

А. Р. Ивлева, З. А. Канарская

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ В КАЧЕСТВЕ ГИДРОКОЛЛОИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Ключевые слова – полисахариды, гидроколлоиды, состав, свойство, применение.

Проведен обзор полисахаридов, используемых в качестве гидроколлоидов, которые используются в пищевых продуктах, являясь веществами, регулирующими консистенцию и формирование текстуры продукта. Рассмотрено состав и свойства полисахаридов.

Key words - polysaccharides, hydrocolloids, composition, properties, applications.

A review of polysaccharides used as hydrocolloids, which are used in food products, as substances which regulate the consistency and texture of the product formation. The composition and properties of polysaccharides

Актуальность

Термин “гидроколлоиды” охватывает полисахариды и протеины, которые в наши дни широко используются в различных промышленных отраслях, где они выполняют многие полезные функции, а именно: загущение и гелеобразование водных растворов, стабилизация пен, эмульсий и суспензий, замедление и полное предотвращение кристаллизации льда и сахара, регулирование аромата и т.д. Ниже представлены коммерчески важные гидроколлоиды и источники их получения:

1) Ботанические:

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

2) Из водорослей:

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

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

4) Животные (желатин, казеин, сывороточный белок, хитозан) [1].

Многие гидроколлоиды являются физиологически функциональными (полезными для здоровья) ингредиентами, которые могут понижать уровень холестерина в крови, способствовать нормальному функционированию кишечника, проявлять пребиотический эффект или другие позитивные для здоровья человека свойства. Кроме того, благодаря свойствам гидроколлоидов, стало возможным создание низкокалорийных продуктов, сохраняющих органолептические характеристики традиционных аналогов [2].

Индустриально развитые страны теперь повсеместно признают пользу для здоровья от увеличения потребления пищевых волокон и снижения потребления общего жира и насыщенных жиров. В этом контексте термин “волокно” употребляется не в конкретном значении, а в общем смысле, обозначая структурные компоненты злаков и овощей. Значительно позже появилось понятие “растворимое волокно”, потребление которого

способствует снижению уровня холестерина в плазме и улучшению работы толстого кишечника.

Физические и волокнистые свойства таких растворимых и нерастворимых волокон позволяют им выполнять одновременно физическую функцию и подвергаться ферментации кишечной микрофлорой с образованием короткоцепочных жирных кислот, в основном уксусной, пропионовой и масляной. Они оказывают весьма позитивное воздействие на состояние толстого кишечника посредством стимулирования потока крови, улучшая всасывание электролитов и жидкости, повышая мышечную активность и снижая уровень холестерина [3, 4, 5].

Агар-агар является своего рода сложным водорастворимым полисахаридом, леофильные коллоидные красные водоросли *Gelidium* и *Gracilaria*. Наиболее распространенные типы: кровавый агар, шоколадный агар, LB (Лурия Бергани) агар, Мак-Конки агар, Миллера LB агар, неомицина агар, непитательный агар, питательный агар, агар Sabouraud, Тайер-Мартен агар, триптический соевый агар, агар XLD и т.д.

Агар-агар нерастворим в холодной воде. Он полностью растворяется только при температурах выше 90°C. Горячий раствор является прозрачным и ограничено вязким. При охлаждении до температур 35 - 40°C он становится чистым и крепким гелем, который является термообратимым (т.е. можно снова нагреть и при охлаждении он застынет). При нагревании кислотных растворов агар-агара при высоких температурах может осуществляться гидролитическое расщепление. Поэтому рекомендуется добавлять кислоту/кислоты (фруктовые соки, например) после растворения агар-агара при температурах до 60°C [1].

Водоросли, дающие агар-агар, необычайно богаты йодом, кальцием, железом и другими ценными веществами и микроэлементами. Агар-агар не является источником калорий (ноль калорий), поскольку не усваивается организмом человека. Разбухающая субстанция агара не разлагается в кишечнике, так как очень быстро проходит через него. Действие агара имеет легкий слабительный эффект и основано на том, что, разбухая, он значительно увеличивается в объеме, заполняет большое пространство кишечника и тем самым

стимулирует перистальтику. Своими качествами агар обязан высокому содержанию в нем грубого волокна. Агар-агар выводит из организма токсины и шлаки, удаляет вредные вещества из печени, улучшая ее работу [6].

Крахмал – полисахарид, молекулы которого состоят из повторяющихся глюкозных остатков, соединённых по α -1,4 (в линейной части) или α -1,6 связям (в точках ветвления). Крахмал является основным резервным веществом большинства растений. Он образуется в клетках зелёных частей растения и накапливается в семенах, клубнях, луковицах и пр. Молекулы крахмала бывают двух видов: линейные – амилоза и разветвлённые – амилопектин. Молекулы амилозы и амилопектина соединяются друг с другом посредством водородных связей, выстраиваясь в радиальные слои и образуя гранулы крахмала [7].

В холодной воде крахмал практически нерастворим. При нагревании дисперсии крахмала в воде, молекулы воды проникают в гранулу до полной гидратации. При гидратации водородные связи между молекулами амилозы и амилопектина целостность гранулы, и она начинает набухать от центра. Желатинизируясь, набухшие гранулы могут повышать вязкость дисперсии и/или ассоциироваться в гели и плёнки. Температура желатинизации различна для крахмалов разных видов [8].

Желатины не существуют в природе, а образуются из белкового коллагена посредством процессов, которые разрушают вторичные и более высокие структуры с различной степенью гидролиза полипептидной цепи. Название этого гидроколлоида происходит от латинского слова *gelata*, которое характеризует его самое важное свойство, то есть образование геля в воде.

Элементарный состав желатина: 48,7 - 51,5 % C, 6,5 - 7,2 % H, 17,5 - 18,8 % N, 24,2 - 26,8 % O, 0,3 - 0,7 % S. В желатине около 15 % воды и около 1 % золы. Лучшие сорта желатина слабо окрашены в жёлтый цвет, плотность 1,3 - 1,4 г/см³.

Благодаря наличию в желатине кислых (карбоксильных) и основных (амино) групп он имеет амфотерный характер.

Желатин, полученный по «щелочному» способу, имеет изоэлектрическую точку при pH 4,8 - 5,1, а полученный по «кислотному» способу - при pH около 9. Желатин набухает в воде и при нагревании растворяется; при охлаждении раствор желатина образует студень (гель), который при нагревании опять переходит в раствор.

Температура застудневания и прочность студня зависят от концентрации раствора и качества желатина. Основными критериями качества желатина являются вязкость раствора, прочность студня, температура его плавления и застудневания, измеренные при определённых условиях. В концентрированных растворах некоторых веществ (например, роданистого калия, бензолсульфоната натрия и других) желатин растворяется на холоде. Эти же вещества препятствуют образованию студня.

Под действием дубителей желатин теряет способность набухать в воде и растворяться.

Каррагинан. В течение многих столетий красные морские водоросли используются на Дальнем Востоке и в Европе в качестве пищевых продуктов. Различные виды водорослей семейства *Rhodophyceae* содержат естественные полисахариды, заполняющие свободные пространства в целлюлозной структуре растений. Это семейство полисахаридов включает каррагинаны, фуцеллан и агар. Основой всех этих полимеров является галактоза, различаются же они пропорциональным соотношением и местом расположения этерифицированных сульфатных групп, а также количеством 3,6-ангидрогалактозы. Различия в составе и особенности конфигурационного строения приводят к наличию целого ряда разных реологических свойств, которые используются в огромном количестве разнообразных продуктов.

Различные каррагинаны обладают целым спектром реологических свойств, так как они могут выступать в роли вязких загустителей и гелеобразователей, образующих термообратимые гели, текстура которых варьируется от мягкой и эластичной до жесткой и хрупкой. Каппа-каррагинан обладает способностью вступать в синергические взаимодействия с другими камедями, такими как камедь рожкового дерева и конжаковый маннан, что ведет к дальнейшему изменению текстуры геля. Специфическое взаимодействие между каппа-каррагинаном и каппа-казеином широко используется для стабилизации молочных продуктов.

Для того чтобы увидеть гибкость каррагинана и предвидеть его свойства, очень важно понять поведение его различных фракций.

Каппа – каррагинан растворяется в горячей воде (70-80°C). Он не растворим в холодной воде, кроме как в растворе с натрием. В таких растворах каппа – каррагинан не образует гелей. После растворения и последующего охлаждения, каппа - каррагинан дает твердые, термообратимые гели с высокой прочностью студня (около 1000 гр/см² при концентрации раствора 1,5%, t = 20°C) [9].

В общем, точка гелеобразования равна 35-50°C, но она в значительной степени зависит от концентрации и присутствия катионов (ионов калия, натрия, кальция, аммония). Концентрация этих катионов определяет силу геля и может в значительной степени воздействовать на величину этого параметра. Кроме того, прочные твердые гели каппа-каррагинана проявляют значительный синерезис, который может быть уменьшен при добавлении других фракции каррагинана, такой, например, как йота-каррагинан. Эффект синергизма между каппа-каррагинаном и камедью рожкового дерева (LBG) может также уменьшать синерезис [10].

Йота-каррагинан. Поведение йота-каррагинана существенным образом отличается от каппа – вида. Йота-каррагинан образует менее прочные гели, чем каппа, но они гораздо более эластичные. Эти гели термообратимы и не

проявляют синерзис. Вязкость йота-каррагинана выше чем у каппа. Более того, растворы йота-каррагинана обладают тиксотропными свойствами. Тиксотропия (от греч. *thixis* — прикосновение и *tropé* — поворот, изменение), способность некоторых структурированных дисперсных систем самопроизвольно восстанавливать разрушенную механическим воздействием исходную структуру. Проявляется в разжижении при достаточно интенсивном встряхивании или перемешивании гелей, паст, суспензий и других систем с коагуляционной дисперсной структурой и их загущении (отвердевании) после прекращения механического воздействия.

Это уникальное свойство дает возможность растворам йота-каррагинана противостоять воздействиям на физическую структуру и возвращаться к первоначальному значению вязкости даже после повторения механического воздействия снова и до получения необходимого конечного продукта. По этой причине йота-каррагинан преимущественно используются в качестве стабилизатора суспензий, таких как «какао в шоколадном молоке».

К тому же, йота-каррагинан имеет другие важные характеристики:

- проявляет хорошую стабильность при последовательных циклах замораживание – оттаивание.

Лямбда – каррагинан - благодаря наличию большого числа сульфо-групп, не образует гелей. Тем не менее, он образует растворы высокой вязкости (600 cps при 1 %). Поэтому эта фракция подходит для пен, эмульсий и суспензий. Используется для стабилизации систем, когда температура постоянно изменяется.

Ксантановая камедь - внеклеточный полисахарид, продуцируемый микроорганизмами *Xanthomonas campestris*. Ксантановая камедь растворима в холодной воде с образованием растворов, которые проявляют свойства высокопсевдопластической жидкости. Вязкость растворов остается стабильной в широком диапазоне значений pH и температур. Кроме того, этот полисахарид не подвержен ферментативной деградации. Ксантановая камедь вступает в синергическое межмолекулярное взаимодействие с галактоманнанами - гуаровой камедью и камедью рожкового дерева (КРД), а также с конжаковым маннаном. Результатом этого являются улучшенные показатели вязкости при взаимодействии с гуаровой камедью и низкими концентрациями КРД. Взаимодействие с камедью рожкового дерева и конжаковым маннаном при более высоких концентрациях приводит к образованию мягких, эластичных и термообратимых гелей.

Размер и форма молекулы определяет химические и физические свойства. Ксантан является микробиологическим полимером. Молекулы ксантана адсорбируют воду, в результате чего формируется трехмерная сетка из двойных спиралей ксантана, связанных межмолекулярными водородными связями. Данная субстанция по

структуре подобна гелю, но в отличие от геля вязкий раствор ксантана обладает большой подвижностью. При значительном механическом воздействии происходит разрушение сетки, двойные спирали вытягиваются в направлении усилия, вязкость резко снижается. После прекращения воздействия трехмерная сетка макромолекул мгновенно восстанавливается, а вязкость возвращается к начальной. Исходя из этого, химически ксантан – это загуститель и стабилизатор, а не гелеобразователь [11].

Ксантан предотвращает отделение воды и расслоение эмульсий, не дает другим компонентам выпадать в осадок либо подниматься в верхние слои косметического средства. Не является по сути эмульгатором, но не дает масляным каплям в эмульсии сливаться. Не дает прозрачных растворов.

Раствор ксантана проявляет и другие свойства:

- устойчивость к ферментам, ПАВам, спиртам, высококонцентрированным растворам солей; выдерживает длительное присутствие 10 % лимонной кислоты, 20 % и 10 % уксусной; в растворе поваренной соли (5 - 20 %) вязкость 0,5 % раствора ксантана возрастает на 10 %; устойчив в присутствии 30 % глицерина, гликолей, этилового и изопропилового спирта;

- устойчивость к высоким и низким температурам, сохраняет структуру в диапазоне-18+120 °С при замораживании и размораживании, в горячем состоянии имеет более высокую вязкость;

- при взаимодействии с другими загустителями создает эффект синергизма: смеси камедей загущают сильнее, чем каждая по отдельности; с гуаровой камедью (гуараном) необходима пропорция 80:20 с большей частью гуара, а с камедью рожкового дерева (*Ceratonia siligua*) в равной пропорции. В последнем случае возможно даже гелеобразование. С водонабухающими (бентонитовыми) глинами и крахмалами дает увеличение вязкости.

Геллановая камедь — внеклеточный полисахарид, продуцируемый микроорганизмами *Sphingomonas elodea*, ранее известными как *Pseudomonas elodea*.

Геллановая камедь образует гели при низких концентрациях при охлаждении горячих растворов в присутствии катионов, способствующих гелеобразованию. Геллановая камедь существует в замещенной и в незамещенной форме. Свойства геля зависят от степени замещения, при этом замещенные формы образуют мягкие эластичные гели, а незамещенные - твердые и хрупкие [12].

Галактоманнаны являются резервными углеводами, представляющими собой полисахаридный запас клеточных стенок разнообразных альбуминовых или эндоспермных семян. Эндосперм этих семян развивается параллельно с зародышем, полностью его обволакивая. Эндосперм защищен оболочкой семени. В эндосперме семени содержится незначительное количество целлюлозы и абсолютно отсутствует лигнин. К широко используемым

относятся галактоманнаны из плодов гуара (*Cyamopsis tetragonoloba*), рожкового дерева (*Ceratonia siliqua*) и, в меньшей степени, кустарника тары (*Cesalpinia spinosa*) [13, 14].

Гуаровая камедь. В составе галактоманнанов которой содержится 33 – 40% галактозы, растворима в воде при температуре 25°C, если для этого созданы необходимые условия. Для растворения в воде большей части галактоманнанов камеди рожкового дерева, содержание галактозы и которых составляет около 17 - 21%, требуется нагревание в течение 10 минут при температуре 86 – 89°C с постоянным перемешиванием. Если содержание галактозы в галактоманнанах гуаровой камеди рожкового дерева под действием ферментов снижается до уровня менее чем 12%, конечные продукты становятся не растворимыми даже в горячей воде. Галактоманнаны камедей рожкового дерева, тары и гуара являются неионными [15].

Гидроксильные группы в молекулах галактоманнанов могут быть модифицированы с образованием неионных, анионных, катионных и амфотерных производных. Первичные и вторичные гидроксильные группы обладают практически одинаковой реакционной способностью. Обычно получают случайное распределение заместителей. Каждый остаток галактозы в боковых цепях содержит по четыре ОН-группы. Остаток маннозы основной цепи при наличии в нем галактозного бакового заместителя имеет две свободные вторичные ОН - группы, а незамещенный маннозный остаток - три ОН - группы. Максимальная средняя степень замещения (СЗ), следовательно, равна трем. Введение дополнительных заместителей на каждую гидроксильную группу приводит к молярному замещению. Галактоманнаны чувствительны к действию сильных кислот, органических кислот, таких как лимонная, уксусная и аскорбиновая, щелочей в присутствии воздуха, сильных окислителей, особенно при повышенных температурах, а также к действию рентгеновских лучей. При подобных воздействиях возможен различный уровень деполимеризации макромолекул.

И манноза, и галактоза содержат вицинальные вторичные гидроксильные группы, имеющие цис-расположение относительно друг друга и положениях 2, 3 и 3, 4 соответственно для маннозы и галактозы. Эти вицинальные цис-гидроксильные группы образуют циклические комплексы с соответствующими реагентами (такими, как борат). Полусухие процессы делают возможным производство производных и модифицированных продуктов, которые, в случае необходимости, можно промывать водой. Специальная анаэробная обработка сточных вод приводит к получению метана, который в заводских условиях становится дополнительным источником энергии.

Новые технологии делают возможным производство ионных, неионных и амфотерных гуаровых продуктов, которые при растворении в

воде образуют прозрачные растворы даже при степени замещения, равной 0,1. Очищенные гуаровые продукты применимы для пищевых целей. При растворении в воде они образуют растворы кристаллической чистоты. Более 90 % камеди рожкового дерева и камеди тары не подвергают дальнейшей химической обработке с образованием производных. Эти камеди используют непосредственно в индустрии пищевых добавок и кормов для домашних животных [16, 17].

Пектины – в переводе с греческого значит «застывший». Это растительное склеивающее вещество, относящееся к растворимым пищевым волокнам. Содержится пектин в плодах, овощах и корнеплодах. Он помогает им удерживать влагу, дольше храниться. В промышленности пектин извлекают из яблок, цитрусовых, сахарной свеклы и подсолнечника.

Впервые пектин был выделен из фруктового сока около 200 лет назад. Вслед за тем учёные обнаружили необычайно полезные свойства пектина – очищать живые организмы от токсинов и шлаков. Кроме того, он регулирует обмен веществ, очищает живые организмы от шлаков, сохраняя при этом микрофлору кишечника [7].

Основные свойства пектинов можно было бы, с некоторой натяжкой свести к желеобразованию, комплексообразованию и водорастворимости. Причем о растворимости можно говорить лишь условно, так как даже в большом количестве воды пектины не растворяются, а лишь образуют так называемый коллоидный раствор, в котором частички пектина присутствуют в мелкодисперсной форме. И чем на большее расстояние они удалены друг от друга (чем больше в нем воды), тем менее насыщенным является «раствор» [18, 19]

Выводы

Полисахариды, применяемые в качестве гидроколлоидов, позволяют решать технологические аспекты производства продуктов питания и оказывают положительное влияние на функционирование организма человека.

Литература

1. С.О.Филлипс, П.А. Вильямс, *Справочник по гидроколлоидам*. ГИОРД, С-Пб, 2006. 536 с.
2. Н.В. Гурова, *Функциональные свойства гидроколлоидов*. Учебно-методическое пособие «Химия пищевых гидроколлоидов», Москва, 2001. С. 12-34.
3. А.Л. Кочеткова, *Пищевые гидроколлоиды*. Пищевые ингредиенты, Москва, 2000. С. 10-11.
4. А.В. Булдаков, *Пищевые добавки*. Справочник, С-Пб, 2002. 293с.
5. А.Ю. Барановский, Э.А. Кондрашина, *Дисбактериоз и дисбиоз кишечника*. СПб., 2000. 209 с.
6. И.А.Кадникова, А.В. Подкорытова, С.В.Суховерхов, М.В.Суховеева, Хо-Донг Юн, *Известия ТИИРО*, 129, 69, 150-164(2001).
7. И.И. Птичкин, Н.М. Птичкина, *Пищевые полисахариды: структурные уровни и функциональность*. ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», Саратов, 2010. 164 с.
8. Л.З. Габдукаева, Е.В. Никитина, *Вестник Казан.*

- технол. унив.*, 6, 213- 215 (2013)
9. М.А.Сакварелидзе. Автореф. дисс. докт. хим. наук, Моск. гос. акад. тонкой хим. технологии им. М. В. Ломоносова, Москва, 2003. 44с.
 10. Е.В. Соколова Автореф. дисс. канд. биол. наук, Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток, 2012. 25с.
 11. И.Е. Лобанова. Дисс. канд. биол. наук, РГБ ОД, Новосибирск, 2006. 111 с.
 12. А.А. Хрипов. Дисс. канд. физико-математических наук, Санкт-Петербургский гос. ун-т, СПб, 2002.159 с.
 13. Е.С. Лапикова. Дис. канд. биол. наук, Всерос. науч. центр по безопасности биол. актив. веществ, Москва, 2009.198 с.
 14. И.Е. Лобанова, О.В. Анулов, В.Д. Щербухин, *Сиб. экол. журн.*, 3, 477-484 (2007).
 15. З.А. Guarda, С.М. Rosell, С. Benedito, М.Ј. Galotto, *Food Hydrocolloids*, 18, 241-247 (2004).
 16. I.G. Mandala, *Journal of Food Engineering*, 66, 291-300 (2005).
 17. С.М. Rossell, J.A. Rojas, С. Benedito de Barber, *Food Hydrocolloids*, 76, 256-258 (2001).
 18. Н.К. Романова, Д.В. Хрундин, *Вестник Казан. технол. унив.*, 20, 211- 212 (2013).
 19. N.T. Chichoyan, *Actual problems of Botany in Armenia*. Armenia, 2008. P.307-310.

© **А. Р. Ивлева** – асп. каф. пищевой инженерии малых предприятий КНИТУ, alla1987-87@mail.ru; **З. А. Канарская** - канд. тех. наук, доц. каф. пищевой биотехнологии КНИТУ, zosya_kanarskaya@mail.ru.

© **A. R. Ivleva** - Ph.D. Student, Department of food engineering in small enterprises, Kazan National Research Technological University, alla1987-87@mail.ru; **Z. A. Kanarskaya** - Ph.D, Associate Professor, Department of Food Biotechnology, KNRTU, zosya_kanarskaya@mail.ru.