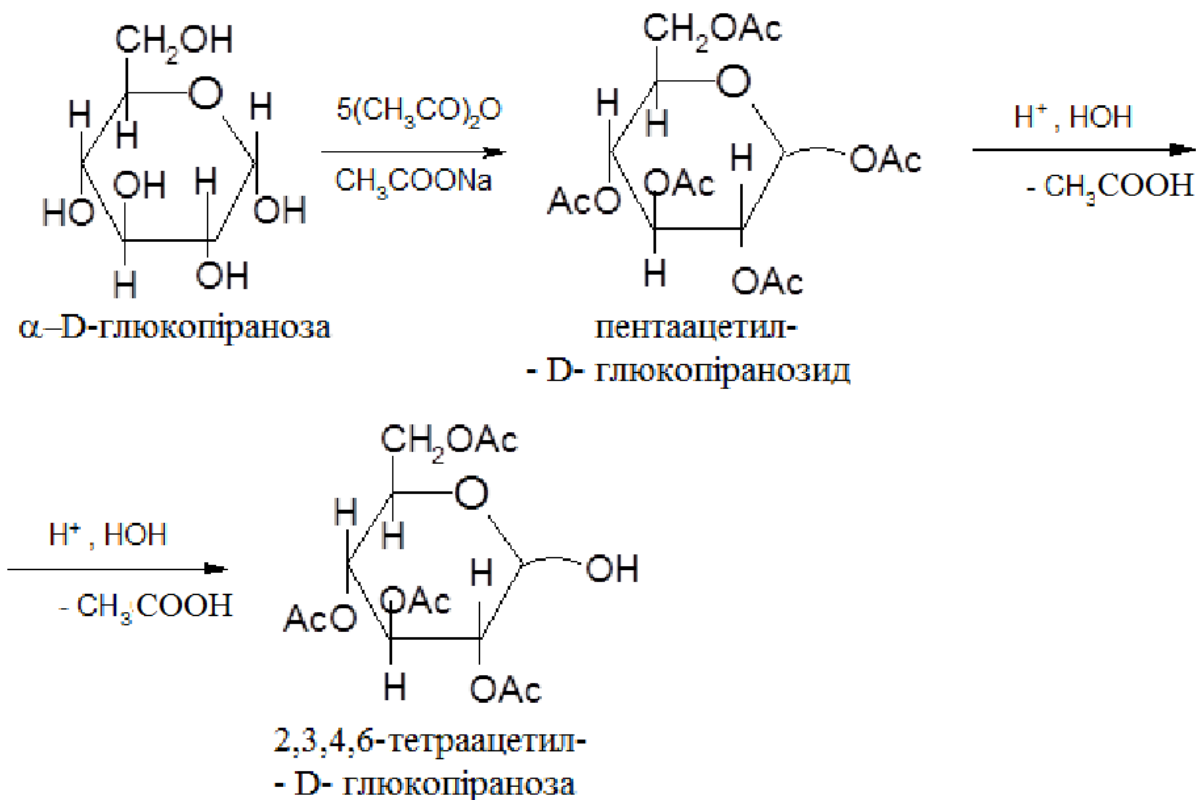
1.3 Фізичні та хімічні властивості полісахаридів

Полісахариди – це аморфні або іноді кристалічні речовини, білого, сіро-білого, персикового кольорів. В більшості своїй полісахариди не володіють запахом і смаком, але іноді він може бути солодкуватим. Як правило, природні полісахариди – це суміш полімергомолів. Вони легко утворюють міжмолекулярні зв'язки. Структура полісахаридів в значній мірі визначає їх фізико-хімічні властивості, наприклад, розчинність у воді. Оскільки кожна молекула полісахаридів внаслідок великої кількості вільних гідроксильних груп високополярна, вони нерозчинні в спирті і неполярних розчинниках. Розчинність полісахаридів у воді різноманітна. Лінійні регулярні (ті, що мають один тип міжмоносахаридного зв'язку) полісахариди, такі як целюлоза, хітин, ксилани, манани нерозчинні у воді. Вони утворюють високоупорядковані надмолекулярні структури, що перешкоджає гідратації окремих молекул, енергія міжмолекулярної взаємодії більша ніж енергія гідратації. Розгалужені полісахариди або розчиняються у воді (глікоген, декстрини), або утворюють драглі (пектини, агар-агар, альгінові кислоти тощо). На розчинність полісахаридів впливають неорганічні солі, рН середовища. Вони краще розчинні у лужному середовищі, ніж у кислому або нейтральному. Розчини полісахаридів обертають площину поляризації, що використовується для виявлення їх будови.

Хімічні реакції, в яких приймають участь полісахариди, такі ж як і для моносахаридів. Тільки ступінь протікання їх для полісахаридів, як правило, нижче. Це реакції алкілювання та ацилювання за всіма гідроксильними групами (рис. 1.5).



а)



б)

Рисунок 1.5 – Реакція алкілювання (а) та ацилювання (б) моносахариду

Хімічно модифіковані полісахариди, отримані під час таких реакцій, часто характеризуються новими, цінними для практики властивостями, які були відсутні у вихідних сполук.

Під час реакцій ацилювання (рис. 1.5 б) утворюються естерні зв'язки. Ці естерні зв'язки піддаються гідролізу як у кислому, так і у лужному середовищі. Глікозидні зв'язки підлягають лише кислотному гідролізу. В залежності від умов проведення кислотного гідролізу отримують моносахариди або олігосахариди.

Гідроліз молекул гетерополісахаридів, які містять різні за кислотостійкістю типи глікозидного зв'язку, протікає за цими зв'язками селективно (рис. 1.6).

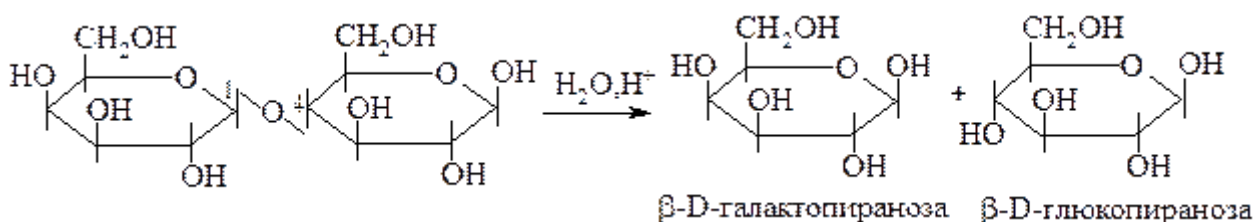


Рисунок 1.6 – Реакція гідролізу у кислому середовищі за глікозидним зв'язком на прикладі дисахариду

Полісахариди, які містять у своєму складі аміногрупи, можуть утворювати завдяки аміногрупі солі з мінеральними кислотами. У складі полісахаридів аміногрупа частіше ацильована або сульфатована (рис. 1.7).

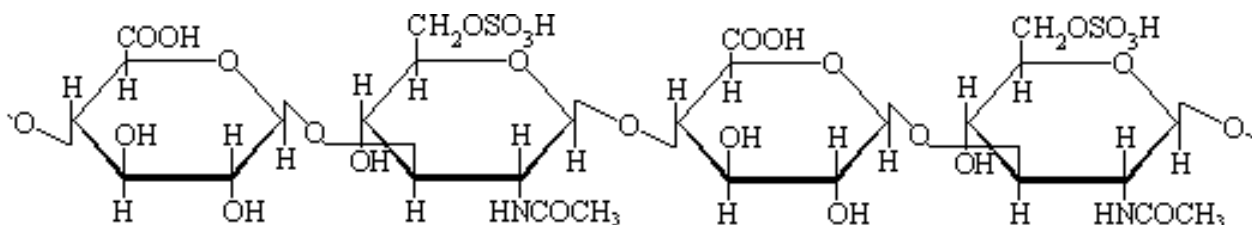


Рисунок 1.7 – Мукополісахарид – хондроїтинсульфат

Карбоксильні групи уронових кислот у складі полісахаридів можуть бути естерифікованими, відновленими. Полісахариди спроможні утворювати комплекси з металами, неметалами та низькомолекулярними органічними сполуками.

1.4 Знаходження полісахаридів у природі, їх отримання та застосування

Найбільш поширені полісахариди:

1. Глюкани	1.1. Амілоза 1.2. Амілопектин 1.3. Глікоген 1.4. Целюлоза 1.5. Інші глюкани	} Крохмаль
2. Манани	2.1. Гомоманани 2.2. Глюкоманани 2.3. Галактоманани 2.4. Глюкурономанани 2.5. Галактоглюкоманани	
3. Галактани	3.1. Гомогалактани 3.2. Арабіногалактани 3.3. Сульфовані галактани	} Геміцелюлози
4. Фруктани		
5. Ксилани	5.1. Гомоксилани 5.2. Арабіноксилани 5.3. Глюкуроноксилани 5.4. Арабіноглюкуроноксилани	
6. Арабінани		
7. Поліуроніди	7.1. Галактуронани — пектинові речовини 7.2. Мануронани — альгінова кислота	
8. Хітин		
9. Мукополісахариди		

Знаходження полісахаридів в природі. Основні групи полісахаридів, що споживаються людиною припадають на рослини:

- *фруктани* містяться в тканинах одно- й дводольних рослин (наприклад, в коренеплодах топінамбура), зелених водоростях та бактеріях. У клітинах рослин фруктани накопичуються у вакуолях і виконують роль резервного матеріалу, осморегулятора та антифризу. Вміст фруктанів іноді досягає 30 % від сухої маси листя. Їхній запас в спеціалізованих органах може перевищувати 60 %. Фруктан інουλін накопичується переважно в рослинах родин айстрові та цибулеві. Багаті на інουλін бульби топінамбура, жоржини перистої. Міститься він також у коренях цикорію, кульбаби, омани, ехінацеї та ін. Кількість його залежить від пори року й

- кліматичних умов. Максимальний вміст інуліну відмічається восени і взимку;
- *целюлоза* становить близько половини маси стінок клітин рослин. Її вміст залежить від виду рослини. Насіння бавовнику на 98 % складається з целюлози, деревина листяних та хвойних порід дерев – на 40-50%, зерно пшениці – на 1,9 %;
 - *пектини (пектинові речовини)* присутні практично у всіх наземних рослинах і водоростях. Пектини – компоненти матриксу первинних клітинних оболонок. Звичайно вони також є міжклітинною речовиною, що утворює серединну пластинку, яка склеює стінки сусідніх клітин. Вміст пектинів у клітинній оболонці невеликий – менше 5 %;
 - *галактани* – розчинні полісахариди, містяться наприклад у вівсі, галактани звичайно містяться в деревині;
 - *манани* зустрічаються, наприклад, у деревині хвойних і папоротей;
 - *камеді (гумі)* – це затверділий сік дерев, в тому числі й фруктових (абрикоса, вишня черешня);
 - *слизи* містяться у великій кількості в насінні ряду рослин (льону, жита, конюшини, люпину, люцерни та ін.). Слизи житнього зерна майже на 90% складаються із ксилози й арабінози і дуже невеликої кількості галактози;
 - *крохмаль* утворюється в рослинах у процесі фотосинтезу і запасується у коренях, бульбах, зернах і плодах рослин, де він служить живильним резервом. У зернах пшениці і рису до 60-80% крохмалю, в картоплі до 20%;
 - *хітин* – це природний полісахарид, з якого побудований скелет членистоногих та оболонки клітин деяких грибів. У природі перебуває у сполучі з білками;
 - *мукополісахариди* широко поширені в природі. В організмі мукополісахариди зазвичай знаходяться в з'єднанні з білками – мукопротеїди. Так звані кислі мукополісахариди містяться в слизових виділеннях деяких органів, нейтральні мукополісахариди є компонентами ряду ферментів і гормонів. До мукополісахаридам відноситься, наприклад, гепарин;
 - *Агар-агар* – високомолекулярний полісахарид, який міститься в деяких водоростях, в основному в червоних;
 - *Альгінова кислота* – компонент клітинної стінки багатьох водоростей, особливо бурих. Вона, мабуть, є аналогом пектинової кислоти, але вміст її в клітинній оболонці вище – до 30 %.

Виділення полісахаридів. Методи виділення полісахаридів залежать від їх властивостей, насамперед розчинності. Розчинність полісахаридів у воді різна, тому розчинні полісахариди можна вилучати екстракцією водою або кислотами чи лужними розчинами. Якщо ж полісахариди практично нерозчинні у воді, значно легше вилучити супутні речовини. Таким чином проводять виділення целюлози і хітину, які характеризуються високою хімічною стійкістю.

Використання полісахаридів в харчовій промисловості. Полісахариди використовуються як харчові добавки в харчовій промисловості в якості гелеутворювачів, згущувачів, стабілізаторів водно-жирових емульсій та ін. Їм надано «Е» кодифікацію, а саме:

- полісахариди з бурих водоростей (E400 – альгінова кислота; E401 – альгінат натрію; E402 – альгінат калію; E403 – альгінат амонію; E404 – альгінат кальцію);
- полісахариди з червоних морських водоростей (E407 – карагінани);
- полісахариди з найбільш дорогих водоростей таких, як анфельція, гелідіум, грацілярія, еухеум (E406 – агар-агар, агароїд);
- камеді рослинного походження (E410 – камедь ріжкового дерева; E411 – вівсяна камедь; E412 – гуарова камедь або гуаран; E413 – камедь трагаканта; E 414 – гуміарабік; E416 – камедь карайї; E417 – тари камедь; E418 – геланова камедь; E419 – гхатті камедь; E425 – конжакова камедь та ін.);
- камеді бактеріального походження (E415 – ксантанова камедь, або ксантан);
- пектини (E440);
- крохмалі (E1400), на крохмаль припадає до 80% всіх вуглеводів, що споживає людина;
- целюлоза і її похідні (E460i – целюлоза дрібнокристалічна; E460ii – целюлоза порошкоподібна; E461 – метилцелюлоза; E462 – етилцелюлоза; E463 – гідроксипропілцелюлоза; E464 – гідроксіпропілметилцелюлоза; E465 – метилетилцелюлоза; E466 – карбоксиметилцелюлоза; E467 – етилгідроксидцелюлоза; E468 – кроскамелоза; E469 – карбоксиметилцелюлоза ферментована).

Слід зазначити, що полісахариди використовуються в якості харчових добавок функціонального призначення як індивідуально так і в сумішах. Комплекси харчових стабілізаторів (згущувачів) являють собою складні суміші полісахаридів, кожен з яких впливає на властивості кінцевого продукту. Регулюючи співвідношення полісахаридів в сумішах можна регулювати властивості композиції в цілому, що дозволяє створювати різні комплекси для

різних потреб. Використання ефекту синергізму – є одним з найбільш ефективних підходів до створення високоефективних, селективних, функціональних систем в технології харчових продуктів. Показники суміші полісахаридів – гелеутворювачів, які визначають ступінь і природу синергізму, наступні: диспергованість сухих порошоків у водіних розчинах; рН систем; в'язкість систем; в'язкість систем після термообробки; органолептичні показники системи; наявність синерезису в системах; структурно-механічні показники систем; концентрація гелеутворювачів і добавок (за наявності останніх).

Контрольні питання

- 1. Які сполуки відносять до групи полісахаридів?*
- 2. Як утворюються назви полісахаридів?*
- 3. За якими ознаками полісахариди поділяють на групи?*
- 4. На які групи поділяють полісахариди за походження?*
- 5. В чому основна відмінність між гетеро- і гомополісахаридами?*
- 6. Які особливості структури лінійних і розгалужених полісахаридів?*
- 7. Які основні функції полісахаридів?*
- 8. Фізичні властивості полісахаридів.*
- 9. Де знаходяться полісахариди у природі? Наведіть приклади.*
- 10. Основні методи виділення полісахаридів. На яких властивостях полісахаридів вони базуються?*

2 ТЕХНОЛОГІЯ ПЕКТИНУ

2.1 Пектин: будова, класифікація, фізичні та хімічні властивості.

2.2 Види пектинвмісної сировини і її класифікація

2.3 Виробництво пектину з різних видів пектинвмісної сировини

2.4 Використання пектину в харчовій промисловості

2.1 Пектин: будова, класифікація, фізичні та хімічні властивості

Пектинові речовини, як полісахаридний компонент рослинної сировини, відкриті італійським вченим Браконно в 1825 році. Свою назву вони отримали від грецького слова «pectos», що значить «застигаючий».

У відповідності до сучасних уявлень пектинові речовини – це полісахариди з лінійною структурою. Молекулярний ланцюг пектинових речовин побудований із залишків D-галактуронової кислоти у піранозній формі, з'єднаних між собою 1,4- α -глікозидним зв'язком (рис.2.1,б).

Використовують й інший спосіб зображення молекули пектину, в якому окремі кільця повернуті відносно одне одного і лежать в різних площинах (рис.2.1,а).

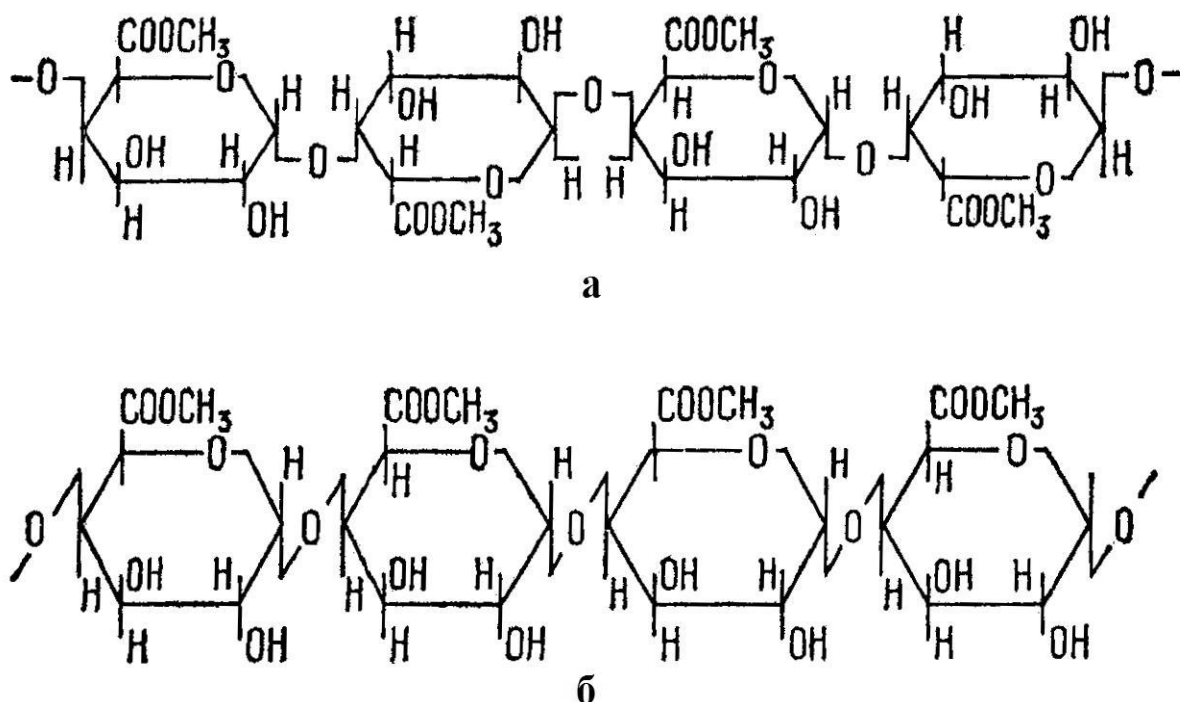
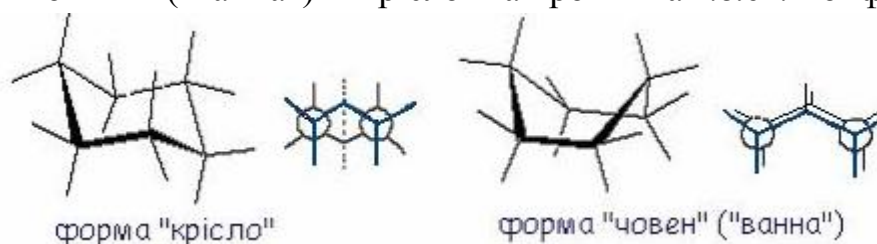


Рисунок 2.1 – Структурна формула пектину: а - окремі кільця залишків D-галактуранової кислоти лежать в одній площині; б – окремі кільця залишків D-галактуранової кислоти лежать в різних площинах

Піранозні форми мономерів – шестичленні насичені цикли існують у непланарних (непланарна – це, коли ознакою віднесення конфігурації молекули до певного різновиду, не є площина, як при оптичній ізомерії) конформаціях – це граничні “човник” (“ванна”) і “крісло” та проміжна *твіст*-конформація:



У конформації “крісло” розрізняють два типи зв’язків. Ті, що напрямлені паралельно осі, яка проходить крізь центр шестичленного циклу, зветься аксіальними, а інші мають назву екваторіальних. В процесі конформаційних перетворень аксіальні замісники стають екваторіальними і відповідно екваторіальні – аксіальними. 1,4- α -глікозидний зв’язок полігалактуранової кислоти являється діаксіальним.

Пектинові речовини (pectin substances) – у природі зазвичай знаходяться у фізичній суміші з супутніми речовинами (наприклад, пентозанами і гексозанами). Пектинові речовини можна класифікувати на декілька основних груп.



Фізико-хімічні властивості пектину

Пектинові речовини у вільному стані – це порошки білого, сіро-білого, світлобежевого кольору (рис. 2.2). Пектин має слабо виражений запах та смак плодів і овочів, з яких його виробляють.



Рисунок 2.2 – Порошок пектину.

Розчинність. Пектинові речовини *добре розчиняються*:

– у 84%-вій фосфорній кислоті;

– у рідкому аміаку;

– у воді. У водному розчині пектинова молекула має форму спіралі, карбоксильні групи якої розміщені в сусідніх витках (рис.2.3).

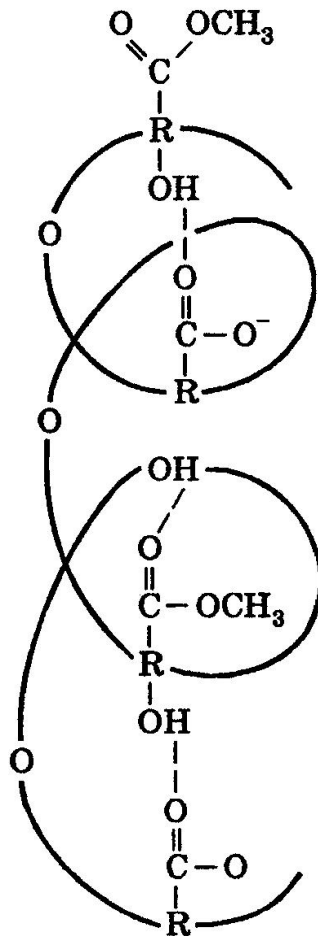


Рисунок 2.3 – Просторова структура молекули пектину

При кімнатній температурі в умовах інтенсивного перемішування в 100 мл води розчиняється від 4 до 8 г пектину, при температурі 60-80 °С – близько 10г, тобто максимальна концентрація водних розчинів пектину може становити 10%. Розчинність підвищується в присутності цукру, змішаний у сухому вигляді з 5 частинами цукру тонкоподрібнений пектин легко розчиняється у воді. Оскільки розчинення пектину ускладнюється при збільшенні вмісту розчинних сухих речовин, більшу частину цукру в рецептуру слід додавати лише після розчинення пектину. Зручний спосіб розчинення порошку пектину з використанням змішувача із швидкістю обертання мішалки 20-30об./хв. Кип'ятіння протягом 1 хвилини підвищує розчинність пектину.

Пектинові речовини *набрякають* у гліцерині і формаміді, *практично нерозчинні* у багатьох інших органічних і неорганічних розчинниках.

Пектова кислота, в молекулі якої немає естерифікованих карбоксильних груп, у воді не розчинна.

Через наявність у пектинових молекулах дисоціюючих вільних карбоксильних груп їх водні розчини мають кислу реакцію (рН близько 3,5).

Пектинові речовини оптично активні, їм також властива здатність до подвійного заломлення променю світла. Із зменшенням довжини пектинової молекули під дією ферментів або лугів, подвійне заломлення зменшується. При очищенні пектину і нейтралізації карбоксильних груп, подвійне заломлення збільшується до тих пір, доки не відбудеться коагуляція системи.

В'язкість. Підвищена в'язкість – одна з характерних властивостей водних розчинів пектинових речовин, які є ліофільними колоїдами. Молекули пектину в розчині легко асоціюються або між собою, або з великими молекулами супутніх речовин.

Молекули пектину у воді піддаються сольватації, тобто навколо них утворюється рідинний шар, більш щільний в перших шарах, і рихлий на ділянках, віддалених від частинок пектину. Взаємне розміщення гідратованих пектинових молекул може змінюватися в широкому діапазоні в залежності від хімічної природи розчинника, впливаючи при цьому на в'язкість колоїду.

В'язкість водних розчинів пектинів залежить від різних чинників:

- концентрації;
- довжини молекулярного ланцюга;
- ступеню естерифікації;
- присутності електролітів;
- температури.

Із збільшенням молекулярної маси пектину при інших постійних умовах в'язкість збільшується. При однаковій молекулярній масі в'язкість зростає із

збільшенням електричного заряду макромолекули, який визначається кількістю вільних карбоксильних груп.

При зміні виду розчинника і температури рівновага між сольватацією ланцюгових молекул пектину та їх взаємною асоціацією зміщується в той чи інший бік. При підвищенні температури в'язкість зменшується внаслідок руйнування суперструктури пектинових речовин. При збільшенні взаємної асоціації молекул пектину при додаванні цукру або спирту утворюються стійкі агрегати молекул – золь переходить в гель.

Структурування під час застигання пектинових гелів протікає безперервно і супроводжується поступовим збільшенням відносної в'язкості системи. При цьому різні цукри впливають на в'язкість по-різному. Глюкоза, мальтоза і сахароза збільшують приведену в'язкість пектинових розчинів, в той час як декстрини її понижають. Збільшення в'язкості є обов'язковим при формуванні просторових агрегатів між пектиновими молекулами.

Визначення в'язкості пектинових розчинів використовують для характеристики молекулярної маси пектинових речовин.

В'язкість розчинів пектину розраховують за формулами (2.1-2.3):

– відносна в'язкість $\eta_{\text{відн}} = \tau/\tau_1$ (2.1), де τ – час витікання через віскозиметр досліджуваного розчину; τ_1 – час витікання розчинника;

– питома в'язкість $\eta_{\text{пит}} = \eta_{\text{відн}} - 1$ (2.2),

– приведена в'язкість $\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{пит}}/C$ (2.3), де C – концентрація пектину в 100 мл розчину, г.

Абсолютну або характеристичну в'язкість розчину $[\eta]$ визначають графічним способом. На осі ординат відкладають значення приведеної в'язкості $[\eta_{\text{пр}}]$, на осі абсцис – концентрацію пектину $[C]$ в 100 мл розчину. Відрізок, який відсікає пряма на осі ординат, дає величину абсолютної в'язкості.

В'язкісні властивості пектинів також залежать від вмісту метоксильних груп в їх молекулі. Поведінка пектинів з вмістом метоксильних груп в діапазоні 20-50% аналогічна поведінці високомолекулярних речовин. Пектини з вмістом метоксильних груп більше 50% проявляють в розчинах властивості, характерні високомолекулярним сполукам.

Гнучкість пектинових ланцюгів. Пектинові молекули мають переважно нитчасту структуру і відносяться до лінійних колоїдів з довжиною молекули $\sim 10^5$ см. У водних розчинах молекула пектину приймає форму спіралі. Таку конформацію зазвичай приймають макромолекули, в яких дальній конформаційний порядок у вигляді спіралі іммобілізований, наприклад водневими зв'язками. Конформаційні характеристики визначають таку важливу для полімерів властивість як гнучкість ланцюга, тобто здатність змінювати

свою конформацію в результаті внутрішньо молекулярного теплового руху, або внаслідок дії зовнішніх сил. За термодинамічною гнучкістю пектинова молекула відноситься до напівгнучких полімерів. У водних розчинах пектини являють собою напівгнучку макромолекулу, що має конформацію спіралі з постійним поперечним перетином. При цьому карбоксильні групи розміщуються одна над одною. Локальна гнучкість пектинового ланцюга визначається її довжиною: причому чим більша довжина ланцюга, тим більша її гнучкість. На гнучкість пектинової молекули крім довжини впливають також: молекулярна маса, величина негативного заряду дисоційованих карбоксильних груп і сила електростатичного відштовхування.

Поліелектролітичні властивості. Завдяки присутності в молекулі уронових кислот, пектини є поліелектролітами. Електростатичні властивості частинок пектинових речовин визначаються величиною негативного заряду, який є функцією ступеню естерифікації карбоксильних груп пектової кислоти.

Електростатичні властивості пектинової молекули залежать від вмісту метоксильних і вільних карбоксильних груп, а також довжини пектинового ланцюга або ступеню полімеризації. Пектові кислоти з низьким вмістом метоксильних груп характеризуються високою чутливістю до електролітів. Із збільшенням вмісту карбоксильних груп в пектиновій молекулі і ступеню полімеризації її чутливість до електролітів також збільшується.

Додавання електролітів до золів пектинів майже не змінює їх здатність до утворення структурованих гелів.

При змішуванні водних пектинових розчинів з полярними органічними розчинниками (ацетон, спирт) пектин виділяється у вигляді коагульованого осаду. Ця властивість використовується як у виробництві, так і в лабораторній практиці для очищення і фракціонування пектинових препаратів.

Іонна селективність. Спорідненість катіонів до карбоксильних груп пектинових речовин змінюється в ряду: Кальцій > Стронцій >> Магній. Пектинові речовини зв'язують в 2 рази більше Кальцію ніж Магнію. Це можна пояснити тим, що по карбоксильних групах йони Ca^{2+} утворюють стійку структуру, так звану «решітку для яєць» (рис.2.4).

В цій моделі йони Ca^{2+} приймають участь в дев'яти координаційних зв'язках: з двома атомами кисню з глікозидних зв'язків, з двома атомами кисню з кілець, з двома кислотними залишками і з трьома спиртовими групами.

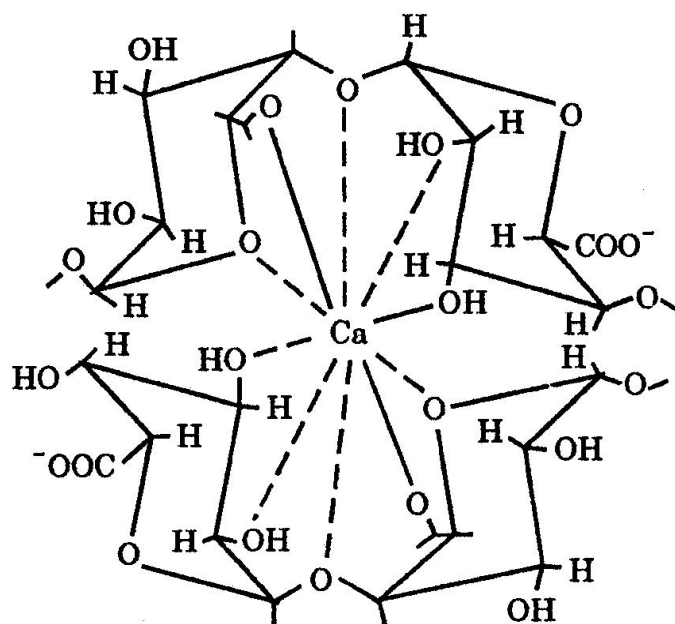


Рисунок 2.4 – Модель комплексоутворення пектину «решітка для яєць»

Іонна селективність залежить від ступеню естерифікації пектину. Встановлено, що утворення комплексів пропорційно кількості вільних карбоксильних груп.

Низькометоксильований пектин сорбує йони в ряду: мідь > цинк > кадмій.

Ферментативний гідроліз пектинових речовин. При гідролізі пектинової кислоти пектиназою протягом перших стадій розкладання акумулюються тільки невеликі кількості вільної D-галактуронової кислоти. Звичайно на перших стадіях гідролізу накопичуються ди-, три-, тетра-, пентагалактуронові кислоти. В наступні стадії гідролізу довгі молекули розпадаються під впливом каталітичної діяльності пектинази і накопичується вільна D-галактуронова кислота і інші сполуки (рамноза, метиловий спирт, оцтова кислота).

Пектинові речовини мають гетерополісахаридний характер. У ланцюг полігалактуронових кислот нерівномірно включаються молекули L-рамнози.

Дія кислот і лугів. Під дією кислот природний протопектин розчиняється навіть при низьких температурах.

Під дією сильних мінеральних кислот пектова високоестерифікована кислота вже при кімнатній температурі гідролізується. При підвищенні температури процес прискорюється. Причому швидкість процесу кислотного гідролізу може збільшуватися настільки, що починає переважати деградація пектину.

Встановлено, що в пектиновому екстракті, отриманому з сушеного бурякового жому, при температурі 78-80⁰С і рН 0,8-1,0 протягом 12 годин відбувається повна деградація пектинових речовин.

Гідроліз естерних груп каталізується не лише кислотами, а й лугами. При обережному додаванні гідроксиду калію або натрію до розведених пектинових розчинів утворюються кислі, а потім нейтральні пектати.

Комплексоутворююча здатність. Однією з найважливіших властивостей пектинових речовин є здатність до комплексоутворення, яка базується на взаємодії молекули пектину з йонами важких і радіоактивних металів. Для організму людини особливо небезпечні довгоживучі ізотопи Цезію (Cs¹³⁷), Стронцію (Sr⁹⁰), Ітрію (I⁹¹) та ін. Екскреція пектином по відношенню до введеної дози цезію складає 8,4%, стронцію – 52,6%.

Комплексоутворюючі властивості пектинових речовин *залежать*:

– **від вмісту вільних карбоксильних груп**, тобто від ступеню естерифікації карбоксильних груп метанолом. Ступінь естерифікації визначає лінійну густину заряду макромолекули, і як наслідок силу і спосіб зв'язку катіонів. При високому ступеню естерифікації пектину (більше 90%) вільні карбоксильні групи, в які включені атоми Сб, в значній мірі віддалені один від одного, при цьому кальцієві або стронцієві солі пектинової кислоти практично повністю дисоціюють. Із зменшенням ступеню естерифікації, тобто при збільшенні заряду макромолекули зв'язок пектинових речовин з катіонами зростає, а константа стабільності пектатів збільшується;

– **від рН середовища**. При різних значеннях рН пектинові речовини мають різні значення комплексоутворюючої здатності. Оптимальне значення рН середовища, при якому відбувається максимальне комплексоутворення, для кожного типу пектину індивідуальне і залежить від виду сировини;

– **від «парного ефекту» пектину і солі важкого металу**. Одночасне зниження концентрації пектину в розчині при збільшенні концентрації важкого металу в ньому призводить до значного збільшення константи зв'язування.

Комплексоутворююча здатність не залежить від молекулярної маси пектину і визначається коефіцієнтом селективності катіонного обміну, який є характеристикою насичення пектинових речовин двовалентним катіоном. Вказаний коефіцієнт для Cu²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺ відповідно дорівнює: 3300, 2580, 241, 120, 121.

Дослідження сорбційної здатності пектової кислоти показали, що катіони за комплексоутворюючою здатністю або «активністю» розміщуються в ряд: Mn²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ > Co²⁺ > Pb²⁺ > Ni²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > Cd²⁺. Така послідовність пояснюється тим, що катіони двовалентного Мангану, Купруму, Кобальту,

Нікелю, окрім сполук типу $R(\text{COO})_2\text{Me}$, утворюють сполуки іншого типу за рахунок взаємодії (крім карбоксильних) з оксигрупами макромолекул або за рахунок утворення солі типу $R(\text{COO})\text{Me}(\text{OOCCH}_3)$.

Завдяки комплексоутворюючій здатності по відношенню до металів пектин є незамінною речовиною у виробництві продукції профілактичного і лікувального харчування. Оптимальна профілактична доза пектину складає не більше 2-4г на добу для людей, які контактують з важкими металами. Для тих людей, які перебувають в умовах радіоактивного забруднення, рекомендується добова норма пектину не менше 15-16г.

Здатність до утворення студнів. Не менш важливою властивістю пектинових речовин, яка визначає широкий спектр використання їх в харчовій промисловості, є здатність до утворення студнів. Ця властивість залежить від:

- молекулярної маси пектину;
- ступеню естерифікації його молекули і вмісту функціональних груп;
- концентрації цукру в розчині;
- кількості баластних речовин, супутніх даному пектину;
- температури;
- рН середовища.

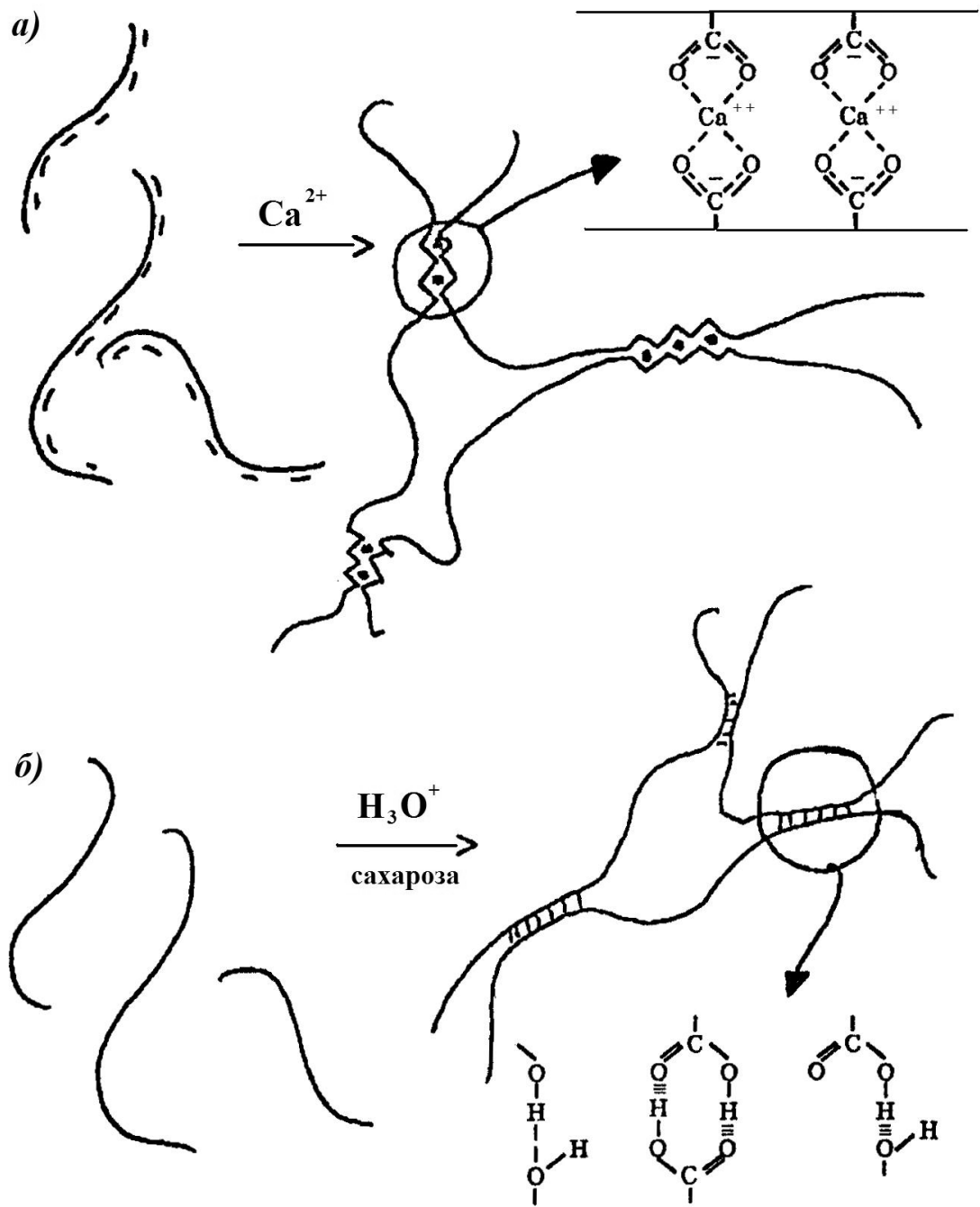
Вплив молекулярної маси пектину. Для того, щоб утворення студню було можливим, пектинова молекула повинна мати визначені розміри. Встановлено, що пектин з молекулярною масою від 150000 до 200000 характеризується високою здатністю до утворення студню.

Вплив ступеню естерифікації молекули пектину. В залежності від ступеню естерифікації молекули пектину розрізняють два види студнів – з побічною і основною валентністю, механізми утворення яких представлені на рис 2.5.

Кислотно-цукрові пектинові студні утворюються водневими зв'язками за участю недисоційованих вільних карбоксильних груп. Такий тип студнів характерний для високоестерифікованих пектинів (рис 2.6).

Низькоестерифіковані пектини утворюють студні лише в присутності йонів Ca^{2+} (рис. 2.7). При цьому молекули пектину взаємодіють між собою за рахунок вільних карбоксильних груп, які зв'язуються йоном Кальцію в міцний каркас. Такі студні називають йонозв'язаними.

Крім вище зазначених основних типів, можливе утворення студнів проміжного типу. Вони містять і цукор, і Кальцієві йони. Такі студні характерні для пектинів із ступенем естерифікації 50% (для бурякового пектину).



а – утворення студнів низькометоксильованим пектином;
 б – утворення студнів високометоксильованим пектином

Рисунок 2.5 – Механізм утворення студнів.

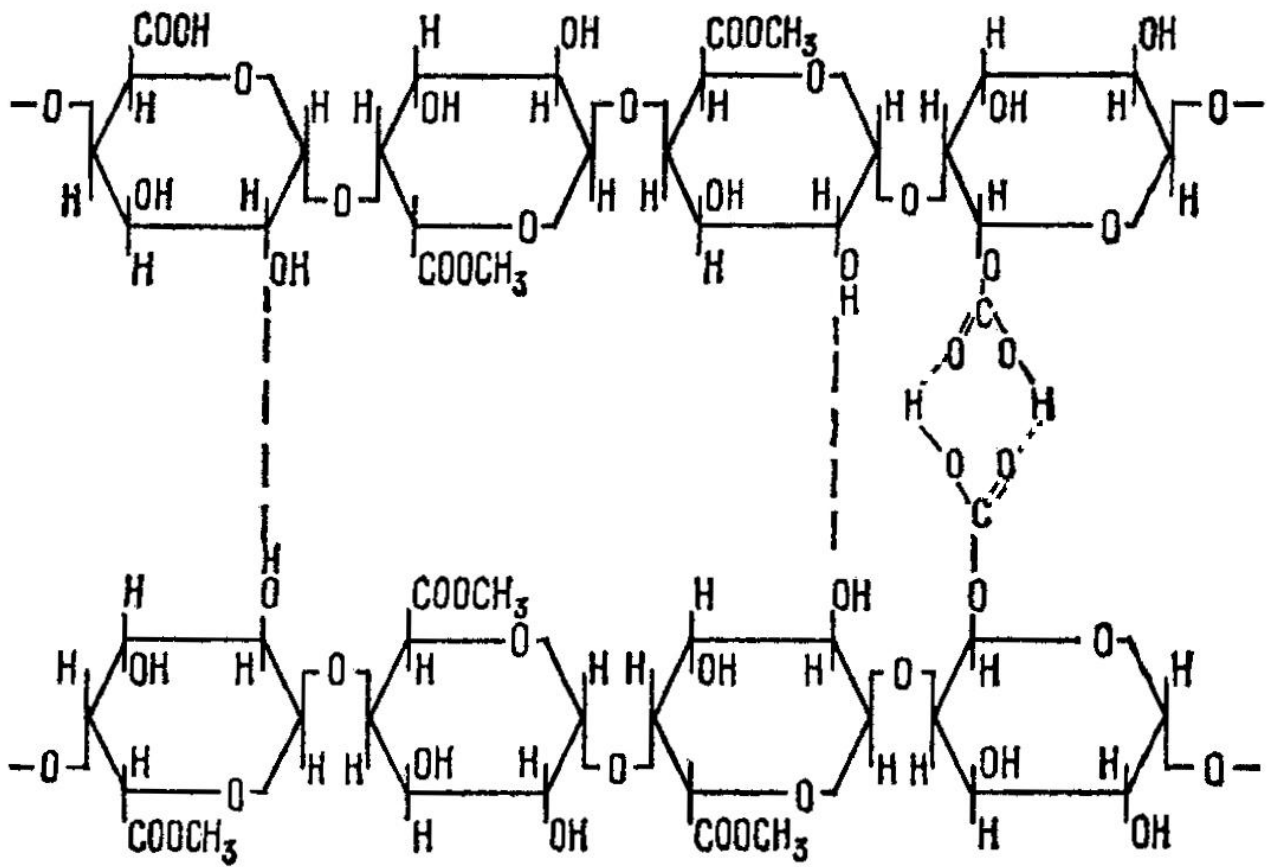


Рисунок 2.6 – Структура студня високометоксильованого пектину.

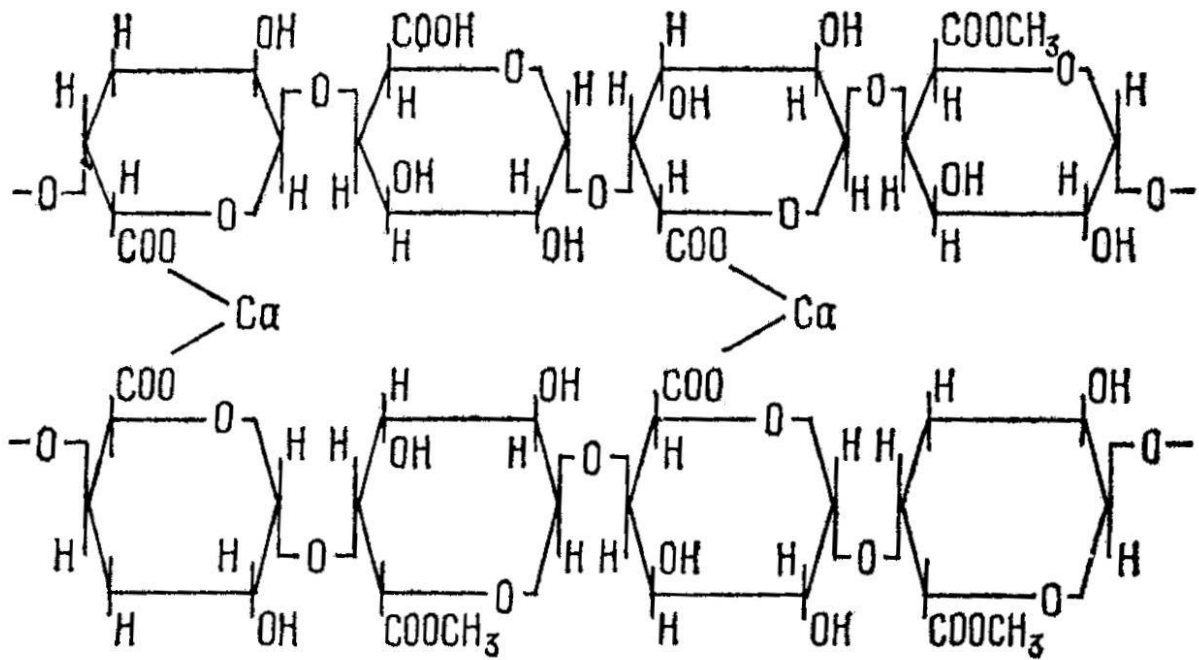


Рисунок 2.7 – Структура студня низькометоксильованого пектину.

Вплив цукрів на утворення студнів. Цукор в процесі утворення студня виконує функцію дегідратуючої речовини. Здатність до гідратації у різних цукрів – сахарози, глюкози, мальтози різна і визначає характери їх впливу на в'язкість пектинових розчинів. Найбільша міцність студня досягається при додаванні сахарози, найменша – мальтози.

Для утворення міцного студня в трьохкомпонентній системі пектин – цукор – кислота необхідне їх оптимальне співвідношення, яке не має абсолютного характеру, а залежить від виду пектину. Саме вид пектину визначає межі співвідношення компонентів рецептурної суміші. На практиці оптимальним є приблизне співвідношення: пектин : цукор : кислота = 1 : 60 : 1.

В залежності від умов, за яких утворюються студні, їх структура формується за участю різної кількості різноманітних зв'язків. Додана для утворення студня кислота витісняє катіони з пектинової молекули; створює вільні карбоксильні групи; зменшує їх дисоціацію, нейтралізуючи електростатичні сили відштовхування між молекулами пектової кислоти.

Найбільш міцні студні утворюються в присутності лимонної, винної і триоксиглутарової кислот.

Присутність баластних речовин, зв'язаних з пектином валентними зв'язками, призводить до зміни конформації його молекули і негативно впливає на процес формування і міцність студня.

Утворення студнів залежить від рН і температури процесу. Для високоестерифікованих пектинів максимальна міцність студня досягається при рН 3,0-3,3, а для низькоестерифікованих – при рН 2,5-2,8. Зниження рН на 1/10 може призводити до підвищення оптимальної температури на 5⁰С.

Суттєво на процес утворення студнів впливає хімічна будова макромолекули пектину. Пектова кислота, в якій всі залишки галактуронової кислоти мають карбоксильні групи, нерозчинна у воді і не характеризується здатністю до утворення студня.

Емульгуюча і піноутворююча властивість. Пектин є поверхнево-активною речовиною і характеризується емульгуючою і піноутворюючою властивостями.

В'язкість емульсії пектину з жиром різко зростає із збільшенням концентрації емульгатора і жиру. При збільшенні концентрації жиру в'язкість також збільшується.

Деякі фізичні показники пектинів, отриманих з різної сировини, приведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристика пектинів

Показники	Од. вимір.	Вид пектину			
		буряковий	яблучний	цитрусовий	соняш- никовий
Вологість	%	5,1	4,9	5,4	4,7
Густина	г/см ³	1,22	1,24	1,52	1,22
Питома теплоємність при 30 ⁰ С	Дж/кг К	1420	1410	1420	1420
Злежуваність при зберіганні шаром 1м протягом 7 діб	%	6,4	6,6	6,9	6,5
Температура спалаху	⁰ С	254	257	253	258
Гігроскопічність при 20 ⁰ С і вологості повітря 50- 90%	%	5,7 – 11,2	5,7 – 10,6	6,1 – 12,7	5,1 – 11,1
Температура плавлення	⁰ С	6	5	5	3

Відношення пектинів до температури та хімічних речовин.

Відношення до температури.

При підвищенні температури пектини руйнуються. Цей процес супроводжується зменшенням в'язкості і желуючої здатності. Зниження в'язкості і желуючої здатності викликається руйнуванням суперструктури пектинових речовин. Оптимальною для сушіння пектинових речовин є температура 80 ⁰С. При сушінні вище цієї температури здатність до желеутворення пектину погіршується в зв'язку з тим, що відбувається деградація.

Відношення до кислот.

Під дією кислот молекули розчинних пектинових речовин можуть зазнавати одночасно дві істотні зміни:

- омилення естерифікованих карбоксильних груп;
- руйнування молекули внаслідок розриву глікозидного зв'язку між залишками D-галактуранової кислоти.

При дії сильних мінеральних кислоти на високоестерифікований пектин навіть при кімнатній температурі через кілька тижнів відбувається його омилення до нерозчинної полігалактуранової кислоти, яка випадає в осад. Одночасно з метоксильними відбувається омилення і ацетильних груп пектинової молекули. При підвищенні температури кислотне омилення відбувається швидше. При подальшому ж підвищенні температури швидкість цього процесу ще більш зростає, але разом з тим розпад макромолекул пектину по головним валентностям збільшується настільки, що деградація починає переважати над омиленням.

Деградація і омилення пектинової кислоти – два повністю незалежних один від одного процеси. Зниження значення рН сприяє омиленню естерних

груп, підвищення температури – розриву глікозидних в'язків. Так, при температурі близько 50 °С може відбуватися омилення, яке не супроводжується значною деградацією макромолекули. Тривалий кислотний гідроліз веде до повної деградації пектинової молекули аж до галактуронової кислоти.

При концентрації кислоти від 12 до 19% і температурі реакції до 119-145°С відбувається декарбоксилювання D-галактуронової кислоти, яка входить до складу пектинових речовин.

Під впливом 12%-ої хлоридної кислоти і температурі 140-150 °С поліуронові кислоти, з яких побудований пектин, здатні утворювати фурфурол. Процес утворення фурфуролу складається з трьох послідовно протікають реакцій:

- а) гідролізу поліуронові кислоти;
- б) декарбоксилювання уронової кислоти з утворенням відповідної пентози;
- в) дегідратації пентози з утворенням фурфуролу.

Відношення до лугів.

Під дією надлишку луку протопектин розкладається. Пектинові кислоти при цих умовах цілком деметоксилюються. Омилення лугом йде навіть при кімнатній температурі. Лужне омилення протікає набагато швидше, ніж кислотне. Одночасно з метоксильними омилюються і ацетильні групи.

Луг не тільки викликає омилення, але може при відомих умовах руйнувати зв'язки в ланцюзі макромолекули пектинових речовин і змінювати колоїдні властивості розчинів у бік виникнення більш високодисперсних колоїдних систем. При кімнатній температурі глікозидні зв'язки в ланцюзі макромолекул руйнуються незначно. При нагріванні пектинових розчинів з розведеними лугами це руйнування відбувається інтенсивніше.

При обережному додаванні гідроксиду калію або натрію до розведених розчинів пектинових кислот утворюються спочатку кислі, а потім нейтральні пектинати. Гідроксиди лужноземельних металів дають з пектиновими речовинами важкорозчинні осадки.

Відношення до окисників.

Відношення пектинових речовин до різних окисників є важливою їх характеристикою, тому що визначає способи переробки і виділення пектинів з рослинної сировини.

При дії окисників пектинові речовини руйнуються. Перекіс водню, аскорбінова кислота, суміш перекису водню і аскорбінової кислоти, хлор, йодна кислота, молекулярний кисень, метаперіодат (NaIO₄) натрію викликають розкладання пектинової молекули.

Перекис водню має значну деградуючу дію навіть у малій концентрації. Продуктами окиснення в цьому випадку будуть вуглекислий газ, мурашина кислота і формальдегід. Каталізаторами процесу є феросолі, гідразин, фенілгідразин і ін.

Аскорбінова кислота руйнує пектинові речовини в присутності кисню. Окисна дія аскорбінової кислоти посилюється від додавання метиленової сині і перекису водню. В результаті окиснення аскорбіновою кислотою відбувається руйнування суперструктури пектинових речовин, яке супроводжується зменшенням в'язкості розчинів.

Метаперіодат натрію окиснює другий і третій вуглецеві атоми галактуронової кислоти, утворюючи нові функціональні групи. При цьому порушується стійкість глікозидного зв'язку в лужному середовищі і полегшується розпад пектинових молекул.

У присутності сахарози окиснювальний розпад пектинових речовин пригнічується, тобто сахароза є інгібітором окиснення пектинових речовин.

Відношення пектинових речовин до різних окисників є важливою їх характеристикою, тому що визначає способи переробки і виділення пектинів з рослинної сировини.

Карбоксильні і гідроксильні групи пектинової або пектової кислот можуть вступати в хімічні реакції; отримані при цьому сполуки є похідними двох видів. Так при взаємодії пектинових речовин з кислотами реагують гідроксильні групи. Існують азотнокислі, мурашинокислі естери пектинів, ацетилпектини, нітропектини і т.д. Гідроксильні групи пектинових речовин можуть також алкілуватися; при цьому виходять відповідні прості етери.

При взаємодії пектинових речовин з метилйодидом, диметилсульфатом, діазометаном в реакцію вступають карбоксильні групи пектинових речовин. При обробці метилових естерів полігалактуронової кислоти різного ступеня естерифікації рідким аміаком в атмосфері азоту естери переводяться у відповідні амідні. При взаємодії метилового естеру пектинової кислоти з гідрaziном отримують пектиновий гідразид. При нейтралізації цього гідразиду хлорною кислотою отримують перхлорат.

Відомі також похідні пектину, в яких активні атоми водню заміщені кремнієвою кислотою або силільними групами.

Карбоксильні групи пектину можуть відновлюватися до первинних спиртових груп за допомогою алюмогідриду літію або боргідриду натрію. Досить легко відбувається зшивання пектинових речовин формальдегідом в присутності соляної кислоти як каталізатора, в результаті чого утворюється метилольний напівацеталь пектину.

При взаємодії пектинових речовин з поліфункціональними сполуками утворюються просторові тривимірні структури. В якості сполучних агентів використовують диметилдіхлорсілан, гліоксаль, діхлоретилсульфамід і ін.

2.2 ВИДИ ПЕКТИНВМІСНОЇ СИРОВИНИ І ЇЇ КЛАСИФІКАЦІЯ

Пектинові речовини зустрічаються у всіх частинах рослин. Поділяти на групи пектинвмісну сировину можна за природою сировини, за співвідношенням протопектину (ПП) і розчинного пектину (РП), за вмістом в пектині галактуронової кислоти, за вмістом ацетильної складової (Ац), за ступенем естерифікації пектинових речовин.

За природою сировини її поділяють на три основні групи:

перша група овочі:

- клубнеплоди (картопля);
- коренеплоди (буряк, морква);
- листові (капуста, цибуля);
- стеблові (селера);
- плодові (баклажани, томати);
- гарбузові (кавуни, дині, гарбузи);
- бобові (горох, квасоля);

друга група пектинвмісної сировини містить плоди і поділяється на підгрупи:

- насінневі (яблуки, айва);
- кісточкові (вишня, черешня);
- ягоди (виноград, смородина, малина);
- плоди субтропічні і тропічні (лимони, апельсини, мандарини, інжир, гранати),

третья група – інші види промислової сировини з високим вмістом пектину:

- листя чаю і тютюну;
- стеблі, суцвіття-корзинки соняшника;
- кора хвойних дерев (сосна, ялина) та ін.

В кожній групі сировина містить різну кількість пектинових речовин (табл. 2.2), що може також бути ознакою для поділу її на групи:

- з високим вмістом пектинових речовин;
- з низьким вмістом пектинових речовин.

Пектинвмісну сировину поділяють на групи і за співвідношенням протопектину (ПП) і розчинного пектину (РП). Цей показник обумовлює відмінності в технологічних параметрах вилучення пектину і його фізико-хімічних властивостях.

За співвідношенням протопектину і розчинного пектину (ПП/РП)
пектинвмісна сировина поділяється на три групи.

Таблиця 2.2 – Вміст пектинових речовин в пектинвмісній сировині

Група	Сировина	Вміст пектинових (ПР),% на масу сухої речовини
1 група	цукровий буряк кормовий	30,0 - 18,0
	морква	20,0 - 6,4
	буряк червоний	14,9 - 8,1
	кавун кормовий	23,6 - 6,4
	гарбуз	17,0 - 2,6
	кавун столовий	9,5 - 6,7
	диня	5,2 - 1,7
2 група	яблука	19,9 - 6,1
	горобина	10,6 - 9,3
	айва	9,6 - 5,3
	груші	8,0 - 3,3
	інжир	19,8 - 5,5
	гранати	14,0 - 10,5
	фейхоа	12,0 - 9,0
	хурма	10,0 - 9,0
	грейпфрути	14,9 - 8,9
	лимони	14,6 - 9,5
	апельсини	12,0 - 9,2
	мандарини	10,0 - 9,0
	червона смородина	12,6 - 4,2
	журавлина	11,0 - 6,6
	чорна смородина	10,6 - 5,9
	агрус	7,9 - 5,9
виноград	6,6 - 4,2	
3 група	корзинки соняшника	24,0 - 12,0
	стеблі соняшника	35,7 - 20,0
	кора хвойних дерев (ялина)	9,0 - 8,0

Перша група – пектинвмісна сировина з високим співвідношенням ПП/РП (69 - 91%):

- вишня (91 - 80%);
- цукровий буряк (87 - 70%);

- айва (82 - 65%);
- брусниця, чорниця (73 - 63%).

Друга група – пектинвмісна сировина з середнім співвідношенням ПП/РП (60 - 72%):

- стеблі соняшника (72 - 65%);
- корзинки соняшника (70 - 60%).

Третя група – пектинвмісна сировина з низьким співвідношенням ПП/РП (28 - 60%):

- смородина, абрикоси (60 - 40%);
- гранати, гарбузові (45 - 35%).

Критерієм оцінки промислової значимості сировини для організації пектинового виробництва є показник вмісту в пектині галактуронової кислоти (ГК).

За вмістом в пектині галактуронової кислоти сировину поділяють на дві основні групи.

До **першої групи** віднесено сировину з високим вмістом галактуронової кислоти в пектині:

- апельсини (92,4%);
- грейпфрути (91,7%);
- лимони (90,4%);
- яблука (88,0 – 55,0%);
- виноград (87,7 – 48,1%);
- кавун кормовий (84,5%);
- абрикоси (83,1%);
- груші (82,6%);
- цукровий буряк (82,3 – 72,0%);
- корзинки соняшника (80,0 – 77,2%).

До **другої групи** віднесено сировину з низьким вмістом галактуронової кислоти в пектині:

- айва (66,6%);
- сосна (63,9%);
- ялина (63,4%);
- коробочки бавовнику (54,9%);
- томати (53,6 – 49,4%);
- вишня (48,2 – 44,0%).

З метою розробки універсальної апаратурно-технологічної схеми переробки різної пектинвмісної сировини, її класифікують за вмістом ацетильної складової (Ац).

За вмістом ацетильної складової пектинвмісну сировину поділяють на сировину з високим вмістом ацетильної складової:

- корзинки соняшника (0,9 – 0,45%);
- коробочки бавовника, цукровий буряк (0,8 – 0,38%);
- томати (0,73 – 0,43%);
- айва (0,71 – 0,49%).

та низьким вмістом ацетильної складової:

- яблука (0,20%);
- кора сосни (0,16%);
- кора ялини (0,15%);
- капуста (0,15%);
- буряк червоний, кормовий (0,12%);
- морква (0,11%).

Враховуючи загальний вміст пектинових речовин (ПР), співвідношення протопектину і розчинного пектину (ПП/РП), вмісту галактуронової кислоти (ГК) і ацетильної складової (Ац), пектинвмісну сировину можна класифікувати таким чином, що технологічні параметри процесів вилучення з неї пектинових речовин можуть бути однаковими (табл. 2.3).

Слід зазначити, що підготовка сировини до процесів гідролізу і екстракції пектинових речовин відрізняються, тому що структура рослинної тканини в ній різна. Після проведення індивідуальної попередньої підготовки сировини подальша її переробка можлива за універсальною апаратурно-технологічною схемою виробництва пектину і пектинопродуктів.

Таблиця 2.3 – Технологічні параметри процесу вилучення пектинових речовин з пектинвмісної сировини

Група	Сировина	Характеристики сировини	Параметри процесу вилучення пектинових речовин
1 група	Корзинки соняшника, цукровий буряк, коробочки бавовника, айва	ПР = 5,3 ~ 30% ГК = 54,9 ~ 82,3% Ац = 0,7 ~ 0,9% ПП/РП = 55 ~ 87	t = 70 ~ 75 ⁰ С рН = 0,8 ~ 1,2 τ = 2,0 ~ 2,5 год
2 група	Буряк кормовий, червоний буряк, морква, яблука, кора хвойних дерев	ПР = 6,1 ~ 20% ГК = 55,0 ~ 88,0% Ац = 0,11 ~ 0,27% ПП/РП = 49 ~ 85	t = 60 ~ 90 ⁰ С рН = 1,5 ~ 3,0 τ = 1,0 ~ 2,0 год
3 група	Субтропічні і тропічні плоди	ПР = 5,5 ~ 15,8 ГК = 90,4 ~ 92,4% Ац = 0% ПП/РП = 35 ~ 52	t = 70 ~ 100 ⁰ С рН = 1,5 ~ 2,0 τ = 1,0 ~ 1,5 год

Додатково необхідно відмітити, що пектинвмісну сировину класифікують також за такими двома властивостями як комплексоутворююча здатність і здатність до утворення студнів, тобто за ступенем естерифікації пектинових речовин і вмістом метоксильної складової.

2.3 Виробництво пектину з різних видів пектинвмісної сировини

Всі схеми отримання пектину складаються з наступних основних стадій: підготовка пектинвмісної сировини; гідроліз-екстрагування пектину мінеральними або органічними кислотами; фільтрування екстракту; освітлення екстракту; концентрування екстракту; осадження пектинових речовин аліфатичними спиртами або солями полівалентних металів; очищення пектину; сушка, подрібнення і змішування пектину з цукром до стандартного градуса міцності (рис.2.8).

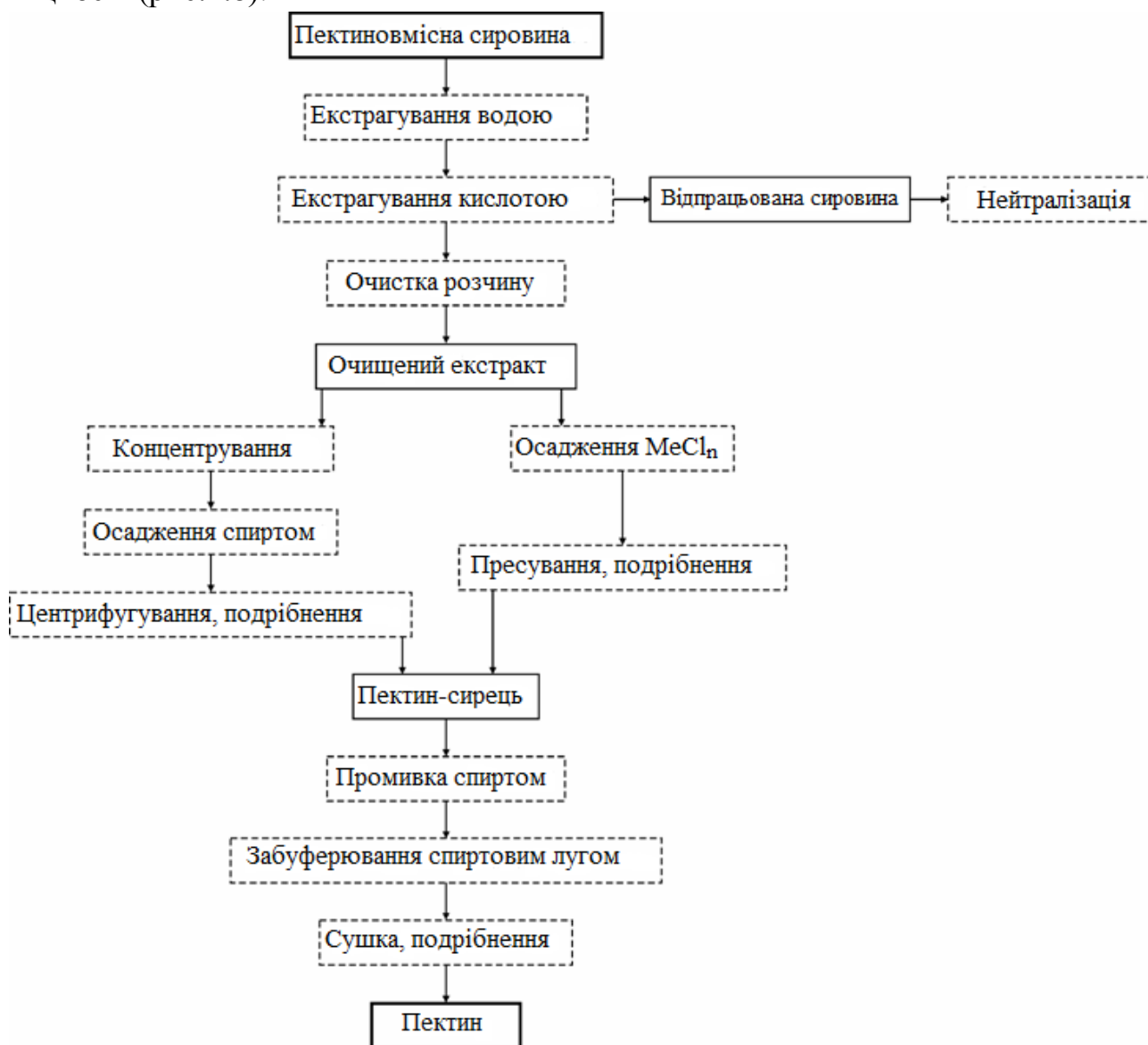
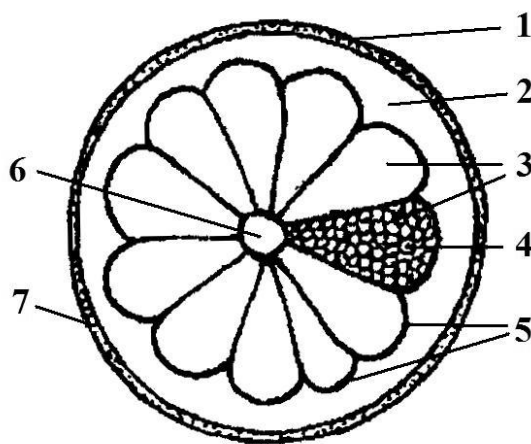


Рисунок 2.8 – Загальна технологічна схема отримання пектину.

Виробництво пектину з цитрусової сировини. Приблизно 60% світового об'єму пектину становить цитрусовий пектин. Цитрусовий плід має структуру, зображену на рис.2.9.



1 – флаведо; 2 – альbedo; 3 – сегменти; 4 – сокові мішечки; 5 – мембрани;
6 – серцевина; 7 – етервмісний шар

Рисунок 2.9 – Схема будови цитрусового плоду.

Вміст пектинових речовин в складових частинах цитрусового плоду різний і складає, наприклад, для лимонів сорту Meyer:

- флаведо – 25%;
- альbedo – 30%;
- мембрани – 26%;
- сокові мішечки – 19%.

Вміст пектину найбільший в альbedo, тому цитрусові як промислову пектинвмісну сировину оцінюють за масою альbedo. В різних цитрусових вміст пектинових речовин в альbedo і флаведо відповідно складає у:

- апельсинів – 20,5% і 11,5%;
- лимонів – 29,9% і 24,6%;
- мандаринів – 9,3% і 6,8%.

При цьому в м'якоті зрілих плодів приблизно 2/3 загальної кількості пектинових речовин знаходяться у формі протопектину.

Цитрусовий пектин отримують з цедри (флаведо і альbedo утворюють цедру) лимона і лайма, іноді апельсинів і грейпфрутів. Для отримання пектину в основному застосовують сушену пектинвмісну сировину. Підготовка до процесу екстрагування сушеної сировини полягає в подрібненні і одноразовому або дворазовому промиванні водою температурою 10-20 °С.

Для гідролізу протопектину використовують різні кислоти: хлоридну, сульфідну, сульфатну, нітратну, лимонну, оцтову і фосфорну. Найбільш часто застосовують сульфідну і сульфатну кислоти, які володіють ефектом відбілювання. Однак використання цих кислот ускладнює апаратне оформлення процесу. Тому при розробці нових технологій перевагу віддають нітратній або лимонній кислоті (або іншим органічним кислотам). Залежно від виду сировини і застосовуваної кислоти екстрагування пектинових речовин ведуть при температурі 70-95 °С, рН = 2,2-2,8 протягом 1-2 год. Після закінчення процесу проводять поділ твердої і рідкої фаз фільтруванням. Отриманий екстракт очищають механічним сепаруванням з подальшою фільтрацією через активоване вугілля.

З освітленого екстракту пектинові речовини виділяють осадженням аліфатичними спиртами (етанол, ізопропанол) або солями полівалентних металів (хлориди алюмінію або кальцію). Однак, желе з пектину, осадженого сульфатом міді, мало металевий присмак. Кращі якісні показники пектину отримані при осадженні його хлоридом алюмінію. Але при цьому спостерігається менший вихід пектину. Осадження пектину етиловим спиртом при рН 1,7-1,9 дозволяє домогтися найбільшого виходу. Більшість підприємств, що випускають пектин за традиційною технологією, як осаджувач використовують етиловий спирт. При осадженні спиртом пектиновий екстракт попередньо концентрують в вакуум-випарних апаратах до вмісту сухих речовин 6-7%. При осадженні солями металів екстракт нейтралізують до рН = 6-7, використовуючи, як правило, гідроксид амонію.

Осад пектину відокремлюють від маточного розчину або фільтрацією з наступним пресуванням, або центрифугуванням. Пектиновий коагулят подрібнюють і відправляють на очистку для зниження зольності готового продукту і отримання пектину з необхідними показниками.

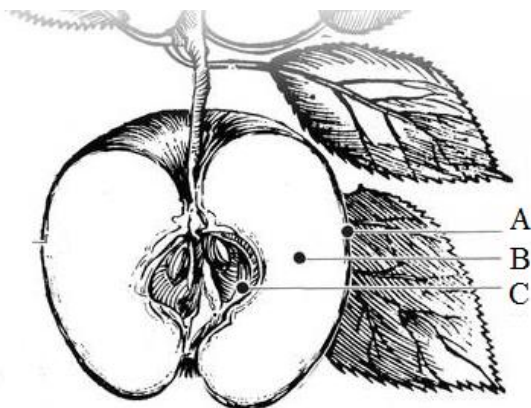
Очищення пектину полягає в його промиванні спиртом різної концентрації (2-3 рази) або очищення за наступною схемою: м'яка деетерифікація сумішшю спирту з мінеральною кислотою; промивка концентрованим спиртом (94-96 об.%); забуферювання пектину сумішшю спирту і лугу.

Очищений пектин сушать до кондиційної вологості при температурі не вище 60 °С, подрібнюють до порошку з розміром часток 250 мкм і просівають.

В технологічних схемах отримання цитрусового пектину в залежності від фірми-виробника можуть бути свої особливості.

Виробництво яблучного пектину. Пектин з яблучних вижимом складає 30-35% світового об'єму пектинових речовин.

В свіжих яблуках протопектин за вмістом переважає над розчинним пектином і складає 52,3-97,0% від загальної кількості пектинових речовин. Найбільша ж кількість пектинових речовин міститься в шкірці яблука і в його насінневих камерах (рис. 2.10)



А – зона епідермісу; В – зовнішня паренхіма; С – насіннева камера з насінням

Рисунок 2.10 – Схема будови плоду яблука.

Співвідношення об'ємів зони епідермісу (шкірки), зовнішньої паренхіми (м'якоти) і насінневої камери в залежності від сорту яблука складає приблизно 25 : 56 : 19. Хімічний склад різних зон плоду яблука різний (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Хімічний склад різних зон яблука, мг/г

Зони	Вуглеводний склад спиртоторозчинних речовин								Білок	Ліпіди
	Rha*	Ara*	Xyl*	Man*	Gal*	Glc*	GalA*	загальна		
А	15	47	34	19	54	154	265	588	57	290
В	13	83	74	24	98	296	287	875	27	55
С	11	48	88	23	48	301	283	802	44	62
Насіння	13	32	135	28	27	344	253	832	55	38

* Rha – рамноза; Ara – арабіноза; Xyl – ксилоза; Man – маноза; Gal – галактоза; Glc – глюкоза; GalA – галактуронова кислота

Вміст пектинових речовин (% до маси сухих речовин) розподіляється по зонам плоду яблука наступним чином:

- зона А – 4,7 ~ 5,2%;
- зона Б – 1,8 ~ 1,9%;
- зони С – 5,1 ~ 5,3%.

При цьому найбільша частка протопектину міститься в шкірці, а водорозчинного пектину – в м'якоті. Моносахаридний склад пектинових полісахаридів різних зон яблука різний.

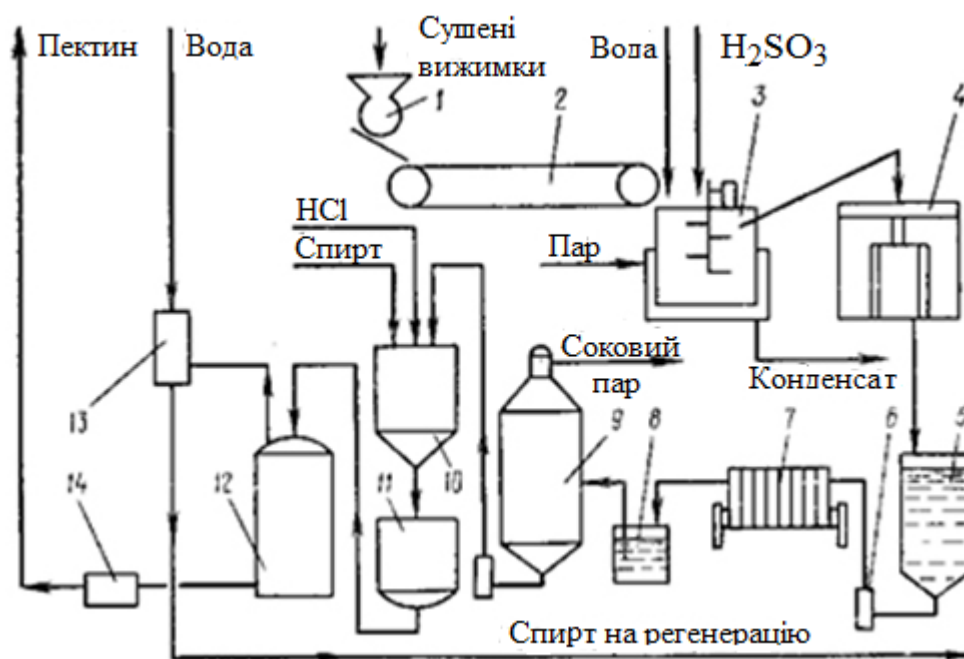
При цьому суттєво відрізняється також і фракційний склад пектинових речовин в різних зонах плоду.

Вміст пектинових речовин в яблуках залежить від сорту і місця проростання. Найбільша кількість пектину міститься в яблуках пізніх сортів. В процесі зберігання яблук співвідношення фракцій пектинових речовин змінюється. Загальна кількість пектину, як правило, зменшується.

Для отримання пектину використовують в основному вижимки середньоспілих і пізньоспілих сортів яблук. Встановлено, що й ранні сорти яблук за вмістом пектинових речовин в період їх біологічної зрілості придатні для отримання з них пектину. Але отриманий з ранніх сортів яблук пектин поступається за чистотою в порівнянні з пізніми сортами.

За ступенем метоксилування, кількістю вільних і зв'язаних карбоксильних груп, молекулярною масою пектин ранніх і пізніх сортів яблук не відрізняється.

В залежності від фізико-хімічних показників вторинної яблучної сировини і типу отриманого пектину в кожному кліматичному регіоні є свої особливості технології переробки. На рисунку 2.11 наведена одна із можливих технологічних схем отримання яблучного пектину.



- 1 – дробарка; 2 – транспортер; 3 – екстрактор; 4 – прес; 5 – резервуар для оцукрювання; 6 – насос; 7 – фільтр; 8 – збірник; 9 – вакуум-апарат; 10 – резервуар для осадження пектину; 11 – нутч-фільтр; 12 – вакуум-сушарка; 13 – уловлювач спирту; 14 – кульовий млин

Рисунок 2.11 – Технологічна схема отримання пектину з яблучних вичавків

Швидкість екстрагування пектину істотно залежить від розміру часток твердої фази. Мінімальний розмір часток для яблучних вичавків, необхідний для проведення ефективного гідролізу, становить $(0,2-0,4) \cdot 10^{-3}$ м.

Попередньою стадією процесу є промивка сушених яблучних вичавків (3 рази) водою при 30-35 °С.

Гідроліз-екстрагування здійснюють в екстракторі періодичної дії водним розчином нітратної (хлоридної) кислоти при наступних умовах: рН 1,5-2,0, 70-80 °С, 3,0-3,5 год. Екстракт відокремлюють на пресах (А-екстракт). Вичавки знову завантажують в екстрактор і обробляють протягом 1,5-2 год. водою при температурі 45-50 °С. Після відділення розчину його об'єднують з екстрактом і дають відстоятися протягом 2-4 год. Середній вміст сухих речовин в екстракті 1,0-1,2%, включаючи 0,3-0,4% пектинових речовин. Екстракт сепарують і фільтрують.

Концентрування екстракту проводять в двокорпусних вакуум-випарних установках при температурі не більше 75 °С до вмісту в розчині сухих речовин 6-7% (рН = 1,7-2,2), в тому числі 2,5-3,5% пектинових речовин.

Після охолодження розчину до 25 °С пектинові речовини осаджують 3-кратною кількістю етанолу (90-95% об.) При рН=1,7-1,9; отриману суспензію поділяють на центрифугу. Коагулят з вологістю 70-75% направляють в промивач, де його змішують з 70% етанолом, і суспензію поділяють в центрифугу. Далі пектин промивається етанолом (90-95 об.%), і суспензію також піддають центрифугуванню. Очищений пектин подається на сушку, яку здійснюють на барабанній вакуум-сушарці при температурі не вище 60 °С протягом 2-3 год до вологості 8%. Після закінчення сушіння пектин подрібнюють на дробарці до порошку з розміром часток не більше 0,4 мм.

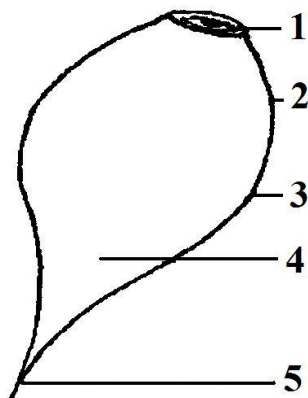
Пектин, отриманий з вичавки яблук, застосовують в основному в кондитерській промисловості для виробництва зефіру, мармеладу, желейних цукерок.

Для отримання високоестерифікованого яблучного пектину зі ступенем естерифікації близько 80% умови повинні бути такими: концентрація екстрагенту (хлоридна кислота) – 0,2%, температура 70 °С, тривалість 1,5 год.; при отриманні низькоестерифікованого пектину зі ступенем естерифікації близько 36,6%: концентрація кислоти – 0,4%, температура – 80-85 °С, тривалість 3 год.

Виробництво бурякового пектину. Вміст пектинових речовин в буряковому жомі в залежності від зони проростання коливається в межах від 20% до 30% від повітряно-сухої маси.

В різних частинах коренеплоду цукрового буряка міститься різна кількість пектинових речовин (рис. 2.12).

Слід відмітити, що пектинових речовин більше в тих тканинах, де менше цукру, і навпаки. Особливістю бурякової сировини є та, що вміст протопектину в ньому становить 95-98% від загальної кількості пектинових речовин, що обумовлює технологічні параметри процесу цільового продукту.



1 – головка (2,81%); 2 – покривний зовнішній шар (0,98%);
3 – вторинний шар (2,26%); 4 – центральна частина (2,14%);
5 – хвостик (2,65%)

Рисунок 2.12 – Розподіл пектинових речовин в коренеплоді цукрового буряка, % від маси сировини

Підготовка сировини (бурякового жому) полягає у видаленні цукру, ароматичних сполук, барвників, солей і ін. Сушка повинна проводитися при м'яких температурних режимах. Кінцева температура теплоносія повинна бути не вище 140-150 °С.

Гідроліз-екстрагування жому ведуть розчином 1,1-1,5% хлоридної кислоти (рН = 0,6-0,8), температурі 70-76 °С протягом 2-2,5 год при періодичному перемішуванні в вертикальному екстракторі. Ступінь екстрагування становить 52%. Екстракт фільтрують, жом заливають водою температурою 65-70 °С і витримують 40 хв, після чого розчин фільтрують і об'єднують з першим екстрактом. Екстракт являє собою прозору рідину світло-сірого кольору, містить 0,5-0,8% пектинових речовин і має щільність 1,01-1,02, рН = 0,6-0,7. Відпрацьований жом нейтралізують аміачною водою і направляють на корм худобі.

Пектиновий екстракт після відстоювання і охолодження подають в осаджувач. Осадження пектину здійснюють (після нейтралізації 25% розчином гідроксиду амонію) при рН = 6,0-6,5 і температурі 30-35 °С хлоридом алюмінію. Пектино-алюмінієвий коагулят – осад темно-сірого кольору з вологістю після фільтрації 97-98%. Коагулят відпресовують до вологості 73-75%, подрібнюють на дробарці і направляють на очищення.

Очищення продукту складається з чотирьох стадій промивання коагуляту спиртовими розчинами:

1) співвідношення коагуляту і етанолу (94-96 об.%), що містить 7,2% хлоридної кислоти, – 1: 2,5, тривалість – 25-30 хв;

2) співвідношення етанолу (94-96 об.%) і коагуляту – 1: 4, тривалість – 15 хв;

3) 70% етанол;

4) 94-96% етанол, який містить 0,4-0,75% гідроксиду амонію, в співвідношенні 1: 3,5, тривалість – 15 хв.

Сушку пектину здійснюють в вакуум-сушарках (53,2-66,5 кПа) при температурі 55-65 °С протягом 5-6 год до вологості не більше 14%. Далі пектин подрібнюють і просівають; вихід продукту становить 17-18%. Ступінь метоксилювання не менше 35%, вміст ацетильних груп не повинно перевищувати 0,5%.

Традиційна технологія виробництва пектину (цитрусового, яблучного, бурякового) передбачає використання їдких мінеральних кислот, лугів, етилового спирту та інших хімічних і вибухонебезпечних речовин, що не забезпечує екологічної чистоти і безвідходності виробництва, підвищує вимоги до обладнання.

Сучасні технології пектину можуть принципово відрізнитися за способом ведення процесу і апаратурним оформленням (від використання типового обладнання до застосування спеціально розробленої апаратури). Слід відзначити, що провідні світові виробники пектинів використовують спеціально призначене або модифіковане обладнання.

Пропонуються безспиртові технології отримання пектину, заснована на використанні ферментативного гідролізу замість кислотного, застосуванні мембранного способу концентрування і очищення концентратів. Така технологія має ряд переваг:

- побудова виробництва на уніфікованому, неспеціалізованому обладнанні;
- відсутність процесу нейтралізації і деацетилювання як окремих стадій;
- використання м'яких температурних режимів і природного показника рН середовища;
- екологічна безпечність.

2.4 Використання пектину в харчовій промисловості

Використання пектину у виробництві кондитерських виробів. Пектин знаходить широке застосування у виробництві кондитерських виробів пастило-мармеладної групи, а саме при виготовленні желейного мармеладу, желейних і фруктових желейних цукерок, зефіру, пастили.

На відміну від інших утворювачів студнів, пектинові речовини утворюють студні у водних розчинах тільки в присутності цукру і кислоти. Кількість цукру, що необхідна для утворення студню, змінюється в залежності від кількості і фізико-хімічних властивостей пектину, який є основним матеріалом для побудови каркасу студня. Для процесу утворення студню є важливим не лише кількість доданої кислоти, а також і її природа. Міцні студні отримують в присутності слабких кислот, таких як винна, лимонна при рН 3,0-3,2. Студні на основі низькометильованого пектину утворюються в присутності йонів металів, для чого в желейну масу додають Кальцій хлорид.

Маси для желейного мармеладу готують уварюванням пектино-цукрового розчину. Крім того, в рецептуру суміші додають патоку, харчові кислоти, фруктові-ягідні добавки, ароматичні речовини і барвники.

На процес утворення студню впливають:

- концентрація пектину;
- співвідношення цукор-пектин;
- тривалість уварювання суміші і набрякання пектину.

Для утворення достатньо міцного студня в рецептуру повинно входити 1,0-1,5% пектину, 50-65% цукру і 20-25% патоки в якості антикристалізатора і згущувача.

Використання пектину у виробництві консервних виробів. В консервній промисловості пектин використовують у виробництві желейних продуктів: желе, конфітурі, джемів, повидла та ін.

Використання пектину у хлібопекарському виробництві. Додавання до тіста пектинів впливає на біологічні, колоїдні і мікробіологічні процеси приготування тіста. До того ж покращуються такі показники хліба, як об'ємний вихід, пористість, формостійкість, стійкість м'якуша до стискання. Також збільшується термін свіжості хліба на 12-24 години, введення пектину гальмує процес його черствіння.

Використання пектину у виробництві безалкогольних напоїв. Безалкогольні напої лікувально-профілактичного призначення, збагачені пектиновими речовинами, мають ефективну фізіологічну дію на організм.

Використання пектину у виробництві молочних, м'ясних і рибних виробів. Волого утримуюча і комплексоутворююча здатність, емульгуючі

властивості пектинових речовин обумовлюють їх використання у виробництві молочних, м'ясних і рибних продуктів масового асортименту і лікувально-профілактичного призначення.

За допомогою полісахаридів, в тому числі пектину, проводять концентрування розчину білка молока. Принцип концентрування базується на двох фізико-хімічних явищах: обмеженій термодинамічній сумісності білка і полісахаридів у водному середовищі та більш високому осмотичному тиску розчинів полісахариду концентрацією 1-20% в порівнянні з осмотичним тиском розчинів білка концентрацією 3-45%. Процес концентрування білків знежиреного молока за допомогою пектину включає три основні стадії:

- змішування знежиреного молока з розчином пектину. При цьому утворюється двофазна система вода – білок – полісахарид;
- розділення фаз отриманої системи за допомогою відстійника або сепаратора для отримання концентрату білка і розведеного полісахариду;
- регенерація полісахариду для його повторного використання.

В якості стабілізатора пектинові речовини використовують у виробництві: йогуртів, майонезів, маргарину, вершкового масла.

Пектинові речовини використовують у виробництві молочних напоїв з метою стабілізації і підвищення їх біологічної цінності.

Ефективне блокування пектиновими речовинами надходження радіонуклідів в організм обумовлює їх використання у виробництві ковбасних виробів. Введення пектину в ковбасні вироби не лише підвищує їх біологічну цінність, а й покращує якісні показники.

Не менш ефективними є використання пектину у виробництві рибних виробів, а саме рибного суфле. Наприклад, введення 0,5-0,9% пектину покращує якісні показники і підвищує біологічну цінність рибного продукту, що дозволяє рекомендувати такі продукти для лікувально-профілактичного харчування.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

- 1. На які основні групи поділяють пектинові речовини?*
- 2. Яка структурна одиниця пектинових речовин?*
- 3. В чому відмінність структури лінійних і розгалужених пектинів?*
- 4. Перерахуйте основні фізичні показники, які визначають властивості пектинів та їх застосування.*
- 5. Від яких чинників залежить розчинність пектину?*
- 6. Які чинники впливають на в'язкість пектинових речовин?*

7. Від яких чинників залежить гнучкість молекулярного пектинового ланцюга?
8. Якими параметрами визначаються електростатичні властивості пектинової молекули?
9. Які особливості іонної селективності пектинових речовин?
10. Чим відрізняється дія кислот і лугів на структуру пектинових речовин?
11. Які особливості дії ферментів на молекулу пектину?
12. Які чинники впливають на комплексоутворюючу здатність пектинових речовин?
13. За якими ознаками і на які групи поділяють пектинвмісну сировину?
14. Які характеристики пектинвмісної сировини обумовлюють відмінності в технології вилучення з неї пектину?
15. Як розподіляються пектинові речовини в складових частинах цитрусового плоду?
16. У вижимках яких цитрусових плодів міститься найбільша кількість пектинових речовин?
17. З яких основних технологічних стадій складається процес отримання пектинових речовин?
18. Як розподіляються пектинові речовини по складовим частинам яблука?
19. Як відрізняється фракційний склад пектинових речовин різних зон яблук?
20. Які чинники впливають на вміст і якість пектинових речовин яблук?
21. Які основні стадії процесу виробництва яблучного пектину?
22. Як розподіляються пектинові речовини в частинах коренеплоду цукрового буряка?
23. З яких технологічних стадій складається процес виробництва пектину з бурякового жому?
24. Які властивості пектинових речовин обумовлюють їх використання в харчовій промисловості?
25. На яких явищах базується процес концентрування білків за допомогою пектину?

3 ТЕХНОЛОГІЯ КРОХМАЛЮ

- 3.1 Крохмаль: будова, знаходження у природі.
- 3.2 Фізико-хімічні властивості крохмалю.
- 3.3 Технологія виробництва крохмалю з різної сировини.
- 3.4 Виробництво модифікованих крохмалю і декстринів.
- 3.5 Використання крохмалю у харчовій промисловості.

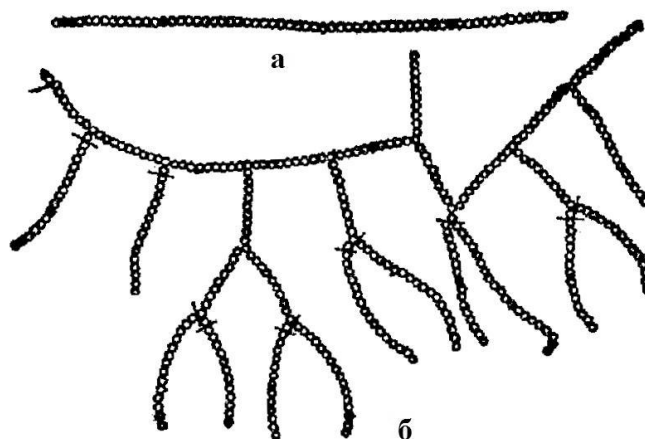
3.1 Крохмаль: будова, знаходження у природі.

Крохмаль – один з найпоширеніших у природі вуглеводів. Він накопичується у коренеплодах, зернах злаків, стовбурах рослин. У клітинах рослин крохмаль перебуває у вигляді зернят розміром 2-150мкм. Найбільші зерна крохмалю у картоплі (до 120мкм).

Кожному виду рослин властиво визначена форма зернят крохмалю. Так, зерна крохмалю з картоплі мають еліптичну форму, з борошністої частини кукурудзи – круглу, а з рогоподібної частини кукурудзи – форму багатогранника.

Крохмаль має кристалічну структуру. Зерна крохмалю мають велику поверхню, наприклад, 1кг картопляного крохмалю займає до 11 м² поверхні, тому зерна крохмалю добре адсорбують барвники та інші хімічні речовини.

Крохмаль – полімер глюкози і належить до групи полісахаридів. Загальна формула крохмалю $(C_6H_{10}O_5)_n$. Крохмаль складається з двох структурно різних фракцій – амілози і амілопектину, а тому не є хімічно індивідуальною речовиною (рис. 3.1).



а – амілоза, б – амілопектин

Рисунок 3.1 – Будова амілози (а) та амілопектину (б).

Амілоза (рисунок 3.2) складається з лінійних ланцюжків молекул α -D-глюкози, з'єднаними α -1-4-глікозидними зв'язками.

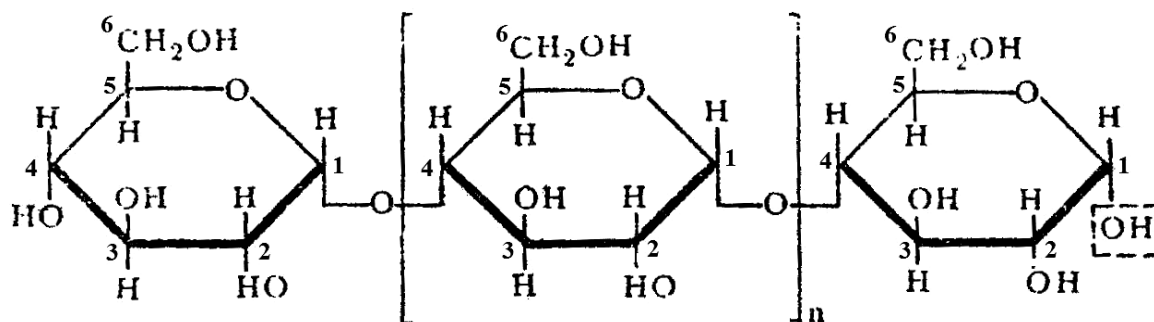


Рисунок 3.2 – Структура молекули амілози.

Ланцюг амілози може мати 100-1000 глюкопіранозних залишків, що відповідає молекулярній масі 32000-160000.

Амілоза більш розчинна у воді, ніж амілопектин, і з часом швидко випадає з водного розчину в осад у вигляді стійкого і важкорозчинного гелю. На цьому і ґрунтується метод відокремлення амілози від амілопектину.

Амілопектин (рис. 3.3) має сильно розгалужену структуру ланцюга α -D-глюкозних залишків. При цьому в лінійних частинах ланцюга молекули α -D-глюкози з'єднанні між собою α -1-4-глікозидними зв'язками, а в місцях розгалуження – α -1-6-глікозидними зв'язками.

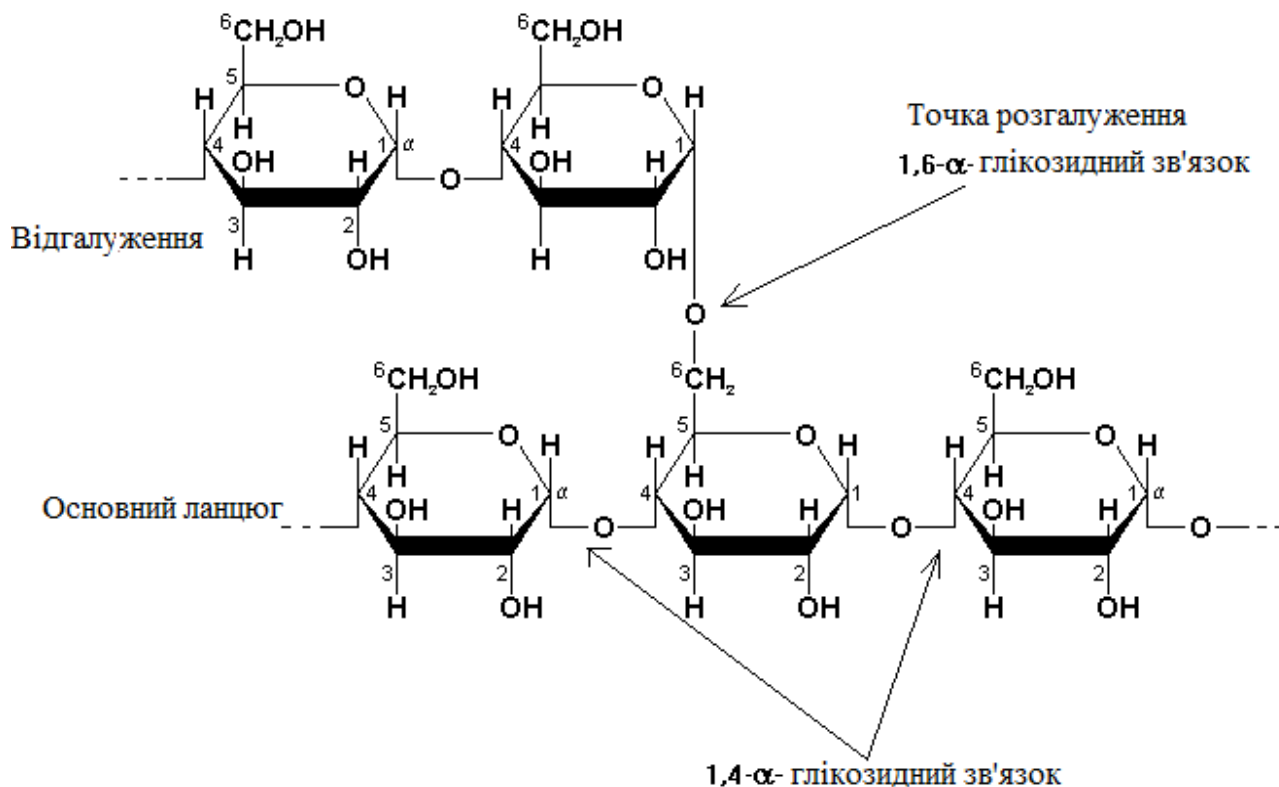


Рисунок 3.3 – Структура молекули амілопектину.

Ступінь полімеризації амілопектину становить 600-6000 залишків α -D-глюкози, а молекулярна маса може бути від 100000 до 1000000.

Крохмаль і його фракції є чистими вуглеводами, проте в них можуть міститися деякі естерно- або етернозв'язані речовини. Так, амілопектин картопляного крохмалю містить 0,2-0,25% фосфорної кислоти, а в зернах крохмалю кукурудзи завжди присутня незначна кількість фосфоліпідів, що утворюють гідролізний жир.

3.2 Фізико-хімічні властивості крохмалю

Фізичні властивості крохмалю.

Крохмаль – позбавлений смаку білий порошок, нерозчинний у холодній воді; у гарячій воді набрякає, утворюючи клейстер.

Питома вага абсолютно сухого картопляного крохмалю в середньому дорівнює $1,64\text{г/см}^3$, кукурудзяного – $1,65\text{г/см}^3$.

Теплоємність абсолютно сухого крохмалю – $0,2697\text{ккал/кг}$. Теплотворна здатність – 4200ккал/кг . У крохмалі розрізняють вільну (поверхневу) і зв'язану вологу, кількість якої відповідає вологості 33%. *Вільна волога* – це волога, не зв'язана полімером і доступна для протікання біохімічних, хімічних і мікробіологічних реакцій. *Зв'язана волога* – це асоційована вода, міцно зв'язана з різними компонентами – білками, ліпідами і вуглеводами за рахунок хімічних і фізичних зв'язків. Зв'язана волога характеризує рівноважний вологовміст зразка при деякій температурі і низькій відносній вологості; не замерзає при низьких температурах (-40°C і нижче); не може служити розчинником для доданих речовин; дає смугу в спектрах протонного магнітного резонансу; переміщається разом з макромолекулами при визначенні швидкості седиментації, в'язкості, дифузії; існує поблизу розчиненої речовини та інших неводних речовин і має властивості, що значно відрізняються від властивостей всієї маси води в системі.

Зволоження зерна крохмалю внаслідок вбирання (сорбції) вологи з навколишнього середовища відбувається тоді, коли парціальний тиск водяних парів коло поверхні зерна менший від парціального тиску водяних парів у повітрі. Вологообмін між повітрям і зерном крохмалю припиняється, якщо парціальний тиск водяної пари у повітрі і над зерном однаковий. При цьому створюється стан динамічної рівноваги. Вологість крохмалю, яка відповідає цьому стану, називається рівноважною.

Рівноважна вологість за відносної вологості повітря 75% становить для крохмалю картопляного – 20%, кукурудзяного і пшеничного – 13%. Зерна

крохмалю сильно гігроскопічні, тому висушувати товарний крохмаль нижче рівноважної вологості недоцільно.

Розчин крохмалю має здатність обертати площину поляризації променю світла праворуч.

Резистентний крохмаль – це крохмаль, який не перетравлюють ферменти шлунково-кишкового тракту, який досягає товстого кишечника, стає їжею фекальної мікрофлори і піддається бродінню. Продукти бродіння резистентного крохмалю – коротколанцюгові жирні кислоти з різними фізіологічним і пробіотичним ефектами. Науковий інтерес до резистентного крохмалю значно зріс в останні десятиліття через можливість утворення з нього високих рівнів бутирата (масляної кислоти) в товстому кишечнику. Бутират є найважливішим джерелом енергії для колоноцитів – клітин слизової товстого кишечника і позитивно впливає на обмін речовин і ріст клітин; знижує рівень холестерину, тригліцеридів і сечовини в крові, а також перешкоджає цілій низці чинників, які сприяють ініціації, прогресуванню і зростанню пухлин товстої кишки.

Типи резистентного крохмалю:

- тип I (RS I) – фізично недоступний крохмаль. Амилолітичні ферменти не мають доступу до нього у непошкоджених клітинах рослин (зерно), так як в шлунково-кишковому тракті немає ферментів, здатних розкласти компоненти клітинних стінок рослин. Такий крохмаль разом з фрагментами рослинної тканини надходить в кишечник; Міститься в цільних і грубого помелу зернах злаків, насінні, бобових і коренеплодах. Цей тип стійкий до перетравлювання через те, що зв'язаний з клітковиною.
- тип II (RS II) – сирій крохмаль деяких видів рослин, наприклад, картоплі, зелених бананів; знаходиться в картопляному крохмалі, сирій картоплі, зелених бананах, кукурудзі з високим вмістом амілози. У крохмальних зернах полімери амілози і амілопектину укладаються радіально від точки початку центру зростання. Укладаються щільно для економії місця і між собою пов'язані водневими зв'язками. Поки полімери крохмалю жорстко пов'язані між собою, наші травні ферменти не здатні їх зруйнувати. Людський організм може перетравити його після теплової обробки. Однак після неї крохмаль вже не буде резистентним, і не буде жити корисну мікрофлору;
- тип III (RS III) – утворюється у відварних крохмальвмісних продуктах після їх охолодження внаслідок процесу ретроградації: в картоплі, рисі білому і коричневому, вівсянці, макаронних виробах, бобових, коренеплодах.
- тип IV (RS IV) – хімічно або фізично модифікований крохмаль.

Кількість резистентного крохмалю збільшується разом зі збільшенням вмісту амілози в крохмалі.

У процесі нагрівання крохмальних суспензій, вода проникає в їх середину і збільшує об'єм. За збільшення об'єму у 80-100 разів зерна розриваються, і суспензія перетворюється на стійкий гель великої в'язкості. Це явище називається *клейстеризацією*.

Клейстеризація крохмалю – складний процес, що йде в три основні стадії. Спочатку крохмальні зерна набухають, приєднуючи невелику кількість води. При підвищенні температури приєднується велика кількість води, що супроводжується сильним набряканням зерен зі збільшенням їхнього об'єму в сотні разів і підвищенням в'язкості розчину. Ця стадія незворотна. Набрякання крохмалю відбувається внаслідок розриву водневих зв'язків і гідратації макромолекул полісахаридів. На останній стадії розчинні полісахариди витягуються водою, зерна втрачають форму і перетворюються в мішечки, суспендовані в розчині.

Клейстеризація залежить від розмірів крохмальних зерен, швидкості і температури нагрівання та концентрації крохмалю у воді. Тому температура клейстеризації не має відповідної сталої величини і не є фізичною константою.

Кожний вид крохмалю має свою зону клейстеризації. Картопляний крохмаль клейстеризується в температурному інтервалі 55-65⁰С, кукурудзяний – 65-75⁰С, пшеничний – 60-80⁰С, житній – 55-80⁰С.

По мірі старіння клейстеризованого крохмалю він зазнає змін, які сукупно позначають терміном «ретроградація». Ретроградація представляє процес часткової кристалізації молекул крохмалю, які в результаті клейстеризації були відокремлені одна від одної. Ретроградації піддається як розчинений крохмаль, так і молекули всередині набряклих крохмальних зерен.

Розгалужений амілопектин набагато краще набухає і дає стійкий клейстер, дуже слабо повертається до своїх початкових, нативних властивостей, тобто погано може відновлювати гідроксильні зв'язки між молекулами крохмалю. Амілоза ж, будучи лінійною молекулою, навпаки у водних розчинах легко осідає, її поверхня ніби плоска і більша кількість Гідрогену і Оксигену доступна для відновлення водневих зв'язків. Коли рухливість молекул води і крохмалю зменшується, молекула амілози має можливість зіштовхнутися всією поверхнею з іншою молекулою, і водневий зв'язок між ними поновлюється.

Хімічні властивості крохмалю.

Відношення до йоду.

Розчин йоду в нейтральних, лужних і кислих середовищах з крохмалем дає інтенсивне синє забарвлення.

Макромолекула амілози є спіраллю (рис. 3.4), кожен виток якої складається з шести ланок α -глюкози. Це зменшує ймовірність утворення міжланцюгових Н-зв'язків, але збільшує можливість виникнення таких зв'язків з молекулами води. Завдяки цьому амілоза розчиняється у воді.



Рисунок 3.4 – Спіраль молекули амілози

Завдяки довгим лінійним ланцюгам амілоза здатна утворювати комплексні сполуки з йодом, органічними спиртами або кислотами. Такі комплекси називаються клатратами або сполуками спіралевидного включення. Відомий синій колір комплексу йоду з крохмалем пояснюється наявністю іонів полійодиду в центральній частині спіралі амілози, де на один атом йоду припадає шість глюкозидних залишків. Найменший ступінь полімеризації, за якого йод дає синє забарвлення, дорівнює 6. За полімеризації менше 6 йод не змінює свій коричневий колір. Нагрівання руйнує комплекс амілози з йодом, і забарвлення зникає.

З йодом амілопектин дає фіолетове забарвлення.

Утворення осадів.

Завдяки своїм довгим лінійним ланцюгам молекули амілози можуть об'єднуватися один з одним і осідати з розчину. Амілоза легко викристалізовується з розчину або ретроградує. Якщо значення рН розчину залишається високим (наприклад, в 1N розчині КОН), то амілоза залишається в розчиненому стані. Це пояснюється тим, що ОН-групам передаються позитивні заряди, завдяки яким суміжні ланцюги відштовхуються один від одного. Амілозу можна осаджувати з розчину крохмалю (розчиненого у гідроксиді калію або диметилсульфоксиду) шляхом додавання спирту. Спирт і амілоза утворюють нерозчинний комплекс, схожий за своїми властивостями із з'єднанням, яке утворюється при взаємодії йоду з амілозою.

Амілопектин погано розчинний у воді. У розчині не випадає в осад і не переходить в гель.

Гідроліз крохмалю.

Каталізаторами гідролізу крохмалю є мінеральні кислоти або ферменти. Під дією H^+ -іона в молекулі крохмалю відбуваються послаблення і розрив асоціативних зв'язків між макромолекулами амілопектину і амілози, що сприяє утворенню гомогенної маси (клейстеризації і розрідження крохмалю). Потім в різних частинах молекул амілози і амілопектину розриваються валентні α -1-4- і α -1-6-глікозидні зв'язки з приєднанням за місцем розриву кожного зв'язку молекули води. Величезна молекула крохмалю розпадається на менші молекули коротших полісахаридів – декстринів з різною молекулярною масою. Кінцевим продуктом гідролізу є глюкоза. Рівняння гідролізу має такий вигляд:



У процесі гідролізу його продукти не взаємодіють у чистому вигляді, а складають суміш вуглеводів різного ступеня полімеризації з перевагою якоїсь групи речовин. Характеристика проміжних і кінцевих продуктів гідролізу крохмалю наведена у таблиці 3.1.

Інші властивості. Крохмаль не вступає в реакцію «срібного дзеркала». Вступає в реакцію естерифікації з кислотами.

Таблиця 3.1 – Характеристика проміжних і кінцевих продуктів гідролізу крохмалю

Цукриди	Молекулярна маса	Ступінь полімеризації	Забарвлення йодом	Питоме обертання	Осадження 96%-вим етиловим спиртом, %	Редукувальні речовини (на глюкозу), %
Амілодекстрини	10000	61	Синьо-фіолетове	196	40	0,5
Еритродекстрини	6000	38	Червоно-буре	194	65	2,5
Ахроодекстрини	3200	20	Не забарвлює	192	Не осаджується	5,0
Тетрацукриди	666	4	Не забарвлює	168	Не осаджується	25,0
Трицукриди	504	3	Не забарвлює	164	Не осаджується	33,0
Мальтоза	342	2	Не забарвлює	136	Не осаджується	66,0
Глюкоза	180	1	Не забарвлює	52,5	Не осаджується	100,0

Використовуючи певні хімічні властивості крохмалю, можна надати йому якостей, що створюють можливості для його застосування в різних галузях промисловості.

3.3 Технологія виробництва крохмалю з різної сировини

Виробництво картопляного крохмалю. Хімічний склад картоплі неоднаковий і змінюється в залежності від ґрунту і кліматичних умов, добрив, зрілості картоплі та умов оброблення. Вміст сухих речовин в картоплі може коливатися в межах 14-36%, а крохмалю – 12-30%.

В процесі отримання крохмалю з картоплі головна задача полягає у якнайбільшому руйнуванні оболонки клітин картоплі та у подальшому очищенні звільнених крохмальних зерен від розчинних і нерозчинних не крохмалистих частин. Весь процес виробництва складається головним чином з механічних операцій і базується на двох властивостях зерен крохмалю: нерозчинності їх в холодній воді і малих розмірах при порівняно великій густині.

Технологічний процес виробництва картопляного крохмалю наведений на схемі (рис. 3.5).

Основними стадіями технологічного процесу переробки картоплі на крохмаль є миття та зважування картоплі, тонке подрібнення картоплі (одержання кашки), виділення вільного крохмалю з кашки, відділення і промивання мезги, рафінування крохмального молока, промивання крохмалю.

Характеристика комплексів обладнання для переробки картоплі на крохмаль. Лінія починається з комплексу устаткування для підготовки бульб картоплі до переробки, до складу якого входять гідравлічні транспортери, мийні машини типу КМЗ-57М, забезпечені ботво-, пісок- і камневловлювачами, а також автоматичні терези з відкидним днищем.

Провідним є комплекс обладнання для тонкого подрібнення картоплі, що включає терткові машини типу 2Т-350 або ПКІ-200, насоси, фільтри та збірники накопичувачі.

До складу лінії входить комплекс обладнання, що складається з осаджувальної шнекової центрифуги типу ОГШ, прийомних збірників для кашки і допоміжного обладнання.

Завершальний комплекс включає обладнання: відцентрові ситові апарати барабанно-струменевих або відцентрово-лопатеві, а також гідроциклони, що включають кілька ступенів мультициклонів для виділення мезги і промивання крохмалю. На рисунку 3.6 показана машинно-апаратна схема лінії виробництва картопляного крохмалю.

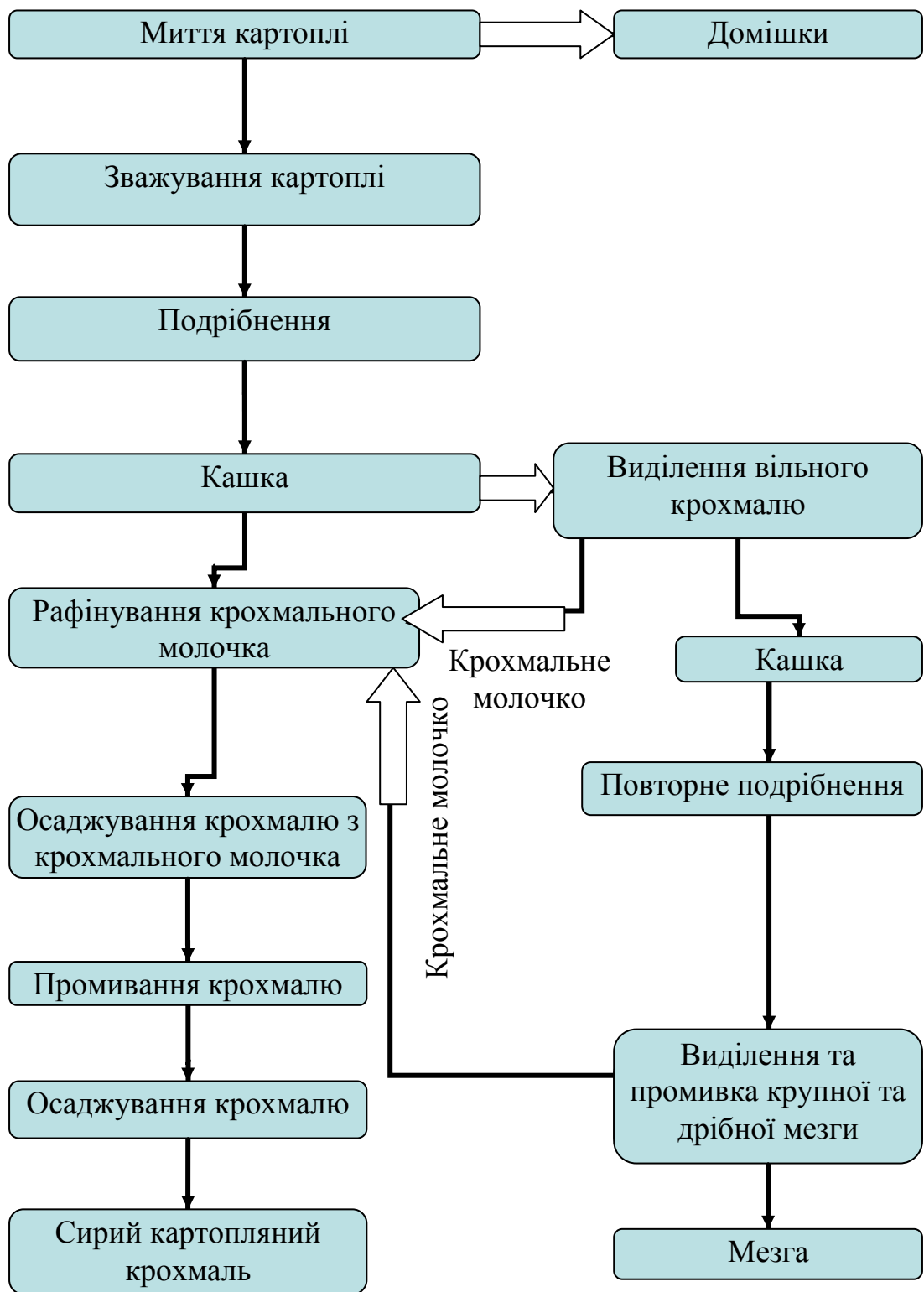
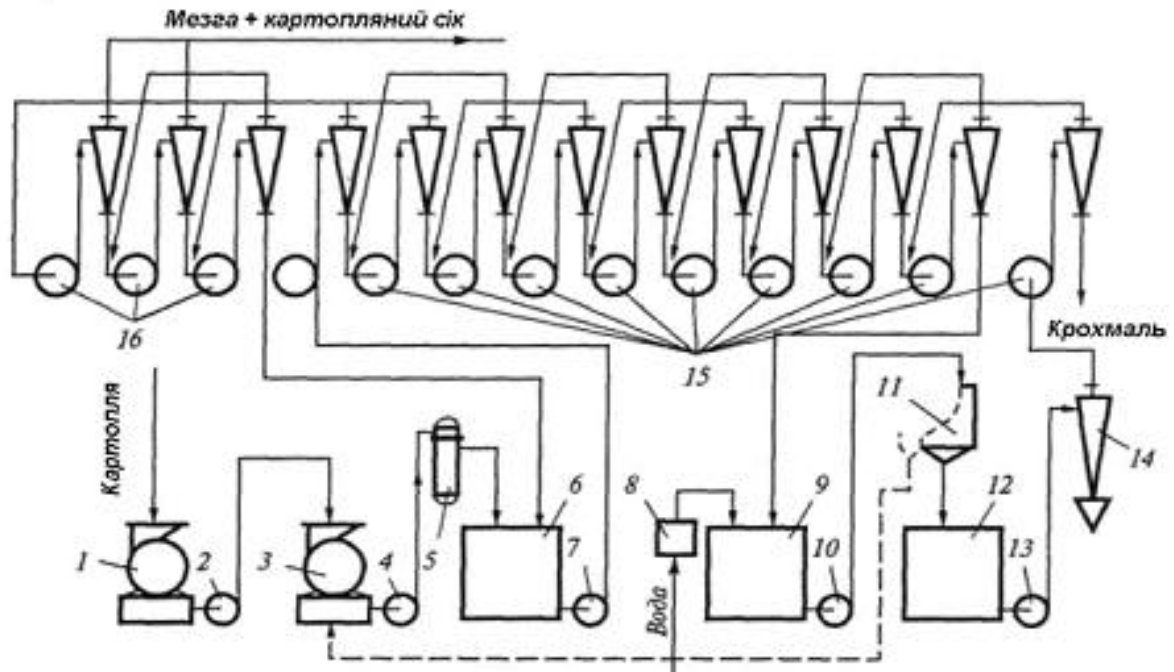


Рисунок 3.5 – Технологічна схема виробництва картопляного крохмалю



1,3 – терка; 2, 4, 7, 10, 13 – насоси; 5 – самоочисний фільтр; 6, 9, 12 – збірник-накопичувач, 8 – фільтр; 11 – рафінувальне сито 11; 14 – пісковий гідроциклон; 15, 16 – гідроциклони

Рисунок 3.6 – Машинно-апаратурна схема лінії виробництва картопляного крохмалю

Будова і принцип дії лінії. Наведена технологічна схема виробництва картопляного крохмалю передбачає використання гідроциклонних установок. Поділ картопляної кашки здійснюють на гідроциклонах з отриманням очищеної суспензії крохмалю і суміші мезги і картопляного соку.

Відмиту картоплю подрібнюють на терках 1 і кашку насосом 2 перекачують на друге подрібнення до терткової машини 3. На друге подрібнення подають також надситовий продукт з дугових рафінувальних сит 11. Після другого подрібнення кашку насосом 4 перекачують через самоочисний фільтр 5 у збірник-накопичувач 6. У цьому збірнику відбувається змішування кашки з густим крохмальним сходом, що надходить зі знекрохмалюючих гідроциклонів 16. Із збірника насосом 7 розведену кашку подають на станцію гідроциклонів 15, яка включає дев'ять ступенів мультициклонів для відділення мезги і промивання крохмалю.

Густий крохмальний схід з передостанньої сходинки мультициклонів направляють у збірник 9, куди через фільтр 8 подають свіжу воду, призначену для промивання крохмалю. Для контрольного очищення крохмалю від мезги суспензію із збірника 9 насосом 10 направляють на рафінувальне сито 11. Мезгу (надситовий продукт) повертають у виробництво на друге подрібнення, а

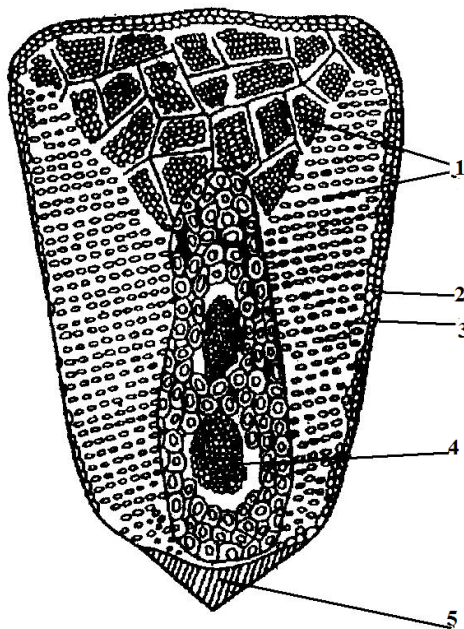
суспензію збирають у збірнику 12. З останнього насосом 13 суспензію через піскові гідроциклон 14 подають на останню сходинку гідроциклонної установки 15.

В результаті обробки отримують суспензію крохмалю концентрацією 37-40 %, вміст у ній мезги становить 0,01-0,02 % (до сухим речовинам), розчинних речовин до 0,05 %.

Рідкі сходи з першої та другої лінії гідроциклонної установки містять мезгу, крохмаль, а їх рідка фаза представлена в основному картопляним соком. Знекрохмалювання суміші мезги і картопляного соку здійснюють на триступеневій установці 16. Після знекрохмалювання суміш містить сухих речовин 7-9 %, вільного крохмалю 2,1-9 г/л. Вміст сухих речовин в рідкій фазі 4-5 %. При переробці 1 т картоплі одержують близько 1 т суміші мезги і картопляного соку. Її використовують для згодовування худобі.

Виробництво кукурудзяного крохмалю. Сировиною для виробництва кукурудзяного крохмалю є зерна кукурудзи (рис. 3.7). Під оболонкою зерна розміщений ендосперм – крохмалисте тіло з товстостінними білковими клітинами, заповненими крохмалем. У кукурудзяному зерні на частку оболонки припадає 6-8%, зародка – 8-12%, ендосперму – 80-85% сухої речовини.

Хімічний склад зерна залежить від ґрунтового-кліматичних умов вирощування, сорту і підвиду кукурудзи, терміну вирощування і збирання.



1 – ендосперм; 2 – алейроновий шар; 3 – оболонка; 4 – зародок; 5 – чохлик

Рисунок 3.7 – Структура кукурудзяного зерна.

Хімічні речовини в зерні розподілені нерівномірно: приміром крохмаль становить в ендоспермі 80% його загальної кількості, решта міститься в оболонці й чохлаку. У зародку крохмалю нема, зате міститься основна кількість жиру (78- 90%). Решта жиру наявна в оболонці і чохлаку.

Клітковина і пектинові речовини містяться в оболонці (близько 50%), в зародку (30%) і в ендоспермі (20%). В процесі перероблення зерна клітковина виділяється із зародком та грубою мезгою.

Пентозани частково розчинні й виділяються з екстрактом, а нерозчинні – із зародком, грубою і дрібною мезгою. В оболонці їх міститься близько 43%, у зародку – 20%, в ендоспермі – 37%.

Розчинних вуглеводів в ендоспермі 60-65%, а в зародку – 35-40%. Вони представлені в основному глюкозою і мальтозою і під час перероблення виділяються з екстрактом.

Для промислової переробки становлять інтерес сорти кукурудзи, крохмаль яких близький за властивостями до картопляного.

Зволоживши кукурудзяне зерно, його можна розділити на складові. Ця властивість покладена в основу технології переробки зерна кукурудзи на крохмаль.

Метою процесу виробництва сирого кукурудзяного крохмалю є максимальне вилучення даного полісахариду з зерна в максимально чистому вигляді і з мінімальними змінами його природних властивостей, проведення ефективного розділення і підготовки до переробки інших цінних складових частин зерна.

Ця мета досягається шляхом використання наступних методів в процесі перероблення кукурудзяного зерна:

- хімічного, фізичного і біологічного з метою розм'якшення зерна в процесі замочування для полегшення подальшого розділення його на компоненти;

- багатоступінчастого мокрого подрібнення зерна із збереженням цілого зародку, мінімальним руйнуванням оболонок зерна і максимальним вивільненням із клітин зерен крохмалю;

- виділення і промивання зародку і оболонок мокрим ситкуванням; розділення різних за густиною і розміром частинок білка і зерен крохмалю під дією відцентрових сил за допомогою швидкісних сепараторів.

В процесі виробництва кукурудзяного крохмалю протікають різні мікробіологічні процеси. В одному випадку, при замочуванні зерна, направлене молочнокисле бродіння не лише не заважає, а й допомагає виробництву; в іншому, наприклад при подрібненні зерна, ситкуванні і розділенні крохмалю і

білка, розвиток мікрофлори ускладнює роботу, і негативно впливає на якість кінцевого продукту.

Технологічний процес виробництва кукурудзяного крохмалю включає наступні стадії (рис. 3.8):

- *замочування зерна в теплому розчині сульфїтної (H_2SO_3) або сульфатної (H_2SO_4) кислоти* з метою розм'якшення зерна і вилучення з нього основної частини розчинних речовин. Мета замочування – розм'якшення зерна для ослаблення і розриву зв'язків між білком і крохмалем, ендоспермом і зародком. виведення із зерна в замочену воду більшої частини водорозчинних речовин, що ускладнюють виділення і очищення крохмалю. Для замочування зерна використовують слабкий розчин сульфїтної кислоти, щоб виключити проростання зерна і розвиток мікроорганізмів;
- *подрібнення замоченого зерна з метою виділення зародку*. Кукурудзяне зерно дроблять так, щоб відділити зародок не пошкодивши його;
- *виділення і промивання зародку*. Кашка, отримана після першого і другого дроблень, містить зародок, оболонки зерна, крохмаль, глютен, водорозчинні речовини. Необхідно максимально витягнути зародок з кашки разом з суспензією крохмалю, потім відділити його від суспензії ситкуванням і далі промити на ситах для повного видалення вільного крохмалю;
- *тонке мокре подрібнення зернової кашки* з метою вивільнення зв'язаних зерен крохмалю, що утримуються в клітинах ендосперму. Для повного вивільнення крохмалю, кашку піддають тонкому подрібненню, відділяють на дугових ситах вільний крохмаль, глютен і частину дрібної мезги. Отримане крохмальне молоко двічі пропускають через капранові сита і направляють на рафінування, а осад – на подрібнення;
- *виділення з крохмальної суспензії частинок оболонок зерна і стінок клітин ендосперму*. Відділення від них вільного крохмалю промиванням і мокрим ситкуванням. На сучасних заводах проводять багаторазове промивання продукту за принципом протитечії, що дозволяє мінімальною кількістю рідини відмити максимум вільного крохмалю;
- *розділення крохмально-білкової суспензії* з метою виділення білкових речовин. Глютен міститься в молоці у вигляді зважених частинок розміром 1-2 мкм, густина його значно нижче за густину крохмальних зерен. На цій властивості і засновано їх розділення. У даний час виділення крохмалю з крохмалєбілкової суспензії проводять на спеціальних відцентрових сепараторах;
- *промивання крохмалю* для очищення його від залишку розчинених в основному азотистих сполук. Крохмальне молоко після відділення глютену ще містить деяку кількість домішок. Тому крохмаль додатково промивають на вакуум-фільтрах у дві або три стадії.

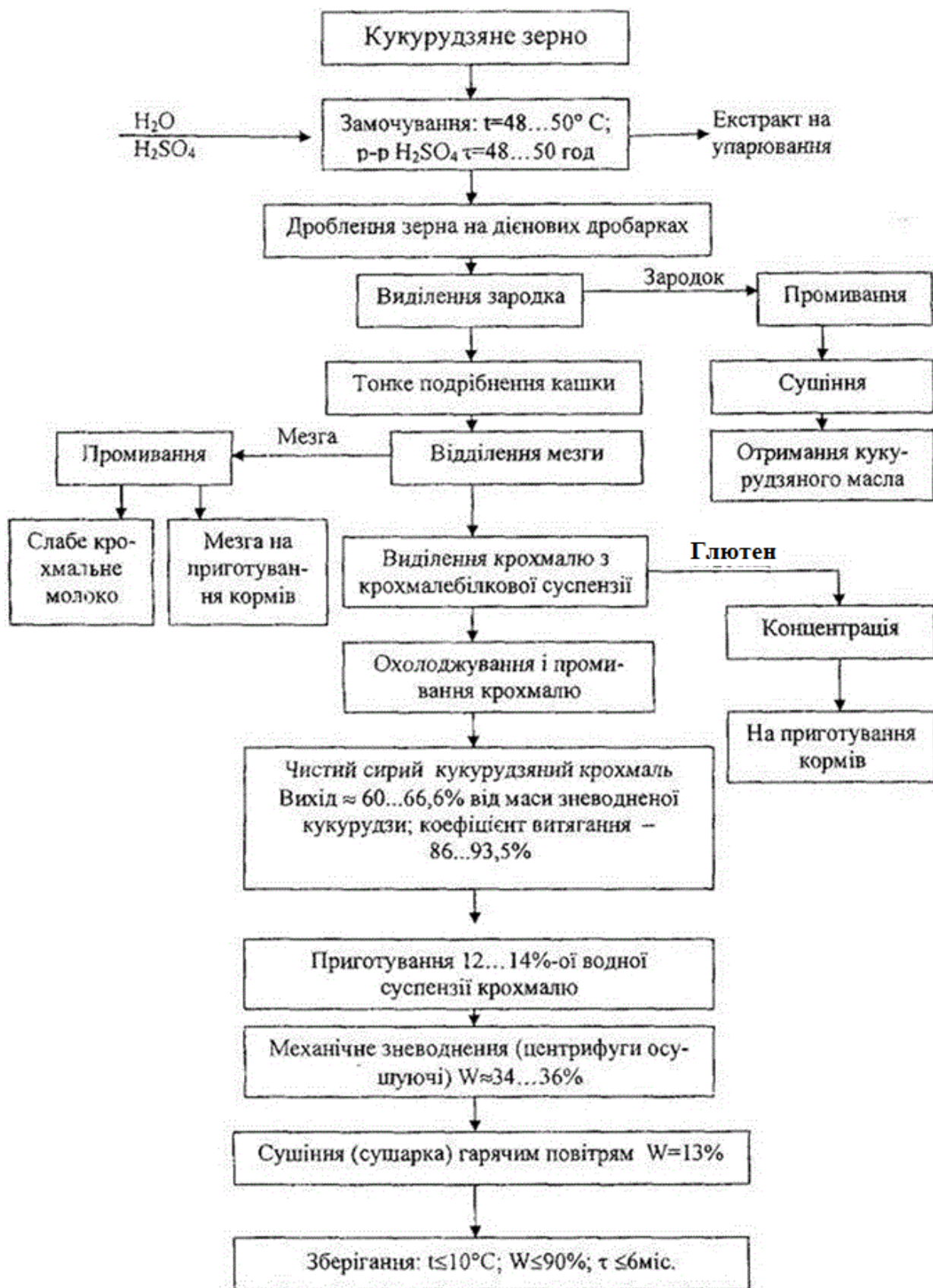


Рисунок 3.8 – Технологічна схема отримання кукурудзяного крохмалю

Виробництво пшеничного крохмалю. На сьогодні найбільшого розповсюдження отримали два способи виробництва пшеничного крохмалю: спосіб Мартена («солодкий» спосіб) і в США спосіб «збитого тіста».

За способом Мартена сировину – пшеничне сортове борошно, яке містить не менше 25% сирі клейковини, спочатку просіюють, а потім в безперервно діючій тістозмішувальній машині змішують з водою температурою $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ в співвідношенні 1 : 0,6 або 1 : 0,7. Для більш рівномірного розподілу вологи тісто направляють на відлежування, після чого його подають в машину для відмивання крохмалю. Для відмивання крохмалю використовують апарати періодичної або безперервної дії.

Найбільш простим є апарат у вигляді шестигранного або круглого ситового барабану на 1/3 зануреного в корито з водою температурою $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Всередині круглого барабану по осі розміщені планки для захвату тіста. Стінки барабана покриті мідним пробивним ситом з отворами діаметром 2мм. Після обертання барабану у воді протягом 15-20 хв. отриману в кориті крохмальну суспензію спускають в збірник, а корито наповнюють свіжою водою, для повторного промивання клейковини, що залишилася на ситі всередині барабану. Після другого промивання протягом 15-20хв. основна частина крохмалю відмита. Третє промивання проводять як контрольне і суспензію після нього, як правило не спускають, а використовують для промивання нової порції тіста.

Відмита клейковина відбирається через люк в ситовому промивному барабані і подається на транспортний механізм, який направляє її в сушильний апарат, наприклад вальцьову сушарку. Температура клейковини під час сушіння не повинна перевищувати 65°C . Більш досконалим способом сушіння є використання пневматичної сушарки особливої конструкції (так званий ультраротор). В такій сушарці сира клейковина, протиснута через сито, змішується з частиною висушеної клейковини, що рециркулюється. Потім суміш тонко подрібнюється в апараті, що обігривається гарячим повітрям, подається вентилятором вгору і розділяється на аероциклонах, а відпрацьоване повітря очищується на фільтрах з тканини. Висушена таким способом клейковина при змішуванні з водою майже відновлює властивості, які вона мала до сушіння.

Спосіб «збитого тіста». Американські спеціалісти запропонували безперервний метод отримання пшеничного крохмалю і клейковини шляхом приготування перед відмиванням більш рідкого еластичного тіста. В залежності від якості борошна його змішують з водою температурою $48-55^{\circ}\text{C}$ у співвідношенні від 0,7 : 1 до 1,8 : 1 (борошно з м'якої пшениці потребує меншої

кількості води). Змішування проводять до отримання гладкого еластичного збитого тіста, яке подається на «ріжучий» насос (типу дезінтегратора), куди додатково подають воду в такій кількості, щоб загальне співвідношення води і тіста було доведено до 3 : 1. При інтенсивному перемішуванні крохмаль добре відділяється від клейковини, яка подрібнюється з утворенням дрібних пластівців. Пластівці відділяють від крохмальної суспензії на віброситах і двічі додатково промивають. Відділену клейковину висушують, а крохмальну суспензію обробляють за звичайною схемою і також висушують. Цей метод передбачає повну механізацію і безперервність виробництва.

Виробництво рисового крохмалю. Виробництво крохмалю з рису ускладнює жорстка структура білкових речовин, які утворюють з крохмальними зернами щільні асоціати. Тому для розділення крохмалю і білка необхідна хімічна обробка. Для отримання рисового крохмалю ефективно використовується метод лужного замочування. В чан завантажують рис і заливають 0,3-0,5%-вим розчином NaOH, який покриває зерна приблизно на 1м. За допомогою насоса здійснюється циркуляція лужного розчину в чані знизу вгору протягом 10 годин. Потім рідину вилучають з чана і подають для відділення білкових речовин. Процес обробки повторюють декілька разів до тих пір, поки зерно не стане м'яким. Для прискорення замочування воду нагрівають в залежності від якості зерна до температури 40-50⁰С.

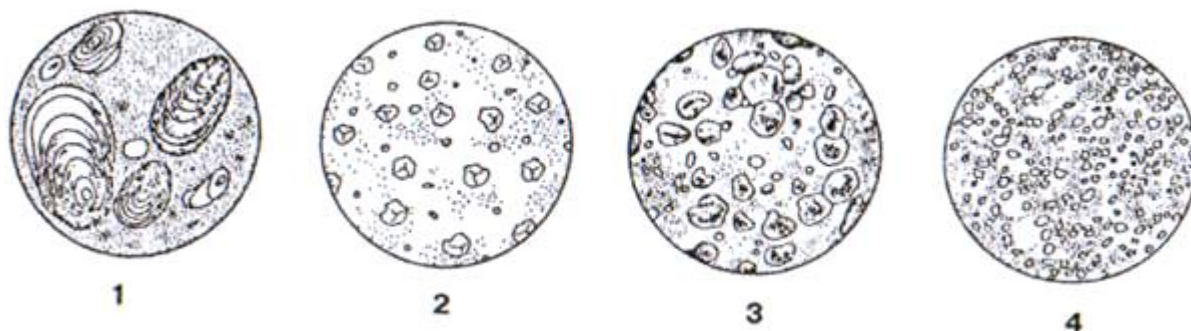
Розм'якшене зерно подрібнюють на зернодробарці або дезінтеграторі з одночасною подачею NaOH. Суспензію направляють в збірник з мішалкою і, додаючи розбавлений розчин NaOH, встановлюють рН 10. Потім суспензію подають на ситові апарати з капроною сіткою для відділення надситового продукту, який направляється на повторне подрібнення з метою зменшення втрат крохмалю.

Вторинне подрібнення проводиться в такому ж режимі як і перше. Далі знову обробка на ситах з промиванням надситового продукту. Для зменшення витрат води промивання здійснюють методом протитоку. Надситовий продукт, що утворюється на останній стадії промивання, зневоднюють на пресах до вологості 35-45%, подають на висушування і використовують як корм.

Крохмальну суспензію з сит обробляють на центрифугах для відділення крохмалю з високим вмістом білка, він направляється на повторне оброблення. Крохмаль вивантажують з центрифуги, промивають, зневоднюють на вакуум-фільтрі, висушують у пневматичні сушарці, просіюють і пакують. Воду після замочування, зневоднення і центрифугування нейтралізують кислотою до ізоелектричної точки білка (рН 6,4), білок осаджують і направляють на

центрифугування або фільтрування. Висушений білковий концентрат використовують на корм. Вихід крохмалю складає 75-80% його вмісту в зерні.

На рисунку 3.9 наведені крохмальні зернята різних видів крохмалю.



1 – картопляний крохмаль, 2 – кукурудзяний крохмаль, 3 – пшеничний крохмаль, 4 – рисовий крохмаль

Рисунок 3.9 – Крохмальні зернята під мікроскопом.

Якість крохмалю.

За якістю крохмаль поділяють на гатунки: картопляний – екстра, вищий, перший, другий; кукурудзяний – вищий, перший, амілопектиновий; пшеничний та рисовий – екстра, вищий, перший. Гатунок крохмалю залежить від його чистоти і визначається за кольором, кількістю темних включень на 1 дм² поверхні крохмалю, кислотності та зольності. Вологість картопляного крохмалю складає до 20%, зернових видів крохмалю за нормою становить до 13 %, а амілопектинового – до 16 %. Внаслідок порушення умов транспортування і зберігання вона може зростати, а це сприяє мікробіологічному псуванню продукту.

Зберігають крохмаль за температури не вище 10° С і відносної вологості повітря не вище 75%. Можна зберігати його за температури нижче 0 °С. Крохмаль гігроскопічний, здатний у верхньому шарі зволожуватися і піддаватися мікробіологічному псуванню.

3.4 Виробництво модифікованих крохмалів і декстринів

Сухий крохмаль не повністю відповідає всім вимогам, які висуваються до нього як до харчової добавки в ряді технологічних процесів виробництва харчових продуктів. Природні властивості крохмалю можуть бути змінені в результаті фізичної, хімічної або комбінованої дії.

Крохмалі, властивості яких змінені в результаті спеціальної обробки називають *модифікованими*. Їх поділяють на дві групи:

– **розщеплені**, властивості яких змінені в результаті деполімеризації поліцукридних ланцюгів;

– **заміщені**, властивості яких змінені в основному в результаті приєднання хімічних радикалів або спільної полімеризації з іншими високомолекулярними сполуками.

Основні перетворення, що їх зазнає крохмаль в процесі модифікації, наступні:

– розщеплення поліцукридних компонентів крохмалю зі збереженням або без збереження зернистої структури;

– збільшення кількості наявних або утворення нових функціональних груп; перебудова (рекомбінація) структури поліцукридних ланцюгів у результаті трансглюкозидування, супроводжуваного розщепленням поліцукридів крохмалю;

– втрата зернами крохмалю початкової структури і набуття нової після дегідратації;

– взаємодія гідроксильних груп крохмалю з різними хімічними речовинами з утворенням ефірних зв'язків і приєднання їх залишків;

– одночасна полімеризація цукрів із крохмалю та інших мономерів (співполімеризація) з утворенням нових сполук, ланцюги яких складаються з різнорідних ланок, так званих співполімерів; якщо полімеризуються не мономер, а великі однакові відрізки ланцюгів (блоки), одержують продукт синтезу – блок-співполімери.

Модифіковані крохмалі можуть бути одержані в результаті одного з названих перетворень або в результаті двох і більше перетворень, що відбуваються одночасно або послідовно.

Залежно від виду оброблення, будови і властивостей одержані модифіковані крохмалі класифікуються відповідно до схеми, наведеної на рис.3.10.

Розщеплені крохмалі. Розщеплені крохмалі одержують термічною і механічною дією, обробленням поліцукридів кислотою, окисниками, амілазами, деякими солями, опромінюванням γ -променями, електронами, ультразвуком та іншими діями, які викликають розщеплення поліцукридних ланцюгів. У результаті відбувається спрямоване або хаотичне розщеплення глюкозидних, а інколи й інших валентних зв'язків. При цьому у поліцукридів зменшується розмір частинок і молекулярна маса, з'являються нові карбонільні й карбоксильні групи та внутрішньо й міжмолекулярні зв'язки. При цьому зерниста форма крохмалю не змінюється, а іноді відбувається часткове руйнування структури зерен крохмалю з утворенням іншої структури,

наприклад під час клейстеризації та висушування крохмалю на вальцьових сушарках.

Клейстери розщеплених крохмалів мають нижчу в'язкість, вищу прозорість і підвищену стабільність при зберіганні. За високої концентрації гарячі клейстери розщеплених крохмалів мають низьку в'язкість, тому ці крохмалі називають *рідкокиплячими*.

Висока концентрація клейстерів з низькою в'язкістю підвищує ефективність їх використання в технологічних процесах хлібобулочних, кондитерських виробів та ін.

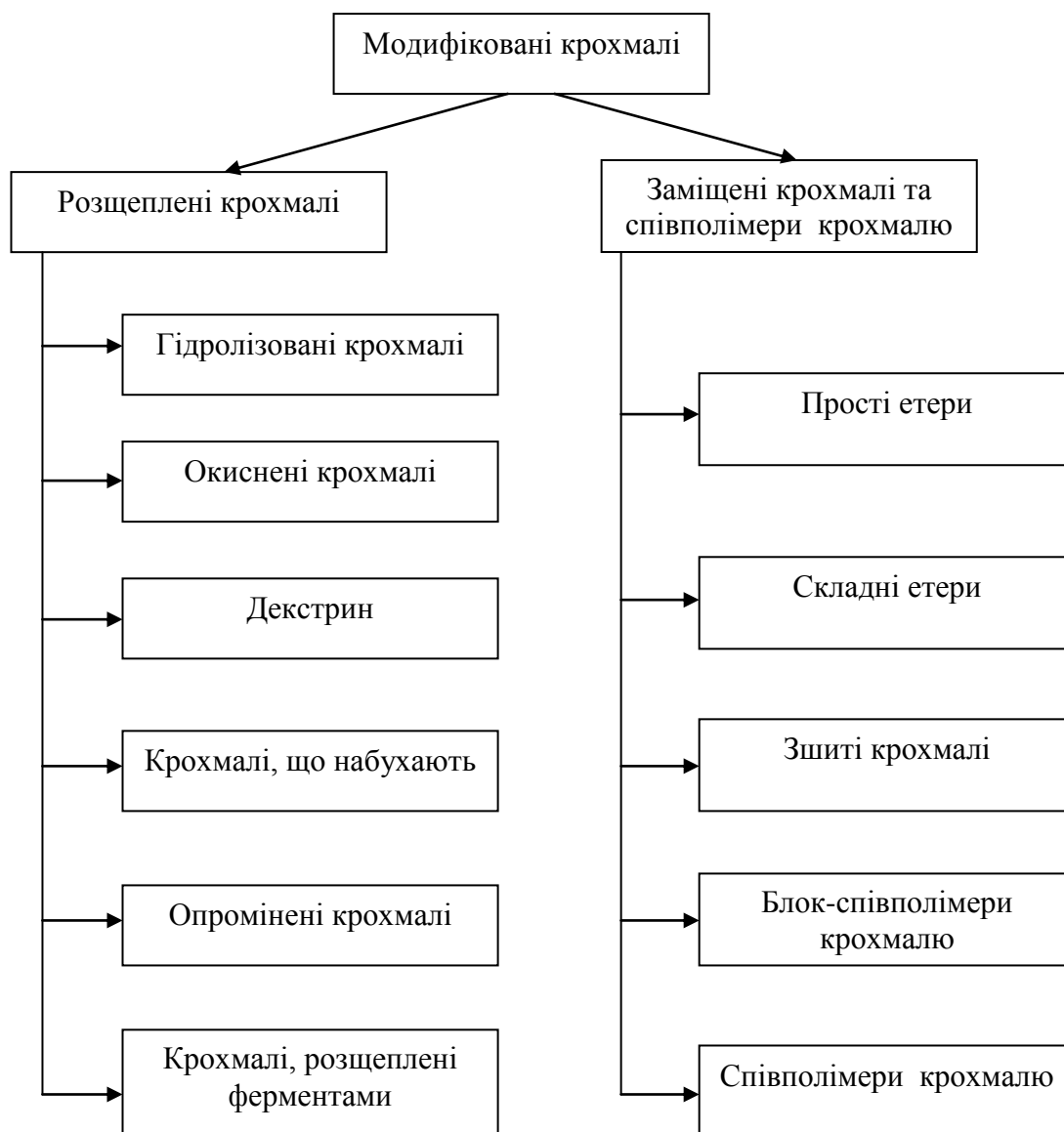


Рисунок 3.10 – Класифікація модифікованих крохмалів

Крохмалі, модифіковані кислотою (гідролізовані крохмалі). Для модифікації крохмалю використовують соляну або сірчану кислоту. Суспензію нагрівають до температури нижче температури клейстеризації крохмалю. Витрати кислоти становлять 1-3% до маси крохмалю. Температура, за якої проходить реакція, дорівнює 45-50⁰С. При цьому відбувається зміна структури крохмалю і його властивостей, знижується в'язкість клейстеру, підвищується розчинність крохмалю і прозорість клейстерів, а після охолодження концентрованих клейстерів утворюються тривкі драгли.

Кукурудзяний крохмаль, модифікований кислотою, використовують у харчовій промисловості для виготовлення желейних цукерок та східних солодошів.

Окиснені крохмалі. Модифіковані крохмалі цього типу виготовляють за допомогою різних окисників. Окиснюють крохмаль у визначеній кількості води за різних значень рН. Для окиснення використовують гіпохлорити, перманганати, перекиси, йодну кислоту та її солі та інші сполуки. Під час дії на крохмаль окисників відбувається гідролітичне розщеплення глікозидних зв'язків, окиснення спиртових груп у карбонільні, а потім – у карбоксильні. Ступінь окиснення залежить від витрат реагенту і умов проведення реакції. За своїми властивостями окиснені крохмалі подібні до крохмалів, модифікованих кислотою, і відрізняються здатністю утворювати стійкі драгли. Крохмалі, окиснені йодною кислотою, мають по дві альдегідні групи в глюкозному залишку. Такі крохмалі називають діальдегідними. Їм властива висока реакційна здатність. В харчовій промисловості використовують діальдегідні крохмалі низького ступеня окиснення (до 2%).

До окиснених крохмалів належить модифікований желеутворюючий крохмаль, який виготовляють обробленням картопляного чи кукурудзяного крохмалю перманганатом калію в кислому середовищі. Його використовують як желе в кондитерських виробках, як стабілізатор морозива, а також у концентратній і молочній промисловості.

Спеціальні види окиснених крохмалів використовують для покращення якості хліба. Як окисники використовують невеликі кількості бромату калію $KBrO_3$, перманганату калію $KMnO_4$ і гіпохлориту кальцію $Ca(ClO)_2 \cdot 4H_2O$. Після завершення реакції відокремлюють крохмаль і рідку фазу; крохмаль промивають, центрифугують і висушують.

Використання окисненого крохмалю в хлібопекарському виробництві сприяє покращенню фізичних властивостей тіста.

Виробництво декстринів. Декстрини – це продукт неповного гідролізу крохмалю в процесі термічного оброблення в присутності каталізаторів або без них, коли в крохмалі зменшується довжина ланцюга глюкозних залишків. В

результаті кислотного гідролізу розрив ланцюга може бути в будь-якому зв'язку ланцюга, тому декстрини являють собою різноманітну суміш вуглеводів різного ступеня полімеризації – від глюкози і мальтози до амілодекстринів.

Як сировина для одержання декстринів використовується сухий картопляний або кукурудзяний крохмаль.

Як каталізатори, що прискорюють термічну деструкцію крохмалю, використовують легкі кислоти (наприклад соляну), луги, солі (наприклад алюмінієво-калієві галуни). Під час деструкції відбувається розщеплення α -1,4- і α -1,6-глюкозидних зв'язків поліцукридів крохмалю. Одночасно спостерігається відщеплення молекул води від глюкозидних залишків з утворенням ангідридів, що може призвести до утворення поперечних зв'язків між сусідніми ланцюгами поліцукридів. В процесі розщеплення поліцукридів зростають їх редукувальна здатність, розчинність і знижується в'язкість клейстерів. Утворення поперечних зв'язків стабілізує властивості розчинів декстринів. Залежно від умов оброблення крохмалю можна приготувати декстрини з різними ступенями розщеплення крохмалю: розрізняють білі, палеві (світло-жовті) та жовті декстрини.

У харчовій промисловості декстрини з високою розчинністю у холодній воді використовують як носії активних інгредієнтів харчових порошків і барвників.

Набухаючі крохмалі. До набухаючих відносять такі види крохмалю, що можуть частково або повністю розчинятись у холодній воді (інстант-крохмаль). В основі отримання таких видів крохмалю лежать фізичні перетворення, які не зумовлюють суттєвої деструкції крохмальних молекул. Одержують їх шляхом висушування крохмальної суспензії у розпилювальній або вальцьовій сушарці за температури, що перевищує температуру клейстеризації крохмалю. Внаслідок теплового обробітку проходить часткове або повне руйнування структури зерен крохмалю. Екструдований крохмаль за своїми властивостями відноситься до групи набухаючих, а за методом обробки до крохмалю, який підлягає вологотепловій обробці при температури вище температури клейстеризації. Внаслідок втрати вільної і частково зв'язаної вологи, оброблений продукт набуває вторинну структуру, стає крихким, у контакті з водою набухає і частково розчиняється в ній. Екструдкування проводиться на екструзійних установках, в яких він попередньо зволожується до 34 %, піддається стисненню, підігріву до 200°C та інтенсивній механічній дії. Внаслідок цього має місце клейстеризація крохмалю. Набухаючі види крохмалю використовують у технологіях різних десертів, желейного

мармеладу, здобного тіста, яке містить ягоди, а інстант-крохмаль – для пудингів швидкого приготування.

Опромінені крохмалі. Передбачає опромінення картопляного або кукурудзяного крохмалю високими дозами гамма-випромінювання. В результаті отримують розчинний крохмаль, що володіє більш високою склеюючої здатністю порівняно з хімічно модифікованими промисловими розчинними крохмалями.

Крохмалі, розщеплені ферментами. Ферментативний гідроліз здійснюють з використання препаратів, які розріджують або розчиняють крохмаль без глибокого розщеплення молекули крохмалю, або ферменти, які утворюють продукти розщеплення різної концентрації з накопиченням декстринів, мальтози, декстрози та інших. Деякі ферменти здатні розщеплювати молекули крохмалю з можливим перерозподілом утворених груп.

Прості етери крохмалю для харчових цілей отримують взаємодією природного крохмалю з оксидом пропілену до ступеня заміщення гідроксильних груп 0,002-0,2. За своїми властивостями гідрооксипропілкрохмалі (E 1440), аналогічні ацетильованим модифікаціям. Вони мають знижену температуру гелеутворення, підвищену прозорість клейстерів і таку ж стійкість до ретроградації. Введення в крохмаль оксиалкільних груп навіть за низького ступеня заміщення (0,05-0,1 групи на один глюкозидний залишок) знижує температуру клейстеризації крохмалю, збільшує швидкість набухання і диспергування зерен у процесі нагрівання, підвищує прозорість клейстеру, знижує його драглеутворюючу можливість і здатність до ретроградації. Утворені етерні зв'язки стійкі до дії кислот, лугів і слабких окислювачів.

Складні етери (ацетильовані крохмалі, фосфатні крохмалі). Естерифікація здійснюється оцтовим і янтарним ангідридами, сумішшю ангідридів оцтової і адипінової кислот, ангідридом октинілянтарної кислоти, фосфорилхлоридом, триметофосфатом і триполіфосфатом натрію, а також однозаміщеним ортофосфатом натрію з утворенням естерних похідних;

Для виготовлення ацетильованих крохмалів використовують льодяну оцтову кислоту, оцтовий ангідрид та інші реагенти. Ацетильований крохмаль не є хімічно однорідною сполукою, а являє собою суміш продуктів з різними властивостями. За максимального ступеня ацетильовання в кожному глюкозному залишку три гідроксидні групи утворюють естерні зв'язки із залишками оцтової кислоти. Введення ацетильованих груп підвищує стабілізуючу дію крохмалю, затримує старіння клейстеру.

Крохмаль можна ацетилувати нагріванням суміші 25-100 частин льодяної оцтової кислоти з 100 частинами крохмалю і витриманням при температурі 100⁰С протягом 5-13 годин. Кількість ацетильованих груп в такому модифікованому крохмалі буде 3-6%. Приготовлений ацетат крохмалю – зернистої форми, нерозчинний в холодній, але добре розчинний в гарячій (95-100⁰С) воді. Зайву кислоту відокремлюють від ацетату крохмалю промиванням в холодній воді. Крохмаль просушують.

У харчовій промисловості ацетати крохмалю низького ступеня заміщення використовують як загусники. Вони зберігають свої властивості за низьких значень рН, високих температур, стійкі до механічного впливу. Такі крохмалепродукти утворюють стійкі у зберіганні, заморожуванні і розморожуванні клейстери.

Для покращення структурно-механічних властивостей драглів ацетильовані крохмалі комбінують введенням в поліцукридні ланцюги поперечних зв'язків. Такі крохмалі використовують у виробництві консервованих, заморожених, випечених і сухих продуктів харчування, а також у сухих сумішах кремів і начинках.

Нагріванням крохмалю з водорозчинними фосфатами, солями орто-, піро- або метафосфорної кислоти одержують монокрохмалефосфати. Для приготування дикрохмалефосфатів використовують триметилфосфат натрію, хлорокис фосфору, п'ятихлористий фосфор або тіохлорид фосфору.

Монокрохмалефосфати утворюють стабільні клейстери, які відрізняються високою прозорістю, стійкістю до заморожування і розморожування.

Дикрохмалефосфати також утворюють стабільні клейстери, стійкі до нагрівання і механічної дії. Ці клейстери мають низьку прозорість і нетягучу короткокраплинну консистенцію.

Фосфатний крохмаль використовують у виробництві борошняних кондитерських виробів, для виготовлення майонезів, підлив, кремів, соусів, дитячих і дієтичних харчових продуктів, для стабілізації та згущення харчових продуктів, які зберігаються у замороженому вигляді. Дикрохмалефосфати використовують як загусники і стабілізатори консервованих продуктів, які підлягають стерилізації.

Зшиті крохмалі. Поперечні зв'язки між поліцукридними ланцюгами крохмалю утворюють за допомогою таких напівфункціональних реагентів, як формальдегід, хлорокис фосфору, епіхлоргідрин і триметилфосфат натрію. Останні два реагенти використовують для виробництва зшитих крохмалів з метою використання у харчових продуктах. До зшитих крохмалів належить дикрохмалефосфат. Введення поперечних зв'язків сприяє зміцненню тривимірної сітки клейстерів крохмалю, підвищує їх стійкість до механічної дії,

промисловості. Його вигідно відрізняє здатність до утворення дуже в'язких і прозорих гелів.

Кукурудзяний крохмаль – використовується у виробництві концентратів супів, пудингів, киселів, желе, фруктових та молочних десертів, різноманітних типів соусів, паштетів та паст. Кукурудзяний крохмаль використовується в харчовій промисловості, особливо широко в так званій екструзії (екструдювання матеріалу через формувальний отвір у матриці) таких продуктів як печиво, сухі сніданки, макаронні вироби. В кулінарії використовується як заміна борошна або для приготування кремів, як загусник, емульгатор, як цінний компонент продуктів дитячого та дієтичного харчування, як структуроутворюючий компонент безбілкових продуктів харчування.

Пшеничний крохмаль використовують у хлібопекарній і кондитерській промисловості для покращення якості борошняних виробів, їх пористості, консистенції, а також для виготовлення лукуму і рахат-лукуму. Виробництво цього крохмалю зосереджено в Австралії, а також у США, Англії та інших країнах.

Рисовий крохмаль використовують як стабілізатор білих соусів, що забезпечує їм стійкість до заморожування і розморожування, а також для приготування пудингів. Завдяки рівномірній зернистості і обмеженому розміру зерна крохмалю придатні для приготування парфумерних виробів. Крохмаль виробляють у США, Індії, деяких країнах Європи.

Використання в паперовій промисловості. Паперова промисловість є найбільшим споживачем крохмалю, завдяки його специфічним властивостям, а також щодо низької ціни і поновлюваності ресурсів. Різні види крохмалю використовуються на різних стадіях виробництва паперу:

- використовується для підвищення міцності паперу, для додавання надання пружності і стійкості до стирання і зламу; також додавання добавляти крохмалю в паперову масу сприяє утриманню наповнювача;
- для поліпшення покращання зовнішнього вигляду і друкарських властивостей паперу, збільшення міцності;
- у виробництві картону крохмаль застосовується як для проклеювання плоских шарів, так і для склеювання листів гофрокартона.

Виробництво клеїв. Крохмаль є поширеною основою для виробництва клеїв, який найчастіше застосовується для склеювання паперу до таких матеріалів, як скло, мінеральна вата і глина. Крохмаль, крім того, може служити таким, що прекрасно склеює непаперові матеріали, наприклад, вугілля і вугільні брикети, мінеральна вата в стельових керамічних елементах.

Найчастіше для приготування клею використовують кукурудзяний, картопляний крохмалі.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. В чому відмінність амілози і амілопектину?
2. Від яких чинників залежить процес клейстеризації крохмалю?
3. Які чинники впливають на ступінь гідролізу крохмалю?
4. На яких властивостях базується процес вилучення картопляного крохмалю?
5. З яких основних стадій складається процес отримання картопляного крохмалю?
6. На яких методах базується процес виробництва кукурудзяного крохмалю?
7. Як впливають на процес виробництва кукурудзяного крохмалю мікробіологічні процеси?
8. З яких технологічних стадій складається процес виробництва кукурудзяного крохмалю?
9. Які основні способи виробництва пшеничного крохмалю, в чому вони полягають?
10. В чому полягає особливість виробництва рисового крохмалю?
11. Які перетворення зазнає крохмаль в процесі модифікації?
12. Які крохмалі називають рідкокиплячими?
13. Як змінюються властивості крохмалів, модифікованих кислотою?
14. Які реагенти використовують для отримання окиснених крохмалів?
15. Які основні реагенти використовують для отримання ацетильованих крохмалів?
16. Як змінює властивості крохмалю введення ацетильованих груп?
17. Які реагенти використовують для отримання жирих крохмалів?
18. Як змінюються властивості крохмального клейстеру при збільшенні кількості поперечних зв'язків в крохмалі?
19. Які каталізатори прискорюють термічну деструкцію крохмалю?
20. Як відбувається процес утворення поперечних зв'язків в молекулах декстринів при гідролізі крохмалю?

4 ЦЕЛЮЛОЗА І Ї ПОХІДНІ

4.1 Целюлоза: будова, фізичні та хімічні властивості, знаходження у природі.

4.2 Похідні целюлози.

4.3 Застосування у харчовій промисловості.

4.1 Целюлоза: будова, знаходження у природі.

Целюлоза (від лат. *Cellula* – клітина) – полісахарид, який є основною складовою частиною клітинних оболонок вищих рослин.

Целюлоза – найпоширеніший рослинний полісахарид. Ланцюги целюлози побудовані із залишків β -глюкози й мають лінійну будову. Від крохмалу целюлоза відрізняється конфігурацією глікозидних зв'язків між циклами й чіткою лінійною будовою (рис. 4.1).

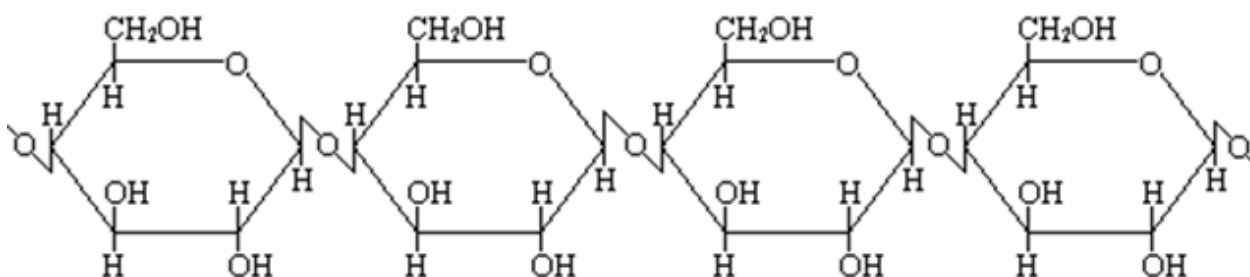


Рисунок 2.1 – Целюлоза у формі полімера β -D-глюкози.

Молекулярна маса целюлози – від 400 тис. до 2 млн. Целюлоза складається з ниткоподібних молекул, які водневими зв'язками гідроксильних груп усередині ланцюга, а також між сусідніми ланцюгами зібрані в пучки. Така будова ланцюгів забезпечує високу механічну міцність, волокнистість, нерозчинність у воді й хімічну інертність, що робить целюлозу ідеальним матеріалом для побудови клітинних стінок.

Ланки β -глюкози надають ланцюговим молекулам випрямленої форми за рахунок внутрішньо- й міжмолекулярних водневих зв'язків (рис. 4.2). Тому целюлоза має волокнисту структуру й не розчиняється в більшості розчинників.

β -глікозидний зв'язок не руйнується травними ферментами людини, тому целюлоза не може служити їй їжею, хоча в певній кількості є необхідною для нормального харчування баластовою речовиною. У шлунках жуйних тварин містяться ферменти, що розщеплюють целюлозу, тому такі тварини використовують клітковину як компонент їжі.

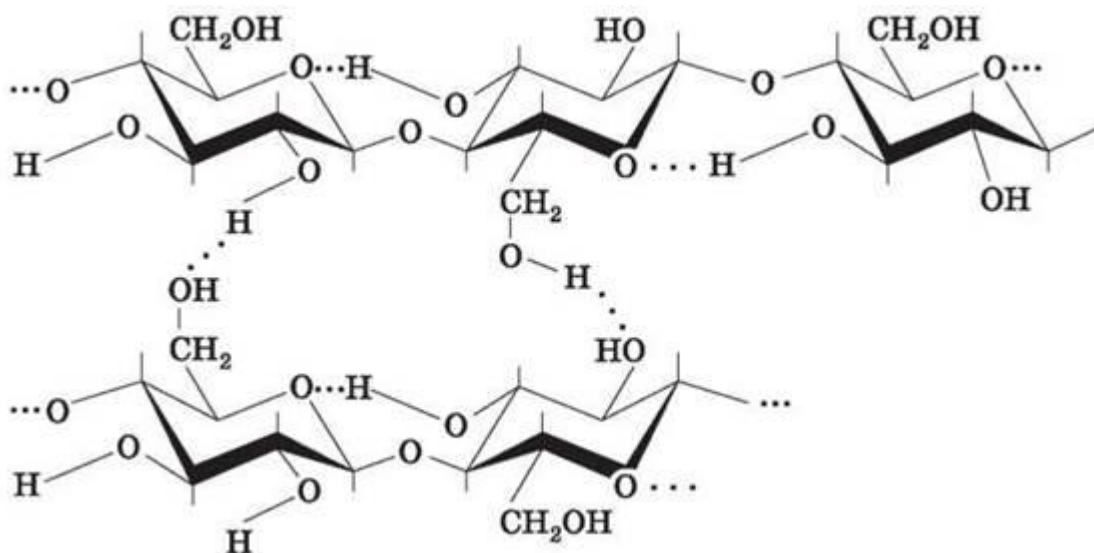


Рисунок 4.2 – Внутрішньо- й міжмолекулярні водневі зв'язки в молекулах целюлози

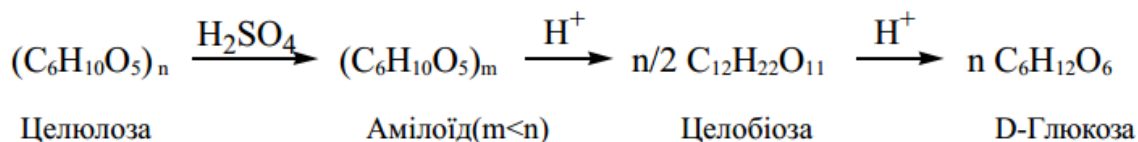
В промисловості целюлозу отримують з деревини культурних рослин, трав і насінневих волосків.

Фізичні властивості.

Целюлоза – біла волокниста речовина без запаху і присмаку. Стійка речовина, яка не руйнується при нагріванні до 200⁰С. Вона нерозчинна у воді і слабких кислотах, етері й спирті. Міцна і еластична одночасно. Щоб надати целюлозі розчинності, її піддають хімічній модифікації.

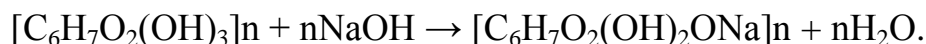
Хімічні властивості целюлози

Завдяки численним водневим зв'язкам целюлоза у воді не розчиняється, але розчиняється в аміачному розчині Cu(OH)₂ (реактив Швейцера), в концентрованому розчині ZnCl₂, в концентрованій H₂SO₄. Гідроліз целюлози проходить важче, ніж для крохмалю, з утворенням ряду продуктів:

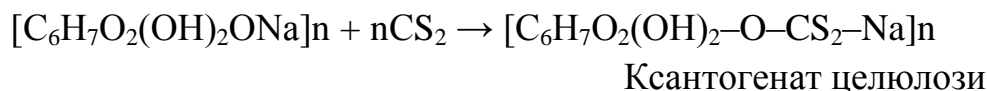


Целюлоза містить у кожній ланці три гідроксильні групи, її емпіричну формулу можна записати так [C₆H₇O₂(OH)₃]_n.

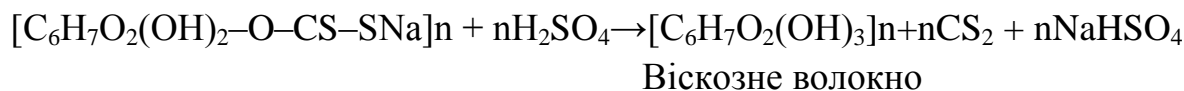
Дія лугів (мерсеризація целюлози). Целюлоза розчиняється в концентрованому розчині лугу з утворенням лужної целюлози, або алкоголяту целюлози:



При дії сірковуглецю на алкоголят целюлози отримують натрієву сіль естеру ксантогенової кислоти – ксантогенат целюлози:

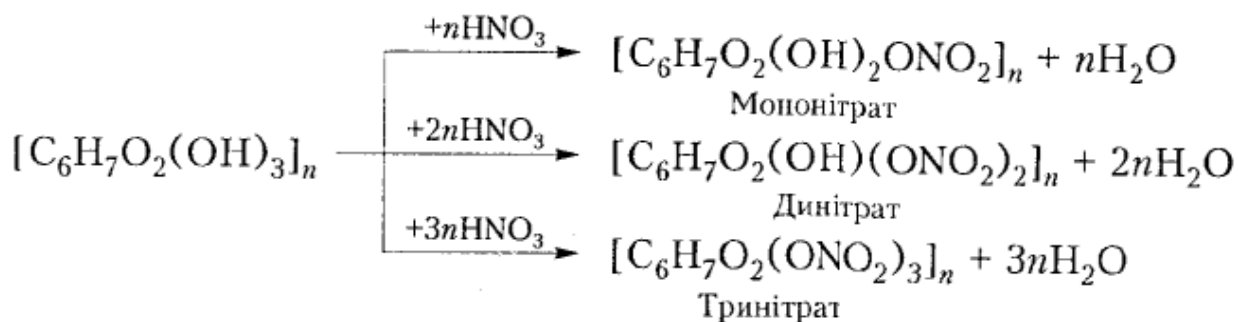


Лужний розчин ксантогенату целюлози називається віскозою і при його продавлюванні крізь фільтри (дрібні отвори) у водний розчин H₂SO₄ целюлоза регенерується (гідроліз ксантогенату) вже у вигляді ниток штучного віскозного волокна (віскозний шовк):



Якщо продавлювати крізь тонкі щілини в розчин сульфатної кислоти суміш целюлози з гліцерином, можна добувати тонкий прозорий матеріал – целофан.

Нітрування целюлози. Целюлоза легко нітрується нітратною кислотою в присутності сульфатної. Залежно від кількості нітратної кислоти одержують відповідні моно-, ди- або тринітрати целюлози:

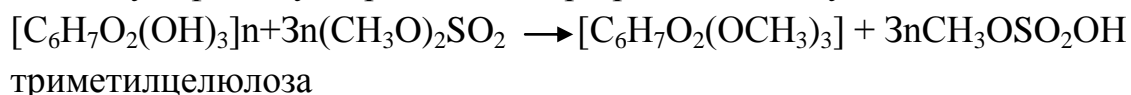


У промисловості, як правило, утворюються не індивідуальні нітропохідні целюлози з точно заданою кількістю нітрогруп, а складна суміш з перевагою однієї з них залежно від умов реакції. Суміш моно- і динітроцелюлози називається *колоксиліном* і застосовується як нітролак, колодій. Із суміші колоксиліну з камforoю виготовляють *целулоїд*. Максимально нітрвана целюлоза (тринітрат) називається *піроксиліном* і використовується для добування бездимного порошу.

Ацилювання целюлози. При дії на целюлозу оцтового ангідриду як ацилюючого агента утворюються відповідні естери: моно-, ди- або триацетат целюлози: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + n \cdot 3(CH_3CO)_2O \rightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3nCH_3COOH$

Суміш моно- і діацетату целюлози використовують для виробництва лаків, кіно- і фотоплівки. З ди- і триацетату виготовляють ацетатний шовк (ацетатне волокно).

Алкілювання целюлози. При алкілюванні целюлози метилхлоридом або диметилсульфатом утворюються етери різного складу:



Целюлоза не дає реакції «срібного дзеркала».

Знаходження у природі.

Целюлози містяться в деревині й бавовні. Деревина містить 50-70 % целюлози, бавовна – майже чиста целюлоза. Окрім целюлози, до складу клітинних оболонок входять й деякі інші вуглеводи, відомі під загальною назвою – геміцелюлози. Їх вилучають з клітинних оболонок 1%-вим розчином соляної або сірчаної кислоти при нагріванні. Одним з віднесених до цієї групи є парагалактан, який утворює при гідролізі галактозу. В клітинних оболонках містяться й інші геміцелюлози, що утворюють манозу, арабінозу і ксилозу.

4.2 Похідні целюлози.

Серед похідних целюлози найбільше значення мають метилцелюлоза і карбоксиметилцелюлоза.

Похідні целюлози використовують в якості дієтичних волокон при створенні збалансованих харчових продуктів. Також вони є ефективними згущувачами, стабілізаторами, емульгаторами.

Метилцелюлоза (E461) має вигляд волокнистого порошку від білого до сіро-білого кольору. При вмісті менше двох метильних залишків на один залишок глюкози вона розчинна у холодній воді, а в теплій переходить в гель. Розчинність метилцелюлози зменшується з підвищенням температури. вона практично нерозчинна у воді при температурі, близькій до температури кипіння. Утворення студнів в розчинах метилцелюлози викликано головним чином гідрофобною взаємодією неполярних частин макромолекул.

Студні етерів целюлози стійкі до дії низьких температур, кислот і лугів, мають низьку зольність, нетоксичні. Дослідження впливу алифатичних спиртів на термічну стійкість студнів метилцелюлози показало, що зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала в одноатомному спирті зростає стійкість

студня до дії температури. Кількість метилцелюлози, що виділяється зі студня, знижується у присутності метанолу на 60%, етанолу і пропанолу – відповідно на 80 і 90%.

Сахароза на відміну від спиртів знижує термічну стійкість студнів метилцелюлози, сприяючи виділенню твердої фази. При концентрації сахарози більше 50% розчинність метилцелюлози різко падає, вона починає коагулювати і випадати в розчині у вигляді пластівців.

Карбоксиметилцелюлозу (E466) отримують обробкою лужної целюлози монохлороцтовою кислотою. В результаті такого оброблення целюлоза збагачується COOH-групами, які надають їй властивостей катіонообмінника (рис. 4.3). Карбоксиметилцелюлоза має вигляд білого волокнистого порошку, розчинного у воді. Вона адсорбує воду в 50-кратній кількості (у масовому співвідношенні), утворюючи колоїдні системи.

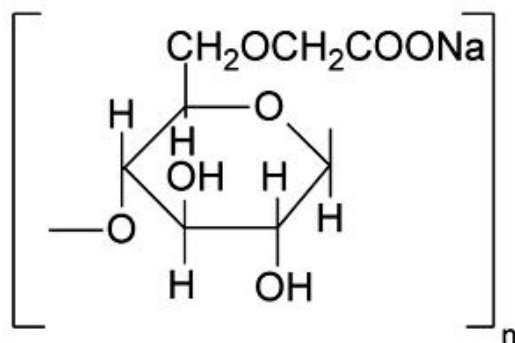


Рисунок 4.3 – Натрієва сіль карбоксиметилцелюлози, промислова назва карбоксиметилцелюлоза (КМЦ)

Мікрокристалічна целюлоза (E460i) – це частково гідролізована кислотою целюлоза. Тому вона відрізняється від натуральної целюлози вкороченими молекулами і відсутністю асоціативних зв'язків. Мікрокристалічна целюлоза являє собою довгі частинки, що мають форму голок. Джерелом отримання мікрокристалічної целюлози можуть бути такі водорості, як водяний гіацинт. Препарат, отриманий з такої дешевої сировини, за сукупністю властивостей не поступається комерційним препаратам мікрокристалічної целюлози.

Використання мікрокристалічної целюлози в водно-жирових емульсіях в якості згущувача дозволяє зменшити вміст в них жиру до 20%. При цьому стабільність і в'язкість таких водно-жирових емульсій подібні емульсіям з вмістом жиру 60%, але без мікрокристалічної целюлози.

Для більшості похідних целюлози, що використовуються в якості харчових добавок встановлена допустима добова норма споживання до 25мг/кг

маси тіла. Обмежень щодо використання мікрокристалічної і порошкоподібної целюлози при виготовленні харчових продуктів немає.

4.3 Застосування у харчовій промисловості

Клітковина – рослинний полісахарид; комплекс міцелярної целюлози і аморфних геміцелюлоз; головна складова клітинної оболонки рослин, що зумовлює її еластичність, стійкість та міцність. Клітковина відіграє важливе значення в процесах стимулювання перистальтики кишечника, а також сприяє виведенню з організму холестерину. Пояснюється це тим, що клітковина рослинної їжі адсорбує стерини і перешкоджає їх всмоктуванню. *Важливе значення клітковини й в процесах нормалізації корисної кишкової мікрофлори.*

Клітковина зареєстрована в якості харчової добавки E460.

Целюлозу і її ефіри використовують для одержання штучного волокна (віскозного, ацетатного, мідно-аміачного шовку та штучної шерсті), пластмас кіно- і фотоплівок, лаків та ін.

Одним з об'єктів промислового використання є *бактеріальна целюлоза*, продуцентами якої виступають культури *Acetobacter xylinum*, *A. pasteurianus*, *A. rances*, *Sarcina ventriculi*, *Bacterium xylinside*, деякі штами роду *Pseudomonas*. Бактеріальна целюлоза, як і бавовняна, є чистою речовиною і фактично не потребує очищення. Для культивування продуцентів не потрібні ніякі специфічні компоненти середовища. При глибинному культивуванні утворюється гель полімеру. Вихід целюлози по субстрату (глюкозі) становить близько 40%. Після закінчення ферментації гель ретельно відмивають від компонентів середовища і пресують. Пресований лист висушують після фіксації на підложці тепловим або сублімаційним методом; товщина листа 1-500мкм. *Бактеріальна целюлоза використовується в харчовій промисловості як наповнювач або для придання волокнистої структури.*

В харчовій промисловості широко використовуються целюлоза і її похідні:

E460i – мікрокристалічна целюлоза – виступає як стабілізатор (речовина-текстуратор), а також як емульгатор, що перешкоджає злежуванню та грудкуванню продуктів харчування. Застосування: хлібобулочні та кондитерські вироби, морозиво, соуси, низькокалорійні молочні продукти, фільтруючий матеріал для продуктів.

Допустима норма добового споживання добавки E460 не обмежена, так як целюлоза не відноситься до небезпечних добавок. Порошкова целюлоза мікрокристалічна є найбільш вживаною модифікацією натуральної целюлози, відноситься до виду харчових інгредієнтів і дозволяє значно знизити

калорійність продуктів, не впливаючи на їх органолептичні якості. Усуваючи надлишок енергетичної цінності продуктів, вона призводить до нормалізації обмінних процесів організму і зниження ймовірності появи новоутворень.

E460ii – целюлоза порошкоподібна – емульгатор, текстуратор, диспергатор.

E461 – метилцелюлоза – у міжнародних стандартах на харчові продукти Кодекс Аліментаріус дозволено використання E461 в якості гелеутворювач і згущувача. Метилцелюлоза застосовується для виробництва здобних хлібобулочних виробів для збільшення обсягу та зменшення добавки жиру; соусів, кетчупів для загущення; морозива, десертів для поліпшення структури і стабілізації піни; газованих напоїв для уповільнення виділення газу.

У харчовій промисловості використовується дуже обмежено в зв'язку з можливістю виникнення розлади кишечника. Людям, які мають захворювання шлунку і кишкового тракту вживання продуктів з вмістом добавки E461 протипоказано. Метилцелюлоза не є алергеном і не викликає подразнень шкірних покривів. Добавка не має дозволу на застосування при виробництві дитячого харчування.

E462 – етилцелюлоза – стабілізуюча речовиною, застосовується для збереження в'язкості і консистенції харчових продуктів. Добавка може використовуватись в якості згущувача, здатного значно збільшувати в'язкість продуктів. E462 має властивості збереження структури харчових продуктів і сприяє отриманню продуктів з необхідною консистенцією. Особливо широко етилцелюлоза використовується для стабілізації дисперсних систем: суспензій, піни і емульсій. Особливості структури і численні полярні групи згущувача дозволяють забезпечити якісну взаємодію з водою, яка міститься в продуктах.

Етилцелюлоза в харчовій промисловості може входити до складу: супів швидкого приготування і готових соусів, супів і соусів консервованих, глибокозаморожених продуктів, фруктових наповнювачів та інших продуктів переробки фруктів, фруктових і овочевих консервів, кисломолочних сумішей і сухих молочних продуктів, десертів, кисілів, майонезів, плавлених сирів і сирних продуктів, кондитерських і цукрових виробів, кетчупів і різних харчових продуктів, що мають низьку калорійність.

Надмірне вживання продуктів з цією добавкою може привести до розвитку сильних запальних явищ слизових оболонок організму і особливо органів травної системи. У дітей при цьому може бути присутнім стан нервозності. Добавка E462 здатна викликати гострий розлад шлунку.

E463 – гідроксипропілцелюлоза – наявність гідроксипропільної групи дозволяє використовувати добавку E463 в якості стабілізуючого і емульгуючого агента, а так само активної речовини при виробництві морозива.

Добавка E463 застосовується при виготовленні хлібопекарських поліпшувачів і різних покриттів. Гідроксипропілцелюлоза так само широко застосовується при виробництві косметичних засобів.

Вплив на організм людини. Вважається, що впливає як канцероген і підвищує рівень холестерину. У харчовій промисловості використовується дуже обмежено в зв'язку з можливістю виникнення розладів кишечника. Людям, які мають захворювання шлунку і кишкового тракту вживання продуктів з вмістом добавки E463 протипоказано. Гідроксипропілцелюлоза не є алергеном і не викликає подразнень шкірних покривів. Добавка не має дозволу на застосування при виробництві дитячого харчування.

E464 – гідроксипропілметилцелюлоза – гідроксипропілметилцелюлоза як загусник знайшла широке застосування в харчовій промисловості і використовується для виробництва: супів швидкого приготування і готових соусів, супів і соусів консервованих, фруктових і овочевих консервів, глибокозаморожених продуктів, фруктових наповнювачів та інших продуктах переробки фруктів, десертів, кисілів, майонезів, плавлених сирів і сирних продуктів, кисломолочних сумішей і сухих молочних продуктів, кетчупів і різних харчових продуктів, що мають низьку калорійність, кондитерських і цукрових виробів, у медицині для отримання целюлозної гуми.

Вплив на організм людини. Гідроксипропілметилцелюлоза у харчовій промисловості використовується досить широко, однак деяким категоріям людей слід вживати продукти з добавкою E464 дуже обмежено в зв'язку з можливістю виникнення розладів кишечника. Людям, які мають захворювання шлунку і кишкового тракту вживання продуктів з вмістом добавки E464 протипоказано, а тим хто має порушення обмінних процесів слід ставитися до таких харчових продуктів з обережністю. Гідроксипропілметилцелюлоза не є алергеном і не викликає подразнень шкірних покривів. Добавка не має підтвердженого дозволу на застосування при виробництві дитячого харчування.

E465 – етилметилцелюлоза – застосовується для утворення і стабілізації піни, в якості згущувача і регулятора кислотності в лікєро-горілчаній промисловості. У харчовій промисловості E465 застосовується для виробництва мармеладу, желейних продуктів, фруктових наповнювачів, жувальних цукерок і жувальних гумок, низькокалорійних і кисломолочних продуктів, какао містять виробів і напоїв, морозива, вершків, згущеного молока і сухих молочних сумішей, пудингів, сирів і сирних продуктів, продуктів мають основу з емульсій, заливок для рибних і м'ясних продуктів.

Вплив на організм людини. Вважається, що впливає як канцероген і підвищує рівень холестерину. У харчовій промисловості використовується досить широко, але деяким категоріям людей слід вживати продукти з

добавкою E465 дуже обережно в зв'язку з можливістю виникнення розлади шлунку. Людям, які мають захворювання шлунку і кишкового тракту вживання продуктів з вмістом добавки E465 протипоказано. Етилметилцеллюлоза не є алергеном і не викликає подразнень шкіри та слизових оболонок. Добавка не має підтвердженого дозволу на застосування при виробництві дитячого харчування.

Добавка E465 може призвести до ефекту проносного.

E466 – карбоксиметилцеллюлоза – використовується в харчовій промисловості при виробництві: майонезу, морозива, виробів з сиру, десертів, кремів, паст, желейних виробів, оболонок для м'ясних і рибних продуктів, кондитерських виробів.

Добавка E466 застосовується як стабілізатор, засіб для виготовлення капсул, згущувач. Карбоксиметилцеллюлоза здатна формувати в'язкий колоїдний розчин тривалий час не втрачаючи своїх властивостей.

Додатково добавка E466 застосовується в косметичних цілях, для виготовлення проносних засобів і різних муколітичних препаратів, як загусник в зубних пастах, при виробництві побутової хімії (креми для гоління, шампуні, засоби по догляду за волоссям та ін.)

Вплив на організм людини. У харчовій промисловості використовується обмежено, однак деяким категоріям людей слід вживати продукти з добавкою E466 обмежено у зв'язку з можливими проявами розладу кишечника. Людям, які мають захворювання шлунку і кишкового тракту вживання продуктів з вмістом добавки E466 протипоказано, а страждають порушенням обмінних процесів слід ставитися до таких харчових продуктів з обережністю. Карбоксиметилцеллюлоза не є алергеном і не викликає подразнень шкірних покривів. Добавка не має підтвердженого дозволу на застосування при виробництві дитячого харчування.

Добавка E466 є речовиною, яка не розщеплюється одноразове застосування у кількості більше 5 мг може призвести до ефекту проносного. Вважається на думку незалежної експертизи, що має канцерогенну дію, впливає на підвищення рівня холестерину.

E467 – етилгідроксиетилцеллюлоза – використовується в промисловості в якості згущувача, драглеутворювача, піноутворюючого агента і стабілізатора.

Добавка E467 застосовується для утворення і стабілізації піни в десертах, а так само у вигляді желуючого у процесі нагрівання агента. У лікеро-горілчаному виробництві E467 застосовується в якості стійкого у спиртовому середовищі регулятора консистенції.

При виробництві косметичних засобів і фармакологічних препаратів E467 використовується як стабілізатор і загусник при виготовленні фарб, мазей і

гелів. При виробництві гіпсової або цементної штукатурки, а так само різних виробів з кераміки добавка застосовується як пластифікатор.

Вплив на організм людини. У харчовій промисловості використовується мало, однак деяким категоріям людей слід вживати продукти з добавкою E467 з обережністю у зв'язку з можливими проявами розладу кишечника. Людям, які мають захворювання шлунку і кишкового тракту вживання продуктів з вмістом добавки E467 протипоказано. Тим, хто страждає порушенням обмінних процесів слід ставитися до вживання таких харчових продуктів з обережністю. Етилгідроксиетилцелюлоза не є алергеном і не викликає подразнень шкіри. Добавка не має підтвердженого дозволу на застосування при виробництві дитячого харчування.

E468 – кроскамелоza – тривимірна натрієва сіль карбоксиметилцелюлози, має властивість набухати у воді, що дозволяє використовувати її в якості наповнювача для розчинних таблеток і підсолоджувачів. У фармакології використовується як наповнювач для різних швидкорозчинних препаратів. Додатково добавка E468 може застосовуватися в гірничо-збагачувальному виробництві, при виробництві сірників, синтетичних миючих речовин. У будівельній промисловості тривимірна натрієва сіль карбоксиметилцелюлози використовується в якості пластифікатора і згущувача при виробництві оздоблювальних матеріалів і шпаклівок.

Вплив на організм людини. Кроскамелоza має естерні зв'язки, завдяки яким легко розщеплюється, а її залишки розпадаються. Кроскамелоza не є токсичною речовиною і не викликає роздратування шкірних покривів. При роботі з технічними видами E468 слід виключити можливе потрапляння її пилу на слизові оболонки очей і дихальних шляхів.

E469 – карбоксиметилцелюлоза ферментована – застосовується в харчовій промисловості при виробництві: майонезу, морозива, виробів з сиру, сирних кремів і начинок, десертів, кремів кондитерських, желейних виробів, оболонки для м'ясних і рибних продуктів, кондитерських виробів.

Добавка E469 застосовується в якості стабілізуючого агента, засобу для виготовлення капсул, згущувача. Здатна формувати в'язкий колоїдний розчин тривалий час зберігає свої властивості.

Добавка E469 застосовується в косметичних цілях, для виготовлення проносних засобів і різних муколітичних препаратів, як загусник в зубних пастах, при виробництві побутової хімії (креми для гоління, шампуні, засоби по догляду за волоссям та ін.)

Вплив на організм людини. У харчовій промисловості застосовується відокремлено, проте деяким категоріям людей слід вживати продукти з добавкою E469 обережно в зв'язку з можливими проявами розладу кишечника.

При порушенні обмінних процесів, слід ставитися до харчових продуктів з E469 обережністю. Вважається, що добавка E469 не є алергеном.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. До якої групи за хімічним складом і структурою молекули відноситься целюлоза?
2. Які крім целюлози вуглеводи входять до складу клітинних оболонок рослин?
3. Яке функціональне значення клітковини як харчової добавки?
4. Як отримують бактеріальну целюлозу?
5. Як отримують карбоксиметилцелюлозу?
6. Які чинники впливають на процес утворення студнів метилцелюлози?
7. В чому особливість структурної будови мікрокристалічної целюлози?
8. З якої сировини отримують мікрокристалічну целюлозу?
9. Які властивості характерні для мікрокристалічної целюлози?
10. Які харчові добавки, що є похідними целюлози небезпечні для здоров'я людини.

5 КАМЕДІ, ФРУКТАНИ, ГЛЮКАНИ

- 5.1 Загальна характеристика камедей.
- 5.2 Камеді з кори дерев: виробництво, властивості, застосування.
- 5.3 Камеді з насіння та інших частин дерев: виробництво, властивості, застосування.
- 5.4 Мікробні камеді.
- 5.5 Фруктани.
- 5.6 Глюкани.

5.1 Камеді: загальна характеристика

Камедь, гумі (від грець. *κομμίδιον, κόμμι*) – високомолекулярні вуглеводи, які є основним компонентом речовин, що виділяються рослинами при механічних пошкодженнях кори. Камедями також називають і екстракти з насіння деяких рослин. За своїм походженням камеді діляться на ботанічні та мікробні. До ботанічних відносяться такі камеді як камедь карайї, гхатті, і камедь, камедь ріжкового дерева, аравійська камедь (гуміарабік) (табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Торгові марки ботанічних камедів

Індекс	Назва, джерело	Мол. м.	Хімічний склад полісахаридів
E413	Трагакант – ексудат дерев роду <i>Astragalus</i> (<i>A. gummifer</i> та ін.) родини <i>Fabaceae</i>	~ 800000	Суміш кислих і нейтральних полісахаридів. У головному ланцюзі містять уронові кислоти
E416	Камедь карайї (замінник трагаканту) – ексудат стебел та гілок <i>Sterculia urens</i> та інших видів роду <i>Sterculia</i> родини <i>Sterculiaceae</i> , а також <i>Cochlospermum gossypium</i> родини <i>Bixaceae</i>	~ 800000	Головний ланцюг побудований D-галактозою, L-рамнозою і галактуроною кислотою у співвідношенні 4:6:5, зв'язаних α -(1→2)- і α -(1→4)-зв'язками; до галактуронової кислоти приєднана β -(1→3)-зв'язком глюкуронова кислота. Сума уронових кислот складає ~37%; ацетильних груп – 8–13%
E414	Гуміарабік – <i>Gummi Arabicum</i> , <i>Gummi Cordofan</i> , <i>Gummi Senegal</i> ; смола дерев роду акація (<i>Acacia senegal</i> , <i>A. seyal</i> , <i>A. nilotica</i> та ін.)	240000–580000	Суміш цукрів і геміцелюлоз. Головний полісахарид – сильно розгалужений галактан з β -(1→3) зв'язком між D-галактозою; бічні ланки мають залишки арабінози, галактози, рамнози і глюкуронової кислоти, до якої приєднуються катіони Ca, Mg і K; вологість до 17%; зола не більше 4%
E419	Гхатті камедь (замінник гуміарабіку) – ексудат дерев виду <i>Anogeissus latifolia</i> родини <i>Combretaceae</i>	Розчинної частини 12000	Головний ланцюг складається із залишків D-галактози, з'єднаних β -(1→6)- зв'язком, бічні – із L-арабінози, D-манози, L-рамнози і D-глюкуронової кислоти; частка кислоти 19:2.
E415	Ксантанова камедь – продукт аеробної ферментації культур <i>Xanthomonas campestris</i> на цукрових субстратах	Від 2 до 50 млн	Біополімер, побудований із β -D-глюкози, α -D-манози і α -D-глюкуронової кислоти у співвідношенні приблизно 3:3:2, частково етерифікований оцтовою й пірвіноградною кислотами
–	Абрикосова камедь – ексудат дерев <i>Armeniaca vulgaris</i> родини <i>Rosaceae</i>		Розгалужений галактоарабіногалактуронан, який містить галактозу (44%), арабінозу (41%) і галактуронову кислоту (16%)
E412	Гуарова камедь (гуарем, хьюарова смола) з насіння гуару (ціамопсису чотирилопатевого) – <i>Cyamopsis tetragonolobus</i> Тауб., син. <i>C. psoraloides</i> DC родини <i>Fabaceae</i>	220000 (до 1 млн)	Нейтральний <i>гамактоманан</i> з високим ступенем розгалуження, у складі якого 64–67% D-манози і 33–36% D-галактози. Головний ланцюг побудовано із мономерів манози, поєднаних β -(1→4)- зв'язками; приблизно кожна друга маноза в місцях розгалуження поєднана α -(1→6)-зв'язком з одною і більше галактозами
E410	Камедь ріжкового дерева з бобів <i>Ceratonia siliqua</i> (L.) Тауб. родини <i>Fabaceae</i>	310000	<i>Галактоманан</i> , побудований із залишків D-манози і D-галактози у співвідношенні 1:4. Приблизно кожену четверту манозу поєднано α -(1→6)-зв'язком з галактозою
E437	Тари камедь із ендосперму насіння чагарника тари – <i>Caesalpinia spinosa</i> родини <i>Fabaceae</i>	До 300000	Нейтральний <i>галактоманан</i> , побудований із залишків D-манози і D-галактози у співвідношенні 3:1
E425	Конжак , конжакова камедь – мука із бульб рослини <i>Amorphophallus konjac</i> родини <i>Araceae</i>	Від 200000 до 2 млн	<i>Конжаковий глюкоманан</i> побудований із залишків D-манози і D-глюкози у співвідношенні від 1:4 до 2:3
E411	Вівсяна камедь – продукт ферментації вівсяної полови	$5 \cdot 10^3$ – $1 \cdot 10^8$	Незначно розгалужений <i>глюкан</i> , в якому залишки D-глюкози з'єднані переважно β -(1→3)глікозидними зв'язками і окремими β -(1→6) зв'язками
–	Курдлан – екстрацелюлярний полісахарид, одержаний ферментацією розчинів глюкози штамми <i>Alcaligenes faecalis</i> var. <i>myxogenes</i>	40000–70000	Лінійний <i>глюкан</i> , побудований з D-глюкози; 2–6% водні суспензії утворюють м'які стійкі гелі
–	Тамариндова камедь із насіння <i>Tamarindus indicus</i> родини <i>Fabaceae</i>	50000–115000	Полісахарид, побудований з D-глюкози, D-галактози, D-арабінози і D-ксилози

Примітка: до камедей не належить гваякова камедь (E241), яку ще називають гваяковою смолою. За хімічним складом має переважно фенольний характер

Мікробні – це ксантанова і геланова камеді. Хімічний склад камедей неоднорідний: вони відносяться до гетерополісахаридів (гексозани, пентазани, поліуроніди). За ступенем розчинності в воді камеді діляться на повністю розчинні (аравійська камедь), малорозчинні, але сильно набухають (камеді вишні, сливи та інші) і нерозчинні (камеді лоха і трагаканту).

Ботанічні камеді умовно можна поділити на дві основні групи:

- камеді з кори дерев;
- камеді з насіння та інших частин рослин.

5.2 Камеді з кори дерев: виробництво, властивості, застосування

Камеді, виробляються деякими видами дерев, що ростуть в тропіках і субтропіках. Найбільш вживані у харчовій промисловості камеді, які належать до цієї групи, – трагакант, гуміарабік, карайї, гхатті.

Трагакант отримують з рослин виду *Astragalus gummifer*, що росте на Близькому Сході. Трагакантовий астрагал – невисокі колючі чагарники сімейства бобових. Виростають переважно в передгірних районах Криму, Середньої Азії, Кавказу, Ірану, Туреччини, Греції. У деревині міститься камедь або гуммітрагакант. В'язка смоляниста речовина, що витікає з пошкоджених ділянок кори з початком руху соку.

Збирають сік трагакантового астрагалу наступним чином: біля підніжжя головного стовбура куща роблять надріз. Камедь, яка витікає з надрізу через кілька днів застигає, перетворюючись на тверду речовину різних форм. Її збирають і сортують за кольором: до вищого сорту відносять чисті прозорі або світло-жовті шматочки. Вони йдуть на потреби фармацевтичної і харчової промисловості. Смола темних відтінків, з домішками піску або деревини вважається технічною. При необхідності сировину відбілюють і піддають сушці шляхом розпилювання. Особливо цінується порошок, отриманий із смоли. Процес його отримання трудомісткий, що в кілька разів підвищує вартість продукту. Тверді частинки важко піддаються подрібненню. Для роботи застосовують спеціальні ступки, підігріті до 40°C. Дуже важливо точно витримати температурний режим. При збільшенні нагріву всього на 10°C трагакант темніє і вже не може бути віднесений до вищого сорту.

Використовується трагакант в якості згущувача. Зазвичай, як згущувач в кількості від 5 до 30 г/кг можна зустріти в складі:

- кислих заливок і соусів, так як речовина не втрачає емульгуючих властивостей при підвищеному рівні рН;

- ароматизованих напоїв на основі какао-порошку (наприклад, шоколадне молоко): підвищує щільність ефірних масел, не дозволяє частинкам накопичуватися на поверхні рідини, створює однорідну текстуру;
- фруктових начинок для випічки (зберігає високу в'язкість при нагріванні);
- жельованих покриттів для фруктів: навіть сильно розбавлена камедь утворює міцну плівку, стійку до механічного впливу і перепадів температури.

Трагакант користується великим попитом у кондитерів. На основі речовини роблять мастику для покриття тортів і моделювання, яка не схильна до розтріскування, відрізняється міцною текстурою і підвищеною еластичністю.

Камедь трагакант у виробництві харчових продуктів використовують здавна. Встановлено, що трагакантова камедь не є мутагеном для бактерій і клітинних систем ссавців. Споживання камеді до 10г/добу не шкідливе для людського організму.

Світовим лідером по збору і переробці гумітрагаканта є Іран. Основними постачальниками на ринку виступають іранські підприємства повного циклу Jilybily і BARSAM Herbal Resources.

Цікаво, що трагакант відомий здавна. Авіцена зараховував цю камедь до числа «особливих ліків» і радив варити її з соком солодки для лікування легневих захворювань.

Гуміарабік. Види акації, з яких добувають гуміарабік, ростуть на території Африки (Судан, Сенегал, Кенія, Ефіопія), Індії, Австралії.



Рисунок 5.1 – Виділення гуміарабіку

Акації виду *Acacia Senegal* – джерело гуміарабіку найвищої якості, дерево висотою 3,6...4,2 м. Процес виділення даного полісахариду прискорюється за допомогою нанесення насічок на кору дерева.

Гуміарабик – тверда прозора маса. Камедь збирають вручну. Очищують від залишків кори, сортують за кольором. Для застосування у харчовій промисловості масу перемелюють, потім додатково очищують за допомогою розчинення у воді, пастеризації, ультрафільтрації. Для отримання остаточного продукту використовують метод розпилювальної сушки. Гуміарабик являє собою порошок жовтувато білого кольору або гранули.

Гуміарабик ще має назву – аравійська камедь. Існують деякі хімічні відмінності між гуміарабіком з різних видів акацій. Гуміарабик з акації сенегальської має більшу молекулярну масу, більш розгалужену хімічну структуру. Водні розчини цієї камеді не характеризуються високою в'язкістю при концентрації менше 30%.

Гуміарабик являє собою складну суміш із глікопротеїнів та полісахаридів, до складу яких входять галактоза, арабіноза, рамноза і глюкуронова кислота. 2-3% термочутливих білків, які містить гуміарабик, відповідають за емульгуючу здатність даного полісахариду. Гуміарабик з легкістю розподіляє часточки жирів у продуктах, добре утримує вологу, здатен регулювати точку замерзання.

Гуміарабик добре розчиняється у теплій воді та трохи гірше у холодній, в результаті чого утворюється клейкий слабкокислий розчин. При кип'ятінні утворює цукристі сполуки і тому широко використовується у харчовій промисловості. Також здатен попереджати зацукрювання, утворення піни та грудочок. Утворює стійку емульсію, збільшує об'єм продукту.

В харчовій промисловості використовується як текстурант, емульгатор, плівкоутворювач, піногасник і стабілізатор емульсій.

Гуміарабик застосовують у виробництві цукерок, печива, пастили, йогуртів, кремів, морозива в якості емульгатора, стабілізатора. У виробництві печива, цукерок, пастили, глазури та ін. гуміарабик запобігає процесу зацукрення, утворення грудочок і піни і при цьому повністю зберігає смак продукту. В молочній промисловості використання гуміарабіка дозволяє збільшити об'єм продукту і приготувати стійку емульсію.

У газованих алкогольних та безалкогольних напоях – емульгатор.

Не встановлює обмежень щодо використання гуміарабіку в харчових цілях. З врахуванням технологічних особливостей для деяких видів овочевих консервів рекомендована доза гуміарабіка 10 г/кг, а для сирного крему - 8 г/кг.

Абрикосова камедь отримують з дерева *Armeniaca vulgaris*, яке в дикому виді проростає в Середній Азії, Північно-Східному Китаї, в Центральному Дагестані і на території України. Камедь містить в своєму складі глюкуронову

кислоту (до 16%), галактозу (до 44%), арабінозу (до 41%). Домішки білкових речовин в ній не перевищують 0,6%. За своїм складом і розчинністю камедь абрикоса близька до гуміарабіку.

Найбільший вихід камеді у дерев віком 10 – 15 років. В Середній Азії з одного дерева збирають від 0,5 до 1,5кг камеді за сезон. Свіжозібрана камедь світло-жовтого кольору і досить прозора, більш старі куски жовто-бурого кольору і непрозорі.

Абрикосова камедь утворює в'язкі розчини, які характеризуються емульгуючою і обволікаючою здатністю. Вона замінює імпортований гуміарабік. Випускається у вигляді порошку білого або жовтуватого кольору. За розчинністю у воді, в'язкістю і емульгуючою здатністю до абрикосової камеді близькі *камедь сливи* і *камедь черешні*. *Камедь вишні* відноситься до слабо набрякаючої і не може замінювати абрикосову камедь. Камедь, подібну за властивостями продукує також акація сребриста, що акліматизувалася на Чорноморському побережжі Кавказу. До цієї ж групи камеді слід віднести *гуміларикс*, який отримують з сибірської модрини (*Larix sibirica*).

Камедь карайї або «індійський трагакант» – природний полісахарид, засохла смола з дерева *Sterculia Urens* (Індія), а також з інших видів *Sterculia* (сем. Sterculiaceae) або *Cochlospermum gossypium*. Краплі смоли збирають руками і поділяють на різні сорти в залежності від забарвлення і залишків кори. Очищення здійснюється шляхом розчинення в гарячій воді, фільтрацією і осадженням спиртом або розпилювальним сушінням. Домішки: залишки кори, пісок, екsudати інших рослин.

З хімічної точки зору камедь карайї складається в основному з ацетильованих полісахаридів, в результаті гідролізу яких отримують галактозу, рамнозу і галактуронову кислоту, разом з невеликою кількістю глюконової кислоти.



Рисунок 5.2 – Камедь карайї

Зовнішній вигляд камеді карайї залежить від ступеня її очищення. Харчова камедь карайї – порошок від білого до рожево-сірого кольору зі слабким запахом оцту. Камедь карайї для медичних цілей – прозорі або жовтуваті напівпрозорі краплі. Ця речовина не розчиняється в органічних розчинниках (хоча може набухати у 60% етиловому спирті), повільно розчиняється в холодній воді і добре розчиняється в гарячій воді. Серед інших камедей камедь карайї найменш розчинна, але зате вона швидко вбирає рідину і навіть в низькій концентрації утворює в'язкі розчини.

Показник рН розчинів від 4 до 5 з деякою здатністю до буферної дії. При додаванні луку протікає діацетилювання камеді і модифікація функціональних властивостей камеді.

У деяких людей камедь карайї викликає алергічний стан. В організмі людини не відбувається метаболічного розпаду карайї, толерантний рівень вмісту даної речовини – 10 г на добу сприймається без побічної дії. Для камеді карайї допустима добова норма споживання 20мг/кг маси тіла.

Камедь карайї застосовується як стабілізатор і піноутворювач в харчовій промисловості при виробництві мусів і збитих вершків, кондитерських кремів виготовлених шляхом збивання, бісквітів, зефірів, молоковмісних збивних продуктів, прохолодних напоїв і пива. Не використовується при виробництві дитячого і дієтичного харчування.

Камедь гхатті виділяється рослиною *Anogeissus litifolia*, яка росте в Індії та Шрі-Ланка. Це полімер арабінози, галактози, манози, рамнози, глюкуронової кислоти і ксилози. Цей полімер звичайно існує у вигляді солей Кальцію. Використання гхатті для приготування харчових продуктів не дозволено в Україні.

5.3 Камеді з насіння та інших частин дерев: виробництво, властивості, застосування

Галактоманани – група гетерополісахаридів, молекули яких складаються з залишків галактози і манози в різних співвідношеннях, при цьому маноза утворює кістяк з приєднаними боковими залишками галактози. Призначення галактомананів – запасні вуглеводи, вони складають основну частину ендосперму насіння деяких рослин сімейства бобових, з яких їх і видобувають. Технічний продукт являє собою подрібнений ендосперм (борошно) насіння відповідної культури, від якого відділені зародок і насіннева шкідка. Такий продукт містить від 60 до 80% галактомананів (інше – волога,

білки, жири, мінеральні речовини). За необхідності його очищують хімічними методами. Отриманий продукт відносять до камеді, хоча це неправильно.

В залежності від співвідношення *галактоза* : *маноза* розрізняють:

- камедь пажитнику сінного (1 : 1);
- гуарова камедь, гуар, гуаран E412 (1 : 2);
- камедь тари, цезальпінії колючої E417 (1 : 3)
- камедь ріжкового дерева E410 (1 : 4)

Галактоманани широко використовуються в харчовій промисловості як стабілізатори і згущувачі у виробництві майонезу, соусів, молочних продуктів, морозива, желе, м'ясних виробів, в хлібопекарському і кондитерському виробництві.

Оскільки в організмі людини відсутні травні соки і кишкові культури, здатні розщеплювати галактоманани, останні виводяться з кишечника в незмінному вигляді. Ці вуглеводні – харчові волокна дієтичного призначення.

Гуарова камедь – натуральний продукт, який отримують з ендосперму насіння індійської акації *Cyamopsis tetraganolo*ba – рослини, відомої як гуар, або горохове дерево. У виробництві основною сировиною є боби. Боби містять до 40% камеді. Основні постачальники сировини для виробництва E412 – Пакистан та Індія. Приблизно 80% світової продукції гуарової камеді поступає саме з Індії. Також гуарову смолу виробляють в США, Африці, Канаді та Австралії.

Отримання гуарової камеді полягає в механічному подрібненні насіння і надалі вилученні речовини з отриманого порошку екстракцією. Після екстракції зайва волога повністю випаровується. Отриманий продукт являє собою дрібний порошок білого кольору, що гарно розчиняється у воді.

За своїм хімічним складом камедь гуару подібна до камеді ріжкового дерева. Має властивість утворювати гелі і стійка до процесів замороження-розмерзання. Вважається одним з найкращих стабілізаторів, що підвищують в'язкість продуктів

Гуарова камедь має нейтральний смак і низьку калорійність.

Головна властивість гуарової камеді – набрякати і створювати дуже в'язкі розчини в гарячій і холодній воді. Це самий економічний згущувач і стабілізатор в сучасній харчовій індустрії.

Гуарова камедь використовується в харчовій промисловості:

- для регулювання в'язкості;
- для стабілізації емульсій;
- для надання продуктам кремоподібної консистенції;
- для підвищення еластичності продуктів;

- в молочних продуктах – для утримання вологи, для придання кремоподібної структури низькокалорійним продуктам;
- в заморожених продуктах – для запобігання росту кристалів льоду;
- для збільшення об'єму продукції при виготовленні сирів;
- в кондитерських виробках – як покращувач якості тіста;
- в продуктах швидкого приготування – для придання однорідної консистенції;
- в м'ясних продуктах для збільшення в'язкості фаршу, зменшення втрат вологи, для збільшення терміну зберігання продуктів.

Гуарова камедь входить до складу різних БАДів і лікарських препаратів.

Цей вид камеді має наступний вплив на організм:

- нормалізує кишкову флору,
- очищує організм від токсинів, сприяє зменшенню апетиту;
- зменшує рівень холестерину та ін.

Камедь ріжкового дерева – отримують з стручків середземноморської акації. За хімічним складом камедь ріжкового дерева подібна камеді гуару. Камедь ріжкового дерева не розчиняється в холодній воді (крім деяких модифікацій), тому процес розчинення обов'язково потребує нагрівання. Повне розчинення можливе лише за температури 85⁰С. При охолодженні вона уповільнює процес утворення кристалів льоду, створюючи структурований гель. Використовується при виготовленні морозива і різних заморожених десертів (в т.ч. молочних), вершкових сирів, соусів, в хлібопекарському виробництві. Камедь ріжкового дерева зберігає і передає смак різних ароматів в продукті.

Конжакова камедь або коньячна. Природна сировина для виробництва – кореневі клубні рослини *Amorphophallus*. Це нейтральний полісахарид глюкоманан, який складається з D-глюкози і D-манози у співвідношенні від 1:4 до 2 :3.

Отримують конжакову камедь, як правило з трирічного кореневого клубня, вагою понад кілограм, який розрізають, висушують, подрібнюють і просіюють. Потім отримане борошно намочують у воді, обробляють вапняним молоком і фільтрують. Глюкоманан осаджують з фільтрату спиртом і висушують.

Конжакова камедь диспергується в холодній і гарячій воді з утворенням високов'язких розчинів з рН 4,0-7,0. Розчинність зростає при нагріванні і перемішуванні. Додавання незначної кількості луку сприяє утворенню термостійкого гелю, який не плавиться навіть при тривалому нагріванні.

Вона використовується для виробництва скловидних макаронних виробів та інших продуктів Південно-Східної кухні в якості в'язучого агента. За властивостями до згущення і утворення желе конжакова камедь знаходиться між гуаровою і ксантановою. Вона може використовуватися як згущувач і в'язуча добавка в кондитерських виробках. Камедь можна використовувати як замітник жиру в знежирених і низькожирних м'ясних продуктах. Конжакова камедь сприяє створенню потрібної текстури напоїв, желе, йогуртів.

Конжакове борошно містить алкалоїди, тому потребує спеціальних умов зберігання. Допустима норма камеді в харчових продуктах 10г/кг продукту.

Насіння пажитнику сінного містять велику кількість галактоманану, відомого під назвою «*камедь пажитнику*».

5.4 Мікробні камеді

Деякі види мікроорганізмів в процесі життєдіяльності виділяють біокамеді, які в основному складаються з полісахаридів. На сьогодні в комерційних цілях отримують ксантан, гелан, керкогель R та ін.

Ксантанова камедь, ксантан – природна хімічна сполука $(C_{35}H_{49}O_{29})_n$, харчова добавка E415, відноситься до групи стабілізаторів. За хімічною природою ксантанова камедь являє собою полісахарид, отриманий шляхом ферментації з використанням бактерій *Xanthomonas campestris*. В життєвому циклі бактерій ксантан слугує їм захистом від вірусів і пересихання, тому може використовуватися в косметичних засобах для зволоження шкіри.

Головний ланцюг молекули ідентичний молекулі целюлози. Відгалуження являють собою молекули манози, глюкуронової кислоти, а також піровинограднокислі (піруватні) і ацетильні групи. Кількість піруватних груп визначає в'язкість водних розчинів ксантану. Для харчових цілей кислотні групи нейтралізують, і переводять ксантан в калієві, натрієві або кальцієві солі.

Виробництво ксантану базується на аеробному бродінні у водному розчині вуглеводів, джерела азоту та ін., після чого середовище пастеризують і осаджують спиртом або очищують методом мікрофільтрації. Властивості ксантану регулюють змінюючи умови життя бактерій.

Ксантан являє собою порошок білого або сіруватого кольору, який не має запаху і смаку. Речовина добре розчиняється у воді, не втрачає своїх властивостей в широкому діапазоні кислотності. Розчин ксантану стійкий до дії ферментів, спиртів, ПАР, кислот (крім соляної), лугів, до дії високих (до 120⁰С) і низьких (до -18⁰С) температур. В суміші з іншими камедями ефект згущення

вищий, ніж для кожного згущувача окремо. Для розчину ксантану характерні високі значення в'язкості в діапазоні рН від 2 до 12 і псевдопластичності. Завдяки таким властивостям ксантан формує добру структуру, надовго стабілізує продукти і збільшує терміни їх зберігання. Ксантан – дуже сильний загусник, а в поєднанні з камеддю ріжкового дерева і іншими загусниками набуває властивості гелеутворювача.

Ксантанова камедь використовується в харчових системах в якості згущувачів, гелеутворювачів і стабілізаторів. Вона добре розчиняється в холодній і гарячій воді, молоці, а також в розчинах солі і цукру. Молекули ксантана адсорбують воду з утворенням тривимірної сітки з подвійних спіралей ксантану. За структурою вона близька структурі гелю, але характеризується меншою в'язкістю. В зв'язку з цим, ксантан зазвичай використовують як згущувач або стабілізатор, а не гелеутворювач. Використання ксантановою камеді дозволяє: збільшити в'язкість фаршу; отримати більш стабільну і пластичну структуру готового продукту; зменшити втрати вологи при термообробці і подальшому зберіганні готових продуктів.

Найчастіше застосовують для виробництва майонезів та інших соусів. Також ксантан використовується для виготовлення джемів, желе, мармеладу, йогуртів та інших молочнокислих продуктів, морозива, кондитерських і хлібобулочних виробів.

Допустима добова доза споживання ксантану 10 мг/кг маси тіла.

Геланова камедь (гелан) вперше виявлена в 1978 р., продукується штаммами *Sphingomonas elodea*, виходить як позаклітинний продукт при культивуванні мікроорганізмів. За хімічною будовою гелан являє собою гетерополісахарид лінійної будови (рис. 5.3), який складається із залишків α - та β -глюкози, глюкуронової кислоти, рамнози.

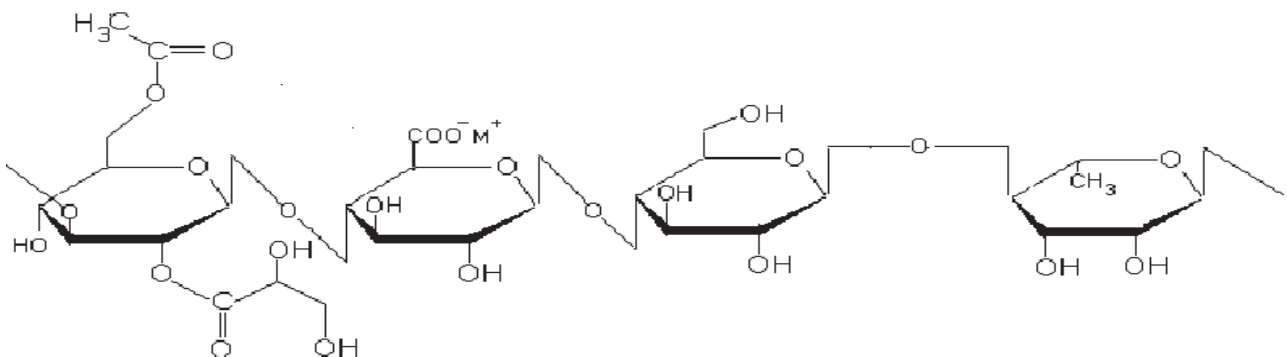


Рисунок 5.3 – Структура гелану

Отримують геланову камедь наступним чином: культури, отримані на цукровмісних субстратах, пастеризують, фільтрують, геланову камедь

осаджують спиртом і висушують. За зовнішнім виглядом це жовтувато-білий сипучий порошок.

Унікальна властивість геланової камеді полягає тому, що вона здатна формувати гелі майже з усіма іонами. Найбільш міцні студні утворюються з йонами Кальцію і Магнію. Після додавання до гарячого розчину геланової камеді кислоти, йонів Кальцію і цитрату міцність гелю збільшується.

Для повного розчинення гелану його необхідно нагріти до температури вище 90°C. При додаванні іонів металів (Ca²⁺, Mg²⁺) майже миттєво утворюється гель, міцність якого залежить від концентрації полісахариду і внесеного катіону.

Харчова добавка E418 геланова камедь – стабілізуюча речовина і згущувач, має дозвіл на застосування в харчовій промисловості і використовується при приготуванні:

- соусів і майонезів;
- кондитерських виробів, таких як бісквіти і креми;
- молоковмісних продуктів, таких як морозиво і коктейлі;
- желе, джемів, цукерок;
- м'ясних жельованих консервів;
- напоїв, соків.

Керкогель R. Біокамедь, продукується мікроорганізмами *Pseudomonas elodea*, зібраними з водоростей, що проростають в озерах штату Пенсільванії.

Загусник керкогель випускають в штаті Каліфорнія на заводі біологічних камедей. Харчова добавка поступово набирає популярність. Керкогель можна зустріти в продукції торгових марок Danone, Mentos, Alpro.

Керкогель R добре розчиняється у воді при температурі 90°C (5 хв.). Розчин переходить в гель при введенні в нього йонів Кальцію, Натрію та ін. Абсолютно прозорий гель утворюється при концентрації керкогелю R 0,2% та йонів Кальцію – 0,008%. Двовалентні метали впливають на процес гелеутворення сильніше ніж одновалентні. Процес гелеутворення відбувається при температурі 30-40°C, температура плавлення такого гелю 100°C і вище. При збільшенні вмісту катіонів температура гелеутворення також підвищується, при цьому двохвалентні йони дають більший ефект підвищення температури, ніж одновалентні. Крім того, чим вища концентрація керкогелю R та йонів металу, тим вища термостійкість гелю. Гель може витримувати температуру 121°C протягом 10 хв.

Гель стабільний в широкому діапазоні рН (3-9), але в кислому середовищі його стабільність унікальна. Про це свідчать дані дослідження міцності гелів різних полісахаридів, які піддавали тепловій обробці протягом 45 хв. при 80°C і

pH 3,8-4,0. Залишковий коефіцієнт міцності гелю для керкогелю R склав 81%, тоді як для карагенану – 56%, а для агару – 62,1%.

Керкогель R стійкий до дії ферментів (пептидази, амілази, целюлази, протеази, ліпази).

Керкогель R суміщається з ксантаном, борошном з бобів ріжкового дерева, желатином. Його рекомендовано використовувати як гелеутворювач в кількості 0,2-0,4%.

Застосування керкогель R:

кондитерська промисловість

- желе на крохмалі;
- желе на пектині;
- начинки;
- маршмелоу.

аналоги продуктів

- аналоги фруктів;
- аналоги овочів;
- аналоги м'яса.

начинки для пирогів і пудингів

- швидкорозчинні десерти ;
- консервовані пудинги;
- напівфабрикати пудингів;
- начинки для пирогів.

плівки і паніровки

- рідка паніровка;
- оболонки;
- адгезійні системи.

глазурування

- глазури для хлібобулочних виробів
- консервовані глазури.

молочні продукти

- морозиво;
- йогурт;
- молочні коктейлі;
- низькокалорійні спреди;
- соуси;

напої

- фруктові;
- молочні;
- соєві;

-газовані

Керкогель відноситься до баластних речовин, які не здатні всмоктуватися в стінки травного тракту. Можна впевнено говорити про безпеку продукту.

Добавка не є джерелом цінних біологічних компонентів, але приносить користь організму. Керкогель, потрапляючи в шлунок, починає діяти подібно клітковині:

- нормалізує прохідність кишечника,
- успішно бореться з запорами;
- уповільнює засвоєння цукру, що сприяє зниженню його рівня в крові;
- очищає травний тракт від токсинів, які осідають на його стінках;
- незначною мірою сприяє позбавленню від зайвої ваги.

5.5 Фруктани

Фруктани – це полімери молекул фруктози зі змінним типом зв'язку та довжиною, з глюкозними залишками або без них. Фруктани розрізняють за молекулярною будовою відповідно до ступеня полімеризації, розгалуженості й типу зв'язків між залишками фруктози. Найважливішими і комерційно доступними фруктанами є інулін і фруктоолігосахариди. Вони розглядаються як функціональні харчові інгредієнти, оскільки впливають на фізіологічні та біохімічні процеси у тварин і людини, що зумовлює покращення їхнього здоров'я і зниження ризику розвитку багатьох захворювань. Завдяки великій кількості позитивних ефектів фруктанів їх широко застосовують у різних типах продуктів харчування, таких як кондитерські вироби, фруктові наповнювачі, молочні десерти, йогурти, свіжий сир, шоколад, морозиво і соуси.

Інулін – це фруктан або глюкофруктан, який отримав назву від рослини оман високий (*Inula helenium*), з якої був уперше виділений. Серед фруктанів найпоширенішою формою є інулін, у якого залишки β -D-фруктофуранози зв'язані 1→2 глікозидними зв'язками, цей полімерний ланцюг закінчується залишком α -D-глюкози, що не окиснюється. Клубні і корені жоржини, гіацинту, цикорію і топінамбура містять до 10-12% інуліну (до 60% від маси сухих речовин). Найчастіше інулін отримують з цикорію або топінамбуру.

Інулін – це білий, аморфний, гранульований, гігроскопічний порошок, майже без запаху, під мікроскопом має вигляд неправильних ребристих часток. Молекулярна маса інуліну коливається у межах 5 000-6 000. Макромолекула легко гідролізується завдяки фуранозній формі фруктози. Інулін погано розчиняється у холодній та добре – у гарячій воді. Під час кислотного гідролізу полісахариду утворюється 94-97 % фруктози та 3-6 % глюкози. Цей фруктан не

реагує з йодом, не відновлює реактиву Фелінга. Тпл становить 180-185 °С. З водних розчинів осаджується спиртом. Водні розчини інуліну колоїдні, рН 10%-ного водного розчину – 4,6-7,0.

Молекула інуліну (рис. 5.4) – ланцюг з 30-35 залишків фруктози у фуранозній формі.

Інулін легко засвоюється організмом людини, в зв'язку з чим використовується як замітник крохмалю і цукру при цукровому діабеті. Він слугує вихідною сировиною для промислового отримання фруктози.

Вважають, що фруктани з коротким ланцюгом гірше переносяться організмом людини, ніж ті, що мають довгі ланцюги. Безпечність фруктанів з довгим карбоновим ланцюгом, зокрема інуліну, потребує більш детального вивчення. Встановлено, що внесення 10% інуліну у раціон (приблизно 10 г/кг маси тіла молодих щурів) не призводить до втрати маси чи проносу у тварин. Очевидно, інулін краще метаболізується.

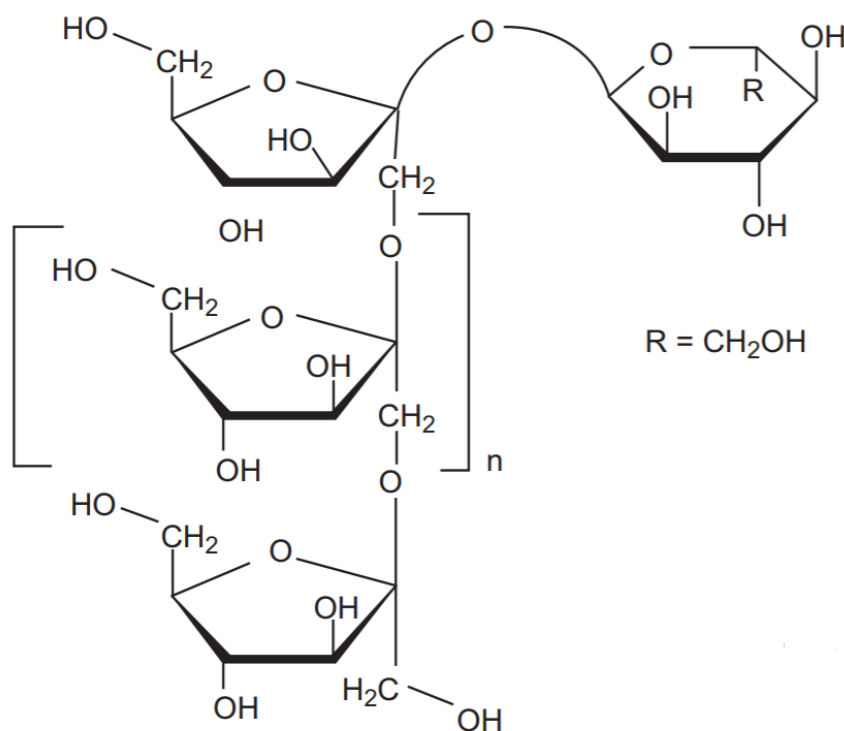


Рисунок 5.4 – Структура інуліну

5.5 Глюкани

β -Глюкани – найважливіші полісахариди зернових, які визначають їх потенційну користь для лікувально-профілактичного харчування. Вони містяться в клітинних стінках ендосперму і алейронового шару злакових культур. Найбільшим вмістом β -глюкана характеризується зерно вівса і ячменю, кількість якого в них варіюється в діапазоні 1,8-7,9% і 2,8-11,0%

відповідно. Відомо, що жито і пшениця відрізняється незначним вмістом β -глюкана: 0,5-2,6%.

Основний ланцюг β -глюкана, нагадує структуру целюлози, але містить перегин в положенні β -(1 \rightarrow 3) зв'язування (рис. 5.5). Ці перегини руйнують міцні водневі зв'язки, які зазвичай присутні в целюлозі, тому, на відміну від целюлози, зернові β -глюкани розчинні у воді.

Існує безліч методів екстракції β -глюканів, які дозволяють максимально вилучити їх із сировини. Традиційні методи екстракції, очищення і концентрування β -глюканів з борошна включають такі напрямки: гідроліз при різних значеннях рН, водна екстракція, екстракція при низьких температурах, подвійний ферментативний гідроліз термостабільної α -амілазою і панкреатином, для видалення крохмальних і білкових складових, діаліз екстракту для видалення продуктів розщеплення крохмалю і білків, очищення і висушування полісахариду. Для видалення моносахаридів, жирів, амінокислот, фенолів, вільних цукрів для інактивації присутніх ендогенних ферментів іноді застосовують обробку гарячим розчином етанолу (80-90%) або суміші ізопропанолу і петролейного ефіру.

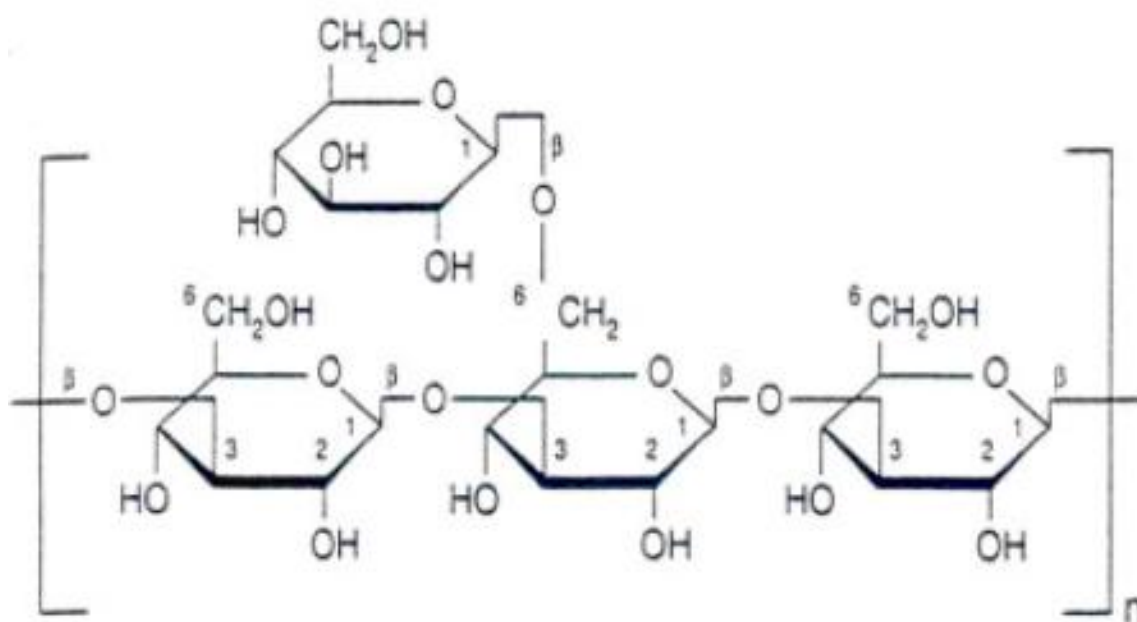


Рисунок 5.5 – Структура глюкану

Існує спосіб, отримання β -глюкану без використання органічних розчинників, який включає екстракцію гарячою водою (55°C) з подальшим циклом заморозки – відтавання екстракту, фільтрацію отриманого гелеподібного або волокнистого осаду, сушку при кімнатній температурі, подальше розчинення у воді при 80°C і повторний цикл заморозки - відтавання.

Цей процес не веде до іннактивзації ендогенних ферментів, що призводить до зниження молекулярної маси β -глюкану.

Поведінка β -глюканів у водному розчині доволі складна. β -глюкан з високою молекулярною масою утворює в'язкі розчини. Зазвичай, чим вище молекулярна маса β -глюкана, тим розчин буде більш в'язким при заданій концентрації. β -глюкани з низькою молекулярною масою можуть асоціюватися і агрегувати, а це змінює поведінку розчину β -глюкану. Було виявлено, що β -глюкан з низькою молекулярною масою, отриманий з вівсяного борошна утворює гелі, реологічні властивості яких подібні властивостями негелеутворюючих полісахаридів, наприклад, гуарової камеді. Різниця в поведінці β -глюканів з високою і низькою молекулярною масою є наслідком того, що після завершення процесу асоціації коротким ланцюгам легше перегрупуватися і розщепити ділянку асоціації, ніж довгим ланцюжкам.

β -глюкан не розщеплюється ферментами шлунково-кишкового тракту, практично не засвоюється в організмі людини, проявляючи тим самим пробіотичні властивості. Він ефективно знижує кількість холестерину в організмі, знижує засвоєння вуглеводів, підвищує чутливість тканин до інсуліну, зменшує концентрацію глюкози в крові, покращує обмін речовин. β -глюкани потужно впливають на імунну систему організму, створюючи захисний бар'єр від вірусів, бактерій, грибків, паразитів і канцерогенів, мають антиоксидантні, протипухлинні, радіопротекторні властивості, стимулюють швидке заживлення ран після операцій і травм, а також пролежнів і виразок, стимулюють відновлення шкіри. Вони володіють здатністю ефективно зв'язувати воду, тому здатні сорбувати значну кількість води. Ця властивість дозволяє використовувати їх у якості стабілізаторів їжі. β -глюкани сприяють сорбції йонів Кальцію, внаслідок чого, вони контролюють втрату Кальцію в організмі людини. Структура β -глюкану в розчині безпосередньо пов'язана з його властивостями, які благотворно впливають на здоров'я, коли він використовується в якості харчової добавки. Здатність β -глюкану до зниження рівня холестерину пов'язана зі збільшенням в'язкості вмісту травного тракту при розчиненні β -глюкану, а це знижує повторне всмоктування жовчі.

Таким чином, β -глюкан – найважливіший компонент лікувально-профілактичних раціонів харчування і розробка функціональних інгредієнтів і продуктів на його основі є актуальним завданням сучасної харчової науки і технології.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. З якої сировини отримують камеді?
2. До якої групи харчових добавок відноситься трагакант?
3. Склад і властивості трагаканта?
4. Що слугує сировиною для виробництва гуміарабіку?
5. Склад і властивості гуміарабіку?
6. Яке застосування гуміарабіку?
7. Що слугує сировиною для виробництва галактомананів?
8. На які групи поділяють галактоманани за співвідношенням галактози і манози?
9. Як впливають на людський організм галактоманани?
10. До якої групи полісахаридів відноситься інулін?
11. З якої сировини отримують інулін?
12. З яких залишків складається інулін?
13. Як отримують ксантанову камедь?
14. Як регулюють властивості ксантану в процесі їх виробництва?
15. Які властивості ксантану визначають його функціональне використання в харчових системах?
16. Як отримують геланову камедь?
17. Як отримують керкогель R і якими властивостями він характеризується?
18. З якої сировини отримують β -глюкани?
19. Які існують способи отримання β -глюканів?
20. У чому полягає корисний вплив на організм людини β -глюканів?

6 ПОЛІСАХАРИДИ З МОРСЬКИХ РОСЛИН

6.1 Альгінові кислоти і альгінати

6.2 Агар-агар, агароїд, карагенан, фурцеларан

Морські водорості – основний виробник органічних речовин на нашій планеті. Вміст вуглеводів у водоростях сягає 70%. Вуглеводний комплекс морських водоростей містить різноманітні прості і складні цукри. Серед простих (низькомолекулярних) присутні моносахариди (глюкоза, фруктоза, ксилоза, рамноза, різні ангідрогексози і пентози та ін.), дисахариди (трегалоза – лише серед метаболітів червоних і синьо-зелених водоростей, сахароза та ін.). Але основну масу вуглеводів морських водоростей, на яку припадає більше половини всіх вуглеводів, складають високомолекулярні сполуки – полісахариди. вони є структурними або резервними сполуками. Гомополісахариди містяться у всіх видах морських рослин, але найбільшу їх кількість виробляють червоні і бурі водорості (до 50% від маси водорості). Найбільш відомий полісахарид з морських водоростей – агар.

З практичної точки зору водоростеві полісахариди доцільно поділити на дві основні групи:

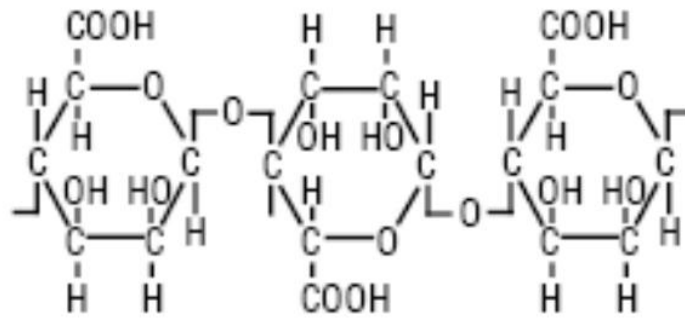
- полісахариди з бурих водоростей – альгінова кислота, альгінати;
- полісахариди з червоних водоростей – агар, карагенан, агароїд.

Незважаючи на велику різноманітність морських водоростей найбільш масово в харчових і лікувально-профілактичних цілях використовують ламінарію – морську капусту з високим вмістом альгінових кислот і альгінатів.

6.1 Альгінові кислоти і альгінати

Головне джерело альгінових кислот – бурі морські водорості, а саме рід ламінарія. Ламінарія утворює великі за площею зарості в прибережних зонах всіх північних і далекосхідних морів. Водорості мають дворічний цикл зростання. На другий рік проростання ламінарія утворює стрічкоподібну рослину від 1 до 12 метрів в багатьох країнах організовано добування і промислове перероблення ламінарії. Цінність ламінарії для харчової промисловості пояснюються великим вмістом альгінових кислот і альгінатів.

Альгінові кислоти і альгінати не містяться в наземних рослинах, їх джерелом є лише морські водорості. *Альгінова кислота* – аналог пектиновій кислоті. Вона складається із залишків β -D-мануронової і α -D-гулууронової кислот, з'єднаних β -глікозидними зв'язками (рис. 6.1). У водоростях альгінова кислота присутня у вигляді солей кальцію, магнію, натрію, калію і складає до 30% сухої маси водоростей



.Рисунок 6.1 – Структура альгінової кислоти

Альгінові кислоти з водоростей отримують або осадженням з лужних розчинів альгінатів, або виділенням з альгінату кальцію.

Схема отримання альгінату натрію наведена на рис. 6.2.

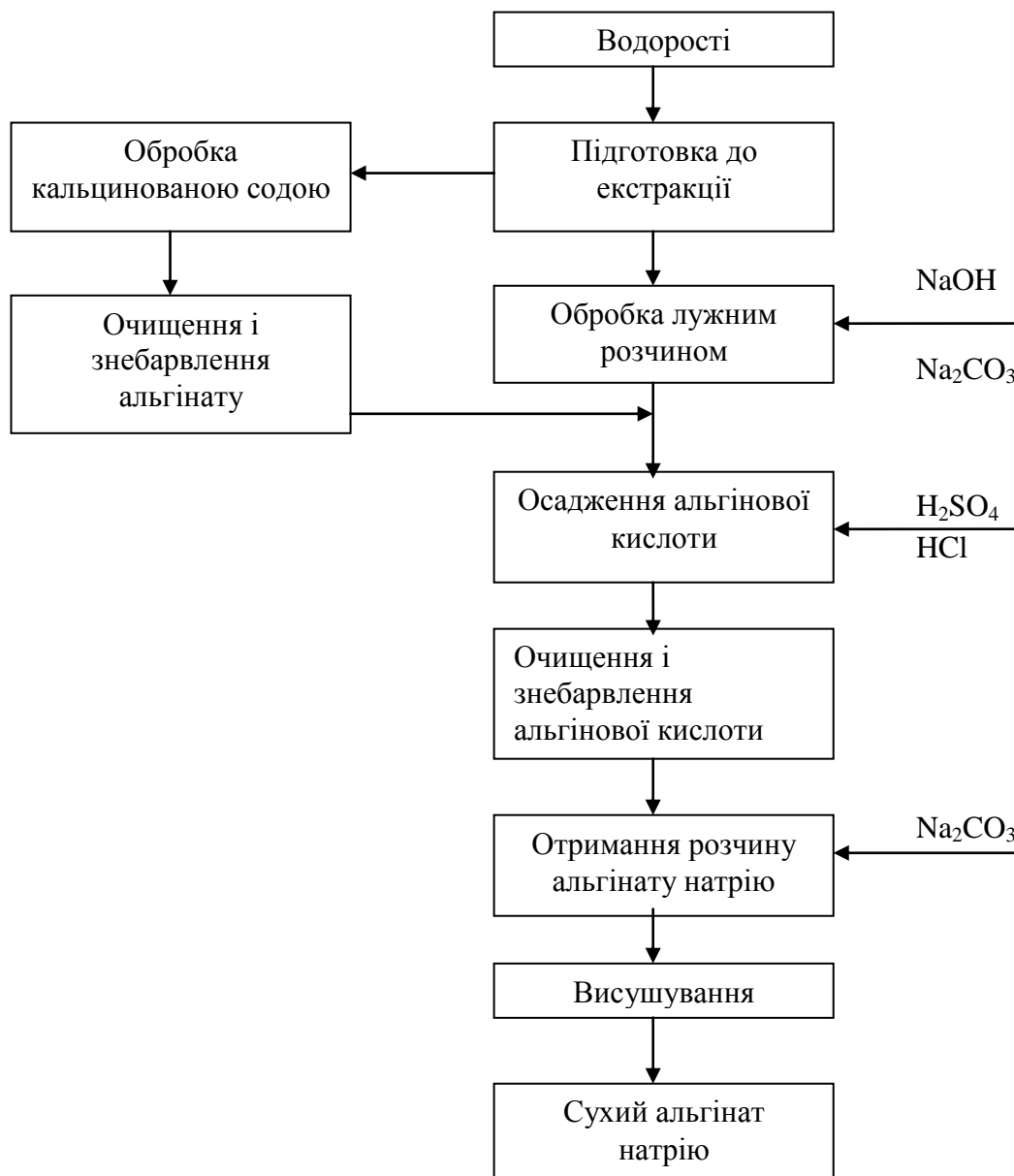


Рисунок 6.2 – Схема отримання альгінату натрію

Харчовий альгінат натрію являє собою пластинки неправильної форми або порошок від світло-коричневого до темно-коричневого кольору. Вологість порошку не більше 18%, зольність не більше 29%, вміст солей не більше 4,5%, речовин, нерозчинних в гарячій воді не більше 0,5%. Вихід альгінату натрію з сухої дворічної японської ламінарії становить 20-25%, молекулярна маса 120000-200000.

Попит на альгінат натрію щороку зростає. Нині його широко використовують у харчовій промисловості, адже він добре розчиняється у воді та утримує її, має хороші стабілізуючі й емульгуючі властивості, а також є безпечною добавкою. Виробляють альгінат натрію із бурих водоростей, що добувають в акваторіях Філіппін та Індонезії. Основними виробниками альгінату натрію є США, Франція, Китай, Японія, а також невелику частину виготовляють у Чилі, Росії, Індії.

Альгінати, уведені до рідкої харчової системи, зв'язують воду, унаслідок чого харчова колоїдна система втрачає свою рухливість і консистенція харчового продукту змінюється. Ефект зміни консистенції (підвищення в'язкості або гелеутворення) визначається, зокрема, особливостями хімічної будови певного альгінату, що введений до системи. Альгінат натрію формує розчини високої в'язкості навіть за низьких концентрацій унаслідок високої молекулярної маси і жорсткої структури молекул. У стані спокою розчин має розвинену тривимірну структуру через взаємодію ланцюгів альгінатів з йонами Кальцію. Збільшення градієнта зсуву призводить до руйнування слабких зв'язків, що закінчується зменшеною взаємодією між молекулами і послідовним зниженням ефективної в'язкості. Так, розчинення альгінату натрію у воді супроводжується зниженням поверхневого натягу за рахунок адсорбції на межі поділу фаз. При цьому низькоконцентровані розчини альгінату є ньютонівськими рідинами. У випадку підвищення концентрації альгінату натрію в системі, розчини переходять в неньютонівські рідини, що характеризуються псевдопластичною поведінкою. Розчинність підвищується у присутності іонізованих груп – сульфатних і карбоксильних, збільшуючи гідрофільність. Розчиненню сприяє механічна дія (перемішування) та нагрівання. Розчинність знижується у присутності чинників, що сприяють утворенню зв'язків між полісахаридними ланцюгами, до яких відносяться наявність нерозгалужених зон і ділянок без іонізованих груп, а також присутність йонів Кальцію або інших полівалентних катіонів, що викликають поперечне зшивання полісахаридних ланцюгів. Слід враховувати, що від молекулярної маси альгінатів залежить їх використання в конкретних технологіях. Так, під час виготовлення різних наповнювачів, заморожених продуктів, сиропів, сухих сумішей тощо для одержання заданої структури

готових виробів використовують альгірати з низькою в'язкістю (12...80 Па·с). Для збільшення дисперсії жирів, диспергування твердих речовин, одержання однорідної консистенції під час виготовлення соусів, пива використовують середньов'язкі альгірати (80...120 Па·с). Для одержання гелів як основи десертів і желе, реструктурованої продукції із заданою пружністю, еластичністю та ніжністю використовують альгірати з в'язкістю 120...190 Па·с. Альгірати в розчині можуть поєднуватись з різними речовинами, включаючи загусники, цукор, олії, жири, різні емульгатори і розчини солей лужних металів. Уведення спирту та гліцерину до розчинів альгіратів призводить до збільшення в'язкості й осадження останніх. Джерело альгірату, ступінь його полімеризації, присутні в розчині катіони і концентрація їх у розчині впливають на стійкість альгіратного розчину до дії розчинників. Альгірати достатньо стійкі до ферментних препаратів, але, оскільки їх розчини підтримують мікробіологічне зростання, уведення консервантів обов'язкове, якщо розчини альгіратів передбачається зберігати протягом тривалого часу.

Відомо декілька способів утворення альгіратного гелю:

- використання безпосередньо солей кальцію як неорганічних, так і органічних, в т.ч. і альгірату кальцію;
- використання похідних сполук;
- зброджування молочної кислоти;
- використання морської води та ін.

Утворення альгіратного гелю з використанням солей кальцію.

У технологічних процесах як малорозчинну сіль звичайно використовують карбонат кальцію, кислий ортофосфат або фосфат кальцію. Їх уводять у розчин, де поступово вони дисоціюють і зв'язуються з молекулами альгірату натрію. Одержання гомогенності можливе за рахунок повільного підкислення водяних розчинів, що сприяє розчиненню карбонату кальцію. Повільне підкислення призводить до розчинення солі кальцію і вивільнення катіонів у розчин альгірату натрію. Застосування такого способу гелеутворення харчових систем є доцільним у технологіях харчових продуктів, значення рН середовища яких характеризується як кисле (одержання структурованих ягід та фруктів, начинок та джемів із плодово-ягідної сировини). Використання хлориду кальцію приводить до миттєвого утворення гелю альгірату кальцію. При цьому виникає закупорюючий шар альгірату кальцію, який згодом уповільнює подальше проникнення катіонів кальцію в товщу альгірату натрію. Такий підхід актуально використовувати в технології продуктів харчування, одержаних шляхом капсулювання або мікрокапсулювання з метою забезпечення заданої пружної оболонки та відокремлення рідкої складової капсули. Сульфат кальцію як малорозчинна сіль характеризується повільним

вивільненням катіонів кальцію порівняно з іншими солями. Це пов'язано з малорозчинністю сульфату кальцію у воді, тоді як вводять її в альгінат натрію у вигляді водної дисперсії. Розробляючи принципово нові види структурованих продуктів, слід урахувати наявність фізичних (температура, зусилля зсуву, молекулярна маса полімеру, присутність гідрофільних розчинників) та хімічних (рН, концентрація і вид комплексоутворювача, наявність моновалентних солей і полівалентних катіонів) факторів, що здатні впливати на кінцеві властивості структурованих систем та готових виробів відповідно. Слід зазначити, що на фізико-хімічні та структурно-механічні показники альгінових гелів впливає велика кількість технологічних чинників: природа альгінату, вид кальцієвмісної сировини, рН середовища, температура, співвідношення комплексоутворюючих речовин, наявність інших рецептурних компонентів в системі. Незважаючи на те, що проведено численні дослідження у галузі структурування харчових систем методом внутрішнього гелеутворення, сьогодні відсутні достатньо чіткі уявлення про взаємозв'язок між компонентами в системі, фазовий стан рецептурних компонентів, не виявлені основні закономірності процесу. Практично відсутні відомості про структурно-механічні властивості гелів, їх залежність від концентрацій і співвідношення компонентів у реакційній суміші.

Утворення альгінатного гелю з використанням похідних сполук.

При використанні похідних сполук, як правило використовують сульфат кальцію. Розчин альгінату натрію змішують з подрібненим до стану пудри сульфатом кальцію і ретельно перемішують. Реакція протікає повільно, за 24 години не з'являються видимі її ознаки. Після того, як розчин стане однорідним, необхідно додати невелику кількість пероксиду водню. І тоді сульфат кальцію дає сірчану кислоту, яка безпосередньо вступає в реакцію з альгінатом натрію. Крім того, сульфат кальцію під дією кисню переходить в сульфат кальцію, який також може перетворювати альгінат натрію в гель.

Утворення альгінатного гелю способом молочнокислого бродіння.

Спосіб молочнокислого бродіння за звичайних умов дає стійкий гель. Але з причини тривалості процесу бродіння даний спосіб потребує багато часу. Крім того, в ході реакції збільшується в'язкість системи тому з часом при утворенні гелю швидкість реакції зменшується. З іншого боку, при цьому способі утворюється вуглекислий газ, який зменшує міцність гелю. Для здійснення даного процесу в розчин альгінату натрію додають цукри, карбонат кальцію і молочнокислі бактерії; створюють необхідні температурні умови. Утворена в процесі бродіння молочна кислота вступає в реакцію з карбонатом кальцію, в результаті чого утворюється молочнокислий кальцій і вуглекислий газ. На початку процесу вуглекислий газ розчиняється в розчині, а молочнокислий кальцій реагує з альгінатом натрію. При цьому утворюється гель альгінату

кальцію. Даний спосіб, хоча й дає гель невисокої міцності, але є одним з найбільш безпечних для здоров'я людини.

Утворення альгінатного гелю з використанням морської води.

Спосіб використання морської води передбачає приготування з ламінарії водного розчину, що містить альгінат натрію, який потім поміщають в морську воду. Обробка морською водою за відсутності вітру і хвиль триває від одного тижня до місяця, після чого отримують гель високої якості.

Альгінати натрію як загусники використовуються в технологіях соусів і різних приправ до салатів, молочних десертів, супів, напоїв, інстант-продуктах, хлібопекарської продукції; як речовини, що утворюють термонеоборотні гелі, – у технологіях виробництва кондитерських виробів, джемів, конфітурів, кормів для домашніх тварин; як стабілізатори – у харчових емульсіях, морозиві, фруктових напоїв, кисломолочних продуктах, шоколадному молоці. Альгінати також мають суміжну технологічну функцію стабілізатора, оскільки підвищення в'язкості дисперсної харчової системи у разі введення до неї альгінату або перетворення такої системи на слабкий гель при низьких концентраціях гелеутворювача, запобігає її розділенню на початкові компоненти (наприклад, випадінню в осад твердих часток, перемішаних у рідкому дисперсійному середовищі). Із вищевикладеного можна зробити висновок, що кожен вид альгінату натрію характеризується певними фізико-хімічними та функціональними властивостями, які слід враховувати під час вибору сировини у виробництві харчових продуктів на її основі.

Альгінати мають лікувально-профілактичну дію. Так, дослідження, що проводились більш ніж у 10 країнах світу, показали, що найбільш безпечною та ефективною речовиною, яка поєднує здатність скріплення і виведення з організму інкорпорованих радіонуклідів і важких металів, а також лікувально-профілактичні властивості при зовнішній дії радіації, є альгінати. Основні переваги структурованих продуктів з використанням альгінатів полягають у тому, що їм можна надавати необхідної форми і текстури, вони стійкі під час нагрівання та охолодження, мають високі смакові показники та характеризуються лікувально-профілактичними властивостями.

Допустимі норми споживання альгінової кислоти, альгінату натрію, альгінату кальцію складають 50мг/кг.

6.2 Агар-агар, агароїд, карагенан, фурцеларан

Агар-агар. Назва цього полімеру має малайзійське походження і означає «желюючий продукт харчування з водоростей».

Основу агар-агара складає *агароза*, молекула якої характеризується повторюваною структурою дисахариду, побудованою з β -D-галактопіранози і 3,6-ангідро- α -L-галактопіранози, з'єднаних зв'язками $\beta \rightarrow 1,4$ і $\alpha \rightarrow 1,3$ (рис.6.3).

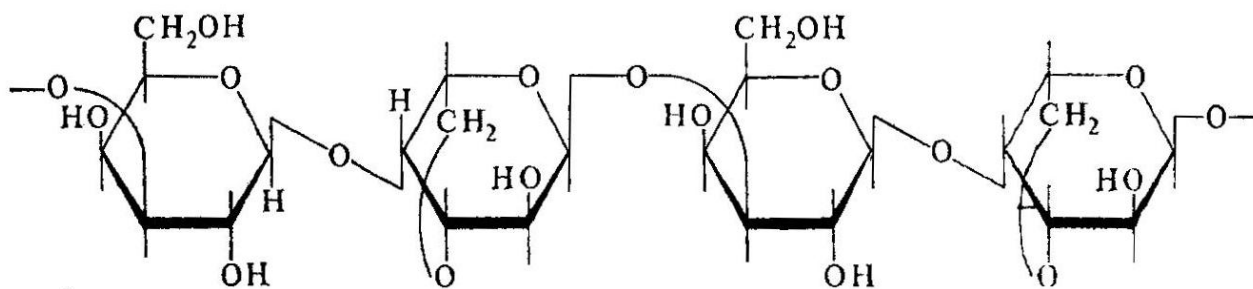


Рисунок 6.3 – Структура агарози

Агар складається із суміші агароз, які різняться за ступенем полімеризації; за місцем функціональних груп до них можуть приєднуватися Калій, Натрій, Кальцій, Магній і ін. В залежності від співвідношення полімерів, виду катіону металу значно змінюються властивості агар-агару. Наприклад, за наявності в агарах одновалентних катіонів металів підвищується або знижується, залежно від природи катіону, міцність студня, що не спостерігається по відношенню двохвалентних металів.

Основною сировиною для виробництва агару є численні види червоних водоростей роду *Gelimidium*, *Gracilaria*, *Pterocladia*, *Ahnfeltia*. В Росії для виробництва агар-агару в основному використовують далекосхідну і біломорську анфельцію, в сухому залишку яких він міститься в кількостях 12,6-32,6% і 20,2-28,05% відповідно. Вміст агар-агару у водорості залежить від її виду, регіону, сезону добування і віку. Отримують агар-агар зазвичай тепловим методом за наступною технологічною схемою (рис.6.4).

Чисті водорості замочують в 0,2-0,5%-ому вапняному молоці для полегшення вилучення з них агар-агару і зменшення забарвлення отримуваних наварів.

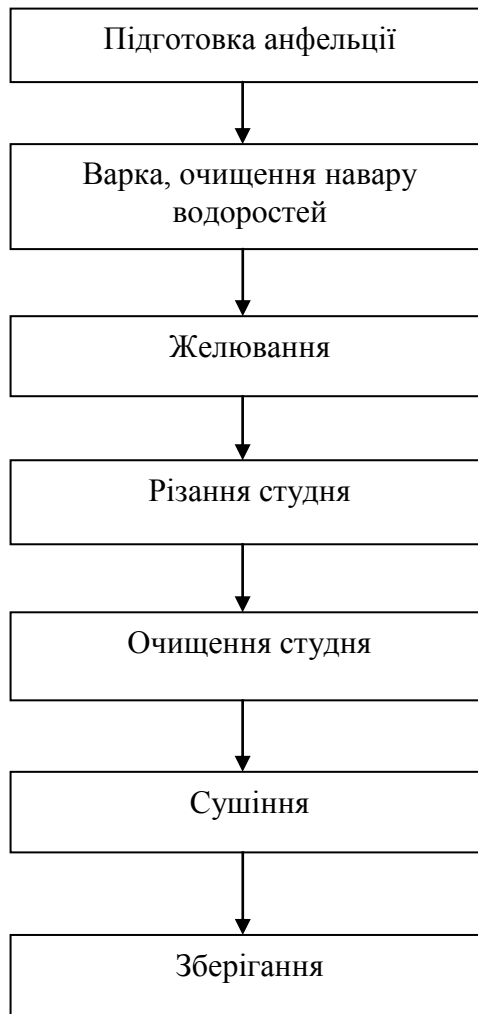


Рисунок 6.3 – Схема виробництва агар-агару

Агар-агар вилучають з водоростей шляхом варки їх в кип'ячому розчині оксиду кальцію (рН не нижче 8). В залежності від властивостей сировини, конструкції устаткування встановлюється тривалість і кратність повторних варок, кількість і концентрація розчину оксиду кальцію, температура. Отриманий після варки навар очищують від механічних домішок відстоюванням протягом 4-5 годин при температурі 80-85⁰С, а потім в гарячому вигляді очищують на сепараторах або центрифугах з наступним охолодженням до утворення студня в спеціальних апаратах.

Студень ріжуть на пластини товщиною 5-6 мм або тонкі полоси і бруски, які направляють на очищення від неагарових і забарвлюючих речовин.

Очищення проводять промиванням у воді або шляхом заморожування студня і відтаювання агарольоду в природних умовах. Промивають студень водою з температурою 18-20⁰С 10-12-кратно, загальна тривалість промивання складає 30-36 годин.

При другому способі очищення в результаті зниження температури відбувається виморожування води і концентрування студня до утворення коагелю і розчину, який містить органічні речовини і мінеральні солі. При підвищенні температури вода, яка утворюється в результаті танення льоду, разом з неагаровими речовинами стікає з коагелю і він стає чистим. Отриманий коагель висушують в природних умовах до вмісту вологи не більше 20%.

Студень, отриманий після промивання прісною водою, нагрівають до повного розчинення у воді, упарюють під вакуумом до вмісту сухого агару 2,5-2,8% і висушують в розсіювальній або вальцьовій сушарці до вмісту вологи не більше 18%. Вихід агару з анфельції становить в середньому 10% від маси сировини.

Для отримання агару особливого очищення промитий студень плавлять, охолоджують до температури 55-60⁰С і при помірному перемішуванні в нього вводять суспензію карбонату кальцію, масу двічі сепарують і желують. Студень подрібнюють і віджимають на пресі (при цьому разом з водою з нього вилучаються розчинні неагарові домішки), висушують під вакуумом. При цьому способі вихід агару становить 8% від маси анфельції.

Агар-агар розчинний у воді, розчинах солей і цукру, молоці при температурі вище 90⁰С. Розчини агару і гелі сумісні з білками, несумісні з водорозчинними спиртами і кетонами.

Гелеутворення різних видів агарів відбувається в інтервалі температур 30-42⁰С. Гелі агар-агару термооборотні, крихкі, їх міцність збільшується із зростанням концентрації полімеру, а також рН середовища і вмісту цукру. Нагрівання агарового розчину, що містить поварену сіль, зменшує міцність студню, сприяє відділенню вологи, підвищує температуру застигання. Із збільшенням тривалості термообробки агарового розчину зменшується міцність отриманого з нього студню. Нагрівання розчину агару в присутності кислоти також впливає на міцність студню. А саме, вона різко зменшується при рН нижче 3, хоча при рН більше 4 проявляється її стійкість до кислотного розкладення. При використанні агару сумісно з кислотними спеціями агаровий розчин і розчин кислотних спецій готують окремо. Рекомендується змішувати їх при температурі нижче 80⁰С .

Важливою характеристикою агар-агару є температура застигання розчину і плавлення студню. Температура плавлення агар-агару залежить від його виду і концентрації. Наприклад, студень з агар-агару торгівельної марки S-7 плавиться при 84⁰С, в той час як агар марки M-13 має температуру плавлення 93⁰С при одній і тій же концентрації 0,4%. Для всіх видів агар-агару характерна закономірність: із збільшенням температури плавлення зростає концентрація агар-агару.

З гігієнічної точки зору агар-агар нешкідливий, допускається його використання в харчових цілях. Агар-агар має статус харчової добавки, для якої допустима добова доза не обговорюється, що вказує на відсутність обмежень його харчового використання. При виробництві різних харчових продуктів агар-агар використовується в кількості 0,07-1,4%. Його рекомендується використовувати в якості згущувача при виробництві емульсійних продуктів, кремів, заливок, в якості утворювача студня – в кондитерській промисловості і кулінарному виробництві, а також в фармацевтичній і мікробіологічній промисловості.

Іншим структуроутворюючим біополімером, основу якого складає агароза, є *агароїд*.

До складу молекули агароїду входить 22-40% сульфокислотних груп і 3-5% карбоксильних груп, тоді як в молекулі агар-агару їх кількість 2-5 і 20-25% відповідно.

Відмінності в структурі полімерів визначають і різну гелеутворюючу здатність, яка у агароїда виражена в 2-3 рази слабкіше. Агароїд, крім того, має нижчі температури плавлення і застигання, меншу хімічну стійкість. Сировиною для отримання агароїду слугує чорноморська філофора (*Phyllophora nervosa*), в якій міститься його 20-27%.

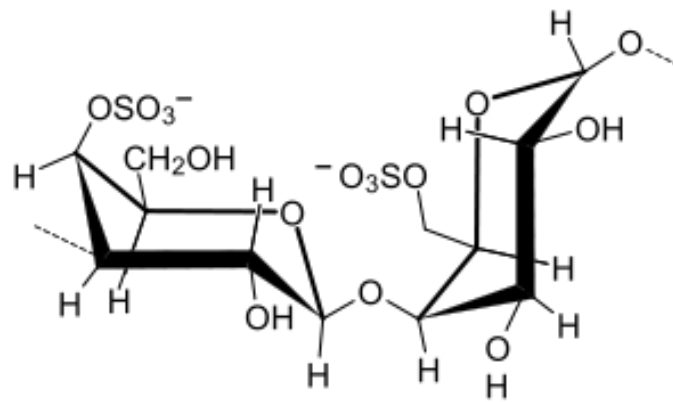
Технологічна схема отримання агароїду подібна схемі виробництва агар-агару. Але режими проведення технологічних операцій мають суттєві відмінності. При підготовці філофори до варки її замочують в 0,05%-вому розчині КОН протягом 1 години при гідромодулі 1:9. Варять водорості у воді з використанням багатократної екстракції по принципу протитоку (гідромодуль 1:9). Загальна тривалість варки однієї порції водоростей близько 46 годин. Отримані водоростеві відвари очищують за допомогою активованого вугілля і фільтрують на фільтр-пресах. Висушують агароїд до вологості не більше 18%. Згідно до вимог стандарту 2,5%-вий розчин агароїду повинен мати температуру застигання не менше 20⁰С, температуру плавлення студня – не менше 50⁰С. Агароїд використовують в якості згущувача і утворювача студня.

Карагенани. Назва цих полімерів походить від назви ірландського приморського міста Каррик. Іноді їх також називають ірландським мохом. Вони входять до складу червоних водоростей і мають деяку гетерогенність структури. Можна виділити різні типи ідеальних карагенанів, які позначаються грецькими літерами "лямбда", "ксі", "каппа", "йота", "мю" і "ню".

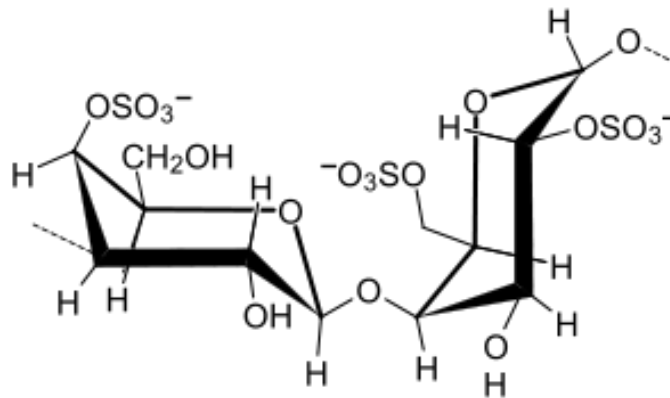
Каппа: сильні, тверді гелі (одна сульфатна група на дві молекули галактози).

Йота: м'які гелі (дві сульфатні групи на дві молекули галактози).

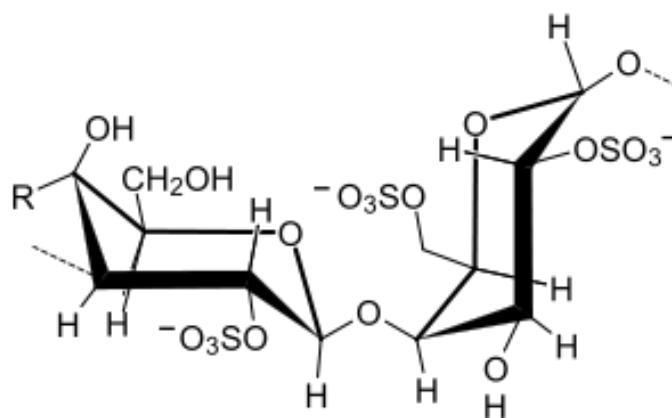
Лямбда: формують гелі в суміші з білками, а не водою (три сульфатні групи на дві молекули галактози).



μ -carrageenan



ν -carrageenan



λ -carrageenan

Рисунок 6.4 – Структура "мю", "ню" і "лямбда" карагенанів

Насправді не існує полімерів, що відповідають даним формулам, так як в макромолекулі одного типу завжди є кілька димерів іншого. Наприклад, в фракціях каппа і йота завжди зустрічаються димери, відповідні фракціям мю і ню, які є їх біологічними попередниками. В зв'язку з цим більш точним визначенням карагенанів є наступне: карагенани – це полімери, що складаються із сульфатованих в різному ступені ланок галактози і сульфатованих або ні ланок 3,6-ангідрогалактози, по черзі з'єднаних 1-3 і 1-4 зв'язками. Сульфатні естери можуть містити катіони Натрію, Калію, Кальцію, Магнію.

Фракціонувати карагенани можна шляхом розчинення у водних розчинах хлориду калію. Карагенани можуть бути виділені з наступних видів водоростей: *Furcellaria*, *Chondrus*, *Gigartina*, *Hypnea*, *Hiyllophora*, *Gymnogongrus*, *Ahnfeltia*, *Euchenma*, *Meristotheca* та ін. найбільш широко в якості сировини для виробництва карагенанів використовують *Gigartina*, *Chondrus*, *Euchenma*.

Вид водоростей впливає на тип отриманого з неї карагенану. Наприклад, *Gigartina adularis*, містить в основному згущуючу фракцію *лямбда* і небагато *ксі*, а такі водорості, як *Gigartina stellata* і *Chondrus crispus*, що ростуть біля скалих берегів Північної Атлантики, містять всі фракції карагенанів. У водоростях хондрус вміст карагенану досягає 50% сухої речовини.

Від водоростей, що надходять на обробку, відділяють сторонні домішки, ретельно миють, подрібнюють і направляють на обробку лугом. Температура і концентрація лугу залежать від того, який карагенан необхідно отримати. Наприклад, для виробництва згущувачів використовують невелику кількість лугу і помірну температуру, для утворювачів студнів – високу температуру і велику кількість лугу, які сприяють утворенню фракцій *каппа* і *йота*.

При лужній обробці в розчин, крім карагенанів переходять мінеральні солі і деякі пігменти. До нерозчинної фракції входять геміцелюлоза і більша частина протеїнів, які вилучають з розчину фільтруванням.

Карагенани виділяють з екстрактів осадженням в розчині хлориду калію або спирту. По першому способу виділяють студнеутворюючу фракцію каппа, яку потім з метою очищення заморожують в розчині хлориду кальцію і пресують для видалення сольового розчину.

Другим способом екстракт виливають в ізопропіловий спирт, в якому карагенан випадає в осад у вигляді волокон. Після пресування осад висушують у вакуумі. Якщо осад під час пресування добре утримує воду, до нього додають невелику кількість хлориду кальцію. Карагенани висушують до вмісту вологи не більше 10%, потім подрібнюють до частинок діаметром 200-300мк.

Карагенани розчиняються у воді з утворенням в'язких розчинів. Швидкість розчинення залежить від фракційного складу карагенанів і температури. *Лямбда*-карагенан розчиняється при кімнатній температурі і є

найбільш гідрофільним. *Канна*-карагенан є менш гідрофільним і розчиняється при підвищених температурах. *Йота*-карагенан займає проміжне положення.

Карагенани несумісні з водорозчинними спиртами, кетонами, високомолекулярними сполуками, макромолекули яких катіонного типу.

Технологічна схема виробництва карагенанів представлена на рис.6.5



Рисунок 6.5 – Схема виробництва карагенану

Структуруючі властивості карагенанів, як і їх розчинність у воді, залежить від їх фракційного складу. Наприклад, дуже гідрофільний *лямбда*-карагенан виступає лише в якості згущувача. Його макромолекули знаходяться на значній відстані одна від одної, що заважає утворенню зв'язків.

Макромолекули *каппа* і *йота*- карагенанів, які розчиняються при підвищених температурах, під час охолодження утворюють зони зчеплення, характерні для структурної сітки гелю. Це вказує на те, що вони характеризуються здатністю до утворення студнів.

Оскільки *каппа*-карагенан несе менший від'ємний в порівнянні з *йота*-карагенаном, він виявляє більший ступінь агрегації подвійних спіралей і, як наслідок, його гелі є більш міцними і непрозорими.

Всі гелі карагенанів є термооборотними, причому температура плавлення завжди на декілька градусів відрізняється від температури застигання. Крім того, на гелеутворюючу властивість карагенанів впливають електроліти. Йони металів сприяють формуванню структури гелю. Солі калію в цьому відношенні найбільш активні. Наприклад, майже в 10 разів збільшується еластичність 2%-го гелю *каппа*-карагенану, після додавання хлориду калію в кількості 0,3 моля на 1м³ таке збільшення еластичності в присутності йонів лужних металів пояснюється екрануванням радикалів кислоти в молекулах карагенанів.

Йони Кальцію також впливають на гелеутворюючу властивість карагенанів, але їх дія більш відчутна на фракції *йота*.

Карагенани стабілізують міцелій казеїну, що дає можливість їх використання в молочній промисловості. Обумовлено це здатністю карагенанів утворювати зв'язки з казеїном за рахунок електростатичної взаємодії в присутності йонів Калію і Кальцію.

Гелеутворюючі властивості карагенанів можна регулювати, комбінуючи їх фракції або додаючи інші гідроколоїди. Наприклад, сумісне використання *каппа* і *йота*-карагенанів робить можливим отримання міцних, але недостатньо еластичних гелів. Додавання до карагенану камеді ріжкового дерева збільшує силу деформації гелю, не змінюючи при цьому інших його показників.

Карагенани не розщеплюються ферментами в шлунково-кишковому тракті і можуть використовуватися у виробництві енергоредукованих продуктів. Вони використовуються в харчовій промисловості як структуроутворюючі добавки в кількості 0,01-3,00%. Експертний комітет по харчовим добавкам визначив для карагенанів допустиму добову норму 75г на 1 кг маси тіла.

Виробництво карагінану як важливої сировини для медичної, харчової та деяких інших галузей промисловості розвинене в основному в США, Франції, Канаді, Англії, Швеції, Норвегії, Ірландії, Португалії, Філіппінах і деяких інших країнах. Світове споживання карагінан становить понад 14000 т/рік і збільшується на 1-3% щорічно.

Карагенани широко використовуються в харчовій промисловості як загусники, стабілізатори і емульгатори. Вони надають їжі гладку текстуру і

підкреслюють аромат. Їх часто використовують в молочних продуктах, таких як кефір, сметана, молочний шоколад, вершки, морозиво, йогурт і сир, тому що карагенани вступають в реакцію з молочними білками. Вони також використовуються у виробництві соєвого молока, мигдального молока і кокосового молока. Карагенан є альтернативою желатину не тваринного походження, що дозволяє його вживати в їжу вегетаріанцям. Карагенани також додаються при виробництві желе, пива, шербетів, приправ, рибних продуктів, цукрової глазури, фруктових кексів, пончиків, пирогів, шоколаду, соків

Фурцеларан, або датський агар – це полісахарид, який отримують з червоних водоростей (*Furcellaria fastigiata*), з властивостями як у карагенану. В його молекулі присутня етернозв'язана сульфатна кислота, в кількості однієї сульфатної групи на три-чотири галактозних залишки. Структурна формула фурцеларану аналогічна формулі карагенану, але на відміну від нього містить менше сірки. Фурцеларану характерні всі властивості, що й карагенану.

Експертний комітет по харчовим добавкам визначив для фурцеларану допустиму добову норму до 75г на 1 кг маси тіла.

Фурцеларан (вищого сорту) повинен мати вологість не більше 18%, зольність – не більше 14%. Показники фізичних властивостей студнів і розчинів, які містять 2,5% сухого фурцеларану повинні бути наступними: температура топлення не нижче 65⁰С, температура застигання не менше 23⁰С.

Фурцеларан використовують при виготовленні ароматизованих молочних напоїв, желе та ін.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Які основні групи полісахаридів містять морські водорості?
2. З якої сировини отримують альгінати?
3. Які чинники і як впливають на властивості альгінатів?
4. Яким способами можна отримувати альгінатний гель?
5. З якої сировини отримують агар?
6. Які чинники і як впливають на процес утворення гелів агар-агару?
7. У чому відмінність агароїду і агар-агару?
8. З якої сировини отримують карагенани? Які є типи карагенанів? В чому їх відмінності?
9. Які чинники і як впливають на структуроутворюючі властивості карагенанів?
10. Чим відрізняються фурцеларан і карагенан?

7 ПОЛІСАХАРИДИ ТВАРИННОГО ПОХОДЖЕННЯ

7.1 Хітин

7.2 Хітозан

Хітин (фр. *chitine*, від грецьк. *χιτών*: хітон – одяг, шкіра, оболонка) – природна сполука з групи азотовмісних полісахаридів.

Він є компонентом екзоскелету (кутикули) членистоногих і ряду безхребетних, входить до складу клітинної стінки грибів і бактерій та ін. Вміст хітину (%) в панцирі крабів становить від 9,0 до 25,9; креветки – до 32,4; скорпіонів – до 31,93; тутового шовкопряда – 44,2%.

Хітин найбільш розповсюджений у природі полісахарид – кожен рік на землі в живих організмах утворюється і розкладається 10 гігатон хітину. Він виконує захисну і опорну функції.

Хімічна назва хітину: полі-N-ацетил-D-глюкозо-2-амін. Це полімер із залишків N-ацетилглюкозаміну, зв'язаних між собою β -(1,4)-глікозидними зв'язками (рис.7.1)

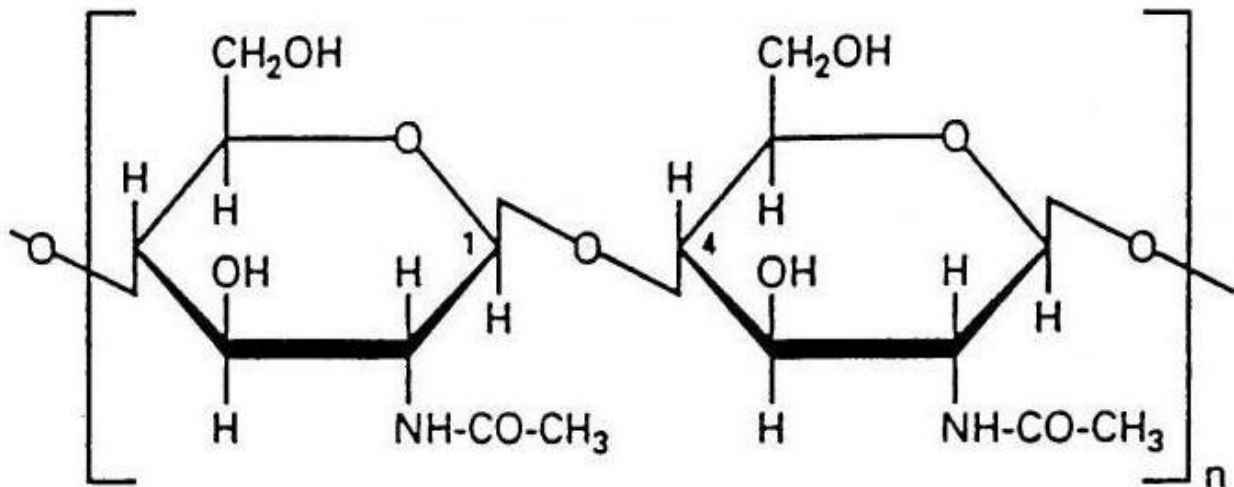


Рисунок 7.1 – Структура молекули хітину

У всіх організмах, які виробляють і використовують хітин, він знаходиться не в чистому виді, а в комплексі з іншими полісахаридами, і дуже часто асоційований з білками. Незважаючи на те, що хітин – речовина, дуже близька за будовою, фізико-хімічними властивостями і біологічною функцією до целюлози, в організмах, що утворюють целюлозу (рослини, деякі бактерії), хітин не виявлено.

В природних умовах хітин різних організмів відрізняється за складом і властивостями. Молекулярна маса хітину досягає 260000.

Хітин нерозчинний у воді, стійкий до дії розведених кислот, лугів, спирту та ін., розчинний в концентрованих розчинах деяких солей (хлорид цинку, тіоціанат літію, солі кальцію). При нагріванні з концентрованими розчинами мінеральних кислот він гідролізується.

Відомо багато способів отримання хітину, але в загальному вони зводяться до чергування обробки сировини розчинами кислоти і луги з метою видалення мінеральних і білкових речовин. Звільнити хітин від супутніх речовин можна також і за допомогою ферментів.

Спрощена блок-схема отримання хітину наведена на рис. 7.2.

Хітин пригнічує розвиток ракових клітин; захищає наш організм від дії радіоактивного випромінювання; підвищує імунітет; попереджає розвиток інсультів та інфарктів, оскільки сприяє розрідженню крові; бореться з різними запальними процесами; покращує травлення (зменшує кислотність шлункового соку, а також сприяє зростанню корисних біфідобактерій); підтримує низький рівень холестерину у нашій крові, що допомагає при ожирінні і атеросклерозі; прискорює процеси відновлення тканин.

7.2 Хітозан

Одним з похідних хітину, який отримують промисловим способом є *хітозан*. Сировиною для його отримання слугують панцирі ракоподібних (криль, камчатський краб та ін.), а також продукти мікробіологічного синтезу (рис. 7.2).

Тривалість, температура, кратність і порядок кислотного і лужного оброблення залежать від виду сировини, ступеню її мінералізації і протеїнізації, потрібної якості хітину, вона встановлюється конкретно для кожного процесу. Наприклад, в Японії панцирі крабів промивають у воді, обробляють 5-10%-вою хлоридною кислотою при кімнатній температурі і перемішуванні протягом декількох годин.

Демінералізовану масу промивають у воді, обробляють 5-8%-вим розчином натрію гідроксиду при нагріванні. Отриманий хітин промивають у воді, висушують і подрібнюють. У висушеному вигляді він являє собою сухі волокна, пластівці або порошок від білого або світло-рожевого до кремового кольору. Вміст в ньому води повинен бути не більше 10%, а вміст золи – не більше 2%, рН 6,5-7,8.

З хітину шляхом проведення реакції деацетилювання отримують хітозан з вмістом азоту не більше 1%. Для проведення реакції деацетилювання хітин обробляють 40-50%-вим розчином натрій гідроксиду і нагрівають при високій температурі. Використання такого жорсткого режиму проведення реакції

сприяє високому ступеню деацетилювання хітину (до 80-93%). Але, деструкція, яка при цьому протікає, призводить до зменшення молекулярної маси полімеру, і погіршення його функціональних властивостей як структуроутворювача. Щоб запобігти цьому проводять деацетилювання хітину в атмосфері азоту при пониженій температурі або обробку гідразингідратом при температурі 120-150⁰С протягом 2-42 годин. По закінченню деацетилювання хітозан промивають водою до нейтральної реакції і висушують.

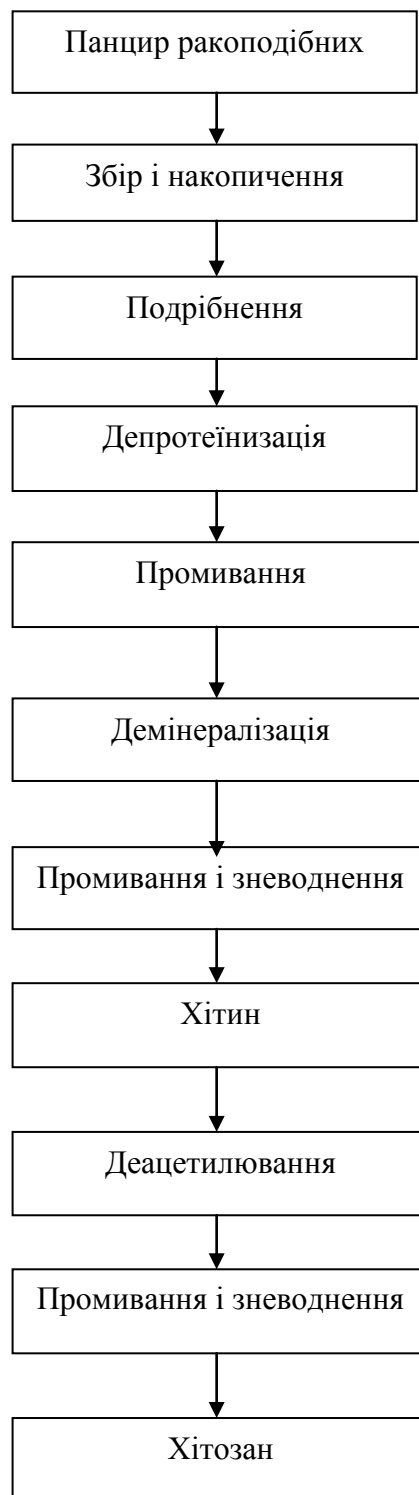


Рисунок 7.2 – Схема виробництва хітину і хітозану

В залежності від призначення отримують хітозан медичний, харчовий, кормовий і технічний, які характеризуються наступними показниками якості (табл.7.1)

Таблиця 7.1 – Показники якості хітозану

Показники	Тип хітозану		
	Харчовий	Кормовий	Технічний
Зовнішній вигляд	Дрібноволокнисті частинки розміром не більше 1мм, або порошок	Пластівці різних розмірів або порошок	Пластівці різних розмірів або порошок
Колір	Від білого до кремового або рожевого	Від білого до кремового або коричневого	Від білого до кремового або коричневого
Смак 1%-вого розчину хітозану в 1%-вому розчині оцтової кислоти	Властивий без стороннього присмаку	–	–
Запах	Властивий без стороннього запаху	Властивий без стороннього запаху	Властивий без стороннього запаху
Вологість, %	10,0	14,0	14,0
Вміст мінеральних речовин, %	1,0	–	1,5
Вміст речовин, нерозчинних в 2%-вій оцтовій кислоті, %	0,5	–	1,0
Наявність солей важких металів	Не допускається	Не допускається	–
Мікробіологічні показники	Наявність патогенної мікрофлори не допускається; цвілевих грибів не більше 10^3 клітин в 1 г		

Хітин і хітозан утворюються і розкладаються живими організмами, тому є екологічно чистими високомолекулярними природними сполуками. Шляхи використання хітину і хітозану визначаються їх властивостями. Причому хітин в силу своєї інертності менше знаходить практичне використання ніж хітозан. Хімічна реакційна здатність хітозану обумовлена наявністю в його молекулах вільних аміногруп. Цей полімер характеризується слаболужними і аніонообмінними властивостями, і його можна класифікувати як смолу, що спричиняє утворення хелатних сполук.

Властивість хітозану розчиняться в розведених органічних і мінеральних кислотах з утворенням прозорих в'язких розчинів покладено в основу його

використання в різних галузях промисловості, насамперед в харчовій в якості структуроутворювача.

Швидкість розчинення хітозану невисока. Тривалість розчинення порошкоподібного хітозану становить 35-40 хв., а при перемішуванні і нагріванні 15 хв. при температурі 80⁰С хітозан розчиняється втричі швидше, ніж при 20⁰С, що пояснюється збільшенням швидкості дифузійних процесів. Попереднє набрякання хітозану у воді дозволяє скоротити тривалість процесу його розчинення. Водопоглинення хітину, мікрокристалічного хітину і хітозану значно вище, ніж мікрокристалічної целюлози.

Внесення хітозану у воду, яка з ним хімічно не взаємодіє, забезпечує швидке набрякання полімеру. Причому, кожна частинка хітозану набрякає окремо від інших і отримана маса (золь) є однорідною (не містить грудочок). При додаванні в цю масу концентрованої кислоти і наступному перемішуванні остання перш за все розчиняється у воді, а отриманий розчин кислоти вже потім взаємодіє з хітозаном і переводить його в сольову форму (відбувається розчинення). При цьому взаємодія між розчинником і хітозаном протікає по всій поверхні кожної частинки полімеру, що й забезпечує збільшення швидкості процесу розчинення хітозану. Загальна тривалість процесу приготування розчинів хітозану з використанням попереднього набрякання становить 7-9 хв.

Мінімальна кількість кислот, введення яких забезпечує розчинення хітозану різна: оцтової кислоти – 0,5%; лимонної – 2,5%; щавлевої – 5%. Це пояснюється різною здатністю кислот до утворення йонного зв'язку з аміногрупою полімеру. Для кожної концентрації кислоти характерна визначена кількість хітозану, що здатна до йонного розчинення в ній. Наприклад, отримати 12%-вий розчин хітозану можна, використовуючи розчин оцтової кислоти не менше 2%-вої концентрації. Збільшення вмісту хітозану в розчині змінює рН до значень, характерних для нейтрального середовища, тому що присутня аміногрупа хітозану має властивості слабого лугу. При додаванні лугу до розчину хітозану останній випадає в осад у інтервалі рН від 6,8 до 7,0.

Густина розчинів хітозану зростає із збільшенням в них концентрації полімеру. При концентрації хітозану 0,2-1,0%, густина розчинів збільшується з 1000 до 1006кг/м³.

Свіжоприготовані розчини хітозану мають низький ступінь забрудненості мікроорганізмами. В процесі зберігання розчинів хітозану відмирають мікробні клітини, що пояснюється присутністю в розчині оцтової кислоти, а також бактерицидною дією самого хітозану.

В'язкість розчинів хітозану залежить від типу розчинника, концентрації полімеру і розчинника, температури, молекулярної маси хітозану, рН і присутністю в розчині солей.

В'язкість розчинів хітозану, як і більшості високомолекулярних сполук, збільшується із зростанням концентрації полімеру. Пояснюється це тим, що в області низьких концентрацій макромолекули хітозану переміщуються незалежно одна від одної. При досягненні визначеної концентрації вони не можуть розглядатися як незалежні кінетичні одиниці, і переміщення однієї з них призводить до зміни просторового положення інших, що пояснює збільшення в'язкісних характеристик системи. В'язкість розчинів зростає із збільшенням концентрації кислоти (відповідно із зниженням рН), що пов'язано з розвертанням хітозанових ланцюгів, зростанням числа аміногруп (зниження рН), в результаті чого ланцюги дуже подовжуються і випрямляються.

При зберіганні розчинів хітозану їх в'язкість зменшується, тому в технологічних процесах рекомендовано використовувати свіжоприготовлені розчини. Найбільша швидкість зниження в'язкості (в середньому на 10,6%) спостерігається в перші 4 години зберігання, що пов'язано із зміною форми і розмірів макромолекул, а також утворенням і розпадом їх асоціатів.

В'язкість розчинів хітозану із збільшенням температури зменшується (особливо інтенсивно при температурах 20-60⁰С), пояснюється це тим, що кінетична енергія розчинника і розчиненої речовини зростає, в результаті чого збільшується гнучкість ланцюгів і відстань між їх кінцями. Розчини знову набувають вихідної в'язкості після їх охолодження до початкової температури при умовах нагрівання до помірних температур (до 60⁰С).

Розчини хітозану завдяки присутнім в макромолекулах функціональних аміногруп і гідроксильних груп виявляють високу адгезійну здатність. Липкість розчинів хітозану збільшується із зростанням їх концентрації в розчині і в залежності від матеріалу, до якого він прилипає.

За реологічними властивостями хітозани поділяють на:

- низькоконцентровані, з вмістом хітозану до 2%;
- середньої концентрації, з вмістом хітозану від 2 до 5%;
- висококонцентровані, з вмістом хітозану більше 5%.

В якості структуроутворювачів використовують середньо- і низькоконцентровані розчини хітозану.

Розчини хітозану мають здатність утворювати стійкі гелі. Хітозанові гелі мають схожі властивості (особливо міцність) з кальційальгінатними гелями.

Природа співрозчинника суттєво впливає на процес утворення хітозанового гелю. Додавання 1% метанолу або формаліну до 5%-вої оцтової кислоти забезпечує швидке гомогенне гелеутворення. В той же час н-бутанол

сприяє утворенню гелю у вигляді грудочок, а при використанні етиленгліколю гель взагалі не утворюється.

Емульгуючу здатність виявляє лише мікрокристалічний хітин. Ця його здатність виявляється лише при визначеній його концентрації, температурі і рН середовища. Встановлено, що емульсії з вмістом хітозану не менше 0,5% стабільні після центрифугування, нагрівання і охолодження, якщо при емульгуванні підтримується температура 90-100⁰С і рН середовища не вище 4. В'язкісні характеристики емульсій зростають із збільшенням в них концентрації хітозану, що свідчить про його здатність до згущення. Виявлення хітозаном властивостей емульгатора пояснюється наявністю в нього функціональних груп, що взаємодіють з жирОВОЮ фазою емульсії. Розчини хітозану до того ж виявляють вологоутримуючу здатність.

Таким чином можна вважати перспективним використання хітозану:

- в якості структуроутворювача в технології сировини водного походження;
- в якості емульгатора простих (олія/вода) і складних (томатно-олійна заливка та ін.) емульсій;
- в якості згущувача соусів, приправ, паштетів, паст;
- в якості харчового клею для придання продуктам з широким діапазоном вологості (10-80%) визначеної форми і заданої структури;
- в якості добавки, що підвищує водостійкість і міцність гранульованих продуктів та ін.

До групи полісахаридів тваринного походження відносяться також глікогени, гепарин, хондроїтинсульфати. На відміну від хітозану вони не знайшли широкого застосування в харчовій промисловості, але їх біологічне значення для організму є важливим.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. З якої сировини отримують хітин?
2. З яких стадій складається процес виробництва хітозану?
3. Які властивості хітозану визначають їх функціональне призначення як харчових добавок?
4. Які чинники і як впливають на розчинність хітозану?
5. Від яких чинників залежить в'язкість розчинів хітозану?

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Imeson. A. Food stabilisers, thickeners and gelling agents. – Oxford, UK: Wiley-Blackwell. – 2010. – 260 p.
2. Богданов В.Д. Структурообразователи и рыбные композиции / В.Д. Богданов, Т.М. Сафронова. – М.: ВНИРО, 1993. – 210 с.
3. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов / Л.В. Донченко. – М.: ДеЛи, 2000. – 256 с.
4. Капрельянц Л.В. Зерновые β -глюканы: получение, структура, физико-химические свойства, физиологические эффекты / Л.В. Капрельянц, А.С. Шунько // Зернові продукти і комбікорми. – 2010. – № 2. – С. 21-25.
5. Оводов Ю.С. Современные представления о пектиновых веществах / Ю.С. Оводов // Биоорганическая химия. – 2009. – Т.5, № 3. – С. 293-310.
6. Сабат М. Я. Фруктани: хімічна структура, біологічні властивості та метаболізм кишковою мікрофлорою / М. Я Сабат, Р. Я. Іскра // Біологічні студії. – 2016, Т. 10, №2. – С. 203-214.
7. Філінська А.О. Конспект лекцій з дисципліни «Технології полісахаридів та їх застосування в харчовій промисловості» для студентів напрямку підготовки 6.051701 – Харчові технології та інженерія, спеціальності – Технологія жирів та жирозамінників / А.О.Філінська, О.В.Черваков, Т.Г.Філінська. – Дніпропетровськ: ДВНЗ ”УДХТУ”. – 2012. – 101с.
8. Шелухина Н.П. Научные основы технологии пектина / Н.П. Шелухина. – Ф.: ИЛИМ, 1988. – 168 с.