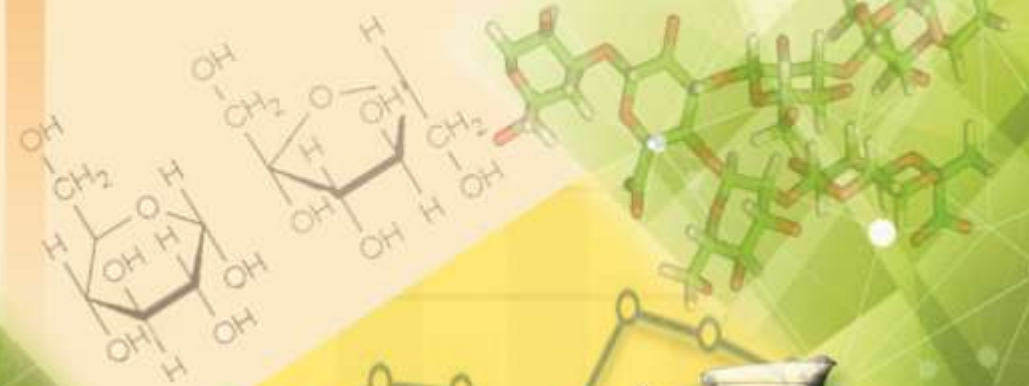


ТЕХНОЛОГІЯ ПОЛІСАХАРИДІВ та їх застосування у харчовій промисловості

Гачак Ю.Р., Ваврисевич Я.С.  
Михайлицька О.Р.

## ТЕХНОЛОГІЯ ПОЛІСАХАРИДІВ та їх застосування у харчовій промисловості



Міністерство освіти і науки України  
Львівський національний університет ветеринарної медицини  
та біотехнологій імені С. З. Гжицького

Гачак Ю.Р., Ваврисевич Я.С., Михайлицька О.Р.

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

**Навчальний посібник  
для студентів спеціальності  
181 «Харчові технології»**

**Львів – 2018**

Технології полісахаридів та їх застосування у харчовій промисловості: Навчальний посібник для студентів спеціальності 181 «Харчові технології». / Ю.Р. Гачак, Я.С. Ваврисевич, О.Р. Михайлицька. – Львів. – 2018. – 287 с.

Рецензенти:

**Івашків Л.Я.** – кандидат біологічних наук, доцент кафедри харчових технологій та оздоровчого харчування Львівського інституту економіки і туризму;

**Білонога Ю.Л.** – доктор технічних наук, професор кафедри загальнотехнічних дисциплін і контролю якості продукції, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій ім. С.З. Гжицького

У навчальному посібнику детально розглянуто актуальні питання харчової галузі, а саме – технології полісахаридів та їх застосування.

Посібник присвячено практичним аспектам виготовлення полісахаридів – целюлози, декстринів, харчових волокон, глікогену, гепарину, крохмалю, пектину, інуліну, камедей та хітину. Навчальний посібник містить рисунки, таблиці, схеми технологічних процесів виробництва полісахаридів.

Навчальний посібник рекомендовано для студентів, магістрантів, аспірантів, викладачів коледжів, вищих навчальних закладів, технологічних та екологічних спеціальностей.

Розглянуто і затверджено навчально-методичною комісією факультету харчових технологій та біотехнології ЛНУВМБ імені С. З. Гжицького.

(Протокол № 6 від 23 червня 2017 р.)

Літературний редактор і коректор Ірина Дурбак

© Гачак Ю. Р., Ваврисевич Я. С.,  
Михайлицька О. Р., 2018 р.

© Львівський національний  
університет ветеринарної  
медицини та біотехнологій  
імені С.З. Гжицького, 2018 р.

## ЗМІСТ

Передмова .....	9
РОЗДІЛ 1. ПОЛІСАХАРИДИ .....	10
1.1. Загальні відомості про полісахариди .....	10
1.1.1. Класифікація полісахаридів .....	11
1.1.2. Будова полісахаридів, поширення у природі та значення .....	12
1.1.3. Фізико-хімічні властивості полісахаридів .....	16
1.1.4. Джерела полісахаридів та їх вплив на організм людини .....	16
1.1.5. Функціональні властивості полісахаридів та їх використання у харчовій промисловості .....	18
1.2. Целюлоза (клітковина) .....	20
1.2.1. Геміцелюлоза .....	21
1.2.2. Метилцелюлоза .....	22
1.2.3. Гідроксипропілметилцелюлоза .....	24
1.2.4. Гідроксипропілцелюлоза .....	25
1.2.5. Карбоксиметилцелюлоза .....	25
1.2.6. Мікрофібрильована целюлоза .....	27
1.2.7. Мікрокристалічна целюлоза .....	27
1.2.8. Модифікація целюлози .....	28
1.2.9. Вміст та значення целюлози (клітковини) у харчових продуктах .....	29
1.3. Декстрини .....	32
1.3.1. Декстрини .....	33
1.3.2. Технологія декстринів .....	34
1.3.3. Застосування декстрину в харчовій промисловості .....	36
1.3.4. Циклодекстрини .....	37
1.3.4.1. Виробництво циклодекстринів .....	39
1.3.4.2. Використання циклодекстринів при виготовленні харчових продуктів .....	39
1.4. Поняття про харчові волокна .....	41
1.4.1. Групи харчових волокон .....	42
1.4.2. Класифікація харчових волокон .....	44
1.4.3. Джерела харчових волокон. Переваги та недоліки харчових волокон ..	46
1.4.4. Характеристика складових харчових волокон .....	50
1.4.5. Функції та значення харчових волокон в організмі .....	52
1.4.6. Роль та властивості харчових волокон .....	52
1.4.7. Технологія отримання харчових волокон із зернової сировини .....	53
1.4.8. Технологія отримання харчових волокон з виноградних вичавок .....	55
1.4.9. Технологічна схема отримання харчових волокон із трав .....	56
1.4.10. Біологічна цінність харчових волокон .....	57
1.4.11. Застосування харчових волокон у харчовій промисловості .....	59
1.5. Глікоген .....	60
1.6. Гепарин .....	64
1.6.1. Технологія отримання гепарину .....	65
1.6.2. Технологія отримання низькомолекулярного гепарину (НМГ).....	65

1.6.3. Застосування гепарину .....	66
Контрольні питання .....	68
Література .....	71
<b>РОЗДІЛ 2. КРОХМАЛЬ</b> .....	<b>72</b>
2.1. Загальні відомості про крохмаль .....	72
2.1.1. Джерела отримання крохмалю .....	72
2.1.2. Характеристика крохмалю .....	73
2.1.2.1. Амілаза та амілопектин – складові крохмалю .....	77
2.1.2.2. Характеристика амілолітичних ферментів .....	81
2.1.3. Ретроградація крохмалю .....	85
2.1.4. Гідроліз крохмалю .....	87
2.1.5. Основи виробництва крохмальної патоки .....	89
2.1.5.1. Технологічна схема виробництва крохмальної патоки .....	90
2.1.5.2. Технологічні схеми кристалізації гідратної глюкози .....	92
2.1.6. Крохмаль, як сировина для харчової промисловості .....	95
2.2. Технологія картопляного крохмалю .....	96
2.2.1. Технологічна характеристика картопляного крохмалю .....	96
2.2.2. Технологічна схема виробництва картопляного крохмалю .....	97
2.3. Технологія кукурудзяного крохмалю, нерафінованої олії та кукурудзяного корму .....	100
2.3.1. Характеристика кукурудзи як сировини для виробництва крохмалю .....	100
2.3.2. Кукурудзяний крохмаль. Технологічна схема виробництва кукурудзяного крохмалю .....	101
2.3.3. Технологічна схема виробництва нерафінованої олії .....	104
2.3.4. Технологічна схема виробництва кукурудзяного корму .....	105
2.4. Пшеничний крохмаль, технологічна характеристика та технологічна схема виробництва пшеничного крохмалю .....	106
2.5. Рисовий крохмаль, технологічна характеристика. Технологічна схема виробництва рисового крохмалю .....	108
2.6. Загальні відомості про крохмаль із тапіоки .....	109
2.7. Загальна характеристика модифікованих крохмалів .....	109
2.7.1. Розщеплені крохмалі .....	111
2.7.2. Розріджені крохмалі .....	113
2.7.3. Крохмалі, модифіковані кислотою .....	113
2.7.4. Окиснені крохмалі .....	114
2.7.5. Набухаючі крохмалі .....	115
2.7.6. Желюючий крохмаль .....	116
2.7.7. Екструдовані крохмалі .....	117
2.7.8. Стабілізовані крохмалі .....	117
2.7.9. Ефіри крохмалю і солей фосфорної кислоти .....	118
2.7.10. Ацетильовані крохмалі .....	120
2.7.11. Зшиті крохмалі .....	121
2.7.12. Заміщені крохмалі .....	122
2.7.13. Резистентні види крохмалю .....	122
2.8. Використання крохмалів у харчовій галузі .....	123
2.9. Санітарна та якісна характеристики крохмалю .....	126
Контрольні питання .....	130

Література .....	132
РОЗДІЛ 3. ПЕКТИН І ПЕКТИНОВІ РЕЧОВИНИ .....	133
3.1. Загальні відомості про пектин і пектинові речовини .....	133
3.1.1. Характеристика пектину .....	135
3.1.2. Властивості пектину та пектинових речовин .....	136
3.1.2.1. Розчинність пектинів .....	136
3.1.2.2. В'язкість пектинів .....	139
3.1.2.3. Желювання пектинів .....	141
3.1.2.4. Гнучкість пектинових ланцюгів .....	142
3.1.2.5. Поліелектролітичні властивості пектинів .....	142
3.1.2.6. Йонна селективність та комплексоутворююча здатність пектинів .....	143
3.1.2.7. Дія кислот і лугів на пектини .....	143
3.1.2.8. Розщеплення пектинових речовин під дією ферментів .....	145
3.1.2.9. Емульгуюча і піноутворююча властивість пектину .....	145
3.2. Технологія пектину .....	145
3.2.1. Сучасні промислові технології одержання пектину .....	146
3.2.2. Технологічні схеми одержання пектину .....	147
3.2.2.1. Технічні схеми одержання яблучного пектину .....	147
3.2.2.2. Одержання пектину шляхом ферментативного гідролізу яблучних вичавок .....	151
3.2.2.3. Технологія одержання пектину із вичавок цитрусових .....	152
3.2.2.4. Мембранна технологічна схема одержання пектину із фруктових вичавок .....	154
3.2.2.5. Технологічна схема отримання пектину із бурякового жому ...	155
3.2.2.6. Одержання пектину із гарбузового жому .....	157
3.2.2.7. Технологія пектину із суцвіття кошиків соняшнику .....	159
3.2.3. Виробництво пектинів у світі .....	161
3.3. Використання пектину в технологіях харчових продуктів .....	161
3.3.1. Технологічний процес концентрування білків знежиреного молока із використанням пектину .....	164
3.3.2. Застосування пектину у виробництві ковбасних та рибних виробів ...	165
3.3.3. Пектин як антиоксидант і радіопротектор .....	166
3.3.4. Пектин в парфюмерно-косметичній промисловості та медицині .....	167
Контрольні питання .....	170
Література .....	172
РОЗДІЛ 4. ІНУЛІН .....	173
4.1. Загальна характеристика інуліну .....	174
4.2. Типи інуліну .....	175
4.3. Значення інуліну для організму .....	175
4.4. Технологія інуліну .....	176
4.4.1. Технологічна схема виробництва інуліну з цикорію .....	176
4.4.2. Технологічна схема отримання інуліну з топінамбуру .....	176
4.5. Використання інуліну в харчових продуктах .....	178
4.6. Сучасні технології виробництва інуліну в світі .....	181
Контрольні питання .....	183

Література .....	184
РОЗДІЛ 5. КАМЕДІ .....	185
5.1. Загальна характеристика камеді .....	185
5.1.1. Класифікація і хімічна будова камеді .....	187
5.1.2. Фізико-хімічні властивості камеді .....	187
5.2. Загальні відомості про гідроколоїди .....	188
5.3. Синергізм .....	192
5.3.1. Синергізм у системах харчових колоїдів .....	192
5.3.2. Фактори, що впливають на прояв синергізму .....	193
5.4. Камеді з кори дерев .....	193
5.4.1. Камеді гхаті .....	193
5.4.2. Трагакант. Трагакантова камедь .....	194
5.4.3. Гуміарабік .....	197
5.4.4. Камедь карайї .....	199
5.4.5. Абрикосова камедь .....	200
5.4.6. Камедь бальзамового дерева .....	201
5.4.7. Смола сандарака .....	202
5.4.8. Смола модрини .....	202
5.5. Камеді насіння рослин .....	203
5.5.1. Галактоманани .....	203
5.5.2. Камедь гуари .....	204
5.5.3. Конжакова камедь .....	209
5.5.4. Камедь рожкового дерева .....	210
5.5.5. Камедь тара .....	211
5.5.6. Камедь пажитника сінного .....	212
5.6. Слизи .....	213
5.6.1. Будова та хімічний склад слизу .....	213
5.6.2. Зернова камедь .....	214
5.6.3. Камедеподібні слизи .....	215
5.6.4. Слань Церарії ісландської (ісландський мох) .....	215
5.7. Полісахариди (камеді) з морських водоростей .....	216
5.7.1. Полісахариди (камеді) бурих водоростей .....	216
5.7.1.1. Альгірати .....	216
5.7.1.2. Загальні відомості про альгінат натрію .....	217
5.7.1.3. Фізико-хімічні властивості альгінатів .....	218
5.7.1.4. Альгінові кислоти та альгірати .....	218
5.7.1.5. Утворення альгінатного гелю з використанням солей кальцію .....	221
5.7.1.6. Утворення альгінатного гелю з використанням похідних сполук .....	221
5.7.1.7. Утворення альгінатного гелю способом молочнокислого бродіння .....	221
5.7.1.8. Утворення альгінатного гелю з використанням морської води .....	222
5.7.2. Полісахариди (камеді) з червоних водоростей .....	223
5.7.2.1. Агар-агар .....	223

5.7.2.2. Агароїд .....	227
5.7.2.3. Технологія філлофорину.....	229
5.7.2.4. Каррагенани .....	229
5.7.2.5. Технологічна схема виробництва каррагенанів з водоростей <i>Chondrus crispus</i> .....	231
5.8. Полісахариди (камеді) мікробного походження .....	235
5.8.1. Ксантанова камедь.....	236
5.8.1.1. Одержання ксантанової камеді.....	237
5.8.1.2. Властивості ксантанової камеді.....	237
5.8.1.3. Застосування ксантанової камеді.....	238
5.8.2. Гелланова камедь .....	241
5.8.3. Рамзан .....	242
5.8.4. Політран .....	243
5.8.5. Пуллулан .....	243
5.8.6. Велан .....	245
5.8.7. Занфло .....	245
5.8.8. Курдлан .....	245
5.8.9. Керкогель R .....	246
5.8.10. Леван .....	247
5.8.11. Полігалактозамін .....	247
5.8.13. Ельсинан .....	248
Контрольні питання .....	249
Література .....	253
РОЗДІЛ 6. ХІТИН. ПОХІДНІ ХІТИНУ .....	254
6.1. Хітин .....	254
6.1.1. Загальна характеристика хітину .....	254
6.1.2. Хітин-глюкановий комплекс .....	254
6.1.3. Гідроліз хітин-глюканового комплексу гриба <i>Aspergillus niger</i> .....	255
6.1.4. Хімічний склад різних видів хітиновмісної сировини .....	256
6.1.5. Особливості панциру ракоподібних .....	258
6.1.6. Отримання хітину та хітозану з камчатського краба .....	260
6.1.7. Виробництво хітозану за допомогою ферментних препаратів .....	263
6.1.8. Одержання низькомолекулярного хітозану за допомогою гідролізу ..	264
6.1.9. Технологічний процес отримання натрієвої солі сукцинату хітозану	264
6.1.10. Технологія одержання ферментативного препарату трипсину .....	266
6.2. Апізан – низькомолекулярний хітин з підмору бджіл .....	268
6.2.1. Характеристика апізану .....	268
6.2.2. Виробництво хітозану (апізану) з підмору бджіл .....	268
6.3. Переробка хітозану в гранули .....	270
3.1. Одержання гранул хітозану .....	270
6.4. Функціональні властивості хітину та хітозану .....	272
6.4.1. Швидкість розчинення хітозану .....	272
6.4.2. Розчинення хітозану .....	272
6.4.3. Густина розчинів хітозану .....	272
6.4.4. В'язкість розчинів хітозану .....	272
6.4.5. Реологічні властивості хітозану .....	273



6.4.6. Емульгувальна здатність хітину та хітозану .....	273
6.4.7. Фізико-хімічні властивості хітозану .....	274
6.4.8. Показники якості хітозану .....	275
6.5. Зберігання, застосування хітину та хітозану .....	276
6.5.1. Вимоги до зберігання хітину та хітозану .....	276
6.5.2. Застосування хітозану .....	277
6.5.3. Сфери використання апізану .....	280
6.5.4. Основні властивості хітозану, необхідні для використання .....	280
6.5.5. Перспективні напрями використання хітину і хітозану .....	281
Контрольні питання .....	283
Література .....	285
ПІСЛЯМОВА .....	286

## ПЕРЕДМОВА

Широке застосування полісахаридів у харчовій промисловості – один із перспективних шляхів забезпечення конкурентоздатних продуктів як загального споживання так і профілактично-лікувального значення для населення будь-якого віку. Застосовуючи полісахариди у харчовій галузі промисловості створюються нові продукти харчування підвищеної харчової цінності, які здатні покращувати властивості продуктів, впливати на фізіологічні процеси в організмі людини, зокрема, стимулювати і покращувати опірність до різних захворювань. Полісахариди – клітковина, декстрини, харчові волокна та глікоген входять до переліку основних фізіолого-функціональних складових, які використовують для створення продуктів функціонального призначення.

Тож, на даний час інтерес до полісахаридів істотно зріс. Тенденцією останніх десятиріч стало застосування полісахаридів як джерела різних інгредієнтів, які використовують у створенні різних смачних харчових продуктів.

Крім цього, полісахариди застосовуються в різних галузях промисловості, а саме: фармацевтичній, косметологічній та медицині, оскільки вони відіграють важливу роль у функціонуванні живого організму. Вони мають широкий спектр біологічної активності та застосовують як пом'якшувальні і проти виразкові засоби. Один з них, сульфатований глікозаміноглікан змішаної полісахаридної природи, гепарин, служить важливим препаратом у фармації та медицині. Також полісахариди використовують як сорбент радіонуклідів в організмі.

У посібнику «Технологічно-біохімічні особливості полісахаридів», розділ «Полісахариди» у доступній формі подано матеріал, який відповідає типовій програмі «Технологія полісахаридів та їх застосування у харчовій промисловості з даної навчальної дисципліни, для підготовки фахівців ОС «Бакалавр» спеціальності «Харчові технології» у вищих навчальних закладах II-IV рівнів акредитації.

У посібнику висвітлено загальні властивості полісахаридів, їх класифікація, джерела полісахаридів, клітковини, декстринів, харчових волокон, глікогену, гепарину, схеми виготовлення харчових волокон, циклодекстринів, застосування їх у промисловості. Для кращого представлення матеріалу наведено таблиці, рисунки та додатки.

Метою посібника з навчальної дисципліни «Технологія полісахаридів та їх застосування у харчовій промисловості» є допомогти глибше ознайомитись з полісахаридами їх властивостями, складом та використанням у харчовій промисловості, а також розширити свої знання у застосуванні цих речовин у медицині та фармації.

Автори висловлюють щире подяку колективу кафедри технології органічних продуктів Львівського національного університету «Львівська політехніка» за цінні пропозиції висловлені під час написання цього посібника.

## РОЗДІЛ 1. ПОЛІСАХАРИДИ

### 1.1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ПОЛІСАХАРИДИ

Полісахаридами називають природні полімери, що є продуктами реакції поліконденсації моносахаридів. Мономерами для утворення полісахаридів можуть бути пентози, гексози та інші моносахариди. До полісахаридів (гліканів) відносять вуглеводи, утворені з фрагментів моносахаридів, кількістю більше 10, які зв'язані між собою за допомогою глікозидних зв'язків. Полісахариди, які розповсюджені в природі, побудовані із сотень і, навіть, тисяч фрагментів моносахаридів. Властивості цих високомолекулярних сполук досить істотно відрізняються від інших вуглеводів. Як правило, полісахариди менш розчинні у воді, ніж моно- та олігосахариди, не мають солодкого смаку, стійкі до змін рН середовища і температури.

Полісахариди різноманітні за будовою, локалізацією в клітинах і за своїми фізико-хімічними властивостями. Особливо різноманітні полісахариди, які синтезуються мікроорганізмами. Мікробні полісахариди поділяють на внутрішньоклітинні, локалізовані в цитоплазмі, та позаклітинні – полісахариди слизу, капсул, чохлів. Більшість полісахаридів біологічно активні та підвищують стійкість мікроорганізмів до вірусних і бактеріальних інфекцій, володіють протипухлинною дією, а також антигенною специфічністю. Тому вони знаходять все більш ширше використання в медицині та фармацевтичній промисловості та ін.

Надзвичайно широкі перспективи використання полісахаридів у зв'язку з їх гелеутворюючими та реологічними властивостями як згущувачів сиропів, для пакування продуктів тощо. Водні розчини окремих полісахаридів надзвичайно стабільні у широких межах рН і температури, тому знаходять використання при добуванні газу та нафти. Можливості полісахаридів розкриті далеко не повністю, тому їх вивчення веде до розширення сфери використання.

Більшість мікроорганізмів синтезують полісахариди із різних джерел вуглецю, які забезпечують їх ріст, – вуглеводів, спиртів, карбонових кислот тощо. Природа та концентрація вуглеводного джерела в середовищі суттєво впливає на утворення полісахаридів, що полягає в утворенні глікозидного зв'язку між моносахаридними одиницями; при цьому глікозильний донор передає глікозил на акцептор-затравку, звільняючись при цьому. Акцепторами служать олігосахариди, у низці випадків – недобудований полісахарид – «затравка». Полімеризація йде до утворення готового полісахариду за участю специфічних глікозилтрансфераз, які відщеплюють фрагменти лінійного ланцюга недобудованого глікана і переносять їх на той же чи аналогічний ланцюг у визначеному положенні. Синтез полісахаридів визначається умовами культивування продуцента та складом поживного середовища, які визначають можливість та інтенсивність їх утворення, а також склад, структуру і, відповідно, властивості.

Суттєве значення мають не тільки якісний склад вуглеводної сировини, яка використовується, але і концентрація, так як ефективний синтез полісахаридів здійснюється на середовищах із високим вмістом вуглеводного

субстрату. Кількість субстрату не впливає на склад полісахаридів, чинить вплив на швидкість росту мікроорганізмів і кількісний вихід полісахаридів. Суттєвою також є роль фосфатів та йонів Мангану, Магнію, Кальцію, які є кофакторами синтезу полісахаридів. рН і температура середовища впливають на накопичення гліканів по-різному. Важливим є також достатній рівень аерації культури.

Виробництво полісахаридів є специфічним для кожного та визначається природою, локалізацією, властивостями та галуззю використання гліканів і, безумовно, фізіологічними особливостями продуцента. Ефективнішим є одержання внутрішньоклітинних екзополісахаридів, так як їх концентрація є вищою, менше проблем на стадії виділення та очищення, однак у ході ферментації виникають труднощі із транспортом кисню із газової фази в рідку (при підвищенні екскреції гліканів у середовище його в'язкість зростає). Наслідком цього є зниження росту клітин та затримання продукування полісахаридів. Тому середовище доводиться розбавляти у десятки разів і після видалення клітин продуцента – концентрувати.

Спектр промислових продуцентів та полісахаридів, які випускаються, досить різноманітний. Провідними країнами-виробниками полісахаридів є США, Франція (ксантан, курдлан), Росія (декстран), Японія (пуллан, курдлан).

### 1.1.1. Класифікація полісахаридів

Для характеристики полісахаридів важливо знати, із яких залишків моносахаридів побудований ланцюг, яким чином вони зв'язані між собою і чим відрізняється їх макроструктура.

Існує декілька видів класифікації:

- за типом моносахаридів, які входять до складу полісахариду;
- за джерелами виділення полісахаридів;
- за функціональним значенням;
- за біологічною функцією.

За типом моносахаридів розрізняють гомополісахариди і гетерополісахариди. Гомополісахариди побудовані із залишків моносахаридів однакового типу (амілоза, амілопектин, глікоген, целюлоза, пектин). А саме: побудовані з молекул глюкози полімери, називаються глюканами, деколи конкретизуючи особливості побудови ланцюга (тип глікозидного зв'язку та номеру гідроксильних груп), через які утворені зв'язки. Наприклад, лінійну амілозу називають  $\alpha$ -D-(1-4)глюкан, а целюлозу  $\beta$ -D-(1-4)глюкан.

Гетерополісахариди містять залишки двох або більшого числа моносахаридів, для яких важлива послідовність їх чергування в молекулі полімеру (гіалуронова кислота, альгінова кислота, арабіноглюкогалактани, хондроїтинсульфати, гепарин та ін.).

За джерелами виділення полісахариди поділяють на три групи:

- фітосахариди (інулін, пектин, целюлоза, амілоза, амілопектин, ламінарин та ін.);
- полісахариди мікроорганізмів (манганіти та ін.);
- зоополісахариди (глікоген, хітин, хондроїтинсульфати, гепарин та ін.).

З точки зору функціонального значення полісахариди поділяють на структурні, резервні та полісахариди з іншими функціями. Найважливішими структурними полісахаридами є целюлоза (рослини), хітин (комахи та ракоподібні), гіалуронова кислота і хондроїтинсульфати (тварини). Основними резервними полісахаридами є крохмаль (амілопектини + амілоза) і глікоген. Полісахариди з іншими функціями – камеді, слизи та ін.

За фізіологічною роллю полісахариди поділяються:

– метаболіти – моносахариди та олігосахариди, що беруть участь у біохімічних процесах, є вихідними речовинами вторинного синтезу;

– запасуючі речовини – полісахариди, що виконують резервну функцію (крохмаль, інουλін, деякі галактоманани, пектинові речовини, іноді моно- та олігосахариди);

– структурні або скелетні речовини – целюлоза та геміцелюлоза, які є головним опорним матеріалом рослинної клітини.

За біологічною функцією полісахариди поділяються:

– енергетична – служить енергетичним резервом клітини (крохмаль, глікоген, камеді, деякі слизи тощо);

– захисна – капсульні полісахариди мікроорганізмів, гіалуронова кислота та гепарин – у тканинах тварин, камеді – у рослин;

– підтримуюча водний баланс – завдяки колоїдним і аніонним властивостям слизей, пектинових речовин, полісахаридів водоростей, а також вибіркової йонної проникності клітин;

– забезпечуюча специфічні міжклітинні взаємодії та імунологічні реакції: клітинні поверхні та мембрани, утворені складними полісахаридами; гліколіпіди – найважливіші компоненти мембран нервових клітин і оболонки еритроцитів; вуглеводи клітинних поверхонь часто зумовлюють взаємодію клітин і оболонки еритроцитів; вуглеводи клітинних поверхонь часто зумовлюють взаємодію клітин з вірусами тощо.

За функціональним призначенням полісахариди поділяють на структурні та резервні. Важливими структурними полісахаридами є целюлоза, пектинові речовини, хітин, а головними резервними полісахаридами є глікоген, крохмаль, інουλін (у тварин і рослин відповідно), захисні, що утворюються у відповідь на ушкодження рослин (слизи, камеді тощо).

У цьому розділі розглянемо характеристики та властивості целюлози, клітковини, харчових волокон, декстрину, глікогену тощо.

### **1.1.2. Будова полісахаридів, поширення у природі та значення**

Вищі полісахариди – високомолекулярні речовини, молекули яких містять сотні й тисячі залишків молекул моносахаридів, які зв'язані між собою глікозидними зв'язками – утворюють лінійні або розгалужені ланцюги. Тому їх можна розглядати як поліглікозиди. За особливостями хімічної будови ці сполуки поділяються на гомополісахариди та гетерополісахариди.

Полісахариди гідролізуються кислотами і ферментами на значно простіші цукри, аж до вихідних моноз. Ті, які гідролізуються з утворенням однієї монози, називаються гомополісахаридами. А якщо утворюється суміш двох і

більше моносахаридів – гетерополісахаридами. В утворенні полісахаридів можуть брати участь як пентози, так і гексози. У першому випадку утворюються пентозани: арабани із арабінози, крилани із ксилози і т.д., у другому випадку – гексозани. Гексозани мають найбільше значення для живих організмів. Найважливішими представниками гексозанів, побудованими із глюкози є: крохмаль, глікоген, клітковина (або целюлоза), із фруктози – інулін. Їх загальна формула –  $(C_6H_{10}O_5)_x$ .

Крім цього, вважають, полісахариди поділяються на полісахариди I порядку (олігосахариди) та полісахариди II порядку (полісахариди), які в свою чергу поділяють на гомополісахариди та гетерополісахариди (рис. 1.1.).

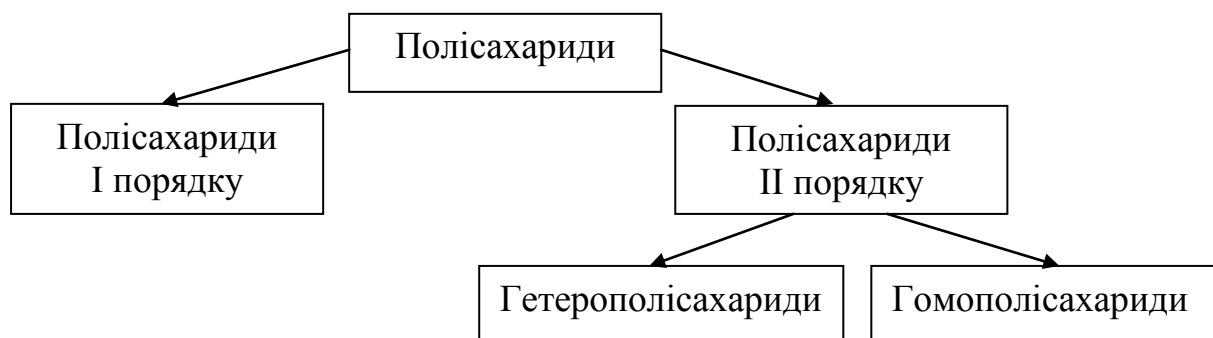


Рис. 1.1. Класифікація полісахаридів

Розглянемо коротку характеристику полісахаридів I порядку (олігосахаридів).

Олігосахариди – це полісахариди, молекули яких містять від 2 до 10 залишків моносахаридів, з'єднаних глікозидними зв'язками. Відповідно до цього розрізняють дисахариди, трисахариди і т.д.

Дисахариди – складні цукри, кожна молекула яких у результаті гідролізу розпадається на дві молекули моносахаридів. Дисахариди, разом з полісахаридами, є одним з основних джерел вуглеводів у харчуванні людей і тварин. За будовою дисахариди є глікозидами, в яких дві молекули моносахаридів зв'язані глікозидним зв'язком.

До дисахаридів належать мальтоза, сахароза і лактоза (рис. 1.2.).

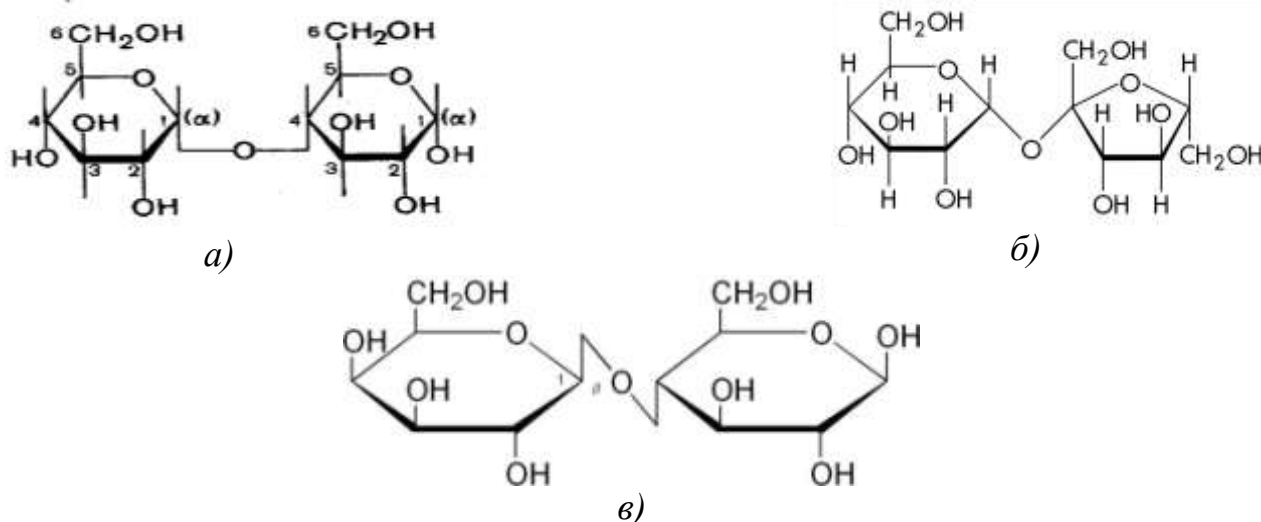


Рис. 1.2. Структурні формули:  
а) мальтоза; б) сахароза; в) лактоза

Мальтоза –  $\alpha$ -глюкопіранозил-(1,4)- $\alpha$ -глюкопіраноза, утворюється як проміжний продукт у результаті дії амілаз на крохмаль (або глікоген).

Сахароза – звичайний харчовий цукор. Молекула сахарози складається з одного залишку  $\alpha$ -D-глюкози і одного залишку  $\beta$ -D-фруктози. На відміну від більшості дисахаридів, сахароза не має вільного напівацетального гідроксилу і не має відновних властивостей.

Дисахарид лактоза міститься в молоці та складається з  $\beta$ -D-галактози і D-глюкози.

Серед природних трисахаридів найбільш відомою є рафіноза, що містить залишки фруктози, глюкози і галактози. Вони знаходяться в значних кількостях у цукровому буряку і в багатьох інших рослинах, зокрема у бобових. Загалом, олігосахариди присутні в рослинних тканинах.

Полісахариди II порядку за загальними принципами будови поділяються на дві групи: гомополісахариди (складаються з однакових моносахаридних ланок) або їх похідних і гетерополісахариди (складаються із моносахаридних ланок різних типів).

Гомополісахариди поділяються на вуглеводи тваринного (глікоген, хітин), рослинного (крохмаль, клітковина, целюлоза, харчові волокна, пектин) та мікробного (декстран) походження.

Також розрізняють лінійні та розгалужені полісахариди. Лінійні полісахариди мають вид ланцюга. Таку структуру мають целюлоза, амілоза, мукополісахариди (рис. 1.3.а).

Розгалужені полісахариди можуть мати структуру двох типів (рис. 3.б, в).

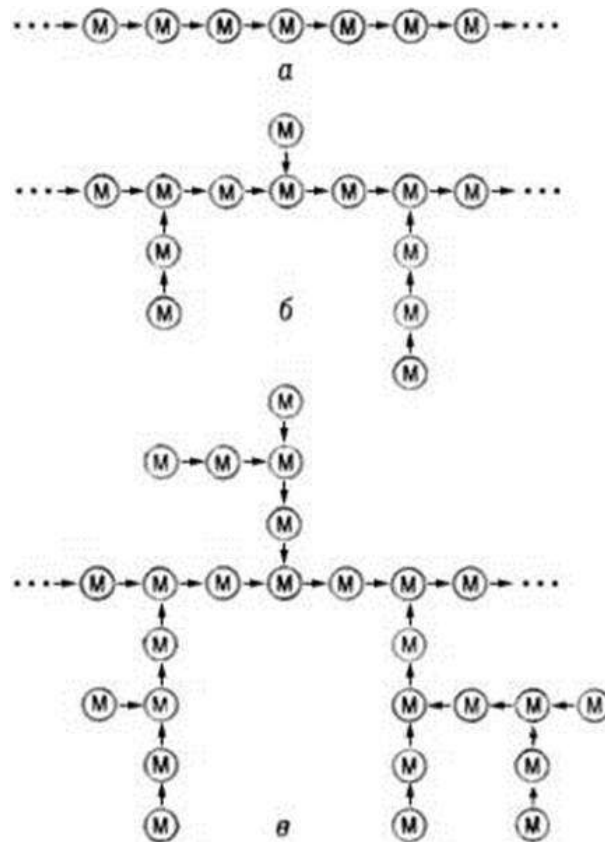


Рис. 1.3. Структури полісахаридів:  
а – лінійна; б, в – розгалужені; М - моносахарид

Манани дріжджів і камеді рослин побудовані по типу б, а глікоген, амілопектин і галактан з виноградного равлика *Helix pomatia* (рис. 1.4.) – по типу в (рис. 1.3.).



Рис. 1.4. Равлик виноградний *Helix pomatia*

Тип структури полісахаридів у значній мірі визначає їх фізико-хімічні властивості, наприклад розчинність у воді. Такі лінійні полісахариди як целюлоза і хітин, нерозчинні у воді. В них енергія міжмолекулярної взаємодії більша, ніж енергія гідратації. Високорозгалужені полісахариди з неупорядкованою структурою добре розчиняється у воді (рис. 1.5.).

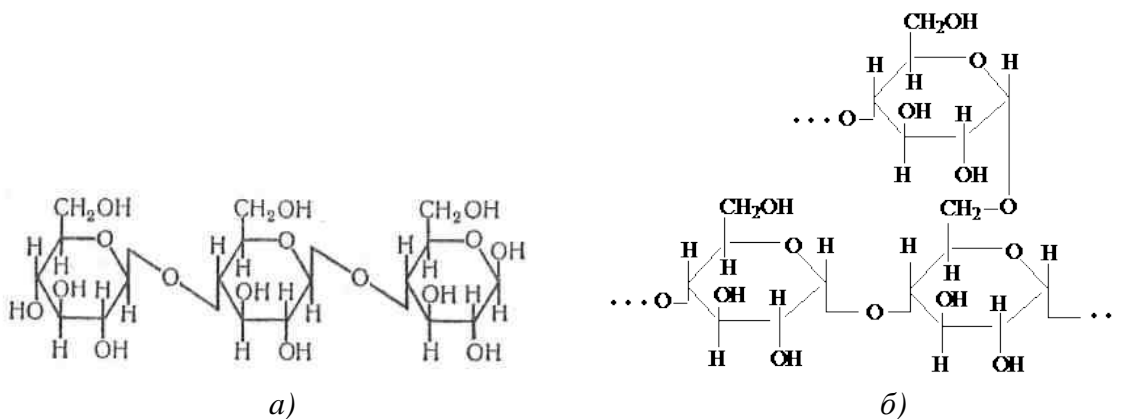


Рис. 1.5. Структури полісахаридів:  
а) лінійні; б) розгалужені

Хімічні реакції, в яких беруть участь полісахариди, такі ж, які характерні для моносахаридів. Тільки ступінь протікання їх для полісахаридів, як правило, нижча. Це реакції окиснення гідроксильних і відновлення карбоксильних, а також введення нових груп та ін. Хімічно модифіковані полісахариди часто характеризуються новими, цінними для практики властивостями, які були відсутні у вихідних сполук. Більшість полісахаридів стійкі до дії лугів; при дії кислот протікає їх деполімеризація-гідроліз. Залежно від умов проведення кислотного гідролізу, отримують моносахариди або олігосахариди. Гідроліз молекул гетерополісахаридів, які містять різні за кислотністю типи глікозидних зв'язків, протікає селективно.

Полісахариди широко застосовуються в різних галузях промисловості: хімічній, харчовій, медичній, фармацевтичній та ін.



### 1.1.3. Фізико-хімічні властивості полісахаридів

Розглядаючи фізико-хімічні властивості полісахаридів, варто звернути увагу на такі характеристики:

- аморфні, рідкокристалічні речовини;
  - молекулярна маса від 200 до декількох мільйонів;
  - без запаху;
- розчинні:
  - у лугах;
  - у воді (глікоген, декстрин) або утворюють драгли (пектин, агар, альгінові кислоти) – складні та розгалужені;
- не розчинні:
  - у воді (целюлоза, хітин, крилани, манани) – лінійні;
  - у спирті;
  - в органічних розчинниках (хлороформи, етилацетати);
  - з водних розчинів осаджуються 3-х кратним об'ємом спирту;
  - здатні набухати;
  - оптично активні;
  - утворюють комплекси з металами та низькомолекулярними органічними сполуками;
  - гідроксильні групи здатні до етерифікації та окиснення;
  - карбоксильні групи можуть бути етерифіковані, відновлені;
  - аміногрупи аміноцукрів можуть бути ацильовані.

### 1.1.4. Джерела полісахаридів та їх вплив на організм людини

Основні групи полісахаридів, що споживаються людиною, поділяють на рослинні:

- фруктоолігосахариди (ФОС), містяться в багатьох рослинах (наприклад в коренеплодах топінамбура). Вони беруть участь у нормалізації кров'яного тиску, сприяють зниженню рівня холестерину і ліпідів у крові. В кишківнику фруктоолігосахаридами живляться бактерії;

- целюлоза – це тверда частина волокон рослин, нерозчинна у воді. Призначення целюлози, яка входить до складу БАД, - сприяти перистальтиці кишківника. Целюлоза адсорбує відходи метаболізму, які виводяться з організму разом з нею. До складу біодобавок зараз додають штучно одержану мікрокристалічну целюлозу;

- галактани – розчинні полісахариди. Вони містяться у вівсі. Набрякаючи, вони зв'язують жовчні кислоти і виводять їх з організму, понижуючи тим самим, рівень холестерину в крові. Вони виводять з організму й інші продукти обміну, токсичні речовини, регулюють рівень цукру в крові;

- камеді (гуммі) – це затверділий сік дерев, у тому числі й фруктових (абрикоса, вишня, черешня). При їх розчиненні утворюється клейкий колоїдний розчин, що дозволяє використовувати їх при лікуванні гастритів, колітів, ентероколітів, виразках кишківника;

– пектини – речовини здатні утворювати студні. Сировиною для виробництва пектинів слугують яблучні, цитрусові, гарбузові вичавки, цукровий жом та ін. Властивість пектинів набрякати, дозволяє використовувати їх як продукт, що покращує роботу шлунково-кишкового тракту. Пектини зв'язують і виводять з організму токсичні речовини, в тому числі й важкі метали;

– слизи використовуються в тих же випадках, що й пектин і камеді. Вони містяться у вівсянці, рисі, перловій крупі, насінні льону тощо;

– крохмаль складається з глюкозних залишків і має обволікаючу властивість. Крохмаль стимулює синтез вітаміну В<sub>6</sub> бактеріями товстого кишківника, гальмує процес підвищення рівня цукру в крові. На крохмаль припадає до 80 % всіх вуглеводів, що споживає людина.

Крім того, полісахариди – це джерело гомополісахаридів та біологічно активних гетерополісахаридів. До гетерополісахаридів відносяться – агар, карагінан, амілоза, амілопектин, інулін.

Біологічно активні гетерополісахариди складають камеді, слизи (камедеподібні слизи), пектинові речовини, глюкоманани тощо. Всі представники гомополісахаридів та гетерополісахаридів містяться в рослинних організмах і можуть служити джерелом цих полісахаридів. Крім цього, певну кількість різних полісахаридів містять і мікроорганізми, які також мають своє відповідне використання у різних галузях промисловості (рис. 1.6.).

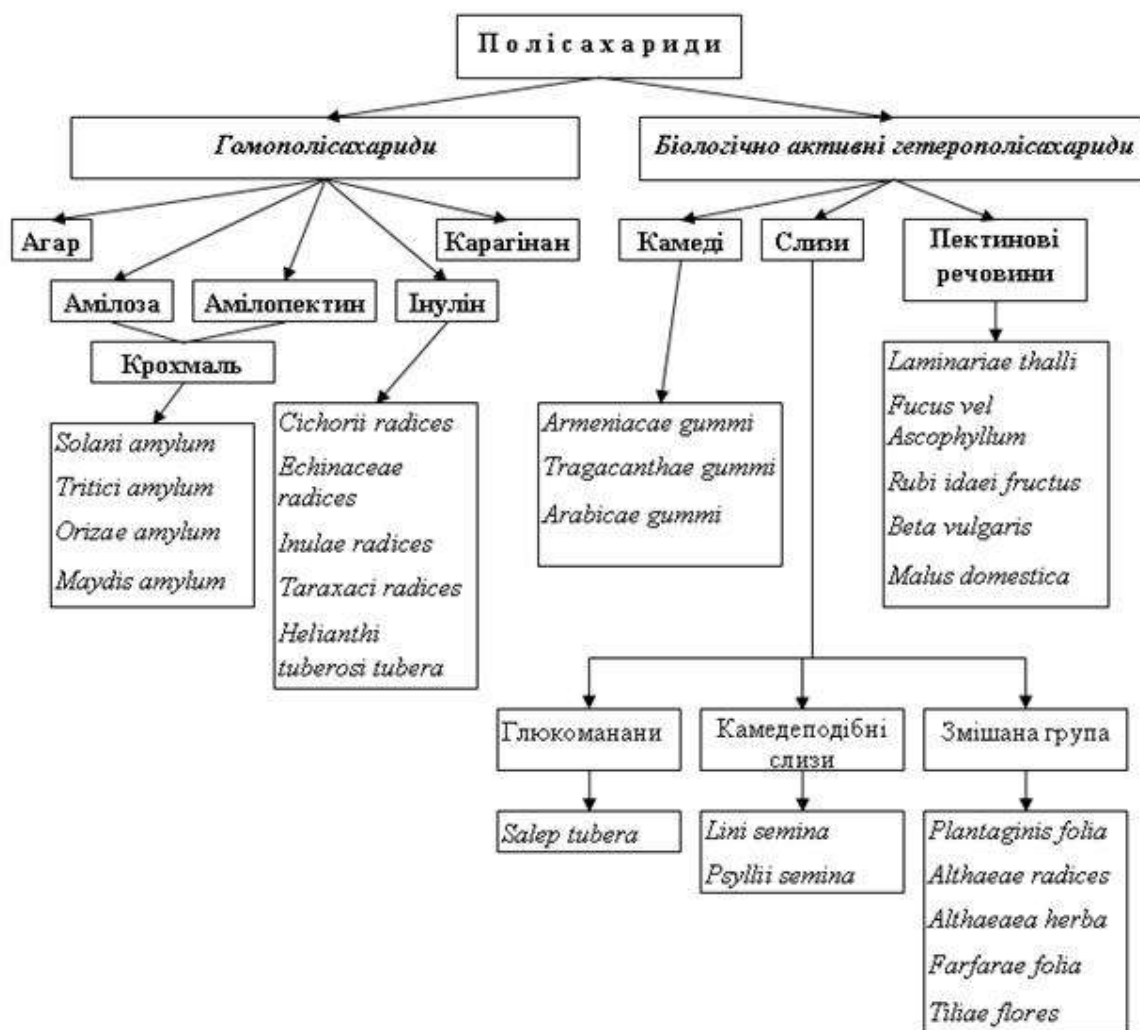


Рис. 1.6. Джерела полісахаридів

### 1.1.5. Функціональні властивості полісахаридів та їх використання у харчовій промисловості

Полісахариди присутні в харчових продуктах, виконують важливу функцію, яка полягає в забезпеченні їх якості та текстури: твердості, крихкості, густини, загущення, в'язкості, клейкості, гелеутворюючої здатності, відчуття в роті. Саме завдяки полісахаридам утворюється структура харчового продукту – м'яка або крихка, набрякла або желеподібна.

Усі розчинні полісахариди дають в'язкі розчини через великий розмір їх молекул. Серед натуральних харчових полісахаридів найменш в'язкими є розчини гуміарабіку. В'язкість залежить від розміру молекули, форми і заряду. Якщо молекула має заряд за рахунок іонізації присутніх у ній карбоксильних груп, то ефект впливу заряду може бути дуже великим в усіх випадках, окрім дуже кислих розчинів. В'язкість залежить від присутності поліелектролітів (впливають на конфігурацію і розмір молекули) та природи присутніх сторонніх речовин (можуть спричинити гальмівну дію на витікання полімеру).

Все, що змушує нерозчинні лінійні молекули перетворюватись на більш витягнуті, призводить до збільшення в'язкості та, відповідно, в результаті якої-небудь дії молекули стають менш лінійними, тобто компактнішими або згорнутими, в'язкість розчину при цьому зменшується.

Полісахариди використовуються як харчові добавки в харчовій промисловості, як гелеутворювачі, згущувачі, стабілізатори 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 найдорожчих водоростей, а саме: анфельція, геллідіум, граціллерія, еухеум (E406 – агар-агар, агароїд);
- камеді рослинного походження (E410 – камедь рожкового дерева; E411 – вівсяна камедь; E412 – гуарова камедь або гуаран; E413 – камедь трагаканта; E414 – гуміарабік; E416 – камедь каренії; E417 – тари камедь; E418 – гелланова камедь; E419 – камедь чхаті; E425 – конжакова камедь та ін.);
- камеді бактеріального походження (E415 – ксантанова камедь або ксантан);
- пектини;
- крохмалі;
- целюлоза та її похідні (E460i – целюлоза дрібнокристалічна; U460ii – целюлоза порошкоподібна; U461 – метилцелюлоза; E462 – етилцелюлоза; E463 – гідроксипропілцелюлоза; E464 – гідроксипропілметилцелюлоза; E465 – метилетилцелюлоза; E466 – карбоксиметилцелюлоза; E466 – карбоксиметилцелюлоза; E467 – етилгідроксидцелюлоза; E468 – кроскамелоза; E469 – карбоксиметилцелюлоза ферментована).

Слід зазначити, що полісахариди використовують як харчові добавки функціонального призначення як індивідуально, так і в сумішах: комплекси харчових стабілізаторів (згущувачів) – це складні суміші полісахаридів, кожен з

яких впливає на властивості кінцевого продукту. Регулюючи співвідношення полісахаридів у 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 вискоєфективних, селективних, функціональних систем у технології харчових продуктів. Показники суміші полісахаридів-гелеутворювачів, які визначають ступінь і природу синергізму, такі: диспергованість сухих порошоків у воді та 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).

Методи виділення полісахаридів залежать від їх властивостей, насамперед розчинності. Розчинність полісахаридів у воді різна, тому розчинні полісахариди можна вилучати екстракцією водою або кислими чи лужними розчинами. Якщо ж полісахариди практично нерозчинні у воді, значно ліпше вилучати супутні речовини. Використовують аналогічні процеси для виділення целюлози і хітину, речовин, які характеризуються високою хімічною стійкістю.

## 1.2. ЦЕЛЮЛОЗА (КЛІТКОВИНА)

Целюлоза (клітковина) – моноглюкан складається з лінійних ланцюгів  $\beta$ -D-(1,4)-глюкопіранозних одиниць. Виняткова лінійність целюлози дає можливість молекулам асоціювати. Цей процес має місце наприклад, в деревах і інших рослинах. Целюлоза має аморфні та кристалічні ділянки і саме аморфні зони піддаються дії розчинників і хімічних реагентів. У виробництві харчових продуктів знаходить застосування мікрокристалічна целюлоза, для отримання якої використовують кислотний гідроліз целюлози. В цьому випадку аморфні ділянки гідролізовані кислотою, негідролізованими залишаються тільки невеликі кислотостійкі ділянки. Цей продукт використовується як наповнювач і компонент реології в низькокалорійних харчових продуктах.

У макромолекулі целюлози присутні три вільні гідроксильні групи, які можуть утворювати між- і внутрішньомолекулярні зв'язки, що зумовлює появу кристалічного порядку. Кристалічна целюлоза існує у вигляді чотирьох основних поліморфних форм, а саме I, II, III та IV.

Целюлоза природного походження існує у вигляді поліморфної форми. Целюлоза I є найбільш розповсюдженою. Тривимірна структура її дуже складна і до цього часу залишається до кінця не з'ясованою (рис. 1.7.). Поліморфна форма целюлоза I може бути перетворена в іншу стабільну форму – целюлоза II шляхом регенерації або вилужування. При обробці целюлози I чи II рідким амоніаком або деякими амінами, – це етилендіамін, отримують целюлозу III<sub>I</sub> та III<sub>II</sub> відповідно. При термічній обробці останніх, утворюються кристалічні форми IV<sub>I</sub> та IV – відповідно.

Варто нагадати, що молекула целюлози (клітковини) значно міцніша, ніж молекула крохмалю. Вона утворена від 1800 до 10000 залишків молекули глюкози. Молекулярна маса може сягати кількох мільйонів. Лінійна структура клітковини сприяє утворенню багатьох волокнистих матеріалів (льон, конопля).

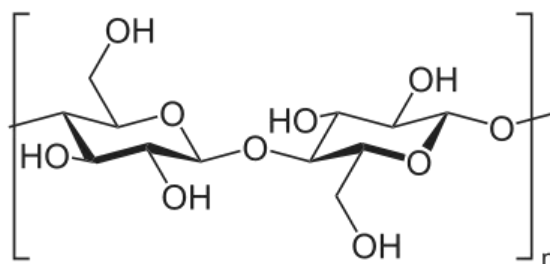


Рис. 1.7. Структурна формула клітковини (целюлози)

Кожна ланка молекули клітковини має три гідроксильні групи, як і молекула крохмалю (рис. 1.8.).

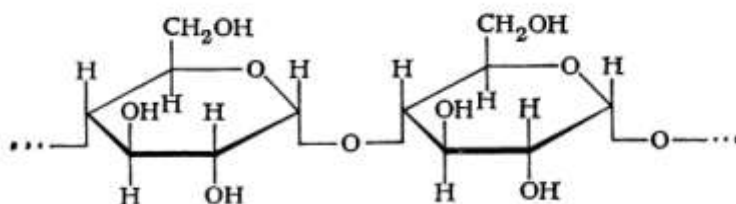


Рис. 1.8. Молекула крохмалю

Клітковина добре горить з виділенням чималої кількості теплоти. Одна з головних властивостей клітковини – її гідроліз. Ця реакція є основою для виробництва етилового спирту (гідролізного). Реакція гідролізу відбувається значно важче, ніж крохмалю. Він може відбуватись лише під впливом концентрованих сильних кислот і мікроорганізмів. При нетривалій дії кислот утворюється амілоїд, який використовується для виробництва пергаменту. При тривалому впливі кислот утворюється геміцелюлоза, кінцевим продуктом гідролізу є *D-глюкоза*. Взагалі, хімічні властивості целюлози (клітковини) залежать, насамперед, від джерела її отримання, умов виділення та очищення.

У харчових продуктах стабілізаторами, згущувачами, драглеутворювачами слугують фізично і хімічно модифіковані целюлози, основними з яких є: мікрокристалічна целюлоза (МКЦ); карбоксиметилцелюлоза (КМЦ), метилцелюлоза (МЦ), гідроксипропілцелюлоза (ГПЦ); гідроксипропіл-метилцелюлоза (ГПМЦ).

### 1.2.1. Геміцелюлоза

Клітинні стінки рослин є комплексною матрицею, що складається з целюлози, лігніну і геміцелюлоз. Геміцелюлози – клас полісахаридів, які не засвоюються людським організмом. Геміцелюлози – це гетерогенні полісахариди, утворені із мономерних фрагментів *D-глюкози*, *D-ксилози*, *D-манози*, *L-арабінози*, *D-галактози*, *D-арабінози*, *D-фруктози*, глюкуронової, мануринової і *L-O-метил-D-глюкуронової* кислот. Геміцелюлози класифікуються за основним фрагментом полімерного ланцюга, зокрема, крилани, складені із зв'язаних фрагментів  $\beta$ -1,4-ксилози, а манани – із фрагментів  $\beta$ -1,4-манози (рис. 1.9.).

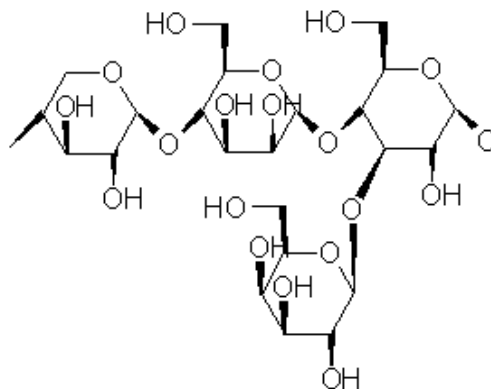


Рис. 1.9. Полімерний ланцюг геміцелюлози

Рис, пшениця, жито містять геміцелюлози, які називаються глюкуроноарабіноксиланами. У м'яких сортах дерев – це смерека, сосна, ялина, арабіноглюкуронооксилани посідають друге місце, а основними геміцелюлозами є галактоглюкоманани. У сортах твердих порід дерев, зокрема, берези, тополі, дубу, основними геміцелюлозами є *L-O-метил-D-глюкуронооксилани*, а кількість глюкомананів – значно менша.

Геміцелюлози утворюють матрицю для целюлозних мікрофібрил за допомогою водневих зв'язків і ван-дер-ваальсових сил.

Геміцелюлоза може функціонувати як основна та резервна. Насіння, в якому вона утворює незалежні шари на стінках, мобілізуються під час дозрівання рослин. Ці полісахариди часто асоціюються з присутністю целюлози і лігніну. Вони відрізняються від целюлози складом фрагментів моносахаридів, довжиною ланцюга та розгалуженням. Зважаючи на відсутність кристалічних областей і менший ступінь полімеризації (СП < 200), хімічна та термічна стабільність геміцелюлози менша, ніж целюлози. В природі геміцелюлози існують у вигляді гідратованих полімерів, які, звичайно, зв'язують три молекули води. Вважається, що геміцелюлози відіграють роль головного молекулярного фактора щодо орієнтації вільнорадикального зв'язування мономерів лігніну. Для геміцелюлоз характерні функції контролю тих молекул, які передають сигнал фрагментам рослинної клітини.

Доволі велика роль геміцелюлозам відводиться в харчовій промисловості – у хлібопекарській галузі, в фармацевтичній – при виготовленні пілюль та капсул, розчинних порошків, у косметичній – при виготовленні протівікових кремів тощо. Присутність геміцелюлоз у пекарських виробках має важливе значення завдяки здатності зв'язувати воду. У приготуванні пшеничного тіста вони покращують якість замісу, зменшують енергію перемішування, беруть участь у формуванні структури тіста, зокрема в формуванні клейковини, що у результаті сприяє отриманню хорошого об'єму хліба. Геміцелюлози сповільнюють черствіння хліба.

Друга важлива функція геміцелюлоз у харчових продуктах полягає в тому, що вони, як харчові волокна, утворюють частину неперетравлюваного комплексу, що надзвичайно важливо для перистальтики кишківника.



а)



б)



в)

*Рис. 1.10. Використання геміцелюлози у промисловості:*

*а) хлібопекарська промисловість (хліб, здоба);*

*б) фармацевтична промисловість (капсули, порошки);*

*в) харчова промисловість (хрусти, хлібці)*

### **1.2.2. Метилцелюлоза**

Метилцелюлоза (МЦ), Е 461 – ефір целюлози та метанолу, білий аморфний порошок, формула її  $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_3)_x]_n$ . Типові значення  $x=1,4-2$ . Метилцелюлоза розчинна в холодній воді, деяких органічних кислотах, спиртах і ефірах, але нерозчинна в більшості органічних розчинниках. У водних розчинах метилцелюлоза сумісна з водорозчинними ефірами целюлози, синтетичними та природними полімерами. Водні розчини метилцелюлози псевдопластичні, практично не мають тиксотропних властивостей. Характеризується вона добре

вираженою в'язкістю, яка залежить від молекулярної маси та її концентрації, а також стабільністю при рН 2–12 і температурі 20 °С. При температурі 55-56 °С проявляє здатність до желатинізації. При зниженні температури, гель руйнується. Температура желатинізації знижується з підвищенням молекулярної маси метилцелюлози та додаванням до розчину добавок (фенол, солі). Метилцелюлоза гідролізується із зменшенням молекулярної маси у водних розчинах мінеральних кислот та лугів у присутності  $O_2$ . Вона може піддаватись ферментативному гідролізу при довготривалому зберіганні її водних розчинів на повітрі.

Метилцелюлоза (МЦ) – перший етер целюлози (рис. 1.11.), який почали виготовляти в промислових масштабах. Властивості розчинів МЦ визначаються, насамперед, ступенем заміщення, який для концентрованих МЦ становить 1,4-2,2. Застосування етерів целюлози неіонного типу в харчових продуктах базується на їх чотирьох ключових властивостях: ефективне згущення, здатність утворювати плівки, поверхнева активність і, можливо, найважливіше, здатність утворювати термореверсійні драглі, які розплавляються при охолодженні.

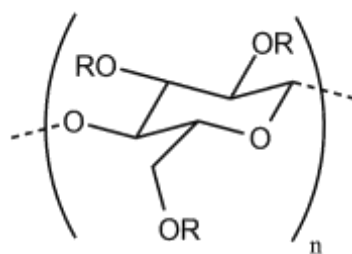


Рис. 1.11. Структурна формула метилцелюлози

Водні розчини МЦ при концентрації понад за 1,5 % при нагріванні утворюють драглі, які при охолодженні руйнуються і знову утворюється розчин. Цей процес можна повторити декілька разів без жодних змін властивостей. Міцність драглів зростає при збільшенні молекулярної маси полімеру і досягає максимуму при  $M=40$  кДа, а її подальше збільшення майже не впливає на реологічні властивості драглів. Цікавою властивістю МЦ є здатність концентруватись на поверхні межі розділення фаз олія-вода та повітря-вода. Серед іншого, це призводить до стабілізації пін та емульсій, позитивного впливу на м'якушку, підйом тіста, випікання тощо.

Властивості розчинів МЦ визначаються, насамперед, ступенем заміщення, який для комерційних метилцелюлоз становить 1,4-2,2. Застосування етерів целюлози неіонного типу в харчових продуктах базується на їх чотирьох ключових властивостях: ефективне згущення, здатність утворювати плівки, поверхнева активність і, найважливіше, здатність утворювати термореверсійні драглі, які розплавляються при охолодженні. Водні розчини МЦ при концентрації більше 1,5% при нагріванні утворюють драглі, які при охолодженні руйнуються і знову утворюється розчин. Цей процес можна повторити декілька разів без жодних змін властивостей. Міцність драглів зростає при збільшенні молекулярної маси полімеру і досягає максимуму при  $M = 40$  кДа, а її подальше збільшення майже не впливає на реологічні властивості драглів. Крім термогелеутворення водні розчини МЦ здатні



утворювати драгли при додаванні солей, а саме фосфатів, сульфатів та карбонатів. Їх дія полягає у руйнуванні водневих зв'язків між МЦ та водою. Крім того, додавання деяких солей, таких як поліфосфат натрію, дозволяє знизити температуру драглеутворення і отримати драгли МЦ при кімнатній температурі. Бар'єрні властивості МЦ дозволяють зменшити ступінь поглинання жиру при смаженні.

Крім термогелеутворення водні розчини МЦ здатні утворювати драгли при додаванні солей, а саме: фосфатів, сульфатів та карбонатів. Їх дія полягає у руйнуванні водневих зв'язків між МЦ та водою. Крім того, додавання деяких солей, зокрема, поліфосфату натрію, дозволяє знизити температуру драглеутворення та отримати драгли МЦ при кімнатній температурі. Бар'єрні властивості МЦ дозволяють зменшити ступінь поглинання жиру при смаженні продукту. Метилцелюлозу включають до рецептів гамбургерів, сосисок, картопляних фрикадельок, безглютенових хлібобулочних виробів та ін. (рис. 1.12.).



*Рис. 1.12. Використання метилцелюлози:  
а) гамбургери; б) сосиски; в) картопляні фрикадельки*

Е 461 – метиловий ефір целюлози, застосовують у харчовій промисловості як згущувач і стабілізатор в'язкості та концентрації. Крім того, у харчових продуктах, метилцелюлоза може виконувати функції вологоутримуючого агента (наприклад в пекарських виробках), інгібітора синерезису (заморожені продукти), пом'якшувача і стабілізатора емульсій (соуси, салати, приправи). Вона може бути наповнювачем для низькобілкових харчових продуктів, сприятливо впливає на текстуру і структуру виробів. Крім того, її використовують при виробництві оболонки лікарських препаратів, мазей, крапель та ін.

### **1.2.3. Гідроксипропілметилцелюлоза**

Гідроксипропілметилцелюлоза (ГПМЦ) (Е 464) або метилгідроксипропілцелюлоза (МГПЦ), як і МЦ, відноситься до неіонних, розчинних у воді етерів целюлози. В харчовій промисловості для цієї сполуки використовують обидві назви – ГПМЦ та МГПЦ. Ці похідні целюлози на відміну від КМЦ є набагато менш гігроскопічними і на вигляд це білий порошок з нейтральним смаком і ароматом. Ступінь заміщення ГПМЦ становить 1-2,3.

Подібно до метилцелюлози, характерною особливістю ГПМЦ вважається здатність до термодраглеутворення. При підвищенні температури розчину, відбувається незначне зменшення в'язкості, а потім при досягненні певного значення температури відбувається різке її зростання, при подальшому збільшенні температури в'язкість і міцність драглів майже не змінюється. Цей

феномен пояснюється послабленням взаємодій між молекулами води і полімером та посиленням міжмолекулярних взаємодій між полімерами, які викликані дегідратацією. Температура утворення драглів і їх текстура залежить від ступеня заміщення ГПМЦ. Порівняно із МЦ, драгли ГПМЦ утворюються при більш високих температурах. На відміну від твердих, ламких драглів МЦ, вони характеризуються більш м'якою текстурою. Термічне драглеутворення є зворотнім, тобто при застосуванні ГПМЦ зменшуються втрати соусів і приправ при нагріванні, покращується утримання форми у сосисках, гамбургерах, дієтичному хлібі тощо. ГПМЦ має високу поверхневу активність, тому вона слугує стабілізатором емульсій і пін. Присутність солей та цукрів зменшує дію стабілізаторів емульсій і пін. Присутність солей і цукрів зменшує температуру драглеутворення. Так, додавання 2 % хлориду натрію знижує температуру драглеутворення 2 % розчину ГПМЦ на 10-15 °С. ГПМЦ має велике значення для виробництва соусів, сосисок, безглютенових виробів тощо.

#### **1.2.4. Гідроксипропілцелюлоза**

Гідроксипропілцелюлоза (ГПЦ), Е463 – розчинний у воді етер целюлози, який виготовляється як у вигляді гранул, так і порошку білого кольору з нейтральним смаком. Цей полімер розчинний у більшості органічних розчинниках, зокрема, в гліцерилі та етиловому спирті. ГПЦ не розчиняється у воді при температурі вищій 45 °С. Осадження відбувається при підвищенні температури розчину від 40 до 45 °С. Температуру осадження можна зменшити за рахунок додавання цукрів або солей. Наприклад, додавання 10 % сахарози дозволяє зменшити температуру осадження на 5-8 °С, а 40 % сахарози – на 20 °С. ГПЦ характеризується високим ступенем розгалуження, зумовленим взаємодією нової вторинної гідроксильної групи з пропіленоксидом. Величина молярного заміщення ГПЦ, які виготовляються в промисловості, знаходиться в межах від 3 до 4,5. Подібно до метилцелюлози ГПЦ має велику поверхневу активність – значення поверхневого натягу її 0,1 % водного розчину становить 43,6 дин/см<sup>2</sup>, але, на відміну від МЦ, гідроксипропілцелюлоза не утворює термодраглів. Завдяки цій своїй властивості гідроксипропілцелюлоза слугує, насамперед, стабілізатором пін у спеціально виготовлених харчових продуктах.

#### **1.2.5. Карбоксиметилцелюлоза**

Карбоксиметилцелюлоза (КМЦ) – це аніонний, лінійний, розчинний у воді полімер, який має існувати як у формі кислоти, так і у вигляді її натрієвої солі або суміші цих двох форм (рис. 1.13.). Як правило, для виробництва харчових продуктів застосовують натрієву сіль, оскільки кислота нерозчинна у воді. КМЦ, яку використовують для виготовлення харчових продуктів, часто називають «целюлозна гума» (Е 466). Вперше КМЦ була синтезована в Німеччині як замітник желатину.

Ступінь заміщення комерційної КМЦ знаходиться в межах від 0,4 до 1,5. Міжмолекулярні взаємодії гідроксильних груп і, відповідно, ступінь заміщення, визначають розчинність КМЦ. Якщо ступінь заміщення КМЦ < 0,3, то цей

полімер можна розчинити лише у розчині лугу, а коли ступінь заміщення досягає 0,7, кристалічні скупчення істотно руйнуються, сприяючи отриманню полімера, який добре розчинний у воді. Як і більшість поліелектролітів, КМЦ чутлива до зміни рН середовища. Проте в'язкість розчинів КМЦ майже не змінюється в межах рН від 4 до 9. При низьких рН утворюється вільна кислота, що призводить до осадження полімеру, а при рН > 10 суттєвим стає лужний розклад КМЦ.

Залежно від порядку додавання на в'язкість розчину КМЦ можуть впливати солі. Додавання солей до розчину КМЦ веде до меншого зниження в'язкості, ніж карбоксиметилцелюлози – до розчину солі. Для уникнення цієї проблеми, рекомендують спочатку додавати КМЦ у воду для забезпечення ефективності гідратації. Псевдопластичність (тенденція до зменшення в'язкості при збільшенні інтенсивності перемішування) розчинів КМЦ зменшується при збільшенні ступеня заміщення і при значенні ступеня заміщення > 1 стає майже непомітною.

Найчастіше використовується натрієва сіль карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ). Її отримують обробкою целюлози лугом і хлороцтовою кислотою.

Завдяки реологічним властивостям і відсутності токсичності та засвоюваності Na-КМЦ знаходить широке застосування у харчових продуктах. Вона виконує роль загусника в начинках, пудингах, м'яких сирах, фруктових желе. Її здатність утримувати вологу робить її корисною в пекарських виробках, морозиві та різних заморожених десертах, де вона інгібує зростання кристалів.

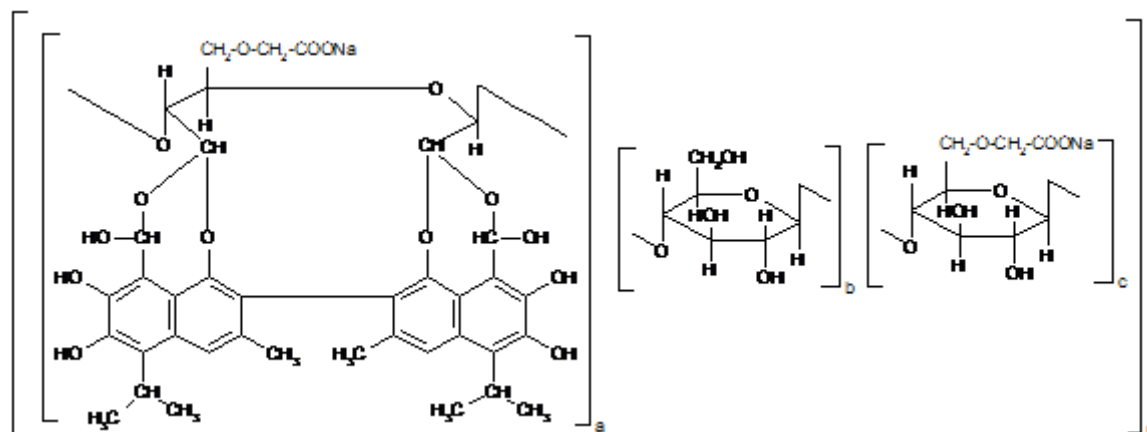


Рис. 1.13. Карбоксиметилцелюлоза (Na-КМЦ)

Вона уповільнює зростання кристалів цукру в кондитерських виробках, глазурі та сиропях, що має важливе значення при тривалому зберіганні виробів. Вона сприяє стабілізації емульсій у соусах і салатних приправах, використовується при виробництві низькокалорійних продуктів. У низькокалорійних напоях, насичених CO<sub>2</sub>, вона сприяє збереженню карбону (IV) оксиду.

Карбоксиметилцелюлозу застосовують також у виробництві сухих сокових концентратів, деяких кисломолочних продуктів тощо.

### 1.2.6. Мікрофібрильована целюлоза

Мікрофібрильовану целюлозу (МФЦ) отримують шляхом інтенсивного перемішування суспензії целюлози при високому тиску. Ця обробка перетворює целюлозу в мікрофібрилярні фрагменти. Мікрофібриляція практично не змінює ступінь полімеризації целюлози. На відміну від природної целюлози МФЦ має значно більшу вологоутримуючу здатність. Суспензії МФЦ характеризуються псевдопластичною тиксотропною поведінкою. В'язкість МФЦ не змінюється при збільшенні рН середовища.

### 1.2.7. Мікрокристалічна целюлоза

Мікрокристалічну целюлозу (МКЦ) отримують при обробці природної целюлози хлоридною кислотою для розчинення її аморфних ділянок, внаслідок чого залишаються лише кристалічні фрагменти (рис. 1.14.).

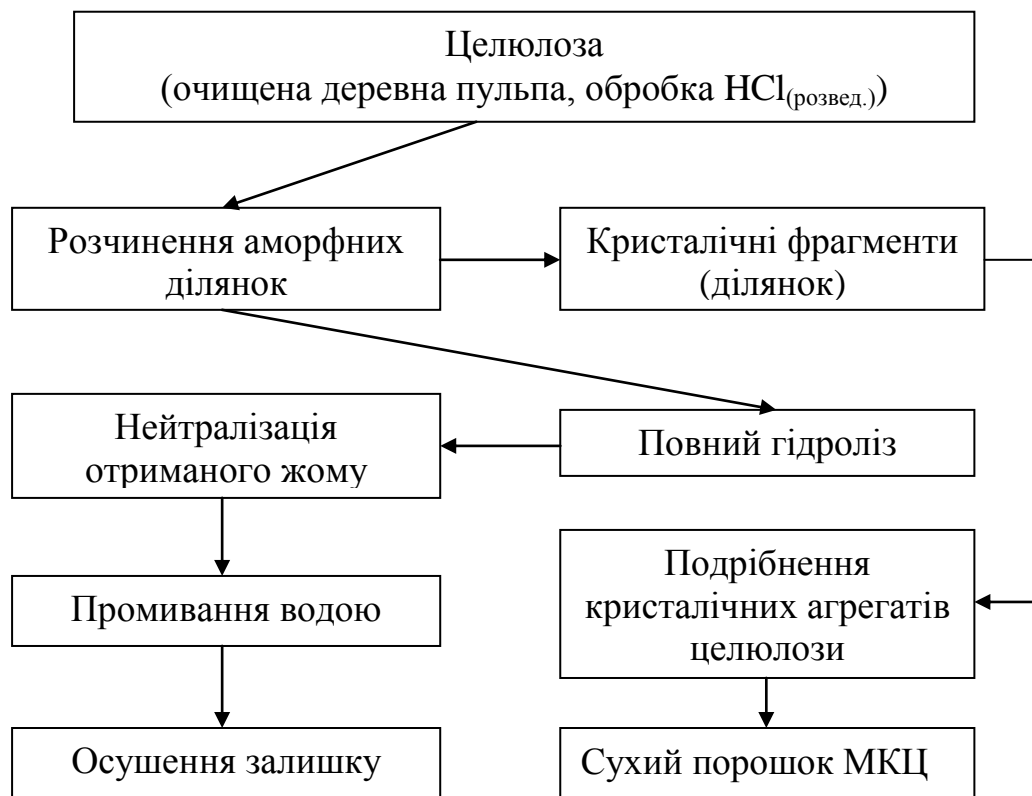


Рис. 1.14. Схема одержання мікрокристалічної целюлози (МКЦ) та сухого залишку

Спочатку розведену мінеральну кислоту додають до очищеної деревної пульпи. Кислота переважно реагує з менш упорядкованими аморфними частинами целюлозного полімеру, залишаючи незайманими кристалічні ділянки. Після повного гідролізу отриманий жом нейтралізують і промивають великою кількістю води. Залишок осушують, а кристалічні агрегати целюлози розмелюють з одержанням порошку МКЦ. Цей матеріал використовують у вигляді сухого порошку або суміші з водорозчинним полімером (найчастіше карбоксиметилцелюлозою), який діє як бар'єрний дисперсант таким чином, що

полімер розчиняється при інтенсивному перемішуванні. Ці колоїдні дисперсні системи мають низку корисних властивостей, а саме термічну стійкість, стабілізують емульсії та піни, контролюють утворення кристалів льоду, модифікують текстуру, можуть бути структуроутворювачами і заміниками жирів. Такий набір характеристик робить МКЦ унікальною серед інших розчинних гідроколоїдів. Мікрокристалічна целюлоза – важливий інгредієнт для виробництва морозива, заморожених десертів, майонезу і соусів для салатів з низьким вмістом жирів, молочних та інших напоїв, хлібопекарських виробів тощо.

Вперше мікрокристалічну целюлозу на початку 60-х років минулого століття почала виготовляти компанія American Viscose Corporation. МКЦ, яку іноді називають целюлозний гель, застосовують у харчовій промисловості завдяки низці корисних властивостей, зокрема як замітник цукру і жирів.

### 1.2.8. Модифікація целюлози

Для поліпшення функціональних властивостей целюлоза зазнає ряд модифікацій її структури як фізичних (мікрофібрильована та мікрокристалічна целюлоза), так і хімічних (метил-, карбоксиметил-, гідроксипропілцелюлоза). Серед хімічно модифікованих похідних целюлози саме етери знайшли широке застосування завдяки своїй поверхневій активності та здатності утворювати драглі при нагріванні. Найбільш відомим серед них є карбоксиметилцелюлоза, метилцелюлоза та гідроксипропілметилцелюлоза (рис. 1.15.).

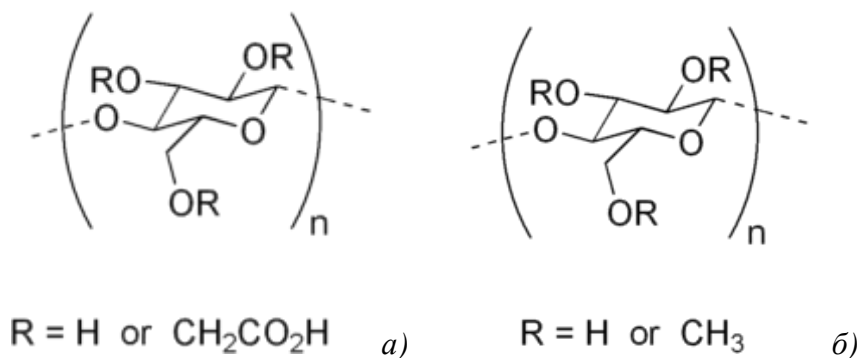


Рис. 1.15. Модифікація целюлози:  
а) карбоксиметилцелюлоза; б) метилцелюлоза

Етери целюлози отримують за допомогою реакції етерифікації, яка відбувається в лужному середовищі при участі відповідних алкілгалогенідів. Для синтезу карбоксиметилцелюлози та гідроксипропілцелюлози замість алкілгалогенідів застосовують хлорацетат натрію та ін.

Крім типу заміщення похідні целюлози характеризують за ступенем заміщення (СЗ) і рівнем молярного заміщення. Термін ступінь заміщення використовують для сполук, які блокують вільні гідроксильні групи, а молярне заміщення – для реагентів, які сприяють подальшому зростанню молекулярного ланцюга. Рівень молярного заміщення – це кількість моль алкілуєчого агента у

моль ангідроглюкози молекули целюлози.

При виборі тієї чи іншої похідної целюлози для виробництва харчових продуктів слід враховувати таке:

- а) хімічну структуру полімеру;
- б) його молекулярну масу;
- в) присутність активних інгредієнтів у харчовій матриці;
- г) тип обробки при виготовленні харчових продуктів;
- д) фізичні властивості полімеру.

Визначальним фактором є хімічна природа похідних целюлози. Наприклад, збільшення кількості карбоксильних залишків у ланцюгу целюлози підвищує гідрофільність, а алкільних фрагментів – гідрофобність полімерного ланцюга. Зростання гідрофільності сприяє утворенню у воді сполук, а саме, моно- та дисахаридів, оскільки гідрофобний полімер має властивості поверхнево активної речовини. Молекулярна маса полімеру визначає в'язкість його водних розчинів, яка збільшується при використанні полімерів із великим ступенем полімеризації. Крім того, поверхнева активність зростає при використанні похідних целюлози з низьким ступенем полімеризації. Інші складові харчових продуктів впливають на вибір типу целюлози. Наприклад, карбоксиметилцелюлоза з огляду на її іонну природу, взаємодіє з білками. Зміна умов зовнішнього середовища, насамперед температури, також впливає на вибір типу целюлози. Молекули метилцелюлози при високій температурі взаємодіють між собою, що часто призводить до збільшення твердості виробів при нагріванні. Фізичні властивості, форма похідних целюлози також можуть змінювати характеристики кінцевих виробів.

### **1.2.9. Вміст та значення целюлози (клітковини) у харчових продуктах**

Клітковина – найпоширеніший у природі полісахарид, що складає основну частину оболонок рослинних клітин. Клітковина містить комплекс міцелярної целюлози, аморфних геміцелюлоз. Цей рослинний полісахарид зумовлює еластичність, стійкість та міцність рослинних клітин. У чистому вигляді клітковина – біла волокниста речовина без запаху і присмаку, нерозчинна у воді, ефірі й спирті. Майже не засвоюється травним трактом вищих тваринних організмів, проте розщеплюється в шлунку жуйних тварин та кишковому тракту комах. Це зумовлено наявністю у них мікроорганізмів-симбіонтів (мезофільних та термофільних, аеробних і анаеробних бактерій, актиноміцетів родів *Trichoderma*, *Chaetonium*, *Fusarium* та ін.), які виділяють ферменти гідролази – целюлазу й целобіазу, що розщеплюють целюлозу та фермент ксиланазу, що розщеплює геміцелюлози. У разі ферментативного гідролізу клітковини, спочатку утворюється дисахарид целобіоза ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ), а потім глюкоза.

Целюлозоруйнівні мікроорганізми здійснюють розщеплення всього рослинного матеріалу на планеті, відіграють важливу роль у процесах мінералізації та кругообігу вуглецю в природі.

Існує два види клітковини – розчинна і нерозчинна. Кожен з них унікальний і володіє специфічними корисними властивостями.

Розчинна клітковина – дуже стійка до травних ферментів у порожнині рота, шлунку та тонкій кишці. У цю категорію входять смоли, пектин, інулін. Розчинна клітковина не може забезпечити великою кількістю енергії. Ця клітковина міститься в овочах, бобах, ячмені, вівсі та в деяких інших продуктах (табл. 1.1.). Вона стабілізує рівень цукру в крові, ліпопротеїдів низької щільності, підсилює захист від онкологічних захворювань.

Таблиця 1.1

**Вміст клітковини у деяких продуктах харчування**

№ п/п	Продукт	Вміст клітковини (%)
1.	Висівки	44
2.	Сушений або свіжий мигдаль	15
3.	Зелений горошок	12
4.	Цільна пшениця	9,6
5.	Цільнозерновий хліб	8,5
6.	Арахіс	8,1
7.	Бобові	7,0
8.	Родзинки	3,8
9.	Сочевиця	3,8
10.	Свіжа зелень	3,8
11.	Молода морква	3,1
12.	Броколі	3,0
13.	Капуста	2,9
14.	Яблука	2,0
15.	Біле борошно	2,0
16.	Картопля	2,0
17.	Рис	0,8
18.	Грейпфрут	0,6

Нерозчинна клітковина не перетравлюється в організмі. Зокрема це: лігнін, целюлоза або геміцелюлоза. Цей вид клітковини міститься в пшениці та овочах. Нерозчинна клітковина не взаємодіє з водою. У воді вона розбухає та збільшується в об'ємі. Сприяє роботі кишківника.

Як уже згадувалося, клітковина може бути дуже різного походження, зокрема, її можна виділити з водоростей та трави, в деревині її від 50 до 70 %, бобових до 90 %, волокна льону і коноплі в основному також складаються з клітковини. Саме клітковину використовують для виготовлення паперу, бавовняних тканин, фотоплівки, целофану, целюлоїду та деяких вибухових речовин.

Нині це невід'ємний атрибут усіх галузей промисловості: її додають до деяких видів паштетів, напівфабрикатів, ковбас, хліба і здоби, зернових сніданків, кондитерських виробів, сумішей для морозива, спредів, майонезів, соусів, продуктів сирних, згущених, рослинних вершків тощо (рис. 1.16.).



*Рис. 1.16. Клітковина у харчових продуктах:  
 а) паштети; б) ковбаси; в) хліб та здоба; г) зернові сніданки;  
 д) спреди; е) рослинні вершки*

Чинні стандарти не забороняють цього робити, але тільки якщо мова йде, наприклад, про продукт сирний, а не про сир. Що стосується ковбас, то згідно нормативних документів, ковбаса, залежно від сорту, повинна містити певний відсоток м'ясної сировини (від 100 до 60 % для ковбас другого сорту).

У м'ясних та м'ясо-рослинних консервах додавання клітковини при максимальному використанні жирної сировини зменшує присмак жирності, значно знижує собівартість, поліпшує процес дозування і фасування.

Крім цього, додавання рослинної клітковини впливає на енергетичну цінність страви (наприклад, сирних запіканок) – вона підвищується за рахунок вмісту в рослинній клітковині білків, жирів, складних вуглеводів. Також збільшується вміст мінеральних речовин, до яких входять Кальцій, Магній, Ферум, Цинк, Купрум, при цьому збільшується і корисність страви. Варто зазначити, що харчові вироби з додаванням клітковини, характеризуються лікувально-профілактичною дією.



### 1.3. ДЕКСТРАНИ

Декстрини  $H(C_6H_{10}O_5)_xOH$  – група бактеріальних полісахаридів, які складаються із залишків  $\alpha$ -D-глюкопіранози (рис. 1.17.). Молекули декстранів – розгалужені ланцюги, лінійна частина яких містить 1,6-зв'язки та невелику кількість 1,3-зв'язків. У деяких декстранах, які зустрічаються не часто, бувають 1,6 та 1,3 зв'язки.

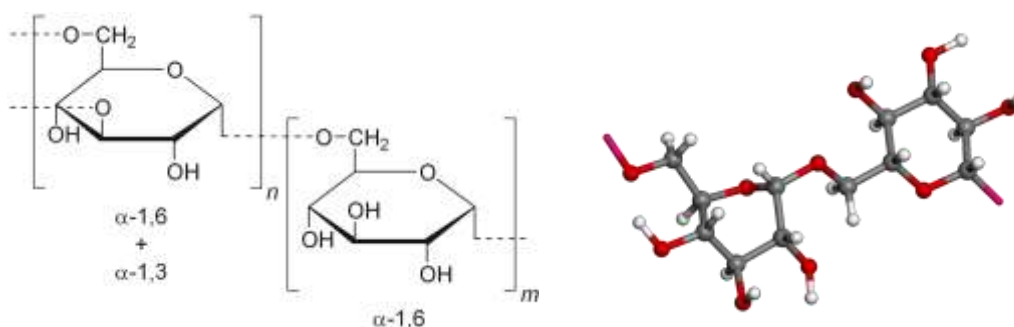


Рис. 1.17. Формула декстрану

Розгалуження в молекулі декстрану утворене за допомогою 1,2; 1,3 або 1,4-зв'язків. У декстринах зазвичай існує один або два типи зв'язків розгалуження. Бокові ланки молекули складаються із одного або двох залишків глюкози. Рідше зустрічаються більш довгі бокові ланцюги. Молекулярна маса декстринів  $10^7$ – $10^8$ . Властивості цього полісахариду залежать від його структури та молекулярної маси. Деякі декстрини добре розчинні у воді, формаміді, а деякі – тільки в розчинах лугів.

Декстрини продукуються різними видами бактерій сімейства стрептококових *Streptococcaceae*. Найбільш досліджені вченими декстрини, які продукуються видами *Leuconostoc mesenteroides* та *Leuconostoc dextranicum*. Біосинтез декстранів здійснюється шляхом розщеплення сахарози з наступним переносом залишку глюкози на акцептор, яким може бути сахароза або ланка декстрину. Ця реакція каталізується ферментом декстрансахаразою. Було здійснено синтез найпростішого лінійного  $\alpha$ -1,6-глюкану, полімеризацією 1,6-ангідро-2,3,4-три-О-бензил- $\alpha$ -D-глюкопіранози у присутності кислих каталізаторів з наступним виділенням захисних груп. У промисловості декстрини отримують вирощуванням бактерій-продуцентів на середовищі, яке містить сахарозу, з наступним осадженням декстранів органічними розчинниками.

Декстрини із заздалегідь заданими властивостями отримують за допомогою очищених препаратів декстрансахарази. Кількісне визначення декстранів здійснюють за глюкозою, яка утворюється при його гідролізі. Частково гідролізовані декстрини з молекулярною масою 30-80 тис. (містять не менше 95 % 1,6-зв'язків) використовують для виготовлення плазмозамінників протишокової та гемодинамічної дії. Декстрини зшиті поперечними зв'язками епіхлоридрином (сефадекси) та їх похідні – сорбенти, використовують у гель-хроматографії, іонобмінній та гідрофобній хроматографії та електрофорезі (рис. 1.18.).

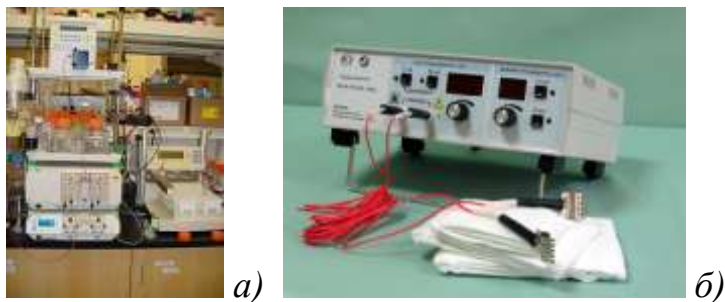


Рис. 1.18. Застосування декстрану:  
а) гель-хроматографія; б) електрофорез

### 1.3.1. Декстрини

Декстрини – це полісахариди різної молекулярної маси, проміжні продукти кислотного або ферментативного гідролізу крохмалю.

Тобто, декстрини займають проміжне положення між глюкозою і крохмалем. Хімічна формула декстрину має вигляд:  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , де  $n$  – число полімеризацій, яке означає, скільки однакових ланок  $(C_6H_{10}O_5)$  містить молекула полісахариду (рис. 1.19.).

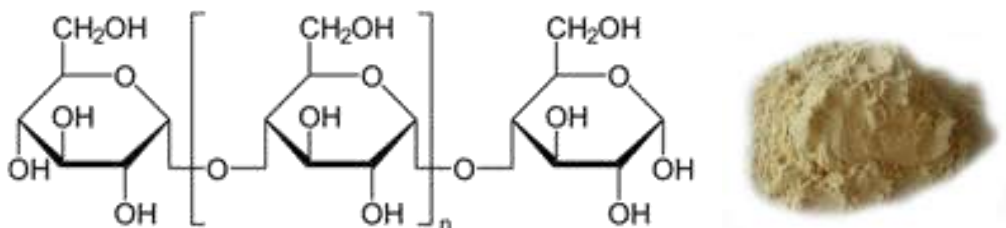


Рис. 1.19. Структурна формула декстрину та порошок декстрину

Вони розчинні у воді, оптично активні: обертають площину поляризації вправо. Декстрини, які отримують на перших стадіях гідролізу крохмалю, мало чим від нього відрізняються за розмірами і властивостями. В міру подальшого гідролізу молекулярна маса декстринів зменшується.

Амілодекстрини – білі порошки, розчинні в 25 % етанолі, осаджуються 40 % етанолом. З розчином йоду утворюють комплексні сполуки синьо-фіолетового кольору.

Еритродекстрини – розчинні в 55 % етанолі, осаджуються у 65 %, з розчином йоду утворюють комплексні сполуки червоно-бурого кольору.

Ахродекстрини – розчинні в 70 % етанолі, з розчином йоду комплексних сполук не утворюють.

Мальтодекстрини – не осаджуються спиртом, комплексних сполук з розчином йоду не утворюють.

Іноді декстрин називають штучною камеддю. Ця речовина на вигляд порошок, що має забарвлення від білого до темно-оранжевого. Отримати штучну камедь можна з будь-якої крохмалевмісної сировини. Найбільш часто для цієї мети використовується картопляний або кукурудзяний крохмаль.

Для виготовлення декстрину застосовують два способи:

– вплив на сухий крохмаль (іноді з додаванням кислот) температурою 200°C;

– часткове розщеплення вологого крохмалю.

У результаті впливу на сухий крохмаль, отримують декстрин жовтого кольору. При розщепленні зволоженого крохмалю, утворюється штучна біла камедь. Білі та жовті декстрини чудово розчиняються навіть у прохолодній воді. Ступінь розчинності речовини може досягати 87 %. Декстрини темно-зеленого та коричневого кольорів у воді розчиняються погано.

Залежно від того, які катализатори застосовувалися при виготовленні декстрину, речовина може бути різних видів:

– лужні декстрини, які отримують коли катализатором є луг;

– кислотні декстрини – при використанні кислот;

– квасцевий декстрин отримують у тому випадку, якщо катализатором реакції були алюмінієво-калієві квасці;

– сольовий вид штучної камеді утворюється в тому випадку, якщо при проведенні реакції були застосовані солі сильних кислот і слабких основ.

Залежно від фізико-хімічних властивостей і якостей, декстрини відносять до різних сортів: вищого, першого та другого. Основна властивість декстринів – висока клеюча здатність. Водні розчини декстрину утворюють плівки, ефективно зв'язують однорідні та неоднорідні поверхні. Крім того, він може виступати в ролі згущувача і стабілізатора.

### 1.3.2. Технологія декстринів

Декстрини – це продукт неповного гідролізу крохмалю в процесі термічного оброблення за наявності катализаторів або без них, коли в крохмалі зменшується довжина ланцюга глюкозних залишків. У результаті кислотного гідролізу розрив ланцюга може бути у будь-якому зв'язку ланцюга, тому декстрини є різноманітною сумішшю вуглеводів різного ступеня полімеризації – від глюкози і мальтози до амілодекстринів.

Як катализатори, що прискорюють термічну деструкцію крохмалю, використовують леткі кислоти (наприклад, хлоридну), луги, солі (наприклад алюмінієво-калієві галуни). Під час деструкції відбувається розщеплення  $\alpha$ -1,4- і  $\alpha$ -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.

У процесі розщеплення поліцукридів зростають їх редукувальна здатність, розчинність і знижується в'язкість клейстерів. Утворення поперечних зв'язків стабілізує властивості розчинів декстринів. Залежно від умов обробки крохмалю можна приготувати декстрини з різними ступенями розщеплення крохмалю: розрізняють білі, палеві (світло-жовті) та жовті декстрини.

Декстрини – це продукти, які використовують як ключові речовини в різних галузях промисловості – поліграфічній, текстильній, взуттєвій тощо.

У харчовій промисловості декстрини з високою розчинністю в холодній воді використовують як носії активних інгредієнтів харчових порошоків і

барвників (рис. 1.20.).

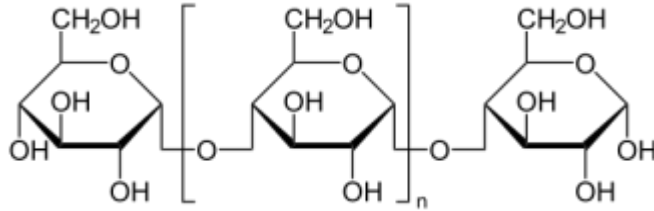


Рис. 1.20. Декстрин – продукт неповного гідролізу крохмалю

Як сировину для одержання декстринів використовують, сухий картопляний або кукурудзяний крохмаль. Декстрин виробляють за технологічною схемою, наведено на рис.1.21.



Рис 1.21. Технологічна схема виробництва декстринів

### 1.3.3. Застосування декстрину в харчовій промисловості

Завдяки своїм властивостям, декстрин знайшов широке застосування в харчовій промисловості. У всьому світі штучна камедь відома як харчова добавка E 1400. Доведена абсолютна її нешкідливість для організму людини. Більше того, оскільки декстрин займає проміжне положення між крохмалем (глікогеном) і глюкозою, він є цінною поживною речовиною-вуглеводом. Добавка E1400 офіційно дозволена ФАО/ВОЗ для застосування в харчовій промисловості України, країнах Європейського Економічного Союзу.

Недавно вченими було доведено, що декстрини, вироблені з генмодифікованих видів кукурудзи і картоплі, практично не містять генних модифікацій.

У харчовій промисловості використовується, в основному, кислотний кукурудзяний декстрин вищого сорту. Його широко використовують у хлібопекарській галузі, при виготовленні кондитерських виробів, мармеладу, морозива (рис. 1.22.).



*Рис. 1.22. Продукти з вмістом декстрину:*

*а) кольоровий мармелад; б) кольорове морозиво; в) хлібні вироби*

Кукурудзяний декстрин, як правило, входить до складу харчових консервантів і порошків, наприклад, киселів-напівфабрикатів, сумішей-концентратів для приготування желе (рис. 1.23.).

Рецептура виготовлення багатьох видів ковбаси також включає кукурудзяний декстрин. Оскільки речовина абсолютно нешкідлива, його іноді додають до дитячого харчування.



*Рис. 1.23. Продукти з вмістом кукурудзяного декстрину:*

*а) кисіль-напівфабрикат; б) концентрат для виготовлення желе;  
в) ковбасні вироби*

Добавка E 1400 часто використовується для приготування харчових барвників і клеїв. Наприклад, клей на поштових конвертах, виготовляється на основі кукурудзяного декстрину. Крім цього, варто наголосити, що декстрини впливають як на технологічні процеси виробництва харчових продуктів, так і на їх якість. Наприклад, для підвищення в'язкості розчинів у кондитерській

промисловості використовують низькозацукрену карамельну патоку, що містить до 55-60 % декстринів, які виконують роль антикристалізаторів сахарози і сприяють отриманню карамельної маси високої якості.

У виробництві цукру декстрини відіграють негативну роль, оскільки гальмують кристалізацію сахарози, підвищують її втрати з патокою.

Декстрини утворюються при випіканні хліба (поява скоринки).

Основне завдання хлібовипікання полягає у перетворенні нерозчинного крохмалю у розчинні декстрини, які людина краще засвоює у процесі травлення.

Також декстрини утворюються при дії гарячої праски на накрохмалену тканину, внаслідок чого вона виблискує.

У хлібопекарському виробництві підвищений вміст декстринів у пшеничному борошні або тісті призводить до різкого зниження якості готових продуктів: хліб виходить з липким, глевким м'якушем. Вміст декстринів у крохмалевмісних продуктах є важливим показником, що характеризує глибину пошкодження нативної структури крохмалю у процесі переробки сировини: в борошномельній промисловості – ступінь механічного пошкодження крохмалю в процесі розмелу зерна; у круп'яній і комбікормовій – ступінь деструкції крохмалю в процесі гідротермічної обробки зерна; в крохмале-патоковій – глибину гідролізу крохмалю.

Крім харчового декстрину, існують технічні види декстрину. Їх використовують для виробництва синтетичних і водорозчинних клеїв, які застосовуються в поліграфії та взуттєвій промисловості. Певні види штучної камеді входять до складу фарб для тканин, а також всіх водорозчинних фарб для малювання, наприклад, акварельних, гуашевих тощо.

#### 1.3.4. Циклодекстрини

Циклодекстрини (ЦД) – циклічні невідновлювані олігомери  $\alpha$ -D-глюкопіранози, які утворюються внаслідок трансформації крохмалю специфічними бактеріями – *Bacillus macerans*. Австралійський мікробіолог Франц Шардінгер виділив мікроорганізми, що продукують кристалічні сполуки з крохмалю, які він назвав  $\alpha$  та  $\beta$ -декстрини.

Розрізняють три основних типи циклодекстринів: кристалічні, гомогенні та негігроскопічні сполуки. До них відносять  $\alpha$ -ЦД, які утворені з шести фрагментів глюкопіранози,  $\beta$ -ЦД – утворені з семи її залишків та  $\gamma$ -ЦД, які складаються з восьми фрагментів глюкопіранози. Кільце, яке складає циклодекстрин, насправді є циліндром, чи вірніше конічним циліндром, порожнина якого обмежена водневими зв'язками і глікозидними оксигеновими мостиками (рис. 1.24.).

Унікальні властивості циклодекстринів пов'язані із здатністю утворювати комплекси «гість-господар», подібно до нанотрубок, каліксаренів тощо.



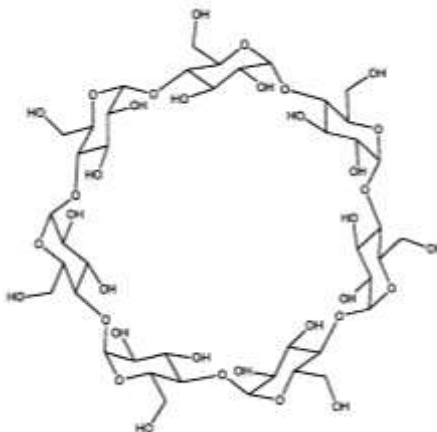


Рис. 1.24. Структурна формула  $\beta$ -циклодекстрину

Неполярна молекула «гість» потрапляє у внутрішню частину циклодекстрину (молекула «господаря»), заміщуючи молекули води і утворює комплекс, який стабілізується за рахунок водневих зв'язків. Найбільш розповсюдженим є комплекс, в якому молекули ЦД і «гість» існують у співвідношенні 1:1. Таким чином, циклодекстрини – одні з найважливіших комплексоутворювачів у водному середовищі, в якому гідрофобні речовини, взаємодіючи з гідрофобною внутрішньою частиною циклодекстринів утворюють комплекс «гість-господар». Кожен тип циклодекстринів утворює такі структури, але зважаючи на різний внутрішній об'єм їх використовують для зв'язування певних речовин. А саме:  $\alpha$ -циклодекстрин природньо застосовують для зв'язування низькомолекулярних сполук,  $\beta$ -циклодекстрин – для комплексоутворення з ароматичними і гетероциклічними сполуками, а  $\gamma$ -циклодекстрин краще зв'язує великі молекули, такі як макроцикли та стероїди.

Практичне використання циклодекстринів у світі щороку збільшується на 20-30 %, з яких 80-90 % – у харчових технологіях. Крім того, ЦД також застосовують у фармацевтичній і хімічній промисловостях. У харчовій, тютюновій та косметичній промисловостях циклодекстрини все частіше використовують для стабілізації аромату, а також для вилучення сполук, які формують небажані аромат тасмак, мікробіологічних забруднювачів та інших речовин. Так, у харчовій і фармацевтичній промисловостях циклодекстрини стабілізують легкі та нестабільні речовини, модифікують смак і аромат. У сільському господарстві ці олігосахариди слугують добавкою до пестицидів і можуть контролювати швидкість росту рослин. Циклодекстрини застосовують для захисту навколишнього середовища, зокрема для іммобілізації токсичних речовин (важких металів, трихлоретану), пришвидшення їх розкладу і утворення стічних осадів.

Розчинність ЦД у воді досить неочікувана. Так, розчинність  $\beta$ -циклодекстрину в 9 разів менша (1,85 г/100 мл), ніж інших циклодекстринів (14,5 г/100 мл та 23,2 г/100 мл для  $\alpha$  та  $\gamma$ -ЦД відповідно). При підвищенні температури, розчинність цих олігосахаридів істотно збільшується.

У різних країнах світу циклодекстрини вводять до складу рецептур харчових продуктів як харчові добавки.

Згідно з рекомендаціями комітету FAO/WHO щодо харчових добавок, максимальні кількість  $\beta$ -циклодекстрину не повинна перевищувати рівень

5мг/кг ваги тіла людини на добу.

Проте, тривале споживання значних кількостей циклодекстринів призводить до появи гастроентерологічних ускладнень, таких як здуття та діарея.

Циклодекстрини виготовляються французькими компаніями Cerestar та Roguette Freres, німецькою Wacker Biochem, а також японськими Ensuiko Suger та Nihon Shokuhin Kako.

#### **1.3.4.1. Виробництво циклодекстринів**

Циклодекстрини отримують з крохмалю чи його похідних дією ензиму циклодекстрин глікозилтрансферази (ЦГТаз). Цей ензим продукує невідновлювальні циклічні декстрини з крохмалю, амілози та інших полісахаридів шляхом каталізу стадій трансглікозилювання: внутрішньомолекулярного приєднання і диспропорціонування, утворення  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) олігосахаридів та модифікації довжини нециклічних декстринів. Внутрішньомолекулярна циклізація в подальшому призводить до утворення ЦД. Морлекулярна маса ЦГТаз змінюється в межах від 60 до 110кДа. Властивості цих ензимів великою мірою залежать від мікроорганізмів, з яких їх було отримано. Джерелом ЦГТаз слугують *Bacillus macerans*, *B. megaterium*, *Klebsiella pneumonsae*, *Micrococcus lutens* тощо. Загалом, циклодекстрини отримують за двома методами. «Процес розчинення» передбачає використання органічного комплексоутворювача агента, який спрямовує ензиматичну реакцію на одержання визначеного типу циклодекстринів. У «процесі нерозчинення» цей комплексоутворювач не додається, і таким чином, ензиматична реакція призводить до утворення суміші ЦД, а співвідношення її компонентів регулюється зміною ЦГТаз.

Схема «процесу розчинення», який є основним промисловим способом отримання циклодекстринів наведена на рис. 1.25. Комплексоутворювачем служить органічний розчинник толуен. У деяких випадках замість нього використовується етиловий спирт та ацетон.

#### **1.3.4.2. Використання циклодекстринів при виготовленні харчових продуктів**

Незвичайні властивості циклодекстринів зумовлюють їх широке функціональне призначення при використанні у харчових продуктах. Найчастіше їх застосовують: для захисту їх ліпофільних компонентів, чутливих до дії кисню, світла та підвищеної температури; розчинення барвників та вітамінів; стабілізації смаку, аромату, вітамінів і ефірних масел; для вилучення речовин, які зумовлюють небажані смак та аромат; для контрольованого введення певних речовин – складових харчових продуктів; маскування небажаних смаку, аромату, кольору; збереження каталітичної активності; захисту речовин від мікробіологічного псування тощо. Слід зазначити, що у харчових технологіях, в основному, застосовують  $\beta$ -циклодекстрин, зважаючи на помірну його вартість.



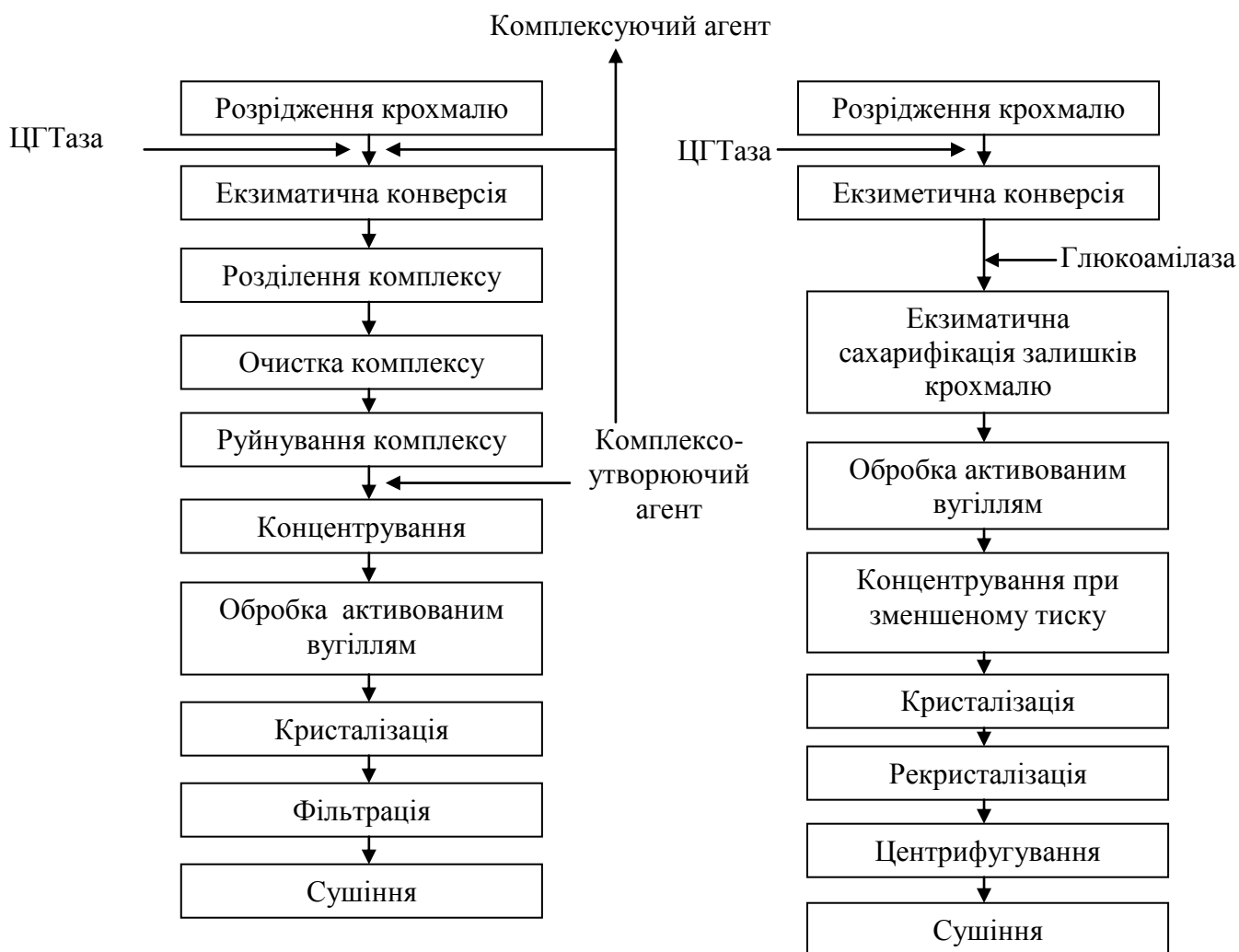


Рис. 1.25. Схема виробництва циклодекстринів, загальний вихід реакції відносно кількості крохмалю становить 40-50 %

Циклодекстрини є перспективними олігосахаридами для модифікації та вилучення небажаних смаку і аромату виробів. Гіркий смак – основна причина відмови від різних харчових продуктів, хоча і з певними виключеннями. В таких продуктах як пиво, вино, кава, деякий гіркий присмак є очікуваним. Проте він є основним обмеженням у споживанні соків citrusових. Такий смак можуть зумовлювати флавоїди, які містяться у citrusових. Свіжі соки citrusових їх не мають, проте поступово набувають у процесі зберігання залежно від величини рН і температури. Одним з основних завдань у технології цих соків є вилучення компонентів, які формують гіркий присмак. При цьому необхідно забезпечити необхідний смак соку і його харчову цінність, що можна досягнути при використанні  $\alpha$ - та  $\beta$ -циклодекстринів. Ці олігосахариди, зокрема, використовуються для зменшення гіркої смаку апельсинового та грейпфрутового соків.

При низьких температурах і високих концентраціях циклодекстрину сполуки, які формують неприємний смак і аромат, можуть бути ефективно вилучені.

Гідролізат молочного казеїну – джерело білків, які легко застосовуються, проте гіркий смак значно обмежує його використання. При додаванні 10 %  $\beta$ -циклодекстрину гіркота цього смаку нівелюється. Подібно до цього, гіркий смак екстракту женьшеню та етиленгліколю може бути модифікований при використанні  $\beta$ -ЦД.

Комплексоутворення циклодекстринів з підсолоджувачами, такими як аспартам, стабілізує і покращує смакові якості останнього. Застосування циклодекстринів призводить до зникнення гіркого післясмаку багатьох підсолоджувачів, зокрема стевіозиду, гліциризину, рубузозиду. Циклодекстрин досить перспективний цукрозамінник. Він використовується для покращення смакових якостей навіть алкогольних напоїв, таких як віскі та пиво. Крім цього, циклодекстрини застосовують у водних емульсіях, зокрема у технології майонезу і соусів. Натуральні компоненти, які зумовлюють колір у томатному кетчупі, стабілізуються при додаванні 0,2 %  $\beta$ -циклодекстрину. Отриманий кетчуп, на відміну від звичайного, не знебарвлюється при температурі 100 °С впродовж 2 годин.

$\beta$ -ЦД застосовують для суттєвого зменшення вмісту холестеролу в продуктах тваринного походження, що дозволяє покращити харчові характеристики. Наприклад, виготовлення вершкового масла, із низьким вмістом холестеролу. Цей олігосахарид використовується для виробництва твердих сирів, майонезу, молока із зниженим вмістом холестеролу.

Ефективність екстракції обсмажених кавових зерен у водному розчині покращується при додаванні  $\beta$ -циклодекстрину. Отримання розчиненого кавового порошку, який містить цей олігосахарид шляхом сухого заморожування чи розпилювального сушіння призводить до збільшення кількості летких речовин, які зумовлюють аромат продукту. Крім того, циклодекстрини – важливі модулятори кольору харчових продуктів, завдяки здатності утворювати комплекс з ензимом поліфенолоксидазою, який каталізує реакції, внаслідок яких синтезуються пігменти і, таким чином, гальмує накопичення останніх, зокрема у фруктових соках. Перспективним є виробництво пакувальних матеріалів з циклодекстринами.

#### **1.4. Поняття про харчові волокна**

Під харчовими волокнами розуміють широкий спектр різних вуглеводів. Харчові волокна поділяються на дві великі групи – розчинні у воді та нерозчинні, які істотно відрізняються між собою за фізичними і хімічними властивостями, і як наслідок, фізіологічними. Переважно людина споживає нерозчинні харчові волокна – від двох третин до 75 % від загальної кількості. До розчинних харчових волокон відносяться сполуки, розчинні у воді, які можуть бути осаджені в системі етанол:вода у співвідношенні 4:1. Низка вуглеводів, які корисні у харчуванні та не розщеплюються організмом людини, але розчиняються в системі етанол:вода в іншому співвідношенні, не відносяться до харчових волокон. До них, зокрема, належить полідекстроза, фруктоолігосахариди, інулін, поліоли, *D*-тагалоза. Згідно з японською класифікацією «харчові волокна – це полісахариди, відповідні полімери і

лігніни, стійкі до гідролізу розщеплюваними ензимами людини».

У 1997 році на об'єднаному засіданні Продовольчої і сільськогосподарської організації ООН та Всесвітньої організації охорони здоров'я, яке було присвячене розгляду ролі вуглеводів у харчуванні людини, прийняте рішення рекомендувати використовувати хімічні підходи для класифікації і термінології вуглеводів. Додаткові терміни, а саме: харчові волокна, для опису фізіологічних властивостей, мають розглядатись у межах хімічних груп. У 2006 році FAO/WHO внесли певні корективи в деякі ключові питання щодо використання вуглеводів у харчуванні. Вказувалось, що хоча хімічна класифікація вуглеводів і є практичною основою для визначення і маркування, вона не пояснює харчові аспекти їх використання.

Найбільш авторитетною організацією, яка формує світові стандарти в галузі харчових продуктів, є Комісія комітету кодексу Аліментаріус з харчування і харчових продуктів для спеціального дієтичного використання. Визначення харчових волокон, сформоване цією комісією, є базовим для маркування харчових продуктів, характеристики відповідної харчової цінності та користі для здоров'я людини.

У листопаді 2008 року на 30-му засіданні Комітету було схвалено використовувати таке визначення: харчові волокна – це полімерні вуглеводи із ступенем полімеризації 10 та більше, які не гідролізуються ендogenousними ензимами в тонкому кишківнику, і віднесені до наступних категорій:

- поживні полімерні вуглеводи, які зазвичай, присутні в харчових продуктах;

- полімерні вуглеводи, які містяться в харчових продуктах і можуть бути отримані з рослинної сировини хімічними, фізичними чи ензиматичними засобами та корисні для здоров'я людини, що доведено загальноприйнятими науковими методами;

- синтетичні полімерні вуглеводи, які корисні для здоров'я людини, що доведено загальноприйнятими науковими методами.

Крім цього, Комітет визнав, що такі вуглеводи дуже корисні для здоров'я людини і питання стосовно вуглеводів (харчових волокон) потребує подальших досліджень. Примітка у визначенні дозволяє національним асоціаціям включати ці вуглеводи в харчові волокна.

#### **1.4.1. Групи харчових волокон**

Харчові волокна (також: дієтичні волокна, рослинна клітковина; дієтичні, рослинні, грубі, баластні речовини) – це комплекс біополімерів, який формує стінки рослинних клітин. До харчових волокон відносяться речовини різної хімічної природи. Харчові волокна – залишки рослинних клітин, їстівні частини рослин або аналогічні вуглеводи, які здатні протистояти гідролізу, що здійснюється травними ферментами людини, тобто стійкі до процесу травлення й адсорбції у тонкому кишківнику людини, і які повністю або частково ферментуються мікрофлорою в товстому кишківнику.

За хімічним складом рослинна клітковина – це неоднорідна група речовин, зокрема полісахариди (целюлоза, геміцелюлоза, камедь, пектин, протопектин

слиз, види крохмалю), лігнін та кутин, агароїди, каррагінати та альгінати. Вміст у продуктах харчування коливається від 45-55 % (висівки) до 0 %.

Джерелом харчових волокон є різні злакові культури, фрукти, овочі та інші рослинні джерела. Термін «волокно» в понятті «харчові волокна» є чимось неправильним, тому що багато видів так званих харчових волокон насправді не волокнисті. Інколи, науковцями вказується, що клітковина, пектинові речовини та ін., належать до класу харчових волокон. «Речовини клітковини» – нетоксичні елементи рослин, об'єднані під загальною не надто визначеною назвою.

З точки зору ботаніки рослинна клітковина – це залишки рослинних стінок, а з продовольчого – «харчові волокна» або «дієтичні волокна».

За даними наукової літератури 1988 років харчові волокна (дієтичні, рослинні, грубі волокна, баластні речовини) – це комплекс, який складається з полісахаридів (целюлози, геміцелюлоз, пектинових речовин), а також лігніну і зв'язаних з ним білкових речовин, які формують стінки клітин рослин. Їх особливістю є погана перетравлюваність у початкових відділах травного тракту людини і руйнування в товстому відділі кишківника.

Більшість населення земної кулі з'їдає не більше 25 г харчових волокон на добу, з яких 10 г з хлібом та іншими продуктами із злаків, близько 7 г – з картоплею, 6 г – з іншими овочами і лише 2 г – з фруктами та ягодами.

Отже, вуглеводи, які не засвоюються в організмі людини не утилізуються, але вони досить важливі для травлення і складають групу харчових волокон (ХВ). Функції ХВ у травленні:

- стимулюють моторну функцію кишківника;
- запобігають всмоктуванню холестерину;
- позитивно впливають на нормалізацію складу мікрофлори кишківника;
- впливають на ліпідний обмін, порушення якого призводить до ожиріння;
- адсорбують жовчні кислоти;
- сприяють зниженню вмісту та видаленню токсичних речовин.

Харчові волокна (сума поліцукридів та лігніну) відносять до пребіотиків, які не перетравлюються ендogenousними секретами шлунково-кишкового тракту людини. Вони поділяються на три групи:

1. Харчові волокна, які ферментуються бактеріями: пектин (овочі, фрукти); камеді – водорозчинні клейкі поліцукриди, які складаються з глюкози, галактози, манози, арабінози, рамнози та їх уронових кислот; слизі – поліцукриди із насіння льону, морських водоростей; геміцелюлоза (злакові, кукурудза).

2. Харчові волокна, які частково ферментуються бактеріями: целюлоза, геміцелюлоза.

3. Неферментовані волокна: лігнін.

Серед незасвоюваних вуглеводів важливе значення мають клітковина (целюлоза), геміцелюлоза, протопектин, лігнін, пектини, слиз та камеді. Вони складають основу харчових волокон. Клітковина і геміцелюлоза є структурними компонентами оболонки клітин. Вони мають здатність зв'язувати

воду (0,4 г води на 1 г клітковини) і є наповнювачами їжі. Добова норма харчових волокон для дорослої людини становить 25-30 г.

Недостатність у раціоні овочів із високим вмістом харчових волокон призводить до порушення обміну речовин, погіршення травлення.

### 1.4.2. Класифікація харчових волокон

Класифікацію харчових волокон можна представити у вигляді схеми, представленої на рис. 1.26.

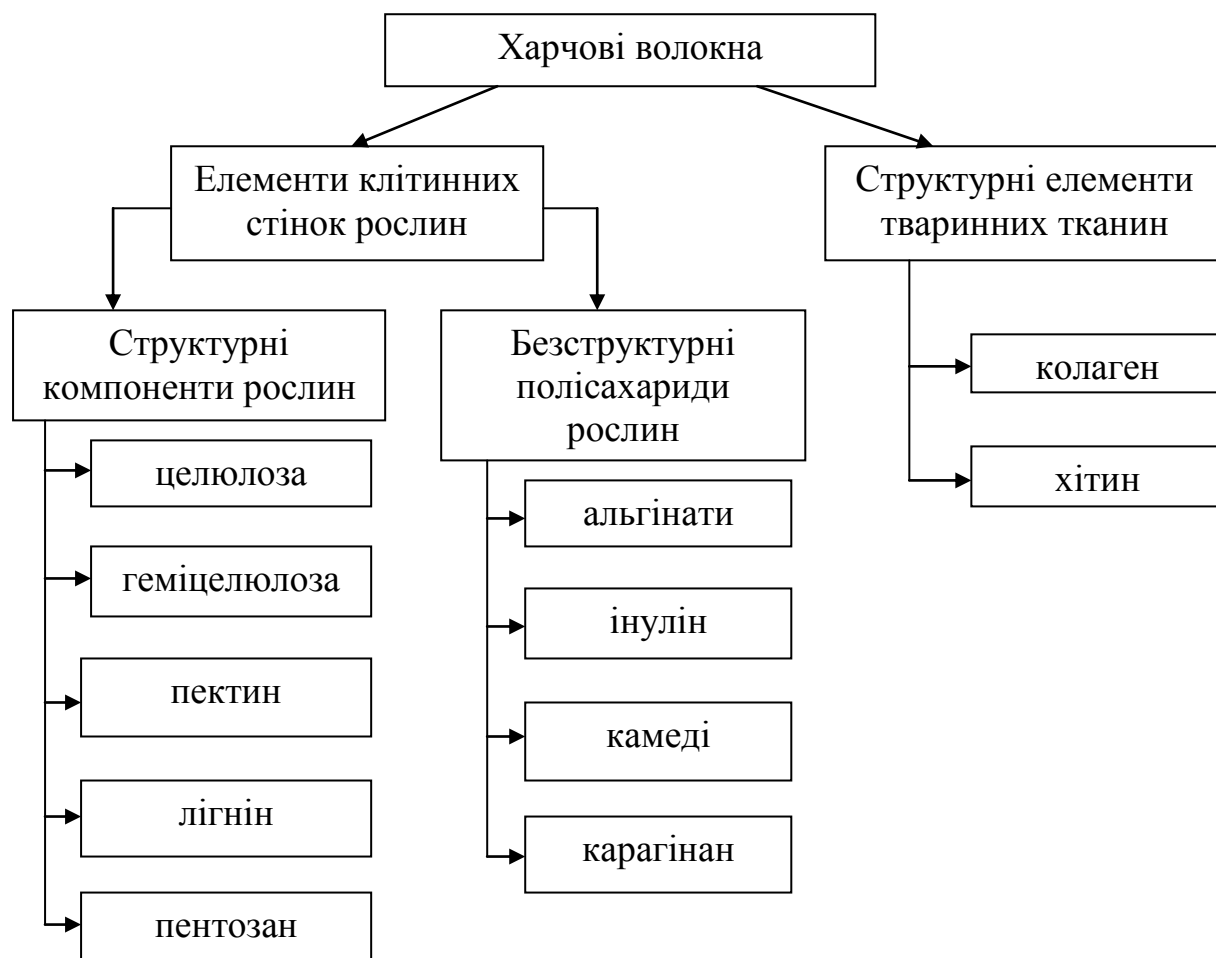


Рис. 1.26. Класифікація харчових волокон

Крім цього розглядають такі класифікації харчових волокон:

– за сировинними джерелами: традиційні: харчові волокна злакових, бобових рослин, овочів, коренеплодів, фруктів, ягід, цитрусових, горіхів, грибів, водоростей;

– нетрадиційних: харчові волокна листяної і хвойної деревини, стебел злаків, очерету, трав.

Залежно від розчинності, харчові волокна поділяються на три групи:

– розчинні харчові волокна, тобто не структурні полісахариди – пектини, камедь, альгінати і т.д.;

- нерозчинні харчові волокна – структурні полісахариди: целюлоза, геміцелюлоза, лігнін і т.д.;
  - харчові волокна змішаного типу – висівки. По мірі мікробної ферментації в товстому кишківнику;
  - ті, що майже (чи) повністю ферментуються: пектин, камедь, слиз, геміцелюлози;
  - ті, що частково ферментуються: целюлоза, геміцелюлоза;
  - не ферментовані: лігнін.
- За характером біополімерів:
- гомогенні (однорідні), сформовані з подібних високомолекулярних речовин: целюлоза, пектин, арабіни, лігнін;
  - гетерогенні (неоднорідні), які включають біополімери кількох видів: геміцелюлози, геміцелюлозо-целюлозо-лігніни.
- За концентрацією у виділених препаратах:
- вихідна сировина, що містить до 30 % харчових волокон: побічні продукти переробки зерна, фруктові вичавки, лушпиння;
  - концентрати харчових волокон, що включають 60-90 % цих компонентів: концентрати харчових волокон із вичавок, пшеничних висівок;
  - напівконцентрати харчових волокон, що включають 30-60 % власне волокон: висівки зерна;
  - ізоляти харчових волокон, в яких понад 90 % власне харчових волокон: лігнін, целюлоза.
- За водоутримувальною здатністю:
- сильноводозв'язувальні, що зв'язують більше, ніж 8 г води/г харчових волокон: харчові волокна бурякового жому, виноградної лози;
  - середньозв'язувальні, що зв'язують від 2 до 8 г води/г харчових волокон: харчові волокна пшеничних висівок, виноградних вичавок;
  - слабкозв'язувальні, що зв'язують від 2 до 8 г води/г харчових волокон: харчові волокна і целюлоза макухи виноградного насіння.
- За сорбційною здатністю:
- а) катіони:
- сильні – 0,003 моль/г харчових волокон (харчові волокна рисового лушпиння, конюшини, люцерни);
  - середні – 0,001-0,003 моль/г харчових волокон (харчові волокна селери, ревеню, цибулі);
  - слабкі – до 0,001 моль/г харчових волокон (харчові волокна жому цукрового буряку, груші, гороху);
- б) аніони:
- сильні – 0,003 моль/г харчових волокон (харчові волокна конюшини, люцерни, виноградної лози);
  - середні – 0,001-0,003 моль/г харчових волокон (харчові волокна оболонки гречки, гороху, рисового лушпиння, виноградних вичавок);
  - слабкі – до 0,001 моль/г харчових волокон (целюлоза і целолігнін макухи виноградного насіння);
- в) амфоліти:

- сильні – 0,003 моль/г харчових волокон (харчові волокна люцерни, виноградних вичавок);
- середні – 0,001-0,003 моль/г харчових волокон (харчові волокна цукрового буряку);
- слабкі – до 0,001 моль/г харчових волокон (харчові волокна оболонки гороху).

За впливом на обмін речовин:

- харчові волокна, які впливають на обмін ліпідів (харчові волокна пшеничних висівків, конюшини, виноградних вичавок);
- харчові волокна, які впливають на обмін вуглеводів (пектин, гуар, харчові волокна берези);
- харчові волокна, які впливають на обмін білкових речовин (родина лілейних);
- харчові волокна, які впливають на обмін мінеральних речовин і вітамінів (харчові волокна пшеничних висівків, цукрового буряку).

За радіозахисними властивостями:

а) блокатори, тобто ті, що знижують всмоктування (нагромадження радіонуклідів у організмі на певну кількість відсотків):

- слабкі – до 10 % (харчові волокна пшеничних висівків, цукрових буряків);
  - середні – 10-30 % (целолігнін, холоцелюлоза люцерни, харчові волокна столового буряку);
  - сильні – понад 30 % (альгінати, ламінарія, тостера, харчові волокна люцерни, шкірки лимона);
- б) декорпоранти, тобто ті, що виводять радіонукліди:
- слабкі – до 5 % (пектинові речовини деяких видів рослинної сировини);
  - середні – 5-20 % (целолігнін люцерни);
  - сильні – понад 20 % (морська капуста – ламінарія).

#### **1.4.3. Джерела харчових волокон. Переваги та недоліки харчових волокон**

До джерел харчових волокон відносяться:

- овочі та фрукти;
- цілісні крупи;
- фруктові непроясні соки з м'якоттю;
- цільне зерно;
- борошно з цільномеленого зерна, борошно грубого помелу;
- висівки злакових;
- продукти, збагачені харчовими волокнами (печиво, хліб, напої, соки);
- концентрати харчових волокон, попередньо виділені зі злаків або іншої рослинної сировини у вигляді таблеток.

Найбільше харчових волокон містять висівки. Крім того, що вони, як і інші продукти, насичені складними вуглеводами, вони багаті різними

мікроелементами: магній, калій, фосфор, протеїн, білки, насичені кислоти. Клітковина висівок корисна ще й тим, що відмінно вбирає воду. Тому, потрапляючи в кишківник, висівки збільшуються в розмірі, через що швидше приходить відчуття насичення. В процесі прискороного травлення та наявності клітковини калорії просто не встигають затримуватися в організмі та перетворюватися в жири. Це ще раз доводить, що висівки дійсно сприяють схудненню. Однак слід пам'ятати, що зловживати продуктами, насиченими клітковиною, небезпечно для здоров'я. Надмірне вживання харчових волокон може привести до здуття живота, метеоризму та інших неприємних наслідків. Тому вживати клітковину потрібно, не перевищуючи добову норму.

Варто звернути увагу на те, що до іншої групи джерел харчових волокон відноситься сировина тваринного походження з високим вмістом сполучної тканини. Перелік основних джерел харчових волокон, їх переваги і недоліки, представлені в таблицях 1.2 та 1.3.

Таблиця 1.2

**Вміст харчових волокон у продуктах споживання**

Назва продукту	Вміст волокон, г/100 г	Назва продукту	Вміст волокон, г/100 г
1	2	3	4
Листя чаю	55,8	Пшеничні висівки	40,2
Кориця в паличках	53,1	Насіння фенхелю	39,8
Шипшина, порошок сухий	43,0	Порошок каррі	33,2
Насіння коріандру	41,4	Перець чорний	26,5
Бурій горох	24,0	Насіння кунжуту, ціле висушене	18,0
Рисові висівки	21,0	Соеві боби, сухі	16,6
Мускатний горіх	20,8	Персик сушений	14,3
Кава в зернах, смажена, мелена	19,8	Кокоси, сирі	14,0
Дріжджі	19,7	Кокоси, сушені	12,6
Кава розчинна, порошок	19,1	Зародки пшениці, сирі	12,3
Біла квасоля, суха	18,4	Нут висушений, сирий	12,2
Льон	18,0	Кріп сушений	11,9
Непросіяне пшеничне борошно	11,6	Фісташки, сушені, смажені	10,3
Вівсяні висівки	11,5	Хліб з грубої житньої муки	10,0
Зерна пшениці, цілісні	11,0	Насіння маку	10,0
Лимонна цедра, сира	10,6	Часник сушений	9,9
Макарони, спагетті	9,9	Абрикоси висушені	9,3
Ячмінь крупи, сирі	9,5	Мигдаль, сировина	9,2
Рис сушений	9,3	Яблуко сушене	8,7
Мюслі без додавання цукру	8,8	Мюслі	8,6
Житній хліб, темний	8,6	Фундук, сушені ядра	8,2



1	2	3	4
Мармелад	7,9	Арахіс	7,7
Ячмінь	7,6	Арахісове масло	7,6
Чорнослив, сирий	7,6	Хрін, сировина	7,5
Какао	7,1	Бузина, сировина	7,0
Кондитерські вироби, торти	6,8	Каштан, сирий	6,8
Шипшина, сировина	6,1	Хурма (Шарон), сира	5,9
Чорна смородина, сира	5,8	Волоський горіх	5,6
Печиво з борошна грубого помелу	5,5	Соева паста	5,4
Артишок, сировина	5,4	Бразильський горіх	5,3
Авокадо, сирий	5,2	Лисички, сировина	5,0
Журавлина, сира	4,6	Брюсельська капуста	4,5
Пастенак, сирий	4,5	Малина	4,4
Петрушка, сировина	4,3	Оливки чорні	4,3
Ожина, сировина	4,3	Фізалис, сировина	4,3
Гречка, цілі зерна, сирі	4,0	Корінь селери, сировина	3,9
Ревінь	3,8	Листя селери, сировина	3,9
Томатна паста	3,6	Цибуля обсмажена	3,4
Зелена квасоля	3,2	Гірчиця	3,2
Агрус, сировина	3,2	Кукурудзяні пластівці	3,1
Груша, сировина	3,2	Пельмені	3,1
Заморожене м'ясо	3,1	Сухарі	3,1
Салат латук	3,1	Савойська капуста	3,1
Морква	3,0	Горіхи кеш'ю, сухі	3,0
Соки	3,0	Кольрабі	2,9
Чорниця, сировина	2,8	Коріандр, листя, свіжі	2,8
Крупа пшенична, крупа манна	2,7	Цвітна капуста	2,7
Ківі, сировина	2,7	Насіння соняшнику, луццено	2,7
Топінамбур, сировина	2,6	Брусниця	2,5
Баклажани, сировина	2,4	Жувальна гумка без цукру	2,4
Буряк, сировина	2,3	Картопля	2,3
Помідори, сировина	2,1	Папайя, сировина	2,1
Кріп, сировина	2,1	Ріпа, сировина	2,0
Шпитан	2,0	Листя кульбаби, сировина	1,9
Манго, сировина	1,9	Спаржа біла, зелена, сировина	1,8
Маніока, сировина	1,8	Нектарин, сировина	1,7
Гриби, сировина	1,7	Персик, сировина	1,7
Банан, сировина	1,6	Абрикоси, консервовані	1,5
Збиті вершки, торт	1,5	Ананас, сировина	1,4
Редька, сировина	1,3	Грейпфрут, сировина	1,4

1	2	3	4
Вишня, сировина	1,3	Виноград, сировина	1,4
Бісквітний торт	1,0	Мандарин, сировина	1,2
Джеми	1,0	Гарбуз, консервований	0,9
Соус, шашлик	0,8	Гранат, сировина	0,6
Йогурт з фруктами 9 % жирності	0,5	Молоко	0,5
Казеїнат натрію	0,5	Паштет	0,4
Молочний шоколад	0,4	Паштет із зниженим вмістом жиру	0,3
Ковбаса, сервелат	0,3	Курка, м'ясо	0,3
Ковбаси, копчені	0,3	Куряча ковбаса	0,2
Ковбаса, смажена	0,2	Сосиски баварські, готові	0,2
Паштет з печінки	0,2	Скумбрія в томатному соусі	0,2
Ковбаса, хот-дог	0,2	Оселедець в паніровці	0,2
Ліверна ковбаса	0,1	Лосось, копчений	0,0

Таблиця 1.3

### Переваги і недоліки різних джерел харчових волокон

Джерела харчових волокон	Переваги	Недоліки
1	2	3
Натуральні продукти, що містять харчові волокна (крупа, борошно, овочі, субпродукти II категорії, свиняча шкірка)	<ol style="list-style-type: none"> <li>Збереження нативних властивостей харчових волокон злаків.</li> <li>Низька вартість.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>Обмеженість застосування із-за впливу на органо-лептичні властивості збагачуваних продуктів.</li> <li>Присутність сторонніх речовин (пестицидів, токсинів і т.д.).</li> <li>Необхідність постійного мікробіологічного контролю.</li> </ol>
Вторинні продукти переробки рослинної сировини (висівки, соєва опара)	<ol style="list-style-type: none"> <li>Низька вартість.</li> <li>Можливість комплексного використання сировини</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>Присутність сторонніх речовин: пестицидів, токсинів.</li> <li>Необхідність постійного мікробіологічного контролю.</li> <li>Важко прогнозований технологічний ефект.</li> <li>Нестабільність хімічного складу.</li> <li>Не контрольована зміна нативних властивостей сировини.</li> </ol>

1	2	3
<p>Очищені препарати харчових волокон (пшенична, бурякова, моркв'яна і т.д. клітковина)</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Відсутність небажаних супутніх компонентів і шкідливих домішок.</li> <li>2. Мікробіологічна чистота.</li> <li>3. Стандартизовані технологічні характеристики.</li> <li>4. Прогнозований технологічний ефект.</li> <li>5. Можливість комбінування волокон з іншими функціональними інгредієнтами.</li> <li>6. Отримання продуктів із заданими органолептичними і фізико-хімічними властивостями.</li> </ol>	<p>Порівняно висока вартість.</p>

#### 1.4.4. Характеристика складових харчових волокон

Целюлоза (клітковина) – лінійний полісахарид з великою молекулярною масою, яка складається із залишків *D*-глюкози. Це міцна, волокниста, нерозчинна у воді речовина. Целюлоза не гідролізується  $\alpha$ -амілазою та іншими ферментами шлунково-кишкового тракту.

Лігнін – рослинний полімер, побудований із залишків фенолоспиртів, речовина неполісахаридної природи.

Лігнін – органічна речовина, що поряд з целюлозою є складовою частиною здерев'янілих тканин вищих рослин. Разом з геміцелюлозою зумовлює міцність стовбурів і стебел рослин. Найбільше лігніну містить деревина хвойних (до 35 %) і листяних (20-25 %) порід. У нижчих рослин – водоростей, грибів, мохів його немає. За своїм хімічним складом займає особливе місце серед всіх природних полімерів. У загальному лігнін побудований із структурних елементів С6-С3 кисневих похідних фенілпропану. Кисневі похідні фенілпропану містять різну кількість карбонільних, карбоксильних і фенольних груп.

Оскільки лігнін є складовою частиною харчових волокон, причому практично не перетравлюваного і не засвоюваного, тому позитивно впливає на перистальтику кишківника, на обмінні процеси різних нутрієнтів, зменшує концентрацію шкідливих і токсичних речовин, що надходять до організму з

водою, харчовими продуктами, повітрям. Крім цього, лігнін є продуктом високотемпературного варіння деревної стружки, соняшникового лушпиння з розбавленим розчином сульфатної кислоти. До складу лікувального лігніну входять лігнін і супутні йому целюлоза, геміцелюлоза, мінеральні елементи та інші речовини. Застосовують такі продукти як дієтичні добавки при захворюванні шлунково-кишкового тракту.

Також розчинні фрагменти утворюють певні комплекси з дерев'яних матеріалів, що містять лігнін. Такі комплекси об'єднують лігнін, геміцелюлози, яких характерні складнофірні, глікозидні зв'язки між функціональними групами лігніну і полісахаридів. Виділяють розмелюванням сировини, екстрагуванням діоксаном та іншими розчинниками, методами фракційного осадження, хроматографії, електрофорезу. Крім хімічних зв'язків, між лігніном і вуглеводами існують водневі зв'язки, сили Ван-дер-Ваальса та механічного зчеплення. Вуглеводно-білкові комплекси виділили О.А. Антипіна із працівниками, обробляючи висівки пшениці, жита, кукурудзи, розбавленими розчинами мінеральних кислот при температурі 96-98 °С. При цьому відбувається частковий гідроліз ковалентних зв'язків, які об'єднують білок і крилан.

Геміцелюлоза – рослинний гетерополісахарид розгалуженої будови, що містить у бічних ланцюгах арабінозу, глюкозу і т.д., переважно буває разом з целюлозою і лігніном.

Пектин відноситься до групи полісахаридів, побудованих із залишків *D*-галактуронової кислоти. Його водні розчини мають гелеутворюючі властивості.

Пентозани – целюлозоподібні полісахариди, побудовані з ксилози, арабінози та інших пентоз. Особливо багаті пентозами шкарлупа горіхів, соняшників, кукурудзяні качани, солома, жито.

Альгірати – полісахариди з бурих морських водоростей, що складаються із залишків  $\beta$ -*D*-мануронової і  $\alpha$ -*L*-гулууронової кислот.

Камедь – рослинні і мікробні полісахариди (камедь гуара, камедь рожкового дерева, камедь ксантана) або глюкопротеїди (гуміарабік – сік акації, висушений на повітрі).

Карагінани – полісахариди з червоних морських водоростей, їх структура гетерогенна. Його основу складає дисахарид агароза.

Інулін відноситься до фруктоолігосахаридів, побудований із залишків фруктози. Інулін піддається гідролізу в товстому відділі кишківника, сприяє зменшенню адсорбції у кишківнику вуглеводів і ліпідів.

Основна група харчових волокон – це елементи клітинних рослин, які поділяються на дві групи – структурні та неструктурні компоненти. Від співвідношення цих компонентів, джерел харчових волокон і способів їх виділення залежать загальні фізико-хімічні характеристики харчових волокон.

Інший вид харчових волокон – це неутілізовані людським організмом речовини сполучної тканини тварин, зокрема білок колаген і нерозчинний полісахарид хітин, який входить до складу панцирів крабів, омарів, а також багатьох комах.

### **1.4.5. Функції та значення харчових волокон в організмі**

Харчові волокна мають численні фізіологічні ефекти, які визначають нормальне функціонування організму:

1. Утримують воду і тим самим збільшують осмотичний тиск у порожнині шлунково-кишкового тракту, нормалізують електролітичний склад кишкового вмісту внаслідок чого стимулюється моторика шлунково-кишкового тракту.

2. Мають високу сорбційну активність, чим пояснюється їх виражений детоксикаційний ефект.

3. Мікрофлора товстої кишки, яка перетравлює ферментовані та частково ферментовані волокна, отримує енергетичний і пластичний матеріал для свого росту та проліферації.

4. Коротколанцюгові жирні кислоти, які утворюються в результаті активності мікрофлори, необхідні для нормального функціонування та репарації колоноцитів.

Клітковина може регулювати перистальтику, понижувати рівень холестерину в крові, зв'язувати жовчні кислоти, при порушенні вуглеводного обміну дещо знижувати рівень цукру в крові, нормалізувати склад мікрофлори травної системи, проявляти пребіотичну дію (сприяти бактеріальному синтезу вітамінів В<sub>2</sub>, В<sub>6</sub>, РР). Волокна є джерелом енергії – 50 % харчових волокон під дією бактерій розпадається до жирних кислот, діоксиду вуглецю, водню й метану. Дієти з підвищеним вмістом клітковини призначають як один з компонентів для профілактики та лікування цукрового діабету, ожиріння, атеросклерозу, захворювань печінки та жовчного міхура, дисбактеріозу. Крім того, клітковина сприяє виведенню з організму токсинів, важких металів та радіонуклідів. Вона є необхідним компонентом їжі, разом з білками, жирами та вуглеводами. Негативним моментом є те, що клітковина може зв'язувати та виводити з організму жиророзчинні вітаміни та важливі мікроелементи, зокрема, Кальцій, Магній, Ферум, Цинк, Купрум. У раціоні людини ці елементи повинні бути присутні в необхідних кількостях. Щоденно людина повинна споживати 15-25 г клітковини, основними джерелами якої є фрукти та овочі. Рекомендований рівень споживання харчових волокон становить майже 20-25 г на добу.

Крім цього, харчові волокна можуть сприяти зниженню апетиту і, отже, меншого всмоктування поживних речовин, що у свою чергу може призвести до втрати ваги.

### **1.4.6. Роль та властивості харчових волокон**

Основна роль харчових волокон полягає в регулюванні роботи шлунково-кишкового тракту.

Розчинні харчові волокна досягають товстого кишківника в незмінному вигляді, де гідролізуються ферментами мікроорганізмів. Продукти гідролізу, що утворюються, використовуються для живлення корисної мікрофлори кишківника, передусім біфідобактеріями. Тобто біфідобактерії виконують роль

пребіотиків.

Нерозчинні харчові волокна мають здатність зв'язувати воду в кишківнику, стимулювати його перистальтику, а також адсорбувати і виводити токсичні речовини з організму; зв'язувати кислоти, адсорбувати стерин та знижувати рівень холестерину, а також беруть участь у механізмі попередження карієсу. Крім того, до складу волокон входять макро- і мікроелементи, що беруть участь у кровотворенні, є складовими частинами багатьох гормонів, вітамінів, ферментів. Достатня кількість волокон в їжі призводить до відчуття насичення і сприяє меншому споживанню їжі й тим самим отримувати меншу кількість калорій із їжею.

Подібність фізіологічних функцій білків сполучної тканини з рослинними харчовими волокнами полягає в такому:

- білки сполучної тканини слабо перетравлюються організмом людини через відсутність ферменту колагенази;
- можуть формувати харчові маси;
- здатністю утримувати велику кількість вологи володіють також продукти термогідролізу білків сполучної тканини – колаген, який утворюється при тепловій обробці м'яса і м'ясопродуктів.

Основними властивостями харчових волокон є:

- здатність утримувати воду – перше місце займають волокна пшеничних висівків, далі йдуть волокна моркви і яблук, баклажанів, капусти, груш, зеленого горошку та ін.;
- адсорбційний ефект – зв'язують і виводять з організму жовчні кислоти, адсорбують різноманітні метаболіти, токсини, електроліти, важкі метали та інші ксенобіотики;
- джерело енергії – 50 % харчових волокон під дією бактерій розпадається до жирних кислот, вуглекислого газу, водню й метану;
- антиканцерогенна дія – зв'язують рецептори та естрогени епітелію молочної залози й товстої кишки, блокуючи проліферацію клітин під дією естрогенів;
- позитивно впливають на обмін ліпідів – забезпечують профілактику серцево-судинних захворювань та ожиріння;
- нормалізують мікрофлору кишечника – знижується ризик захворювання дисбактеріозом;
- уповільнюють гідроліз вуглеводів, нормалізують рівень глюкози в крові (знижується ризик захворювання на діабет);
- нормалізують проходження хімусу кишечником (знижують ризик онкологічних захворювань, закрепів, геморою, дивертикульозу);
- проявляють пребіотичну дію (сприяють бактеріальному синтезу вітамінів В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>6</sub>, РР).

#### **1.4.7. Технологія отримання харчових волокон із зернової сировини**

У процесі виробництва борошна (на млинах) і крупів (на круп'яних заводах) зерно фракціонують, відділяють квіткові плівки, оболонки. Ці

компоненти разом із частиною подрібненого ядра формують висівки, лушпиння та інші компоненти, які раніше йшли в основному на корм тваринам. Тепер ці побічні продукти переробки зерна стають сировиною для отримання харчових волокон. Основну частину вторинних продуктів дають поверхневі шари зерна, які складаються з целюлози, геміцелюлози і лігніну, тобто харчових волокон.

Щоб отримати харчові волокна із вторинних продуктів переробки зерна було запропоновано М.С. Дудкіним. Нагрівати ці продукти необхідно з розбавленими водними розчинами (0,5-1 %) хлоридної або сульфатної кислоти при температурі 96-98 °С, що сприяє гідролізу супутнього крохмалю, частини полісахаридів геміцелюлоз і розчиненню низькомолекулярних речовин (рис. 1.27.).

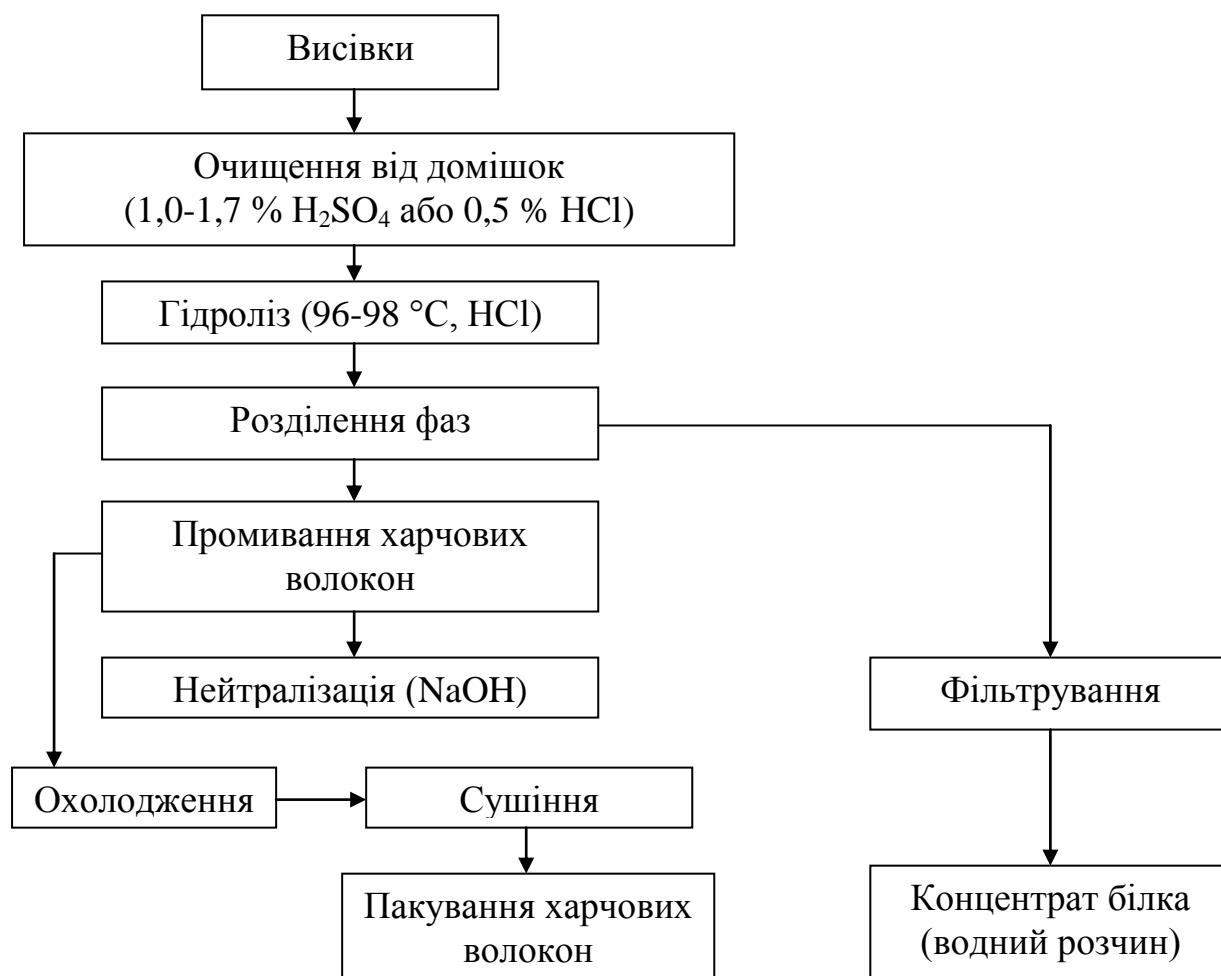


Рис. 1.27. Технологічна схема отримання харчових волокон із

Після відфільтрування гідролізату отримують тверді залишки целюлозо-лігніно-геміцелюлозних комплексів, які можна використовувати як харчову добавку лікувально-профілактичної дії та вводити у різні харчові продукти.

Під час гідролізу у водні розчини переходять моносахароза, амінокислоти, вітаміни, мінеральні речовини. Ці розчини є хорошим середовищем для вирощування дріжджів та інших мікроорганізмів.

#### **1.4.8. Технологія отримання харчових волокон з виноградних вичавок**

Виноградні вичавки є відходами виноробства, які мають найбільший об'єм – 15-17 % від маси ягід. Склад їх залежить від способу перероблення винограду. В середньому вони містять, %: шкірки – 37-39, м'якоті – 30-32, насіння – 28-29, гребенів з плодоніжками – 1,08-1,25, залишків лози – 0,2-0,25.

Дослідження якісного і кількісного хімічного складу шкірки винограду показали, що в ній міститься, %: полісахаридів 40,8-44,7; лігніну – 5,1-36,5; золи – 2,6-27; азотистих речовин – 2,6-2,7.

До складу фракцій, що легко гідролізуються, входять залишки галактуронової кислоти, галактози, глюкози, арабінози, занози, ксилоли і невелика кількість неіндефікованих цукрів. До складу фракцій, які важко гідролізуються, входять галактуронова кислота, глюкоза, маноза, ксилоза. Вміст нейтральних моноцукрів, що формують геміцелюлози, коливається в межах 13-17 %. Встановлено, що у м'якоті й насінні винограду до складу всіх фракцій полісахаридів, які важко гідролізуються, входять ті самі моноцукри, що входять до складу аналогічних полісахаридів шкірки. Але кількісні співвідношення елементів ягоди винограду різних сортів дуже різняться.

Середній вміст компонентів харчових волокон у побічних продуктах винограду наведено в табл. 1.4. З даних таблиці видно, що серед компонентів харчових волокон переважають лігнін і целюлоза.

Хімічний склад харчових волокон виноградних вичавок подано у табл. 1.6.

Л.Ф. Щелкунов виділяв харчові волокна з виноградних вичавок та інших побічних продуктів різними способами. У всіх випадках вихід харчових волокон після нагрівання сировини через 20-25 хв. становить 74-78 %.

*Таблиця 1.4*

#### **Хімічний склад побічних продуктів переробки винограду**

Компонент	Вміст компонентів у побічних продуктах винограду		
	виноградні вичавки	макуха насіння винограду	виноградна лоза
Целюлоза	22,3	17,1	28,3
Геміцелюлоза	12,9	12,7	34,8
Пектинові речовини	0,7	0,5	2,7
Лігнін	35,4	38,3	30,2
«Сирий» протеїн	18,8	15,4	8,3
«Сирий» жир	1,4	6,8	1,1
Дубильні речовини	1,8	5,2	0,8
Мінеральні речовини	3,1	3,2	2,4



**Хімічний склад харчових волокон виноградних вичавок**

<b>Компонент</b>	<b>Вміст компонентів у побічних продуктах винограду</b>
Целюлоза	26,8
Геміцелюлоза	9,0
Пектинові речовини	0,5
Лігнін	38,7
Загальний азот	2,3

Результати, висвітлені у таблицях 1.4 та 1.5, свідчать про високий вміст харчових волокон у цій сировині, а також про те, що серед складових цих волокон переважають лігнін і целюлоза, тому харчові волокна дуже ефективні як сорбенти.

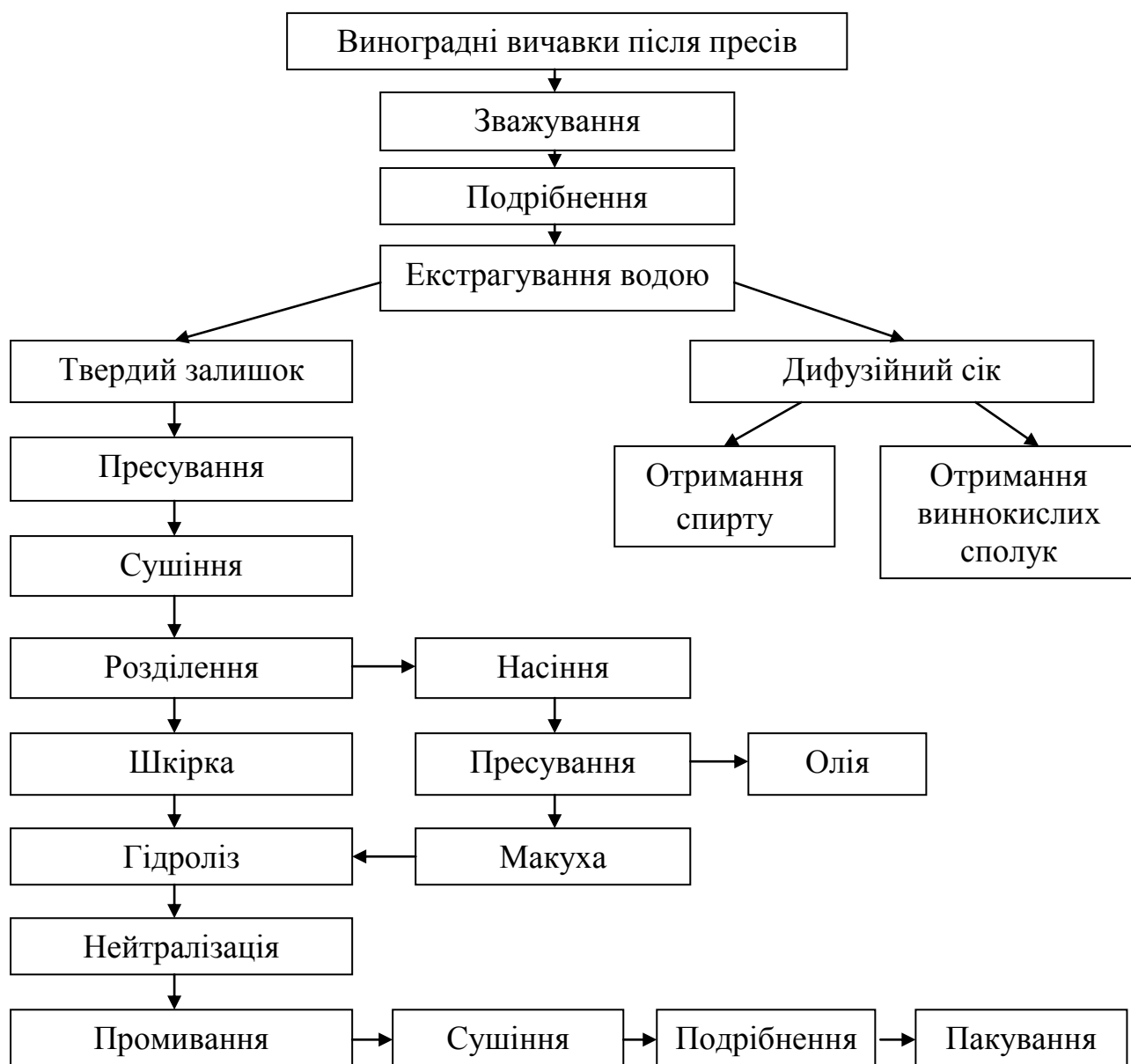
**1.4.9. Технологічна схема отримання харчових волокон із трав**

За останні роки М.С. Дудкін із співробітниками провів дослідження, які показали можливість фракціонування і виділення окремих комплексів із трав. Це відкриває перспективи реалізації їх як харчових добавок. Найперспективнішими культурами за виходом харчових волокон є багаторічні трави середньої смуги Європи: конюшина, люцерна, кормова капуста, еспарцет. Можна також їх екстрагувати із зелених частин рослин: картоплі, капусти, буряків та інших овочевих культур, а також з рапсу, гороху, вики озимої.

Харчові волокна з трав виділяють обробкою їх розчином надоцтової кислоти або розведеним розчином нітратної кислоти (рис. 1.28.). Використання цих методів дає змогу різко зменшити вміст антихарчових речовин у кінцевому продукті, повністю видалити патогенну мікрофлору та екологічно шкідливі речовини, при цьому зберегти значну частину білкових речовин і харчових волокон.

Висока вартість надоцтової кислоти і пінення середовища під час процесу гідролізу, роблять проблемним використання цього реагенту. Перспективнішим є використання розчинів нітратної кислоти (0,3-0,5 %). Переваги цього реагенту: низькі витрати нітратної кислоти, різнобічна її дія – гідролітична й окиснювальна. Крім того, після їх нейтралізації можна використовувати як добриво.

Твердий залишок (після вилучення з трав білка і низькомолекулярних сполук) складається з целюлози, геміцелюлоз, пектинових речовин, лігніну, може бути використаний у харчуванні як харчові волокна зі значною сорбційною здатністю.

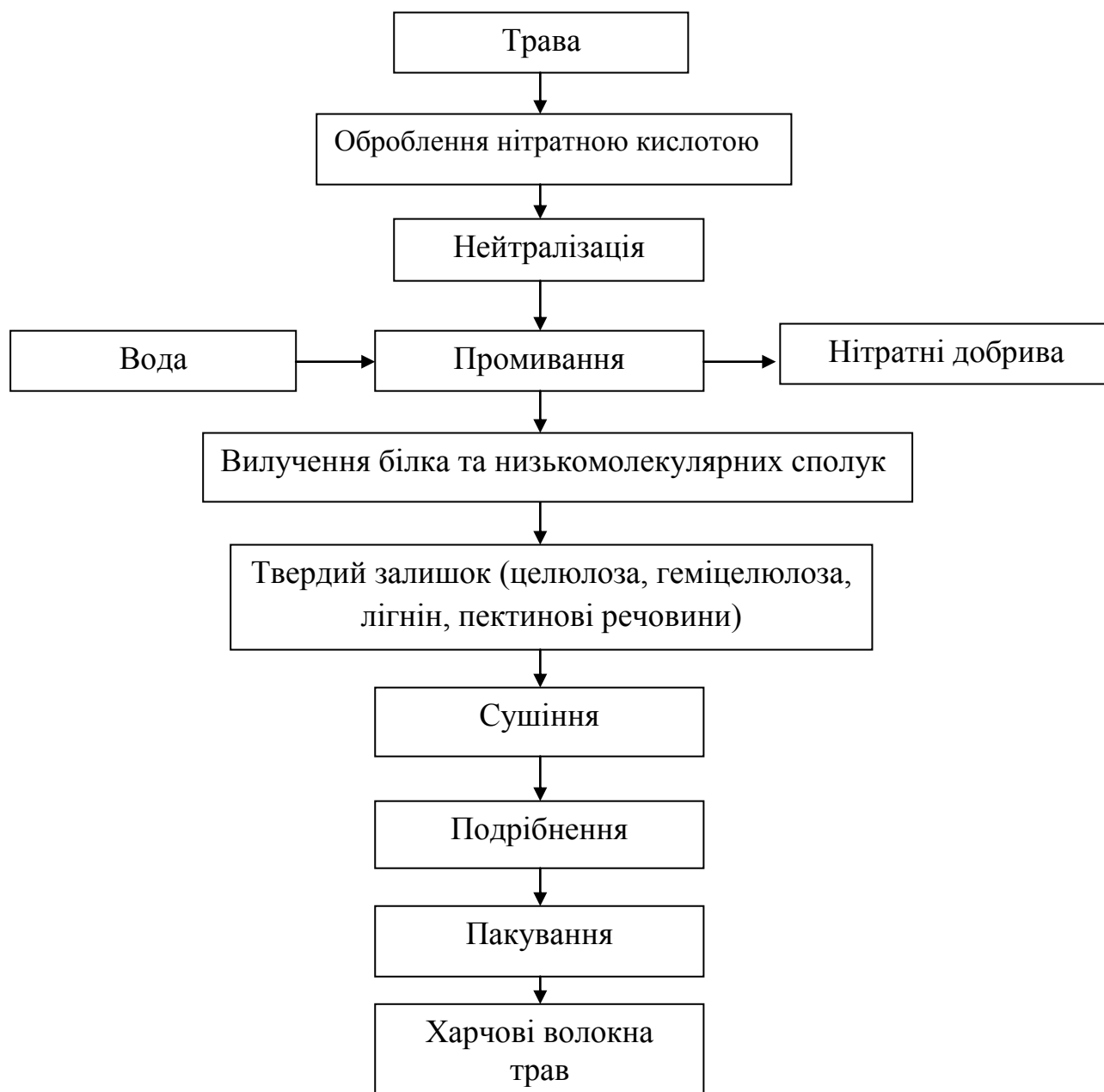


*Рис. 1.28. Технологічна схема отримання харчових волокон з виноградних вичавок*

#### **1.4.10. Біологічна цінність харчових волокон**

Загальні фізіологічні ефекти харчових волокон:

- пригнічення надмірного апетиту, прискорення і підвищення відчуття насичення, зниження рівня споживання енергії, стимуляція моторики шлунково-кишкового тракту і його евакуаторної функції;
- нормалізація обміну речовин, зокрема ліпідного й вуглеводного метаболізму, порушення яких призводить до ожиріння;
- регуляція рівня всмоктування Кальцію, Феруму, Цинку;
- зростання секреції жовчних кислот і зниження їх метаболізму;



*Рис. 1.29. Принципова технологічна схема отримання харчових волокон із трав*

– підвищення виділення нейтральних стеринів, зниження рівня холестеролу і деяких ксенобіотиків у крові;

– істотне зниження рівня ендогенного гістаміну й інших біогенних амінів, які зменшують алергічні прояви при хворобах травної системи;

– встановлено гіпохолестеринемічний і гіпоглікемічний ефекти харчових волокон. Харчові волокна, прискорюючи перистальтику кишківника, сприяють виведенню з організму холестерину, а також зв'язують і виводять токсичні елементи (важкі метали) та канцерогенні речовини.

Позитивний вплив харчових волокон, зокрема гуару, при цукровому діабеті забезпечує їх здатність модифікувати вуглеводний обмін, уповільнюючи

всмоктування простих вуглеводів. Пектин та гуар уповільнюють ресорбцію цукру, стимулюють гліколіз і змінюють секрецію інсуліну та гормонів травного тракту. Цей гіпоглікемічний ефект цілеспрямовано використовують у діеті. Багата харчовими волокнами їжа, як правило, менш калорійна, містить мало жиру, але достатньо вітамінів і мінеральних речовин. Відсутність харчових волокон у діеті, може викликати низку патологічних станів у організмі.

Однак, можливий негативний вплив харчових волокон. А саме, постійне зловживання ними може призвести до:

- а) зниження адсорбції Fe, Ca, Mg, Zn;
- б) збільшення виведення азоту з організму;
- в) гальмує активність трипсину й хілотрипсину. Це особливо характерне для деяких висівок, що містять фітати та надмірно інгібують всмоктування Fe й Zn;
- г) тривале споживання харчових волокон може негативно вплинути на баланс вітамінів (особливо А, В, Е), глютамінової кислоти, серину, треоніну, на всмоктування білків, жирів і вуглеводів, що зменшує енергетичну цінність їжі.

Для запобігання цьому при збагаченні діет харчовими волокнами, рекомендується додаткове введення мінеральних нутрієнтів і комплексу вітамінів тощо.

#### **1.4.11. Застосування харчових волокон у харчовій промисловості**

Харчові волокна, які входять до складу нижчих сортів борошна, погіршують деякі його властивості, зокрема, засвоюваність організмом. Рослинні харчові волокна отримують термомеханічним способом із структуроутворюючих частин вівса, вичавок яблук, винограду. Харчові волокна з буряку отримують із жому, а також з трав. Традиційним джерелом харчових волокон є висівки.

Харчові волокна характеризуються наступними функціональними властивостями:

- висока зв'язуюча й водоутримуюча здатність – 1:3-1:7;
- ефективний загусник;
- знижує міграцію вологи із начинки в продукт;
- добрий стабілізатор;
- надає сипкість сумішам;
- збагачує продукти баластними речовинами;
- знижує енергетичну цінність;
- можуть бути нерозчинні у воді й жирі, термостабільні, володіють адгезією, нейтральні на смак та запах.

Використання харчових волокон у харчовій промисловості постійно зростає та охоплює усе нові галузі. До продуктів збагачених харчовими волокнами відносяться хлібобулочні, макаронні, кулінарні та кондитерські вироби, напої, десерти і закуски. У меншій мірі збагачені харчовими волокнами м'ясні продукти. У м'ясній промисловості харчові волокна використовуються при виробництві усіх груп м'ясопродуктів, а саме: усіх видів ковбасних виробів, включаючи продукти дитячого харчування, консервів, напівфабрикатів і делікатесних виробів. З метою збагачення м'ясних продуктів харчовими волокнами використовуються усі групи

джерел харчових волокон, зокрема, натуральні продукти, багаті харчовими волокнами, вторинні продукти переробки рослинної сировини та очищені препарати харчових волокон (рис. 1.30.).



Рис. 1.30. Харчові волокна у харчовій промисловості:  
а) кондитерські вироби; б) напої; в) десерти; г) закуски

Використання в технології комбінованих м'ясних виробів продуктів переробки зернових культур дозволяє підвищити харчову і біологічну цінність виробу, сприяє стійкому і рівномірному розподілу інгредієнтів, що призводить до створення продукту стабільної якості. Найпростішим способом збагачення м'ясних продуктів харчовими волокнами є використання при їх виробництві натуральних продуктів, багатих на цей функціональний інгредієнт.

## 1.5. Глікоген

Глікоген – полісахарид, гомополімер  $\alpha$ -глюкози, основна форма її зберігання в клітинах тварин, більшості грибів, багатьох бактерій, зернах цукрової кукурудзи. В людському організмі нагромадження глікогену відбувається в печінці та скелетних м'язах. Здатність печінки підвищувати концентрацію глюкози в крові та наявність у ній крохмалеподібної речовини, яку було названо глікогеном, була відкрита в 1875 році Клодом Бернадом (рис. 1.31.).

Оскільки глікоген є гомополімером  $\alpha$ -глюкози, то залишки її з'єднані між собою ( $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4)-глікозидними зв'язками. Кожні 8-10 монополімерних залишків відбувається галуження, бічні гілки приєднані ( $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 6)-зв'язками (рис. 1.32.). Молекула глікогену більш компактна і розгалужена, ніж крохмалю (рис. 1.33.). Ступінь полімеризації глікогену подібний до ступені полімеризації амілопектину.

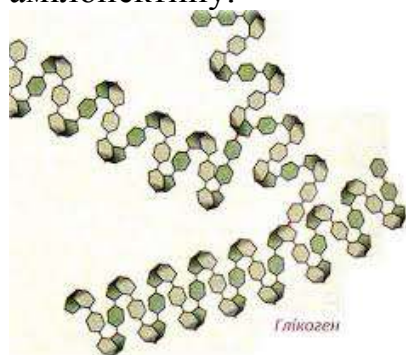


Рис 1.31. Глікоген

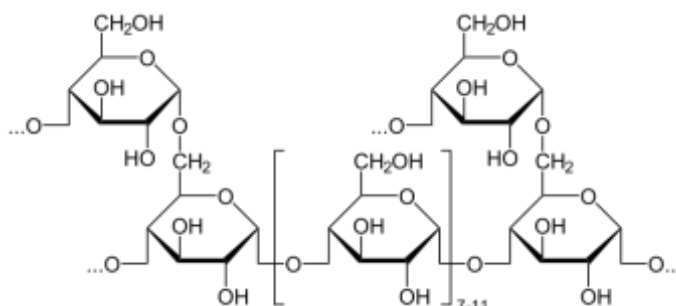


Рис 1.32. Структурна формула глікогену

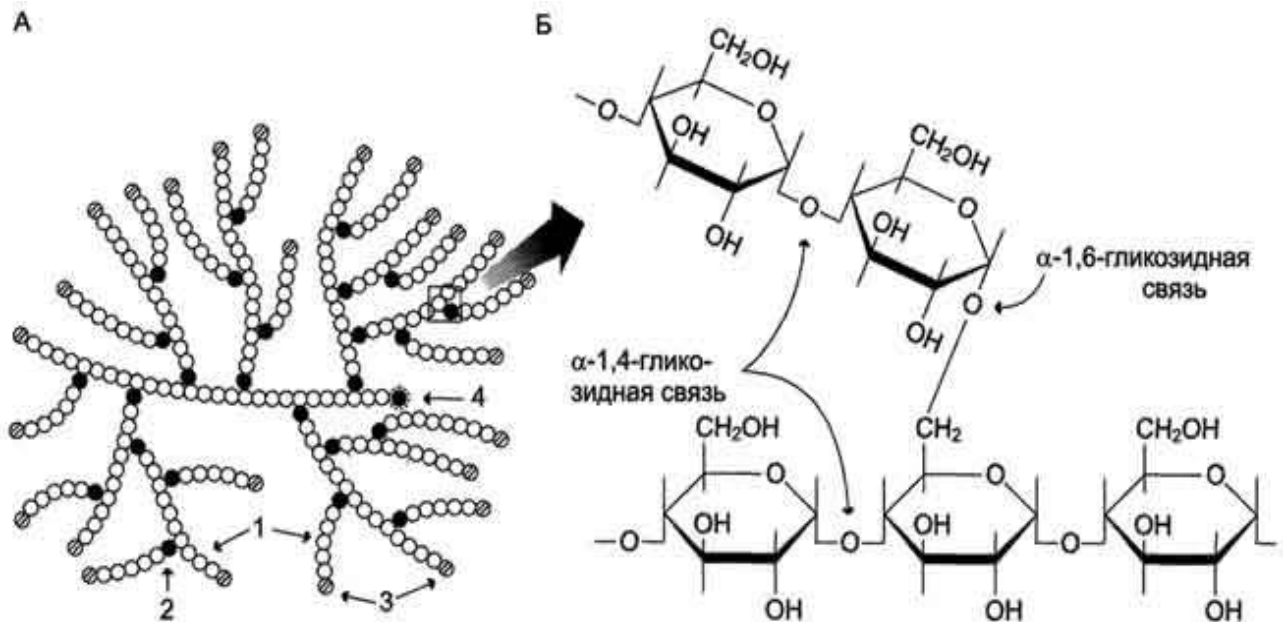


Рис 1.33. Структура глікогену

А. Будова молекули глікогену:

1 - залишки глюкози, з'єднані  $\alpha$ -1,4-глікозидним зв'язком; 2 - залишки глюкози, з'єднані  $\alpha$ -1,6-глікозидним зв'язком; 3 - нередукуючі кінцеві мономери;

4 - редукуючий кінцевий мономер

Б. Будова окремого фрагмента молекули глікогену

При кип'ятінні з кислотами глікоген утворює глюкозу. Глікоген розчиняється в гарячій воді, утворюючи опалесцентні речовини. Йод забарвлює його у вишнево-червоний колір. За будовою глікоген подібний до амілопектину, хоча і відрізняється від нього великою молекулярною масою. Молекули обох полісахаридів мають розгалужену структуру, але глікоген відрізняється більшою компактністю молекули (рис. 1.34.).

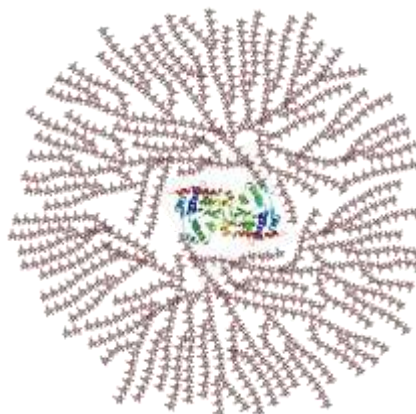


Рис 1.34. Схема двомірного перерізу через молекулу глікогену, в центрі розташований білок глікогенін

Для виконання своєї біологічної функції, а саме: забезпечення максимально компактного зберігання глюкози та одночасно можливості її швидкої мобілізації, глікоген повинен мати будову оптимізовану за кількома параметрами: 1) кількістю ярусів (рівнів) галуження; 2) кількістю гілок у кожному ярусі; 3) кількістю залишків глюкози у кожній гілці.

Для молекули глікогену із сталим числом мономерних ланок кількість зовнішніх гілок, з яких може мобілізуватись глюкоза до точки розгалуження, знижується із зростанням середньої довжини кожної гілки. Щільність зовнішніх гілок стерично обмежена, через це максимальний розмір молекули глікогену зменшується із збільшенням кількості гілок на одному рівні. Молекули глікогену мають у середньому 12 ярусів галуження, на кожному із яких розміщуються в середньому по дві гілки, кожна з яких містить близько 13 залишків глюкози. Математичний аналіз показав, що така будова дуже близька до оптимальної для мобілізації максимальної кількості глюкози за мінімальний час.

Глікоген є формою запасання глюкози у тварин, грибів, деяких бактерій (зокрема ціанобактерій) тощо. В мікроорганізмів глікоген більш-менш рівномірно розповсюджений по цитоплазмі клітини у вигляді гранул діаметром 20-100 нм, їх зазвичай можна побачити тільки під мікроскопом. Якщо клітина містить багато глікогену, то вона стає червоно-коричневою при зафарбовуванні розчином йоду. У хребетних тварин найбільша кількість глікогену запасється у печінці, де він може становити 7-10 % загальної маси (100-120 г у дорослої людини) та скелетних м'язів (1-2 % від загальної маси). Невелика кількість глікогену знаходиться в нирках і ще менша – в клітинах мозку і білих кров'яних тілцях. Запасання глюкози не у вільній формі, а саме у вигляді полісахаридів, відбувається через такі дві причини: по-перше, якби, наприклад, у гепатоциті вся маса глюкози, що входить до складу глікогену, перебувала у вільному стані, її концентрація сягнула би 0,4 моль/л. А це у свою чергу призвело би до значного підвищення осмотичного тиску цитозолу, надмірного надходження води у клітину та її розривання. По-друге, така висока концентрація глюкози зробила би фактично неможливим її активний транспорт із оточення клітини у випадку гепатоциту із крові, де рівень глюкози становить всього 5 ммоль/л. Зберігання глюкози у формі глікогену дозволяє скоротити її концентрацію у клітині до 0,01 мкмоль/л.

Запаси глікогену в людей значно менші, ніж запаси жирів. Останні мають ряд переваг: по-перше, вони дають можливість отримати більше, ніж вдвічі енергії, ніж така ж маса вуглеводів, по-друге, це гідрофобні молекули і, на відміну від вуглеводів, не потребують гідратації, а це дозволяє скоротити масу енергетичних запасів. Проте глікоген є швидшим джерелом енергії, крім того в організмі тварин відсутні метаболічні шляхи перетворення жирних кислот у глюкозу, а отже вони не можуть використовуватись мозком і в анаеробному метаболізмі м'язів.

У гепатоцитах глікоген зберігається у вигляді великих цитоплазматичних гранул. Елементарна  $\beta$ -частинка, що є однією молекулою глікогену, має діаметр близько 21 нм і включає до 55000 залишків глюкози та має 2000 нередукуючих кінців. 20-40 таких часточок разом утворюють  $\alpha$ -розетки, які можна бачити під мікроскопом у тканинах тварин, яких добре годують (рис. 1.35.). Проте вони зникають після 24-годинного голодування. Глікогенові гранули – це складні агрегати, до складу яких крім самого глікогену входять ферменти, що синтезують і розщеплюють його, а також регуляторні молекули.



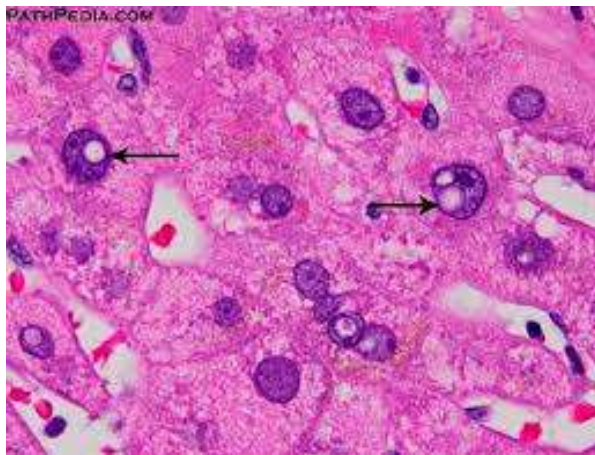


Рис 1.35. Гранули глікогену у м'язовій клітині

Глікоген у м'язах слугує джерелом швидкої енергії як за аеробного так і за анаеробного метаболізму. Його запаси можуть бути вичерпані за одну годину інтенсивного фізичного навантаження. Регулярне тренування дозволяє збільшити запаси глікогену в м'язах, внаслідок чого вони можуть довше працювати без втоми. У печінці глікоген є резервом глюкози для інших органів на той випадок, якщо її надходження із їжею обмежене. Особливо важливий такий запас для нейронів, які не можуть використовувати як енергетичний субстрат жирні кислоти. Печінковий запас глікогену під час голодування вичерпується за 12-24 годин.

Глікоген також надходить в організм з їжею і розщеплюється у тонкому кишківнику гідролітичними ферментами. Розщеплення глікогену відбувається двома основними шляхами: під час травлення він гідролізується до глюкози, яка може всмоктуватись клітинами епітелію тонкого кишківника. Внутрішньоклітинне розщеплення запасів глікогену (глікогеноліз) йде шляхом фосфоролізу, а не гідролізу. Тобто глікозидні зв'язки полімеру атакуються не водою, а фосфатною кислотою. Відповідно продуктом реакції є не вільна глюкоза, а глюкозо-1-фосфат. Утворення естеру дозволяє зберігати велику частину енергії глікозидних зв'язків і для включення моносахариди у метаболічні шляхи, такі як гліколіз та пентозофосфатний шлях, не потрібно їх додатково фосфорилювати, на що витрачалась би молекула АТФ. Крім того, утворення глюкозо-1-фосфату в м'язах має ще одну перевагу: ця сполука негативно заряджена за фізіологічних умов і для неї, на відміну від глюкози, нема переносників у плазматичній мембрані, тому вона не може виходити із клітини.

У людини перетравлювання глікогену (як і крохмалю) починається в ротовій порожнині, де на нього діє  $\alpha$ -амілаза слини. Цей фермент гідролізує внутрішньомолекулярні  $(\alpha-1\rightarrow4)$ -зв'язки і розщеплює полісахариди до олігосахаридів. У шлунку амілаза слини інактивується через високу кислотність середовища. Шлунковий сік не містить ферментів для перетравлювання вуглеводів. У дванадцятипалій кишці на  $(\alpha-1\rightarrow4)$ -зв'язки глікогену діє панкреатична  $\alpha$ -амілаза, а на  $(\alpha-1\rightarrow6)$ -зв'язки – спеціальний дерозгалужуючий фермент *аміло-1,6-глікозидаза*. Так завершується гідроліз глікогену до мальтози, яка під впливом пристінкового ферменту тонкого



кишківника мальтази ( $\alpha$ -глюкозидази) перетворюється у глюкозу і всмоктується.

Харчовими джерелами глікогену є печінка, м'ясо тварин і птахів, риба й мед, ізюм, мармелад, хурма, інжир, ірга, банани, фруктові соки тощо, глікоген може бути відсутнім у цих продуктах у чистому вигляді, однак для поновлення його в організмі, достатньо споживати вуглеводмісні продукти.

Основний запасний вуглевод грибів – глікоген. Особливо високий його вміст у дріжджах – деколи до 40 % з розрахунку на суху речовину. Глікоген дуже легко піддається різним перетворенням: так, наприклад, при висушуванні дріжджів вміст його знижується і одночасно нагромаджується трегалоза. У плодкових тілах шампінйонів, особливо в анаеробних умовах, глікоген перетворюється у маніт.

У молекулі глікогену розрізняють внутрішні гілки – ділянки поліглюкозидних ланцюгів між точками розгалуження, і зовнішні гілки – ділянки від периферичної точки розгалуження до нередукуючого кінця ланцюга.

## 1.6. Гепарин

Гепарин ( $C_{12}H_{19}NO_{20}S_3$ ) – сульфатований глікозаміноглікан змішаної полісахаридної природи з різною молекулярною масою (рис. 1.36.). Гепарин складається з послідовно з'єднаних залишків *D*-глюкуронової кислоти і *2*-аміно-*2*-дезоксид-*D*-глюкози, з'єднаних 1-4 зв'язками (рис. 1.37.). Він звільняється тканинними базофілами, базофілами крові та наявний у багатьох тканинах, зокрема, в печінці та легенях.

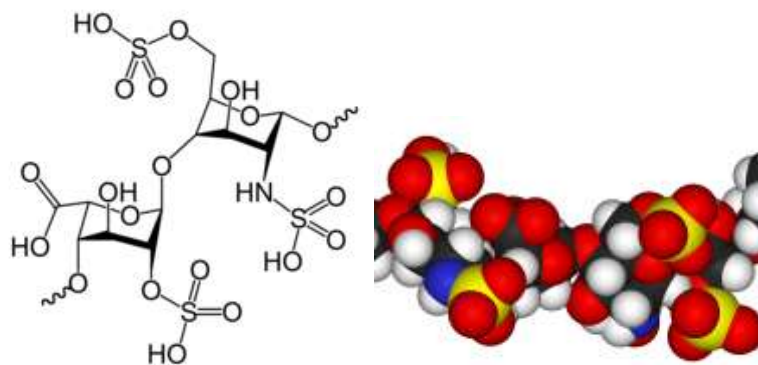


Рис 1.36. Гепарин

Гепарин перешкоджає зсіданню крові. Його молекулярна маса 12000-15000 г/моль. Міститься у печінці, легенях та скелетних м'язах. Виробляється в організмі тварин і людини. Тканина легень тварин має низьку поживну цінність і використовується як сировина для отримання гепарину.

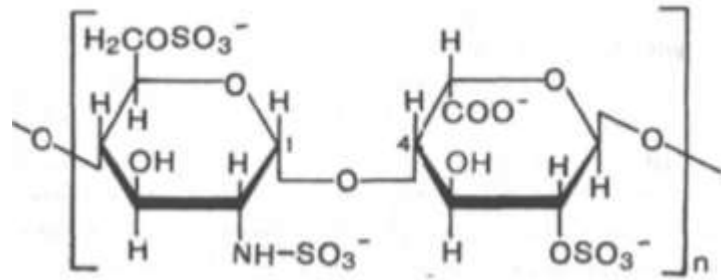


Рис 1.37. Структурна формула гепарину

Гепарин – антикоагулянт, тобто речовина, яка запобігає згортанню крові, знижуючи тим самим утворення тромбіну і фібрину. Гепарин стійкий до дії багатьох ферментів та хімічних речовин, але з речовинами, які виявляють лужну реакцію протамінами, утворює малодисоційовані сполуки і при цьому може втрачати антикоагулятивну активність. Розпад гепарину і його солі в організмі відбувається за участю ферменту гепаринази. Виводиться гепарин з організму через нирки.

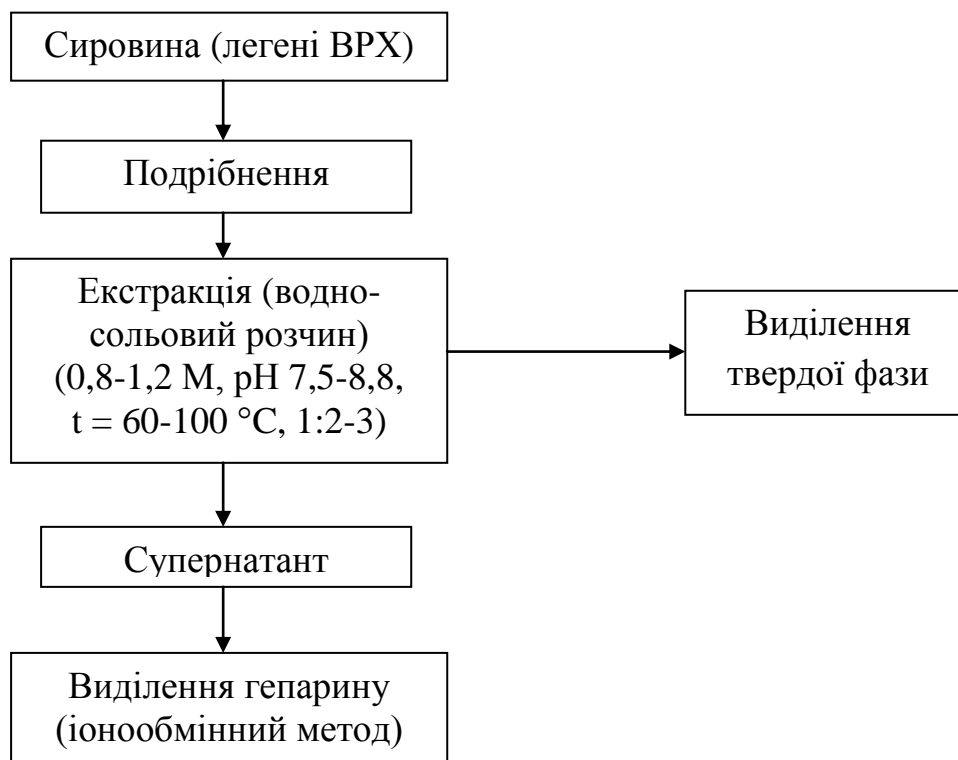
Натрію гепарин за хімічною будовою відноситься до групи аніонних полісахаридів. Механізм антикоагулянтної дії гепарину полягає в підвищенні активності фібринолітичної системи за рахунок утворення комплексу з антиплазміном. Роль натрію гепарину пов'язана з ліквідацією застою крові в розширених поверхневих венах, прискоренням кровообігу та зменшенням набряку кінцівок.

### 1.6.1. Технологія отримання гепарину

Спосіб отримання гепарину відноситься до виробництва медичних препаратів. В основі такого способу є: подрібнення легень великої рогатої худоби, екстракція водно-сольовим розчином 0,8-1,2 М з рН 8,5-8,8 при температурі 60-100 °С і масовому співвідношенні твердої та рідкої фаз 1:(2-3), відділенням твердої фази і подальшого виділення гепарину з супернатанту іонообмінним методом (рис. 1.38.).

### 1.6.2. Технологія отримання низькомолекулярного гепарину (НМГ)

Низькомолекулярний гепарин – це полідисперсні фрагменти полімерних макромолекул вихідного гепарину меншої молекулярної маси 4000-8000. НМГ отримують різними методами і відрізняються між собою молекулярною масою та молекулярно-масовим розподілом, будовою кінцевих груп, активністю відносно факторів згортання крові, їх співвідношенням. На практиці найчастіше використовують препарати на основі субстанцій дальтепарину, тинзаперину та інших, які мають більш широкий спектр показів.



*Рис 1.38. Технологічна схема отримання гепарину з легень ВРХ*

Суть полягає в тому, що бензетоневу сіль нефракційного гепарину отримують у 0,05-0,5 М водному розчині NaCl при температурі 50-60 °С, рН=8,2-8,8 та масовому співвідношенні гепарин/бензетоній хлорид 1/(2,35-2,70). Бензилювання бензетонієвої солі гепарину проводять впродовж 2-3 годин у середовищі біполярного апротонного розчинника бензилхлоридом у співвідношенні гепарин/бензилхлорид 1/(0,2-1,0), який попередньо піддають активуванню в апротонному розчиннику на 15-20 хвилин. Осадження бензилового ефіру гепарину проводять за допомогою методу Спіро етиловим спиртом, попередньо насиченого безводним натрій ацетатом. Після цього проводять β-елімінування бензилового ефіру із ступенем етерифікації гепарину 9-13%, 1±0,5 М лугом NaOH при температурі 55±5 °С. Тривалість процесу – 40-60 хвилин і масове співвідношенням реагентів бензиловий ефір/луг 1/(0,5-2).

### **1.6.3. Застосування гепарину**

Гепарин застосовують у медицині. Цей засіб призначений для профілактики і лікування тромбоемболічних захворювань та різних їх ускладнень інфарктів міокарду, ембалій, гематом. Можуть застосовувати гепарин при отруєнні отрутами деяких змій, наприклад гадюка Дабойл Рассела (*Daboia russelii*) – отруйна змія з роду Дабойя родини Гадюкові та інші.

Розглянемо загальну схему отримання НМГ (рис. 1.39.), який включає стадії отримання бензетонієвої солі гепарину, бензилювання цієї солі у неводному розчиннику, спиртового осадження неповного бензилового ефіру бензетонієвої солі гепарину і лужної деполімеризації цього продукту.



Рис 1.39. Загальна технологічна схема отримання НМГ

## Контрольні питання

1. Загальна характеристика полісахаридів.
2. Специфічність виробництва полісахаридів.
3. Види класифікації полісахаридів.
4. Класифікація полісахаридів за типом моносахаридів.
5. Поділ полісахаридів за джерелом виділення.
6. Класифікація полісахаридів за фізіологічною роллю.
7. Класифікація полісахаридів за біологічною функцією.
8. Поділ полісахаридів за функціональним призначенням.
9. Будова полісахаридів.
10. Полісахариди I порядку.
11. Полісахариди II порядку.
12. Характеристика складових полісахаридів I порядку (олігосахаридів).
13. Характеристика складових полісахаридів II порядку.
14. Типи структури полісахаридів.
15. Загальна характеристика хімічних реакцій, характерних для полісахаридів.
16. Фізико-хімічні властивості полісахаридів.
17. Основні групи полісахаридів рослинного походження.
18. Біологічно активні гетерополісахариди, їх склад.
19. Склад гомополісахаридів.
20. Джерела полісахаридів.
21. Функціональні властивості полісахаридів.
22. Використання полісахаридів у харчовій промисловості.
23. Целюлоза.
24. Використання целюлози у харчовій промисловості.
25. Різновиди модифікованої целюлози.
26. Геміцелюлоза.
27. Використання геміцелюлоз у промисловості.
28. Функції геміцелюлоз у харчових продуктах.
29. Загальна характеристика метилцелюлози.
30. Властивості розчинів метилцелюлози.
31. Використання метилцелюлози в харчовій промисловості.
32. Характеристика гідроксипропілметилцелюлози (ГПМЦ).
33. Використання ГПМЦ у харчовій промисловості.
34. Характеристика гідроксилпропілцелюлози (ГПЦ).
35. Застосування ГПЦ при виготовленні харчових продуктів.
36. Характеристика карбоксиметилцелюлози (КМЦ).
37. Отримання натрієвої солі карбоксиметилцелюлози.
38. Застосування КМЦ у харчовій промисловості.
39. Характеристика мікрофібрильованої целюлози (МФЦ).
40. Застосування МФЦ при виготовленні продуктів.
41. Характеристика мікрокристалічної целюлози (МКЦ).
42. Одержання МКЦ та сухого залишку.
43. Загальна характеристика модифікації целюлози.
44. Врахування, необхідні при виборі похідної целюлози для харчових

продуктів.

45. Застосування модифікованої целюлози у виготовленні харчових продуктів.
46. Вміст клітковини у харчових продуктах.
47. Види клітковини та їх характеристика.
48. Характеристика розчинної клітковини.
49. Характеристика нерозчинної клітковини.
50. Застосування розчинної клітковини.
51. Застосування нерозчинної клітковини.
52. Характеристика представників полісахаридів – декстранів.
53. Застосування декстранів.
54. Декстрини, їх характеристика.
55. Типи декстринів та їх характеристика.
56. Технологія декстринів.
57. Характеристика амілодекстринів.
58. Характеристика ахродекстринів.
59. Характеристика мальтодекстринів.
60. Способи, які використовують для виготовлення декстрину.
61. Види декстринів.
62. Використання декстринів у харчовій промисловості.
63. Особливості декстринів у харчовій промисловості.
64. Технологія декстринів.
65. Характеристика циклодекстринів.
66. Типи циклодекстринів.
67. Практичне використання циклодекстринів.
68. Побічні явища в організмі при тривалому споживанні великих кількостей циклодекстринів.
69. Виробництво циклодекстринів.
70. Використання циклодекстринів при виготовленні харчових продуктів.
71. Комплексоутворення циклодекстринів (ЦД).
72. Характеристика  $\beta$ -ЦД та їх застосування.
73. Характеристика харчових волокон (ХВ).
74. Визначення харчових волокон, схвалене Комітетом.
75. Функції ХВ у травленні в організмі людини.
76. Групи, на які поділяються ХВ та їх характеристика.
77. Класифікація харчових волокон.
78. Класифікація харчових волокон за сировинними джерелами.
79. Класифікація харчових волокон залежно від розчинності.
80. Класифікація харчових волокон за характером біополімерів.
81. Класифікація харчових волокон за концентрацією у виділених препаратах.
82. Класифікація харчових волокон за водоутримувальною здатністю.
83. Класифікація харчових волокон за адсорбційною здатністю.
84. Класифікація харчових волокон за радіозахисними властивостями.
85. Джерела харчових волокон.
86. Переваги і недоліки різних джерел харчових волокон.
87. Характеристика складових харчових волокон.
88. Функції харчових волокон в організмі.

89. Значення харчових волокон для організму.
90. Основні властивості харчових волокон.
91. Технологія харчових волокон із зернової сировини.
92. Технологія харчових волокон з виноградних вичавок.
93. Технологічна схема отримання харчових волокон із трав.
94. Біологічна цінність харчових волокон.
95. Застосування харчових волокон у харчовій промисловості.
96. Характеристика глікогену.
97. Біологічні функції глікогену в організмі.
98. Параметри, які необхідні для оптимізованої будови глікогену.
99. Властивості глікогену.
100. Харчові джерела глікогену.
101. Глікоген як форма запасання глюкози в організмі.
102. Значення глікогену для живого організму.
103. Загальна характеристика гепарину.
104. Характеристика натрію гепарину.
105. Технологія гепарину з легень ВРХ.
106. Технологія низькомолекулярного гепарину (НМГ).
107. Застосування гепарину.

## Література

1. Баланси та споживання основних продуктів харчування населенням України: статистичний збірник за 2004 рік / Державний комітет статистики України; під заг. кер. Ю.М. Остапчука. – К., 2005. – 56 с.
2. Видерштейн Т.Я. Биохимические основы гликозидов. – М., 1988.
3. Дудкин М.С., Щелкунов Л.Ф. Новые продукты питания. – М.: МАИК, Наука, 1998. – 304 с.
4. Тутельян В.А. Биологически активные добавки в профилактическом и лечебном питании. Эволюция взглядов и подходов / В.А. Тутельян // Биологически активные добавки к пище и проблемы здоровья семьи: Материалы V междунар. симпозиума. – Красноярск, 2001. – С. 3-5.
5. Федорченко Л.О., Сімахіна Т.О. Технологія природних харчових сорбентів. К.: НУХТ, 2006. – 105 с.
6. Хорлин Т.Я. в кн.: Структура и функции активных центров ферментов. – М., 1974. – С. 39-69.
7. Cummings Y.H., Mann Y.I., Nishid C et al. Dietary fibre and agreed definition // Lancet. – 2009. – V. 373. – P. 365-366.
8. Mann J.I., Cummings J.Y., Englyst H.N. et al. FaO/WHO scientific update on carbohydrates in human nutrition: conclusions // Eur j Clin. Nutr. – 2007. – V. 61. (Suppl.1). – P. 132-137.
9. [spo.stu.cn.ua/Oksana/harch\\_himia\\_lekcii/470.html](http://spo.stu.cn.ua/Oksana/harch_himia_lekcii/470.html).
10. [www.xumuk.ru/biochem/46.html](http://www.xumuk.ru/biochem/46.html).
11. [yakpus.ru/nauka/4566-de-zastosovujutsja-polisaharidi.html](http://yakpus.ru/nauka/4566-de-zastosovujutsja-polisaharidi.html).
12. [skaz.com.ua/himiya/16390/index.html?page=2](http://skaz.com.ua/himiya/16390/index.html?page=2).
13. [www.chemport.ru/data/chemipedia/artide\\_912.html](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/artide_912.html).
14. [medlec.org/lek2-33390.html](http://medlec.org/lek2-33390.html).
15. [bibliofond.ru/view.aspx?id=802722](http://bibliofond.ru/view.aspx?id=802722).
16. [studopedia.org/3-48789.html](http://studopedia.org/3-48789.html).
17. [internet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/pharma\\_1/classes\\_stud/uk/pharm/prov\\_pharm/ptn/фармакогнозія/3% 20 курс](http://internet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/pharma_1/classes_stud/uk/pharm/prov_pharm/ptn/фармакогнозія/3%20курс).
18. [Helpiks.org/5-92530.html](http://Helpiks.org/5-92530.html).
19. [www.findpatent.ru/patent/251/2512768.html](http://www.findpatent.ru/patent/251/2512768.html).



## РОЗДІЛ 2. КРОХМАЛЬ

### 2.1. Загальні відомості про крохмаль

#### 2.1.1. Джерела отримання крохмалю

Крохмаль – поширений, важливий вуглевод у рослинному світі. У цьому розділі ми розглянемо властивості та характеристики крохмалю рослинного походження. Цей полісахарид міститься в ендоспермі зерен злакових рослин, бульбах, фруктах та овочах.

Залежно від джерела і способу отримання крохмалі відрізняються між собою, зокрема за морфологією гранул, молекулярною масою і ступенем розгалуження макромолекул полісахаридів, а також фізико-хімічними властивостями.

Джерелами крохмалю є пшениця, рис, картопля, кукурудза, горох, батат, тапіока/кассава, жито, ячмінь, овес, груші, яблука, айва, банани тощо (рис. 2.1.).



Рис. 2.1. Джерела крохмалю:

а) крохмаль у плодах (груші, яблука, банани, айва); б) крохмаль у коренях батату; в) крохмаль у зернах вівса; г) тапіока

Нагромаджується цей полісахарид у результаті фотосинтезу, в основному в рослинах, у міру дозрівання рослин – у зерні, коренях, бульбах, плодах, бобах – як запасна форма вуглеводів. Вважають, що він є резервним полісахаридом рослин. Вміст крохмалю у деяких рослинах, плодах, зерні показано у табл. 2.1.

Таблиця 2.1.

Вміст крохмалю у рослинах, плодах, зерні

№ п/п	Джерела крохмалю	Вміст крохмалю (%), суха речовина
1	2	3
1.	Рис	89
2.	Тапіока	80–85
3.	Пшениця	74
4.	Батат	72
5.	Кукурудза	71
6.	Горох	50
7.	Соя	47
8.	Квасоля	43
9.	Картопля	12–24
10.	Хрін	11,7

1	2	3
11.	Імбир	11,2
12.	Зелений горошок	7
13.	Айва	2,0
14.	Банан (в міру дозрівання)	2
15.	Гарбуз	2
16.	Яблуко	2
17.	Помідор	0,5
18.	Груша	0,5
19.	Морква	0,2

### 2.1.2. Характеристика крохмалю

Крохмаль ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> – рослинний високомолекулярний полісахарид, який складається з амілози і амілопектину, мономером яких є глюкоза. Це білий, хрусткий, аморфний і дуже гігроскопічний порошок без смаку та запаху (рис. 2.2.). Зазвичай містить 10–20 % зв’язаної води, яку можна видалити висушуванням при 100–110 °С. Під мікроскопом – зернистий (гранули) порошок (рис. 2.3.).



Рис. 2.3. Крохмаль - білий порошок

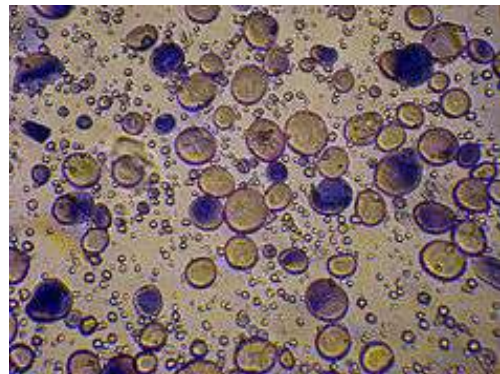


Рис. 2.4. Крохмаль під мікроскопом

Наприклад, хімічний склад картоплі неоднаковий і може змінюватись залежно від ґрунту і кліматичних умов, добрив, сорту картоплі її зрілості та умов обробітку. (рис. 2.4.).

У рослинах крохмаль міститься у вигляді мікроскопічних зерен кристалічної структури різних розмірів і будови від їх виду (рис. 2.5.). Під мікроскопом помітна шаруватість зерен крохмалю, в центрі «вічко», навколо якого вони вирости, а також тріщини або борозенки. Внаслідок аналізу рентгенографічних спектрів в середині зерен крохмалю виявлена кристалічна ґратка.

Крохмаль у холодній воді, ефірі, спирті, у гарячій воді набухає і утворює колоїдний розчин, при охолодженні якого утворюється стійкий гель – крохмальний клейстер. Із розчином йоду дає синє забарвлення (амілоза дає синє забарвлення, а амілопектин – від червоного до фіолетового). Реакція з розчином йоду дає змогу виявити навіть мільйонну частину крохмалю в розчині (рис. 2.6.).

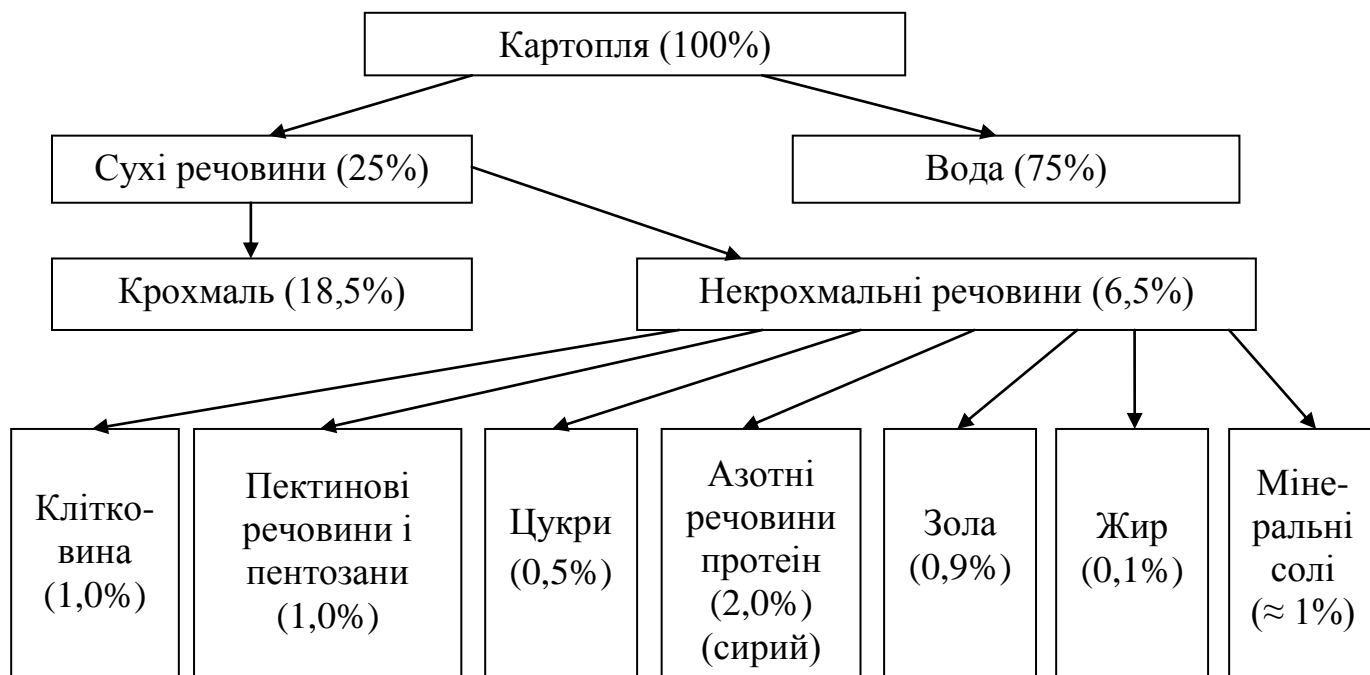


Рис. 2.4. Середній хімічний склад картоплі

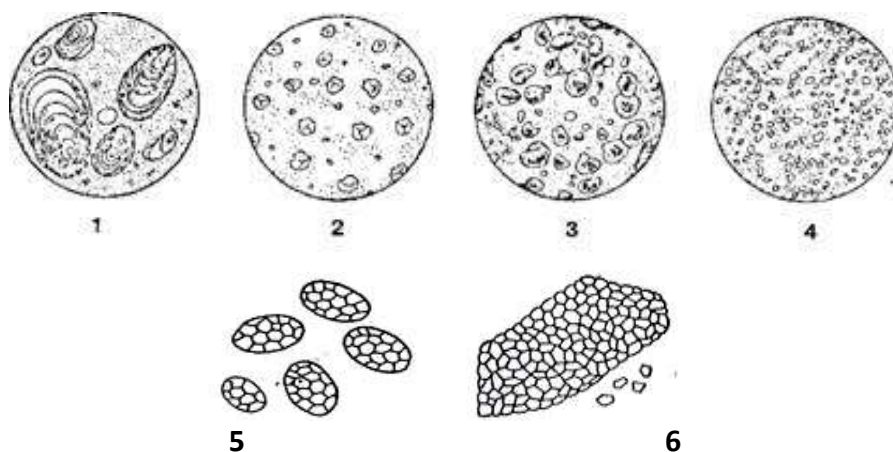


Рис. 2.5. Зернятка крохмалю під мікроскопом:  
 1 - картопляного; 2 - кукурудзяного; 3 - пшеничного; 4 – рисового  
 5 – вівса; 6 – гречки.

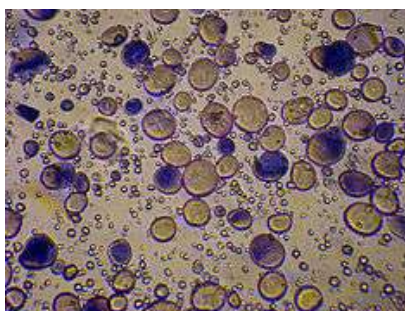


Рис 2.6. Пофарбовані йодом гранули пшеничного крохмалю.  
 Сфотографовано через світловий мікроскоп

Крохмаль міститься в рослинах у вигляді гранул. В зернових культурах і в інших вищих рослинах гранули крохмалю утворюють пластиди. Пластиди, з

яких складається крохмаль, називають амілопластами. В зернових культурах (пшениця, кукурудза, жито, ячмінь, сорго і просо) крохмаль представлений простими гранулами – кожен амілопласт складається з однієї гранули. В рисі і вівсі гранули складені – кожен амілопласт містить багато гранул (табл. 2.2.).

Таблиця 2.2.

**Розміри зерен (в мм) для різних видів крохмалю**

Назва крохмалю	Розміри
Картопляний	0,05 – 0,08
Кукурудзяний	0,02 – 0,03
Пшеничний	0,03 – 0,05
Рисовий	0,05 – 0,01

У жита, пшениці, ячменю розрізняють два типи гранул крохмалю: крупні – двояковипуклі (лінзоподібні) гранули, та невеликі – сферичної форми. В ячменю двояковипуклі гранули формуються в період 15 днів після запилення, а з 18-го по 30-й день – після запилення з'являються маленькі гранули, які складають 88 % від загальної кількості гранул. У пшениці і ячменю кожен пластид спочатку формує двояковипуклу гранулу крохмалю. Після цього у пластид утворюються випуклості, в яких проходить формування маленьких гранул крохмалю. Ці значно менші амілопласти відділяються від материнського пластида перетяжкою. Крохмаль синтезується в пластидах.

За допомогою рентгенограм було виявлено, що за формою цільні гранули крохмалю розділяються на три типи, які позначаються літерами А, В, С. Крохмаль більшості зернових культур відносяться до типу А, крохмаль картоплі та інших коренеплодів, а також ретроградуйований крохмаль – до типу В, а крохмаль гороху і бобів – до типу С, який є проміжною формою між типами А і В. Під дією тепла картопляний крохмаль типу В перетворюється в тип А. Більш короткі декстрини (12-15 глюкозних одиниць) можуть належати до будь-якого із цих трьох типів в залежності від характеру їх кристалізації. Одним із інструментальних способів дослідження крохмалю ефективно використовується метод дифракції рентгенівських променів.

При розгляді крохмалю в поляризованому світлі спостерігається подвійне заломлення променів, яке має характерну форму «мальтійського хреста» (рис. 2.7.).



Рис. 2.7. Крохмаль в поляризованому світлі при 800-х кратному збільшенні

Причиною такого заломлення є високоорганізована структура гранул

крохмалю, яку не треба порівнювати з кристалічністю. Навіть дуже добре організовані молекулярні структури можуть не бути кристалічними, але вони володіють властивістю подвійного заломлення променів – целюлоза в аркуші паперу є напівкристалічною, а кристали самі по собі мають властивості подвійного заломлення (впорядкованими), але в силу того, що кристали орієнтовані неупорядкованим чином, папір властивістю подвійного променезаломлення не володіє. Товарний крохмаль містить полісахариду 97-0,7 %, загальних речовин 0,3-1,5 %, клітковини 0,2-0,7 %, зольних речовин (фосфати, силікатні кислоти) 0,3-0,6 %.

У складі такого крохмалю можуть бути наявні другорядні компоненти, але вони присутні настільки в малих кількостях, що не зовсім зрозуміло, чи є вони складовими крохмалю, представленими в ньому в дуже малих кількостях, чи домішками, недостатньо ретельно видаленими в процесі виділення. Тим не менш, такі другорядні компоненти, незважаючи на їх надзвичайно малу кількість, можуть суттєво впливати на якість крохмалю. В крохмалі знайдено 0,6% жирних кислот (пальмітинову, стеаринову і ін.). В крохмалях, які випускаються промисловим способом із зернових культур, міститься невелика кількість ліпідів, які, як правило, є полярними. Для їх виділення необхідні полярні розчинники, водний розчин метилового спирту. Зазвичай вміст ліпідів в крохмалі із зернових культур складає 0,5-1 %, а виготовлених із не зернової сировини – майже не містить. Крім того, в склад крохмалю входять в незначних кількостях фосфор і азот. У зернових культурах основна маса фосфору представлена у вигляді фосфоліпідів. Відомо, що картопляний крохмаль етерифікується до глюкозних залишків, тоді як з крохмалю зернових культур цього не відбувається. У всіх видах крохмалів міститься дуже невелика кількість азоту (менше 0,05 %), частина якого входить в склад ліпідів, частина – в складі білків і, можливо, в склад залишків ферментів, які беруть участь в синтезі крохмалю.

Крохмаль, в основному, це полімери  $\alpha$ -D-глюкози, які з хімічної точки зору можна розділити на два типи: амілозу (в цілому лінійний полімер) і амілопектин (сильно розгалужений полімер). Тобто, молекула крохмалю складається з двох хімічно незалежних частин (полісахариди): амілози (20-30 %), амілопектину (70-80 %), співвідношення яких залежить від природи рослин:

– у кукурудзяному крохмалі амілоза становить 25 % всієї маси речовин, а амілопектин – 75 %. У восковидній кукурудзі – більш 95 % амілопектину. Вирощують кукурудзу із 75 % амілози;

– у картопляному крохмалі амілози – 20 %, а амілопектину – 80 %, що надає йому специфічних властивостей;

– крохмаль яблук – 10 % амілози.

Розчинниками крохмалю можуть бути холодна хлоридна, надхлорна, трихлороцтова, сульфосаліцилова кислоти, розчини  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , луги, гліцерин та інші.

Існує ряд видів крохмалю: картопляний, кукурудзяний, пшеничний, рисовий, гороховий, тапіоковий, модифікований (рис. 2.8.).



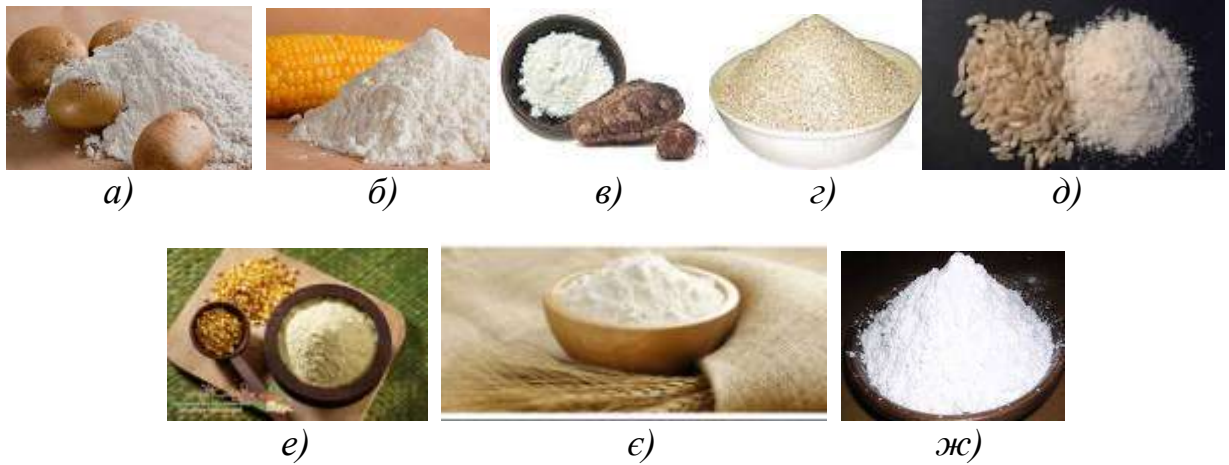


Рис. 2.8. Види крохмалю:

- а) картопляний крохмаль; б) кукурудзяний крохмаль; в) тапіоковий крохмаль;  
 г) житній крохмаль; д) рисовий крохмаль; е) пшеничний крохмаль;  
 ж) модифікований крохмаль

Пшеничний, картопляний, кукурудзяний крохмалі та продукти його обробки відіграють важливу роль у харчовій промисловості. Крохмаль виконує функції згущувача, гелеутворювача, підсолоджувача тощо.

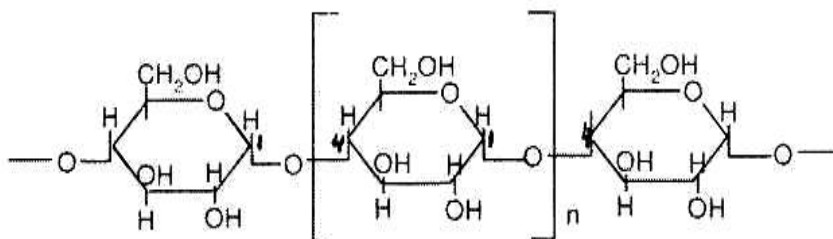
### 2.1.2.1. Амілоза та амілопектин – складові крохмалю

Крохмаль – полісахарид, не є однорідною речовиною. Крохмаль – суміш двох полісахаридів: амілози і амілопектину. Вміст амілози в крохмалі різного походження складає від 15 до 25 %, на частку амілопектину припадає від 75 до 85 %.

Амілоза – білий порошок, легко розчинний у воді. Характерним для амілози є довгі нерозгалужені ланцюги (рис. 2.9), утворені з 200-1000 залишків глюкози.



а)



б)

Рис. 2.9. Амілоза – складова крохмалю:  
 а) амілозо-лінійний полімер; б) формула амілози

Усі глюкозні залишки зв'язані між собою α-1,4-глікозидним зв'язком. Вважають, що амілоза – це лінійний полімер α-D-глюкози, структурований

через  $\alpha$ -1,4 зв'язки. Молекулярна маса амілози складає близько 250000 (1500 ангідроглюкозних ланок), проте вона може значно різнитися від амілоз, які входять в склад різних видів рослин, але і в межах одного виду. Молекулярна маса залежить від ступеня зрілості рослин. Амілозу прийнято вважати лінійним полімером, але дане твердження вірне лише по відношенню до частини амілози; друга її частина має низку ступінь розгалуженості.

Ступінь полімеризації амілози складає 20-2000. Молекулярна маса житнього крохмалю становить близько 218 кДа. Вона є дещо меншою молекулярної маси кукурудзяного крохмалю (~ 250 кДа), а пшеничного ~ 260-285 кДа.

Коли амілоза вилужнюється з крохмалю при його нагріванні до температури трохи вище температури клейстеризації, то розчинною стає амілоза, яка має майже виключно лінійну структуру. У міру підвищення температури вилуження, виділяється амілоза з більш високою молекулярною масою і більш розгалуженими ланцюгами. Дослідження в'язкості показали, що розгалуження бувають такими ж довгими, як і основний ланцюг і містить сотні радикалів глюкози. Місцями розгалуження є  $\alpha$ -1,6 зв'язки, такі ж, як і в амілопектині. Через велику довжину і мале число бічних ланцюгів, молекула амілози у багатьох відношеннях, поводить подібно нерозгалуженій структурі.

Завдяки довгим лінійним ланцюгам, амілоза володіє деякими унікальними властивостями. Амілоза з розчином йоду дає синє забарвлення. Крім цього, вона здатна утворювати комплексні сполуки з йодом, органічними кислотами. Такі комплекси називаються клатратами, або сполуками спіралевидного включення.

Амілозу можна осаджувати з розчину крохмалю (розчиненого в гідроксиді калію або диметилсульфоксиді) шляхом додавання *n*-бутилового спирту. Спирт і амілоза утворюють нерозчинний комплекс, схожий за своїми властивостями із з'єднанням, яке утворюється при взаємодії йоду з амілозою. Відомий синій колір комплексу йоду з крохмалем пояснюється наявністю йонів полійодиду в центральній частині спіралі амілози. Завдяки своїм довгим лінійним ланцюгам молекули амілози можуть об'єднуватися один з одним і осідати з розчину.

Амілоза легко викристалізовується з розчину, або ретроградує (ретроградація – це термін, який використовують для позначення кристалізації, в тому числі кристалізації в крохмальних гелях). Якщо значення рН розчину залишається високим (наприклад, в 1 н 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.

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

Комплексоутворення між амілозою і ліпідами, зокрема з моногліциридами, може істотно змінювати функціональні властивості крохмалю. Так, комплексоутворення з ліпідами зменшує розчинність крохмалю у воді, здатність до ензиматичного гідролізу, ступінь набухання, жорсткість драглів, змінюються реологічні властивості крохмальної пасти, збільшується

температура желатинізації крохмалю і гальмується його ретроградація. Композиції крохмаль-ліпід застосовують у харчових продуктах як замітники жирів, стабілізатори і згущувачі.

Амілопектин – складова крохмалю, за зовнішнім виглядом – це білий порошок, що складається з розгалужених ланцюжків глюкози, де моносахаридні залишки пов'язані  $\alpha(1\rightarrow4)$  і  $\alpha(1\rightarrow6)$  глікозидними зв'язками (рис. 2.10 а, б). Подібно до амілози, амілопектин складається з  $\alpha$ -D-глюкози, з'єднаної переважно через  $\alpha$ -1-4 зв'язки. Амілопектин має набагато більш розгалужену структуру ніж амілоза: 4-5 % глікозидних зв'язків є  $\alpha$ -1,6 зв'язками. Такий ступінь розгалуженості означає, що в середньому окремий ланцюжок амілопектину складається лише з 20-25 глюкозних залишків.

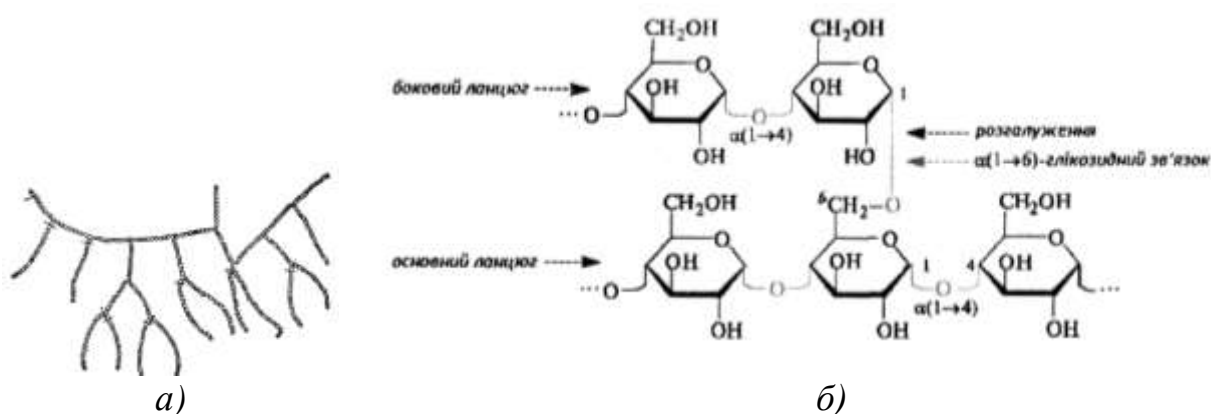


Рис. 2.10. Амілопектин – складова крохмалю  
а) схема будови амілопектину б) формула амілопектину

Молекулярна маса амілопектину може бути від 100 тис. до 1 млн. Він майже не розчинний у холодній воді, в гарячій воді утворює клейстер. Ступінь полімеризації амілопектину становить 600-6000 глюкозидних залишків. З розчином йоду амілопектин дає червоно-фіолетове забарвлення. Слід зазначити, що частка амілопектину в картопляному, кукурудзяному, рисовому крохмалі – 76-81 %. Існує пшениця з блокованим синтезом амілози, її крохмаль містить тільки амілопектин. Вважається, що розгалуження ланцюгів амілопектину має випадковий характер.

Загальноприйнято різні ланцюги амілопектину ділити на три типи: А, В і С (рис. 2.11.).

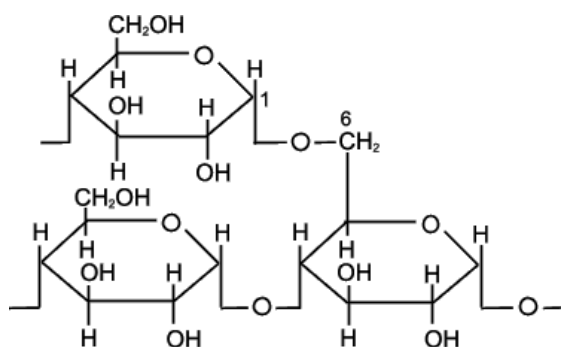


Рис. 2.11. Спрощена структура амілопектину

Ланцюги А-типу з'єднані з молекулою лише за рахунок кінцевого,



потенційно відновлюваного фрагменту, В-типу – містить інші розгалужені фрагменти ланцюга, а С-типу – вихідний (початковий) ланцюг, який обов'язково містить кінцевий відновлювальний фрагмент  $\alpha$ -D-глюкопіранози.

Ступінь розгалуження і довжина ланцюгів у місцях розгалуження залежить від джерела амілопектину. Наприклад, житній амілопектин має точки розгалуження через кожні 19–21 фрагменти глюкози, подібно до амілопектину пшениці, в якій місця розгалуження розташовані через кожні 20–25 фрагментів глюкози.

Співвідношення амілози й амілопектину змінюється залежно від типу крохмалю та ступеня стиглості рослин і для більшості природних крохмалів складає ~ 1:3 (табл. 2.3.). Більшість природних крохмалів містять як амілозу, так і амілопектин. Проте в деяких видах рослин наявна значна кількість крохмалю проміжного типу – це або менш розгалужений амілопектин, або частково розгалужена амілоза. Цей тип крохмалю доволі поширений для злакових культур, але не трапляється у картопляному крохмалі. Крім води, амілоза і амілопектин містять незначну кількість інших речовин, таких як білки та ліпіди.

Таблиця 2.3.

**Вміст амілози та амілопектину в сировині для виробництва крохмалю**

Сировина	Амілоза, %	Аміло- пектин, %	Ступінь поліме- ризації амілози	Ступінь поліме- ризації аміло- пектину
Кукурудза	25–28	75–72	2000	$2 \cdot 10^6$
Воскоподібна кукурудза	< 1	> 99	–	$2,5 \cdot 10^6$
Кукурудза із значним вмістом амілози	55–70 і вище	45–30 і менше	1300	$2,3 \cdot 10^6$
Картопля	19–21	81–79	10000	$3 \cdot 10^6$
Воскоподібна картопля	< 1	> 99	–	$3 \cdot 10^6$
Рис	17–19	83–81	1000	$2 \cdot 10^6$
Воскоподібний рис	< 1	> 99	–	$2 \cdot 10^6$
Пшениця	25	75	8000	$2,5 \cdot 10^6$
Тапіока	17	83	5000	$3 \cdot 10^6$
Горох	35	65	1300	$2,6 \cdot 10^6$
Зморщений горох	63–75	37–25	1100	$2,7 \cdot 10^6$

Гранули крохмалю утворюються в амінопластах. Вони є універсальною формою упакування і збереження вуглеводів у багатьох рослинах. Гранули відрізняються між собою розміром, розподілом за розмірами і формою (діагональна, сферична, лінзоподібна). Крім амілози та амілопектину, які розташовуються в гранулі радіально, вони містять деяку кількість білків і жирів. Гранули містять як кристалічні, так і аморфні області у суміжних шарах. Ступінь кристалічності гранул нативного крохмалю змінюється від близько 15 % для крохмалю з високим вмістом амілози до 45–50 % для крохмалю

воскоподібної кукурудзи. Вважають, що біля 70 % маси гранули пшеничного крохмалю є аморфною, а ~30 % – кристалічною фазою. Кристалічні ділянки містять в основному амілопектин, а аморфні – значну кількість амілози. Ступінь кристалічності значною мірою залежить від вмісту води.

Амілопектин у разі нагрівання у воді утворює прозорий липкий розчин, не спостерігається жодної тенденції до утворення впорядкованих структур. Крім того, в колоїдних розчинах амілопектину, окрім великих концентрацій, не відбувається черствіння, старіння і утворення драглів.

### **2.1.2.2. Характеристика амілолітичних ферментів**

Ферменти, які використовують для оцукрення крохмалю, називають амілолітичними від латинського слова «*amilum*», що означає крохмаль. До амілолітичних ферментів, що використовують у виробництві крохмалепродуктів відносяться:  $\alpha$ -амілаза,  $\beta$ -амілаза, глюкоамілаза (аміло-1,6-глюкозидаза), ізоамілаза,  $\alpha$ -глюкозидаза.

$\alpha$ -амілази є слабо кислими водорозчинними білками. Характерною особливістю всіх  $\alpha$ -амілаз є наявність в них Кальцію. Вважають, що Кальцій стабілізує структуру ферменту і входить до складу активного центру. Кальцій забезпечує також максимальну стійкість  $\alpha$ -амілаз до денатурації і руйнування протеолітичними ферментами. Видалення Кальцію з молекули ферменту призводить до повної інактивації ферменту.

$\alpha$ -амілаза є ендoferментом, тобто каталізує розрив  $\alpha$ -1,4-глюкозидних зв'язків внутрішніх лінійних ланцюгів у крохмалі і його аналогах, з утворенням низькомолекулярних розгалужених олігосахаридів і невеликої кількості глюкози і мальтози.

Швидкість з якою  $\alpha$ -амілази гідролізують глюкани з різним ступенем полімеризації знижується в міру зниження цього ступеня полімеризації. Амілоза – лінійна фракція крохмалю, гідролізується швидше, ніж амілопектин, що має розгалужену структуру. Швидкість гідролізу  $\alpha$ -амілазою залежить від виду і стану крохмалю (нативний або клейстеризований), а також від ефективності самих амілаз.

$\alpha$ -амілази виявлені у тварин (у слині і підшлунковій залозі), в рослинах (проросле зерно пшениці, жита, ячменю), вони також виробляються цвілевими грибами і бактеріями.

$\alpha$ -амілази з різних джерел виявляють різну декстринізуючу і зцукрюючу здатність. Так грибні  $\alpha$ -амілази мають більш сильну зцукрюючу дію, а бактеріальні виявляють більш високу декстринізуючу здатність. Кінцевий ступінь зцукрювання крохмалю бактеріальною  $\alpha$ -амілазою складає 70-75 %, для грибних амілаз 84-87 %. Бактеріальні  $\alpha$ -амілази є термостабільними ферментами. Амілази солоду та грибні відрізняються кислотною витривалістю, оптимальні значення рН їх дії знаходяться в межах 4,5-5,5, температура 55-65 °С. Бактеріальні  $\alpha$ -амілази виявляють максимальну активність при рН 6,0-7,0 і температури 65-90 °С.

Велике практичне значення має вплив температури і рН на стабільність амілаз. Швидке руйнування зернової  $\alpha$ -амілази за рН 3,3-4,0, наприклад, дає

можливість випікати житній хліб з борошна, яке містить надлишок  $\alpha$ -амілази, за низьких значень рН, щоб запобігти зайвому декстринюванню крохмалю і утворенню клейких речовин в м'якуші хліба.

За термостабільністю  $\alpha$ -амілази різного походження, можна розташувати в наступному ряду в міру зниження їх стійкості до нагрівання: бактерійні амілази  $\rightarrow$  зернові амілази  $\rightarrow$  грибні амілази.

$\alpha$ -амілаза належить до числа ферментів з досить високою термостабільністю. Мезофільні бактерії продукують фермент, стабільний за температури до 80 °С, частіше не вище 70 °С. Амілаза термофілів може мати вражаючу стабільність. Так  $\alpha$ -амілаза *B. licheniformis*, що випускається у вигляді комерційного препарату «Термаміл», у присутності 1М CaCl<sub>2</sub> і 31,5 % крохмалю не втрачає активності за 90 °С, а за 100 °С час напівінактивації складає більше 3 год.

В насиченні рослин є присутніми два типи  $\alpha$ -амілази,  $\alpha$ -амілаза дозрівання і  $\alpha$ -амілаза проростання.

У дозріваючому зерні синтезується  $\alpha$ -амілаза дозрівання, яка потім переходить в латентну форму, локалізуючись на мембранах алейронового шару. Перший етап гідролізу крохмалю під час проростання здійснюється цією  $\alpha$ -амілазою. Тільки на наступному етапі в роботу включається фермент, що знову синтезується –  $\alpha$ -амілаза проростання. Її синтез в клітинах зародка і алейронового шару починається за вологості зерна вище 28 %. Дві форми  $\alpha$ -амілази насіння злаків відрізняються за термостабільністю:  $\alpha$ -амілаза дозрівання за 70 °С втрачає 50% своєї активності, тоді як  $\alpha$ -амілаза проростання за цієї температури тільки трохи знижує свою активність.

Потужним механізмом регуляції швидкості розщеплення крохмальних гранул є система білкових інгібіторів амілаз, широко представлених в рослинах. Інгібітори білкової природи вибірково взаємодіють з амілазами і утворюють активні комплекси «амілаза-інгібітор». Високу активність мають інгібітори амілаз картопляного соку. Із зерна пшениці виділений інгібітор з двома активними центрами (доцентровий). Один активний центр має спорідненість до протеаз і здатний блокувати їх дію. Інший активний центр має спорідненість до амілаз. Таким чином, один інгібітор білкової природи здатний блокувати роботу як протеаз, так і амілаз. У надмолекулярному комплексі, що утворюється, інгібітор виконує своєрідну роль з'єднувальної ланки, пригнічуючи активність ферментів різного механізму дії.

Вдосконалення технології мікробних  $\alpha$ -амілаз відбувається в двох основних напрямках: створення препаратів високої термостабільності для гідролізу клейстеризованого крохмалю і препаратів, придатних для гідролізу сирого, неклейстеризованого крохмалю. Другий шлях дасть змогу перейти до низькотемпературного розщеплення крохмалю, що істотно скоротить енерговитрати і спростить апаратне забезпечення процесу гідролізу.

Глюкоамілаза – екзофермент кінцевої дії, впливає на олігосахариди, починаючи від нередукуючого кінця молекули, послідовно розщеплюючи  $\alpha$ -1,4,  $\alpha$ -1,6 і  $\alpha$ -1,3-глюкозидні зв'язки, при чому швидкість гідролізу  $\alpha$ -1,4 зв'язків в 15 разів більша ніж  $\alpha$ -1,6 і в 28 разів, ніж  $\alpha$ -1,3 зв'язків. Єдиним продуктом гідролізу на всіх стадіях є  $\beta$ -глюкоза.

Глюкоамілаза продукується різними видами цвілевих грибів роду

*Aspergillus*: *A. oryzae*, *A. niger*, *A. awamory* і деякими іншими, наприклад, *Rhizopus delamari* і *Rhizopus niveus*. Більшість глюкоамілаз – глікопротеїни, вміст вуглеводів – до 35 %. Різні глюкоамілази відрізняються одна від одної швидкістю гідролізу крохмалю, відношенням до температури і рН, і деякими іншими показниками. Грибні глюкоамілази – білки молекулярної маси від 48 до 112 кДа. Максимальна активність проявляється за рН 4,3-5,9 і температури 40-70 °С. Глюкоамілази мукорових грибів здатні гідролізувати крохмаль на 95-100 %, фермент з пеніцилін та аспергилів – на 88-95 %. На використанні препаратів грибної глюкоамілази розроблений ферментативний метод одержання глюкози, який отримав широке розповсюдження в Японії.

Встановлено, що глюкоамілаза має велику спорідненість до високомолекулярних субстратів. В залежності від оптимальних значень рН розрізняють кислі (рН 3,5-5,6) і нейтральні глюкоамілази. Оптимальна температура дії глюкоамілаз коливається в межах 45-60 °С. Як правило, промислові препарати глюкоамілази є комплексами, тобто містять супутні ферменти, такі як  $\alpha$ -амілаза, трансглюкозидаза, протеаза та інші. Це небажане явище, оскільки  $\alpha$ -амілаза зменшує ступінь поляризації декстринів, що призводить до зменшення швидкості їх розщеплення глюкоамілазою. Трансглюкозидаза розриває  $\alpha$ -1,4-зв'язки в мальтозі і розміщує залишки в положення – 1,6 – до другої молекули мальтози або глюкози. Протеаза розкладає нерозчинні білкові речовини до амінокислот, що значно важче видаляються з гідролізатів крохмалю, ніж нерозчинний протеїн. Глюкоамілаза – не металофермент, тому додавання будь-яких йонів не виявляє ніякої дії на глюкоамілазну активність.

Ці глюкоамілазні препарати виявляють спорідненість до гідролізу  $\alpha$ -1,6-зв'язків, розривають ці зв'язки в ізомальтозі, панозі, ізомальтозі та декстрині, тобто коли  $\alpha$ -1,6-зв'язок оточений зі всіх сторін  $\alpha$ -1,4-зв'язками. Ці ферменти з високою швидкістю гідролізують пуллан, утворюючи глюкозу. Тому їх називають пуллулазами.

Виявлені ці ферменти в бактеріях *Aerobacter aerogenes*. Молекулярна маса пуллулази 145000. Препарат цього ферменту осаджений ацетоном, має оптимум рН 5,0 і оптимальну температуру дії 47,5 °С. Спільна дія пуллулази і  $\alpha$ -амілази на амілопектин призводить до його повного гідролізу, тобто ступінь гідролізу складає 99-99,5 %.

Все більшого значення набуває одержання мальтозної і високо мальтозної патоки (до 80 % мальтози), яку отримують із застосуванням ферментного препарату  $\beta$ -амілази. Це фермент кінцевої дії, виявляє спорідненість до передостаннього  $\alpha$ -1,4-зв'язку і відщеплює мальтозні одиниці з нередукувального кінця лінійних ділянок амілози і амілопектину. Продуктом реакції є мальтоза, мальтотріоза і  $\beta$ -кінцеві декстрини. Якщо гідролізують амілозу, то гідроліз іде повністю до мальтози.

$\beta$ -амілаза ( $\alpha$ -1,4-глюкан-мальтогідролаза) – фермент екзотипу, що каталізує послідовне відщеплення мальтози від нередукуючого кінця молекули амілози, амілопектину, амілодекстринів, розриваючи глікозидні зв'язки. Фермент розщеплює в крохмалі тільки  $\alpha$ -1,4-глюкозидні зв'язки.

На відміну від  $\alpha$ -амілази,  $\beta$ -амілаза практично не гідралізує нативний крохмаль. Клейстеризований крохмаль гідролізується нею з утворенням

мальтози в  $\beta$ -конфігурації, тому дана амілаза називається  $\beta$ -амілазою.

$\beta$ -амілаза відщеплює фрагмент з нередукувального кінця зовнішніх лінійних гілок. Гідроліз призупиняється на передостанньому  $\alpha$ -1,4-зв'язку, що межує із зв'язком  $\alpha$ -1,6. В гідролізаті накопичується 54-58 % мальтози, решту складають високомолекулярні декстрини, що містять значну кількість  $\alpha$ -1,6-зв'язків – так названі  $\beta$ -декстрини. Ні  $\alpha$ -, ні  $\beta$ -амілаза окремо не можуть повністю гідралізувати крохмаль. При одночасній дії цих обох ферментів крохмаль гідролізується на 95 %.

$\beta$ -амілазу продукують вищі рослини, мікроорганізми. Фермент міститься в непророслому зерні і солоді злакових культур. Солод злаків тривалий час був єдиним джерелом  $\beta$ -амілази, що використовувався на практиці. Зернові  $\beta$ -амілази є найбільш активними за рН 4-6, стабільні за рН 4-8. Оптимальна температура дії 40-50 °С, температура стабільності – не вище 60 °С. Зернові  $\beta$ -амілази сульфидрильні ферменти, їх активність пригнічують важки метали і окиснювальні агенти. У зерні  $\beta$ -амілаза є присутньою в активній і латентній формі. В результаті проростання латентна форма активується під дією протеаз.

$\beta$ -амілаза – не металофермент, але вона містить активні сульфідні групи (-SH), які можуть повністю інактивуватися реакцією з деякими йонами металів ( $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ; та ін.) За мальтогенний ферментний препарат використовують ячмінну  $\beta$ -амілазу, яку одержують екстракцією ячмінного солоду.  $\beta$ -амілазу отримують також за допомогою мікробіологічного синтезу. Для виробництва високомальтозної патоки використовують композицію  $\beta$ -амілази і пуллунази.

Багато бактерій, зокрема, бацили синтезують  $\beta$ -амілазу в значних кількостях. Фермент бацил активний за рН 6-7,5, оптимальна температура дії ферменту з різних культур коливається в межах 30-60 °С. Бактеріальна  $\beta$ -амілаза стабільна за рН 5-9 і температури не вище 55 °С.  $\beta$ -амілаза рідко використовується як індивідуальний фермент з  $\alpha$ -амілазою. Комплекс цих ферментів дозволяє розщеплювати крохмаль на 94-96 % до мальтози, окрім якої в гідролізі присутня невелика кількість глюкози і низькомолекулярний  $\alpha$ -1,6-декстринаті. Ізоамілаза (глікоген-6-глюканогідролаза) гідролізує  $\alpha$ -1,6-глікозидні зв'язки у субстратах, що галузяться, за винятком пуллану. Слабо гідролізує  $\alpha$ -насичені декстрини. Повністю розщеплює глікозидні зв'язки в точках розгалуження глікогену.

Ізоамілаза виділена з різних видів бактерій. Фермент найбільш активний за рН 3-6 і температури 25-50°. Використовується у поєднанні з іншими амілазами під час отримання цукристих продуктів з крохмалю.

Інулаза здійснює ферментативний гідроліз інуліну та інших поліфруктонів по  $\beta$ -1,2-фруктозидним зв'язкам, починаючи з  $\beta$ -фруктозидного кінця полімеру. В результаті утворюється фруктоза і молекула глюкози та одну молекулу інуліну. За повного гідролізу інуліну виходять 95% фруктози і 5 % глюкози.

Інулін є полімером  $\beta$ -1,2-зв'язаної фруктози, у якого на нередукуючому кінці є один залишок глюкпіранози, приєднаний 1,1-глікозидним зв'язком. Середнє число фруктозних залишків 30-40, молекулярна маса 5-6,5 кДа.

Інулін накопичується як запасний полісахарид у бульбах і коренях рослин, у тому числі у багатьох складноцвітних. Інулаза міститься також в

рослинах (топінамбур, цикорій), в яких присутній інулін. Активна інулаза продукується *Aspergillus awamori* ВКМ-808 за глибокого культивування. Препарат має високу стабільність до  $H^+$ - іонів і температури. Оптимум рН дії 4,5; оптимум температури – 65 °С.

Пулуназа (пулулан-6-глюканогідролаза) гідролізує  $\alpha$ -1,6-глікозидні зв'язки в пулулані, глікогені, амілопектині і граничному декстрині, що утворюються в результаті дії на амілопектин  $\alpha$ - і  $\beta$ -амілаз. Гідроліз відбувається за ендо-типом, основний продукт розщеплення пулулану – мальтотріоза. Пулуланаза виділена з різних видів бактерій, переважно з бацил і з актиноміцетів. Фермент проявляє максимальну активність за рН 5-7, деякі штами бацил продукують лужну пулуланазу з оптимумом дії за рН 8,5-9. Оптимальна температура – 45-60 °С. Стабільність пулулану підвищується у присутності йонів Кальцію.

Пулуланаза разом з іншими амілолітичними ферментами застосовується в технології цукристих продуктів, що отримуються з крохмалю.

### 2.1.3. Ретроградація крохмалю

Гранули крохмалю під час нагрівання з надлишком води зазнають фазового переходу (желатинізації), який відбувається в певних межах температур, характерних для кожного виду крохмалю. Цей фазовий перехід є нерівноважним процесом, який пов'язаний із дифузією молекул води всередину гранул, їх гідратацією і набуханням, поглинанням теплоти, втратою кристалічності та роз'єднанням спіралей амілози. При охолодженні складові крохмалю утворюють більш впорядковані структури. Ці молекулярні взаємодії загалом і називають «ретроградацією».

Ретроградація крохмалю – це процес, внаслідок якого складові желатинізованого крохмалю утворюють впорядковані структури. На її початкових фазах два чи більше ланцюгів крохмалю з'єднуються між собою, в подальшому утворюючи більш впорядковані області. У сприятливих умовах з'являються кристалічні ділянки.

На швидкість ретроградації крохмалю впливає його концентрація; температура середовища; наявність цукрів; солей; фізична і хімічна модифікація крохмалю. Максимальна кількість кристалічних ділянок пшеничного крохмалю спостерігається в межах його концентрації 50–60 %. Ентальпія ретроградації істотно зменшується при концентраціях сухих речовин менше 10 %.

Кристалізація відбувається з більшою швидкістю і більшою мірою чим нижча температура середовища. Для поглиблення процесу ретроградації необхідно спочатку зберігати продукт за зниженої температури, що сприяє зародкоутворенню, а потім за підвищеної – для поглиблення ступеню кристалічності. Кристалізація амілопектину призводить до збільшення жорсткості желатинізованих гранул і повільного черствіння продуктів. При повторному нагріванні до 60 °С кристалізації драглів амілопектину і пов'язаного з нею черствіння можна уникнути.

На швидкість процесів желатинізації і ретроградації амілопектину

впливає наявність інших низькомолекулярних речовин, таких як моно- та дисахариди, солі, ліпіди. Процес залежить від співвідношення крохмалю і цукру, умов виготовлення і зберігання. Розуміння цих ефектів є важливим з точки зору подовження терміну зберігання хлібопекарських і борошняних кондитерських виробів. Наприклад, ретроградація кукурудзяного амілопектину гальмується в разі додавання глікоолігосахаридів зі ступенем полімеризації (СП) від 6 до 11 і пришвидшується при використанні цих полісахаридів зі СП від 16 до 30.

Речовини, які незначно впливають на розподіл води у драглях, мають стабілізувальний ефект і, відповідно, гальмують ретроградацію. На відміну від них такі речовини, як фруктоза, яка утворює стійкі гідрати навколо молекул амілопектину, сприяють їх упорядкуванню.

Наявність ліпідів гальмує швидкість ретроградації крохмалю. Утворення комплексів між ліпідами та компонентами крохмалю на поверхні гранул затримує ретроградацію драглів. Зменшення ретроградації за наявності ліпідів може бути пов'язане із зниженням рухливості ланцюгів крохмалю, які утворюють подвійні спіралі і асоціати під час ретроградації. Моногліцериди більш ефективно знижують швидкість ретроградації кукурудзяного крохмалю, ніж ди- та тригліцериди. Крім того, швидкість ретроградації зменшується при збільшенні довжини ланцюгу і ступеня насиченості.

Ретроградація чутлива до змін концентрації вологи у драглях крохмалю, у хлібопекарських і борошняних кондитерських виробках. Вода – важливий фактор у процесах черствіння і рекристалізації, оскільки вона діє як пластифікатор аморфних ділянок.

Зростання концентрації більшості солей зменшує швидкість ретроградації крохмалю. Крім того, *NaCl* гальмує переупорядкування фракцій амілопектину. Введення ацетильних, гідроксипропільних та фосфатних груп у структуру молекули крохмалю зменшує взаємодію між амілозою і амілопектином. Для зменшення швидкості ретроградації крохмалю і, відповідно, черствіння використовують такі способи:

1) зберігають продукти при температурах, менших за ефективну температуру склування  $T_g$ ;

2) модифікують крохмальну матрицю (пластифікацію та температуру склування) шляхом зміни вмісту вологи та її розподілу, що гальмує агрегацію і кристалізацію ланцюгів крохмалю;

3) модифікують його структуру для зменшення внутрішньомолекулярної асоціації та цілісності драглів (наприклад, шляхом часткового ензиматичного гідролізу  $\alpha$ -амілозою), що призводить до розщеплення з'єднувальних ланцюгових сегментів між кристалічними ділянками і утворення комплексів окремих ланцюгів крохмалю V-поліморфної модифікації;

4) додають водорозчинні гідролоїди з метою підвищення ступеню утримання вологи, що сприяє пом'якшенню полімерної сітки.

Гранули крохмалю не розчиняються у холодній воді, вони зазнають гідратації – поступово набухають у воді, але після висушування повертаються до початкового розміру. При нагріванні утвореної суспензії крохмалю за певної температури, яка називається температурою желатинізації, відбуваються

незворотні зміни. На початковій стадії нагрівання гідратація відбувається з менш впорядкованих аморфних угруповань, що призводить до утворення пористих амілопектинових гранул, суспендованих за наявності розчину амілози. Наступна стадія – гідратація подвійних спіралей, зникнення кристалічних угруповань і збільшення в'язкості. В разі подальшого нагрівання гранула руйнується і утворюється клейстер. Клейстеризація – явище, яке відбувається після желатинізації і полягає у повному розчиненні крохмалю. Вона включає набухання, виділення молекулярних компонентів із гранул і в кінцевому рахунку їх руйнування. Не всі гранули крохмалю руйнуються за однакової температури, проте межі температур, в яких відбувається желатинізація, є незначними для кожного типу крохмалю. У процесі желатинізації спочатку вода мігрує всередину гранули, внаслідок гідратації руйнуються кристалічні угруповання, і на кінцевій стадії утворюється розчин. Ймовірно, набухання аморфних угруповань спричиняє міграцію і розчинення амілози з кристалічних ділянок, що призводить до їх дестабілізації. Таким чином, желатинізація крохмалю – це руйнування молекулярного упорядкування всередині гранули крохмалю, яке проявляється у незворотніх змінах властивостей, таких як набухання, руйнування кристалічної структури і розчинення крохмалю. Температура желатинізації залежить не тільки від джерела крохмалю, а також значною мірою від вмісту вологи в ньому. Так, сухий крохмаль із вологовмістом 1–3 % зазнає помітних змін лише за температури 180 °С, а коли частка води становить 60 %, він желатинізується за температури, яка не перевищує 70°С.

#### 2.1.4. Гідроліз крохмалю

Крохмаль у разі швидкого нагрівання розщеплюється до декстринів  $(C_6H_{10}O_5)_x$ , де  $x$  – кількість глюкозидних залишків, яких у декстрині набагато менше, ніж у формулі крохмалю. Під час додавання кислот процес пришвидшується. Залежно від глибини гідролізу (температури, концентрації і виду кислот, ферментів), крохмаль розщеплюється до декстринів, мальтози, глюкози. Під час гідролізу крохмалю поступово утворюється розчинний крохмаль, декстрини, мальтоза, глюкоза  $(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_x \rightarrow y(C_{12}H_{22}O_{11})_n \rightarrow z(C_6H_{12}O_6)$

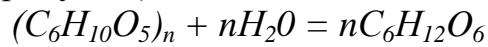
У гідролізатах розрізняють такі декстрини: амілодекстрини – розчиняються 25 %, а осаджуються 40 % етиловим спиртом, з йодом дають фіолетово-синє забарвлення; еритродекстрини – розчиняються 55% розчином, а осаджуються в 65 % етиловому спирті, ахродекстрини – розчиняються у 70% етиловому спирті, йодом не забарвлюються; мальтодекстрини – спиртом не осаджуються, йодом не забарвлюються. Незначно декстринізований крохмаль, який дає з йодом синє забарвлення, краще розчиняється у воді, порівняно зі звичайним крохмалем, називають розчинним крохмалем. У промисловості застосовують гідроліз, який має ступінчастий характер.

Крохмаль зазвичай гідролізують за температури 100–150 °С. Процес починається з розчинення крохмалю, спричиненого втратою мікрокристалічної структури, ослабленням і порушенням зв'язків між окремими



макромолекулами, але без розриву ланцюгів головних валентностей. За подальшої дії кислоти розриваються  $\alpha$ -1-4- і  $\alpha$ -1-6- глюкозидні зв'язки, і на місці розриву приєднуються молекули води. У результаті розриву всіх глюкозидних зв'язків утворюється в основному глюкоза.

Хімізм процесу гідролізу можна зобразити таким рівнянням (без урахування проміжних продуктів):



Згідно з цим рівнянням, до кожної молекули  $C_6H_{10}O_5$  приєднується одна молекула води.

Забарвлення йоду залежить від вмісту проміжних продуктів гідролізу крохмалю, відомих під загальною назвою декстрини.

Кінцевим продуктом гідролізу крохмалю є моноцукор глюкоза. Під впливом високої температури в присутності кислоти вона підлягає оборотним і необоротним перетворенням. До перших належить *реверсія* – ущільнення глюкози до утворення цукридів з великою молекулярною масою, до других – оксиметилфурфурольний розклад глюкози.

Схематично процес гідролізу крохмалю можна подати таким чином:

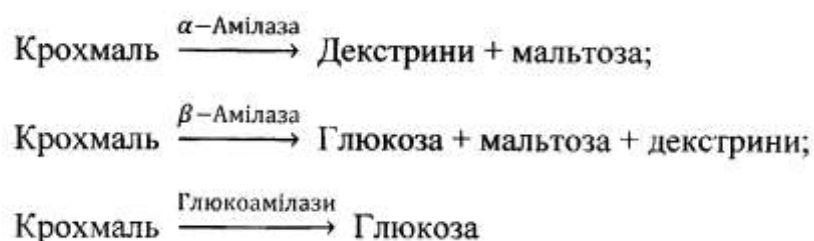


Кількість продуктів реверсії прямо пропорційна квадрату концентрації глюкози в сировині. У карамельній патоці вміст глюкози сировини (СР) звичайно становить близько 20 % від СР або близько 15,6 %.

Частковий гідроліз крохмалю до декстринів, для яких характерні властивості відновника, відбувається в разі швидкого нагрівання крохмалю з невеликою кількістю води (10–20 %).

Ферментативний гідроліз (повний гідроліз) принципово відрізняється від кислотного, оскільки дія кожного ферменту строго обмежена і специфічна. Так, амілолітичні ферменти розщеплюють крохмаль, розбавляють і зцукровують його, а протеолітичні ферменти розщеплюють тільки білки.

Вилив трьох основних видів амілолітичних ферментів на крохмаль можна продемонструвати такою схемою:



Промислове використання мають  $\alpha$ -амілаза пліснявих грибів і бактерій та

$\beta$ -амілаза, що міститься у нативних і пророслих зернах злакових. Препарати глюкоамілози одержують в основному з пліснявих грибів.

### 2.1.5. Технологія виробництва крохмальної патоки

Патока – це продукт неповного гідролізу крохмалю розбавленими кислотами або амілолітичними ферментами. Це безкольорова або злегка жовтувата, прозора, солодка, дуже в'язка рідина, що утримує близько 78–80 % сухих речовин (СР) (рис. 2.12.).



Рис. 2.12. Патока

Солодкість патоки, що має 34–44 % редукуючи речовин, в 3–4 рази менша за солодкість сахарози.

Крохмальну патоку (карамельну) виробляють гідролізом крохмалю соляною кислотою. Крім цього, виробляють мальтозну і високомальтозну патоку, використовуючи як сировину крохмаль, а як каталізатор – фермент  $\beta$ -амілази.

Залежно від призначення патоки виробляють з різним ступенем оцукрювання крохмалю, тобто з різною кількістю редукувальних речовин у перерахунку на глюкозу в 100 % СР: карамельна низькоцукрена (КН) – 30–34 %, карамельна нормальноцукрена вищого сорту (КВ) – 38–42 %, карамельна нормальноцукрена першого сорту (КІ) – 34–44 % і глюкозна високоцукрена (ГВ) – 44–60 %. Мальтозна патока, одержана ферментативним гідролізом, містить близько 45 % редукувальних речовин до маси СР. У ній наявні 9 % глюкози, 46 – мальтози, 18 – мальтотріози, близько 31 % складних цукрів.

У високомальтозній патоці вміст мальтози і мальтотріози збільшується і може, відповідно, становити 65–75 % і 10–17 %. Крім цього, ферментативним способом із крохмалю одержують три види глюкозно-фруктозних сиропів (ГФС), сухі речовини яких на 93-95 % складаються з глюкози і фруктози і на 5–7 % з інших цукрів. Солодкість ГФС однакова із солодкістю розчинів цукрози за однакових концентрацій.

Крохмальні патоки мають складний комплекс вуглеводів (% до маси СР):  
– низькоцукрена: 11–12 % глюкози, 19–20 мальтози, 65–70 % декстринів;

– нормальноцукрена: 19–21 % глюкози, 18–20 мальтози, 55–60 % декстринів;

– високоцукрена: до 45 % глюкози, близько 40 мальтози, 6–8 % декстринів.

Що менше в патоці глюкози і мальтози та більше декстринів, то вона

стійкіша до температурного впливу, менше розкладається, менш гігроскопічна, стійкіша у зберіганні. Цими якостями і визначається використання патоки. Низько- і нормальнозцукрені патоки використовують головним чином у кондитерському виробництві для виготовлення цукерок, тому їх називають карамельними. Цінною властивістю цих патоки є здатність утворювати доброї якості прозорий світлий льодяник.

Високозцукрену патоку використовують в основному в хлібопекарській промисловості для покращення якості й збільшення терміну зберігання тістечок, кексів та інших борошняних виробів, у консервному виробництві, для виготовлення варення, лікерів (як антикристалізатор), у виробництві вин, алкогольних і безалкогольних напоїв, морозива, халви, східних солодошів тощо (рис. 2.13.).

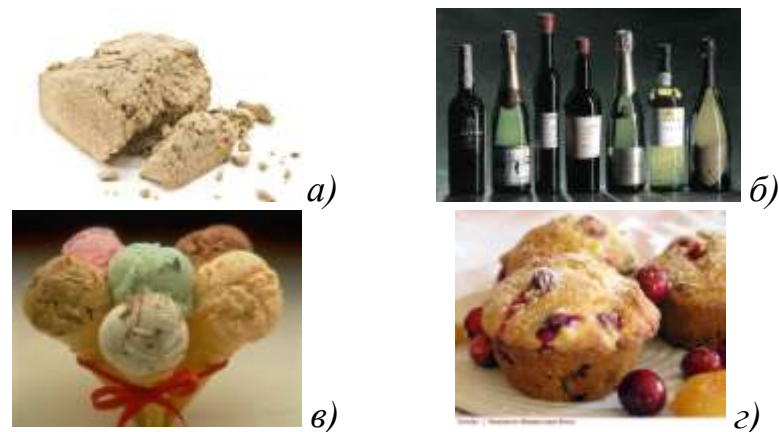


Рис. 2.13. Використання патоки у промисловості:  
 а) халва; б) лікери; в) морозиво; г) кекси

### 2.1.5.1. Технологічна схема виробництва крохмальної патоки

У крохмале-патоковому виробництві застосовуються технологічні схеми виробництва крохмальної патоки з гідролізом крохмалю: а) соляною кислотою; б) кислотами і ферментами; в) за схемою: фермент-фермент.

Розглянемо технологічний процес виробництва патоки з кислотним способом гідролізу крохмалю, що складається з таких основних операцій (рис. 2.14.):

- підготовка крохмалю до гідролізу;
- кислотний гідроліз крохмалю;
- нейтралізація кислоти в рідких сиропах;
- очищення сиропів від нерозчинних домішок (механічна фільтрація);
- знебарвлення рідких сиропів активним вугіллям;
- випарювання сиропів;
- знебарвлення рідких сиропів активним вугіллям;
- уварювання сиропів;
- охолодження патоки;
- зберігання готової патоки.

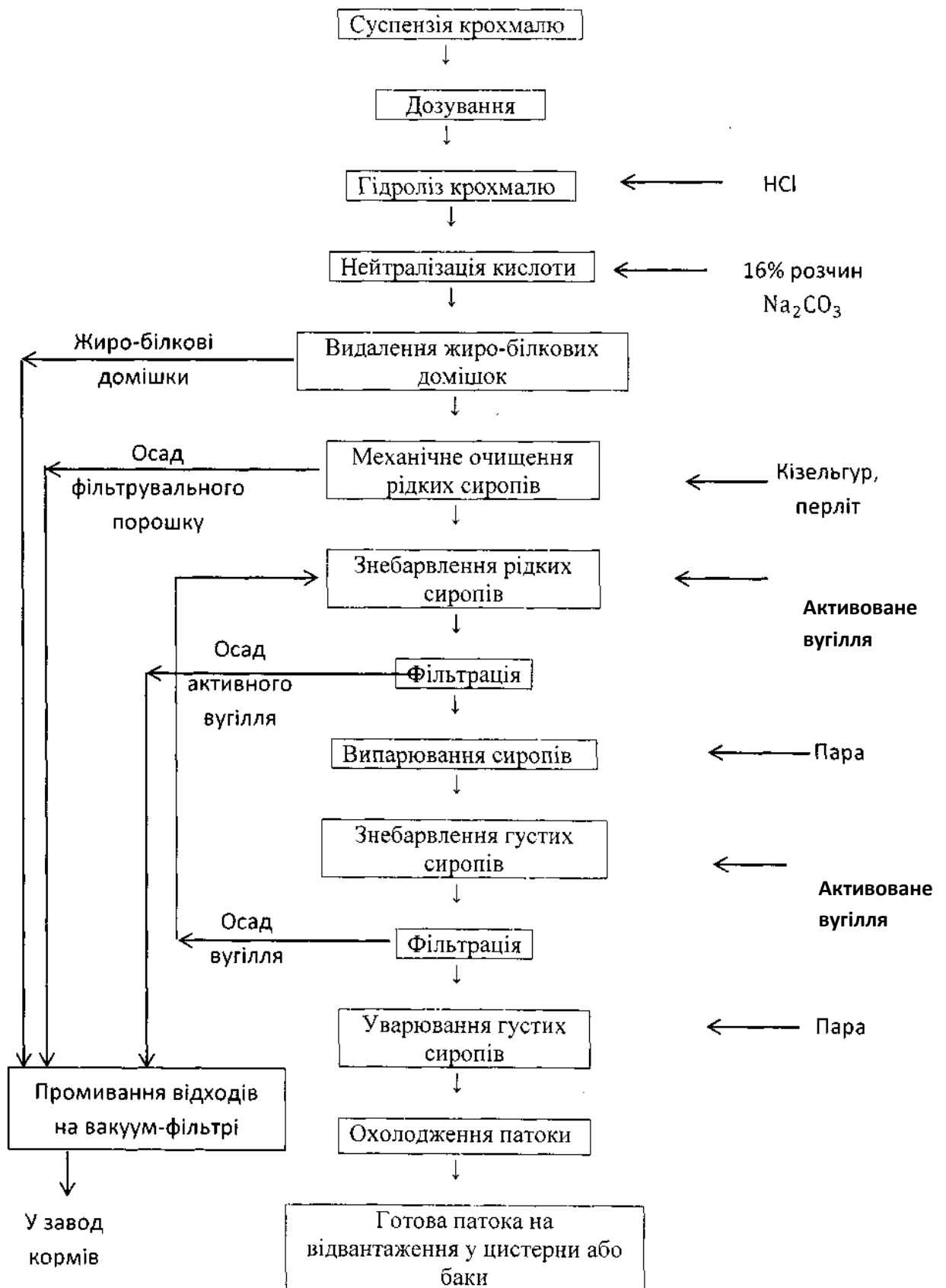


Рис. 2.14. Принципова технологічна схема виробництва крохмальної патоки з кислотним способом гідролізу крохмалю.

У виробничих умовах крохмаль гідролізують хлоридною кислотою у конвекторах періодичної дії або у зцукрювачах безперервної дії. В разі гідролізу крохмалю ферментами – у зцукрювачах із великими ємностями.

Зцукрювання крохмалю в конвекторах періодичної дії відбувається під надмірним тиском 0,28–0,32 МПа при  $t$  140–180 °С, що дає можливість істотно прискорити реакцію гідролізу крохмалю.

При неповному гідролізі крохмалю одержують крохмальну патоку (вміст глюкози 60 %) або крохмальний цукор (70 %) для харчових потреб.

### 2.1.5.2. Технологічні схеми кристалізації гідратної глюкози

На рис. 2.15. наведена технологічна схема кристалізації гідратної глюкози.

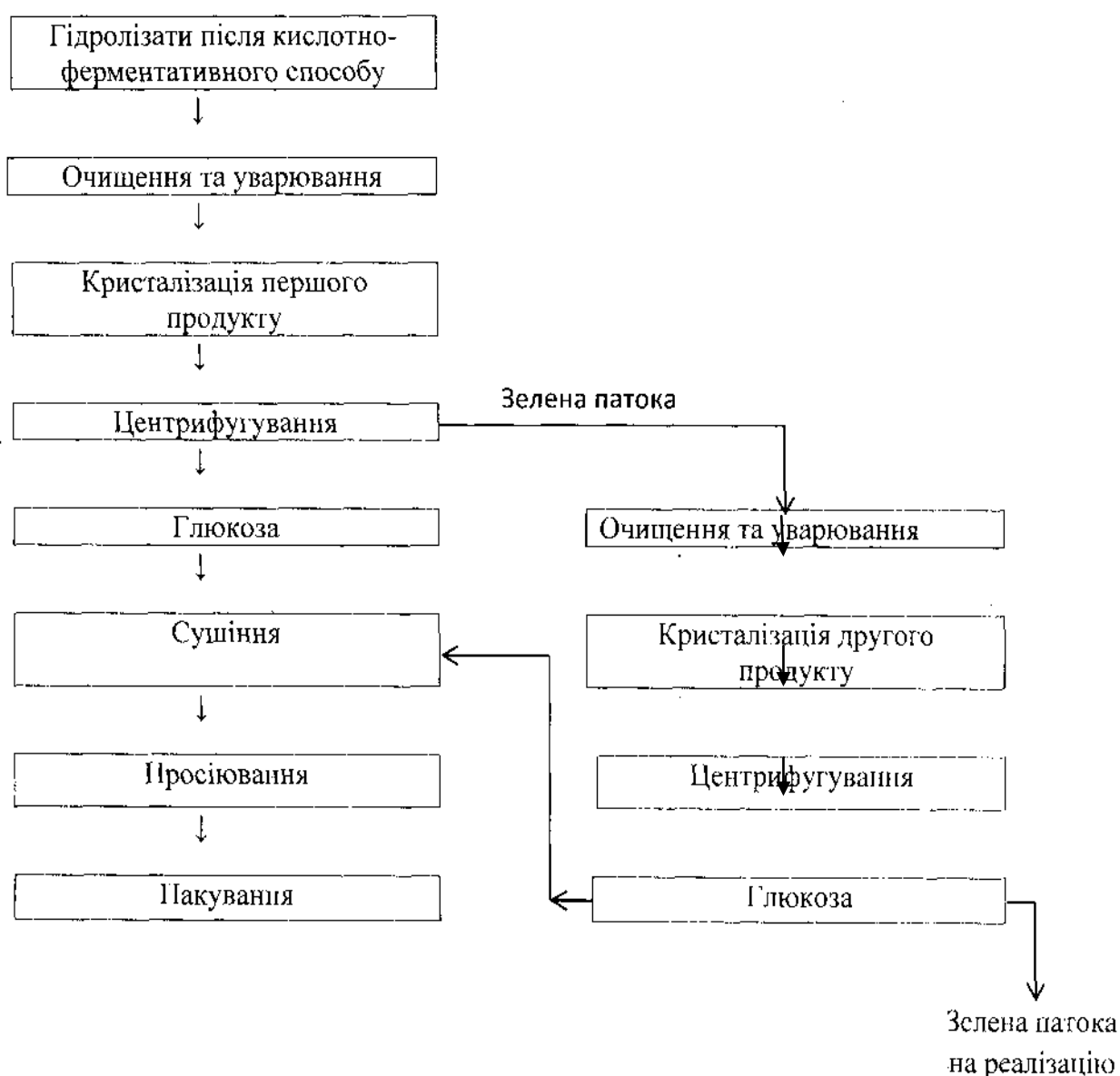


Рис. 2.15. Двопродуктова технологічна схема кристалізації гідратної глюкози кислотно-ферментативним способом гідролізу крохмалю і одержанням готової глюкози з першої і другої стадії кристалізації

Проте у разі використання кислотно-ферментативного гідролізу крохмалю глюкоза, одержувана в результаті кристалізації другого продукту, значно гірша за якістю, ніж глюкоза, одержувана з уфтелю (відходів) першого продукту. Для отримання стабільної якості потрібно глюкозу першого і другого продуктів змішувати у відповідних пропорціях, що не завжди можливо. Недоліком двопродуктових схем кристалізації глюкози є потреба в двох лініях очищення, уварювання, кристалізації та центрифугування (рис. 2.16.).

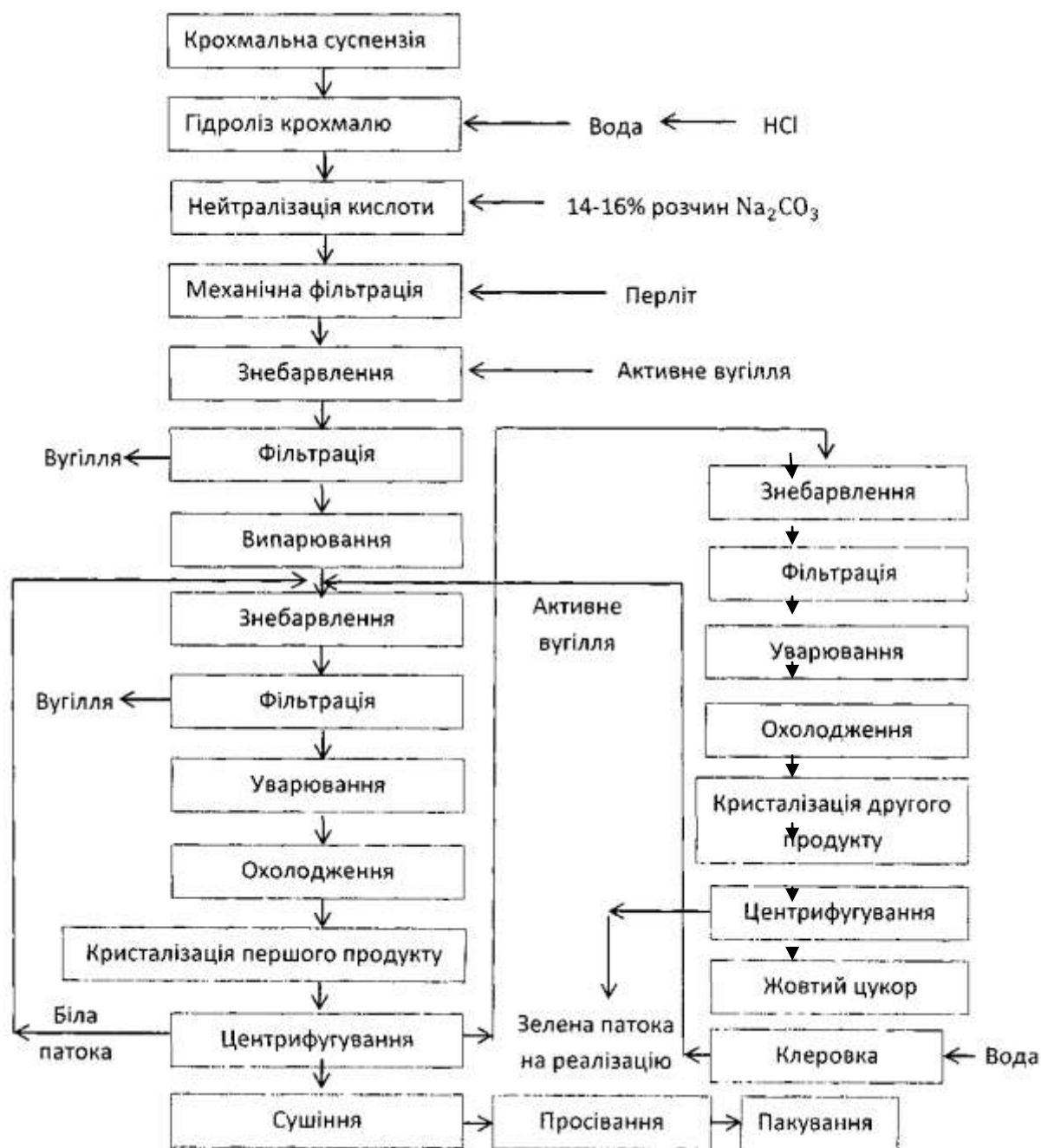
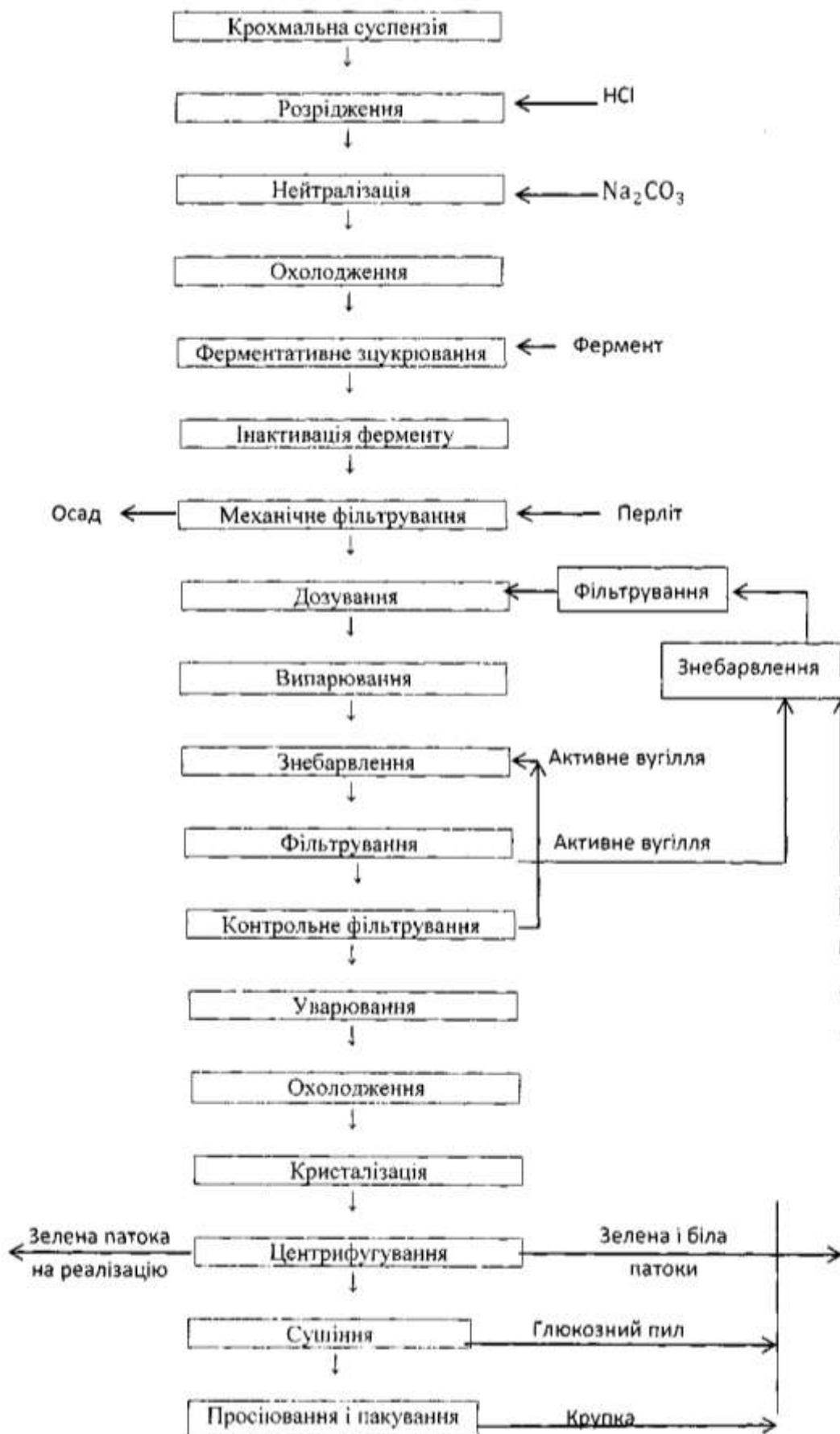


Рис. 2.16. Двопродуктова технологічна схема кристалізації гідратної глюкози з кислотним гідролізом крохмалю

Крохмаль, що надходить на переробку, має бути добре очищений від білка, мезги та розчинних речовин. Останнє промивання крохмалю проводять конденсатом або м'якою водою. Кислотний гідроліз крохмалю у виробництві кристалічної глюкози проводять у конвекторах або в зцукрювачах безперервної дії.

Для усунення цього недоліку в промисловості застосовують однопродуктову технологічну схему кристалізації гідратної глюкози (рис. 2.17.) з поверненням першого відтоку.



*Рис. 2.17. Однопродуктова схема кристалізації гідратної глюкози*

За нею передбачено кислотний спосіб розрідження крохмалю за допомогою HCl до досягнення 15–22 % редукувальних речовин. Потім кислий гідролізат нейтралізують розчином кальцінованої соди і охолоджують. Ферментативне зцукрювання проводять періодично протягом 60–96 год. залежно від дозування ферментного препарату глюкоамілази до накопичення в розчині не менше 94,5 % редукувальних речовин.

Після нагрівання гідролізату до температури 70–80 °C для інактивації ферменту продукт фільтрують з метою відокремлення жиру-білкового осаду, який після цього передається на завод кормів.

Оскільки процес кристалізації відбувається за одну стадію, то для повнішого виснаження міжкристалізаційного відтоку глюкози, сиропи після механічного фільтрування змішують із зеленою та білою патоками, одержаними після центрифугування глюкозних утфелів (рис. 2.19.). При цьому білу патоку додають у рідкий сироп повністю, а зелену – в такій кількості, щоб вміст редукувальних речовин у сиропі становив 90 %. Суміш зеленої і білої паток знебарвлюють активним вугіллям і фільтрують разом із рідким сиропом або окремо. Рідкий сироп після фільтрації спрямовують на випарювання до 50–55 % вмісту сухих речовин.

Густий сироп після випарювання знебарвлюють свіжим активованим вугіллям і фільтрують. Осад вугілля після фільтрів використовують для знебарвлення суміші зеленої і білої паток, які повертають у виробничу лінію.

Під час центрифугування утфелю за допомогою сегрегаторів відокремлення відтоків регулюють так, що 40 % зеленого відтоку виводять з виробництва на реалізацію, а 60 % повертають в ланцюг першого продукту.

Таким чином, головною метою гідролізу крохмалю є повний гідроліз поліцукридів крохмалю з одержанням гідролізату максимальної чистоти. У виробництві кристалічної глюкози крохмаль гідролізують за допомогою мінеральних кислот або ферментів. Крохмальний клейстер розбавляють з використанням кислот або препаратів в  $\alpha$ -амілази.

Крохмаль, гідролізований кислотно-ферментативним способом, у разі використання двопродуктової схеми дає змогу одержати чисті глюкозні кристали на першій і другій кристалізації (рис. 2.15.).

### **2.1.6. Крохмаль як сировина для харчової промисловості**

Асортимент у різних країнах базується на місцевих видах крохмале-вмісної сировини. У країнах Євросоюзу кукурудзяного крохмалю виготовляють 4,5 млн. т (50 %), пшеничного - 2,43 млн. т (27 %), картопляного – 2,07 млн. т (23 %) (рис. 2.18).

Природний крохмаль – поліцукрид, характеризується однорідністю складу, з наявністю домішок білка від 0,1 (картопляний) до 1 % (кукурудзяний), мінеральних речовин 0,21 % (залежно від сорту і виду), жиру до 0,6 % (кукурудзяний). Енергетична цінність 100 г крохмалю картопляного, вологість якого 20 %, становить 299 ккал (1251 кДж), а кукурудзяного – вологістю 13 % – 329 ккал (1377 кДж).





а) б) в)

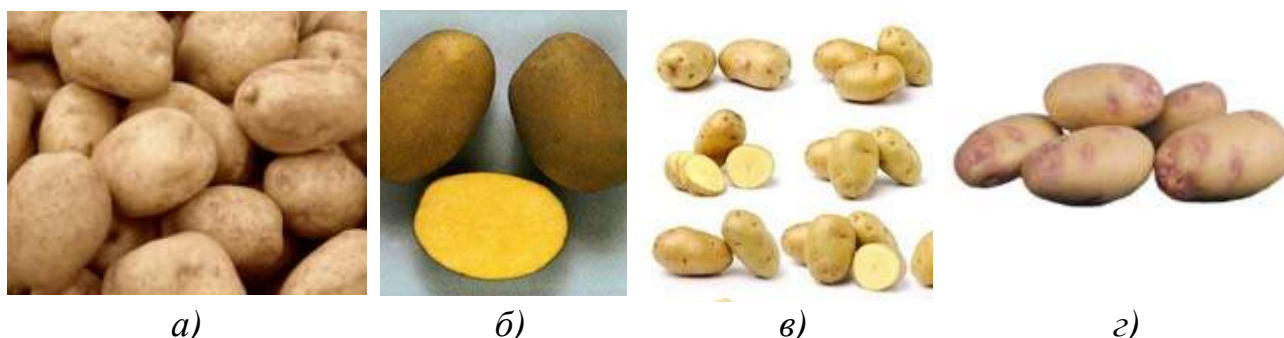
Рис. 2.18. Різні сорти крохмалю:  
а) кукурудзяний; б) пшеничний; в) картопляний

## 2.2. Технологія картопляного крохмалю

### 2.2.1. Технологічна характеристика картопляного крохмалю

Зерна мають овальну форму, розміром від 15 до 100 мкм. Під мікроскопом великі зерна виділяються добре помітними концентричними борозенками, що підтверджує шарувату структуру, і характеризуються підвищеною цінністю. Картопляний крохмаль утворює прозорі клейстери високої в'язкості, які нестабільні під час перемішування, термічної дії і зберігання. Його використовують у крохмало-патоковому виробництві, для виготовлення киселів, деяких видів варених ковбас, сосисок, сардельок, кондитерських виробів, загущення супів, соусів, підливок тощо. Він виконує роль зв'язувального желювального засобу і наповнювача.

Відбирання сировини крохмального виробництва базується на вмісті крохмалю, частка якого в межах 8–29,4 %, що визначається сортом, ґрунтово-кліматичними умовами, агротехнікою, яку застосовують, ступенем стиглості бульб тощо. Середня крохмалистість картоплі, яку переробляють на наших заводах, всього 13–15 %, тоді як є висококрохмалисті сорти картоплі: «Білоруський» (23–25 %), «Вольтман» (20–2 %), «Кандидат» (20–23 %), «Темп» (22–24 %) (рис. 2.19.).



а) б) в) г)

Рис. 2.19. Сорти картоплі, які використовують у крохмальному виробництві:  
а) «Білоруський»; б) «Вольтман»; в) «Кандидат»; г) «Темп»

Важливе значення має розмір крохмальних зерен. Великі зерна полегшують технологічний процес і забезпечують одержання високоякісної продукції.

Картопля має бути однорідною за розміром, з округлою або округло-

овальною формою, міцною шкіркою, дрібними вічками, стійкою до хвороб і шкідників та механічних пошкоджень і має добре зберігатись. З використанням сучасних методів селекції виведено перспективні висококрохмалисті гібриди картоплі підвищеної врожайності.

На вихід і якість крохмалю впливають більшість складових бульб картоплі. Клітковина (0,2–3,5 %) є основою стінок клітин і чим її більше, тим значніші втрати крохмалю. Цукри (0,1–8,0 %) призводять до втрат сухих речовин і створюють сприятливі умови для розвитку мікроорганізмів, особливо слизових бактерій. Азотисті речовини здебільшого розчинні у воді, є добрими піноутворювачами і заважають промиванню крохмальних зерен. Внаслідок дії кисню частина розчинних білків утворює пластівці, які осаджуються на крохмальних зернах, забруднюючи їх. Глюкозид утворює стійку піну і перешкоджає очищенню крохмалю.

Час збирання врожаю картоплі впливає на властивості крохмалю. Пізнє збирання значно підвищує середній розмір, високу в'язкість і крихкість гранул. Дещо знижується вміст амілози, температура утворення пасти і клейстеризації. Період збирання не впливає на ентальпію клейстеризації і розподіл коротких ланцюгів амілопектину.

Між питомим об'ємом і фізичними властивостями картопляного крохмалю встановлено певні залежності. Середній діаметр гранул з низьким питомим об'ємом складає 41,7 мкм, а з високим - 50,3 мкм. Температура початку клейстеризації крохмалю з низьким і високим питомим об'ємом становила відповідно 62,5 °С і 60°С. Максимальний і мінімальний коефіцієнт в'язкості вищий у зразках з високим питомим об'ємом. Вміст амілози складає 22 %.

### **2.2.2. Технологічна схема виробництва картопляного крохмалю**

Технологічний процес виробництва сирого картопляного крохмалю складається в основному з операцій механічного розщеплення зерен крохмалю та некрохмалистих домішок, до яких входять (рис. 2.20.):

- 1) підготовка картоплі до перероблення;
- 2) зважування картоплі;
- 3) подрібнення картоплі на терках;
- 4) виділення з картопляної кашки клітинного соку;
- 5) відокремлення і промивання грубої мезги;
- 6) згущення крохмальної суспензії з метою виділення сокової води (сильно розбавленого клітинного соку);
- 7) рафінування крохмальної суспензії (відокремлення і промивання дрібної мезги та піску);
- 8) промивання крохмалю (очищення від залишку сокової води й тонких волокон мезги);
- 9) зневоднення крохмалю;
- 10) сушіння крохмалю;
- 11) просіювання і магнітна сепарація крохмалю.

Існують кілька різних технологічних схем одержання крохмалю. Перевагу надають тим, перебіг процесів у яких відбувається безперервно, швидко і за мінімальних затрат сировини, електроенергії, води й допоміжних матеріалів.

До основних умов розроблення і впровадження сучасних технологічних схем виробництва картопляного крохмалю належать обов'язкове виділення клітинного соку, пресування мезги і максимально можливе послідовне використання процесових вод.

Очищення і миття картоплі суттєво впливає на якість, забезпечує вихід крохмалю вищих сортів завдяки зменшенню в готовому продукті темних частинок і забруднень.

Подрібнення картоплі має гарантувати максимальне руйнування клітин для звільнення зерен крохмалю без їх пошкодження. Внаслідок цього одержують картопляну кашку, що складається з крохмалю, клітинного соку, зруйнованих і незруйнованих клітин. Для підвищення якості крохмалю, особливо його білизни, і попередження мікробіологічних процесів, у картопляну кашку додають діоксид сірки або сірчисту кислоту.

Виділення клітинного соку суттєво впливає на якість крохмалю. У складі клітинного соку багато розчинних речовин, які енергійно окислюються і внаслідок дії ферментів перетворюються у темнозабарвлені сполуки. Останні абсорбуються на поверхні крохмальних зерен, зумовлюють їх потемніння і погіршення якості. У складі азотних речовин соку міститься амінокислота тирозин, яка під дією ферменту тирозинази окиснюється з утворенням забарвленого меланіну. Тривалий контакт крохмалю з соком знижує в'язкість одержаного клейстеру. Тому сік відділяють від кашки на центрифугах зразу ж після подрібнення картоплі, внаслідок чого одержують липкий, тістоподібний продукт.

Відділення крохмалю від мезги здійснюють багаторазовим промиванням її з допомогою ситових апаратів послідовно в чотири етапи. Наявність загниваючих і підморожених бульб погіршує вимивання крохмалю.

Внаслідок вимивання вільного крохмалю з кашки у крохмальну суспензію переходить 30–40 % розчинних речовин, які відокремлюють від крохмалю з допомогою осаджувальних центрифуг. Очищення крохмальної суспензії від дрібної мезги здійснюють шляхом двоступеневої рафінації. Рафіновану крохмальну суспензію звільняють від домішок піску на гідроциклонах.

Рафінована крохмальна суспензія має доброякісність 97–98 %, у сухій речовині містить 2–3 % розчинних речовин і тонких волокон мезги, які виділяють додатковим промиванням.

Згідно з типовою технологічною схемою виробництва крохмалю, для очищення картоплі передбачено самовловлювачі грабельного типу, вертикальні каменевловлювачі та мийки бильного типу. Вимивання крохмалю з кашки проводять на барабанно-струменевих ситах. Виділення сокової води здійснюють на відцентрових сепараторах, рафінування крохмального молока та промивання дрібної мезги – на мультициклонах за трьома ступенями (рис. 2.20.).

Внаслідок такої обробки одержують сирий крохмаль, що містить близько 50% вологи. Його використовують для виготовлення сухого крохмалю, патоки, інших крохмалепродуктів.

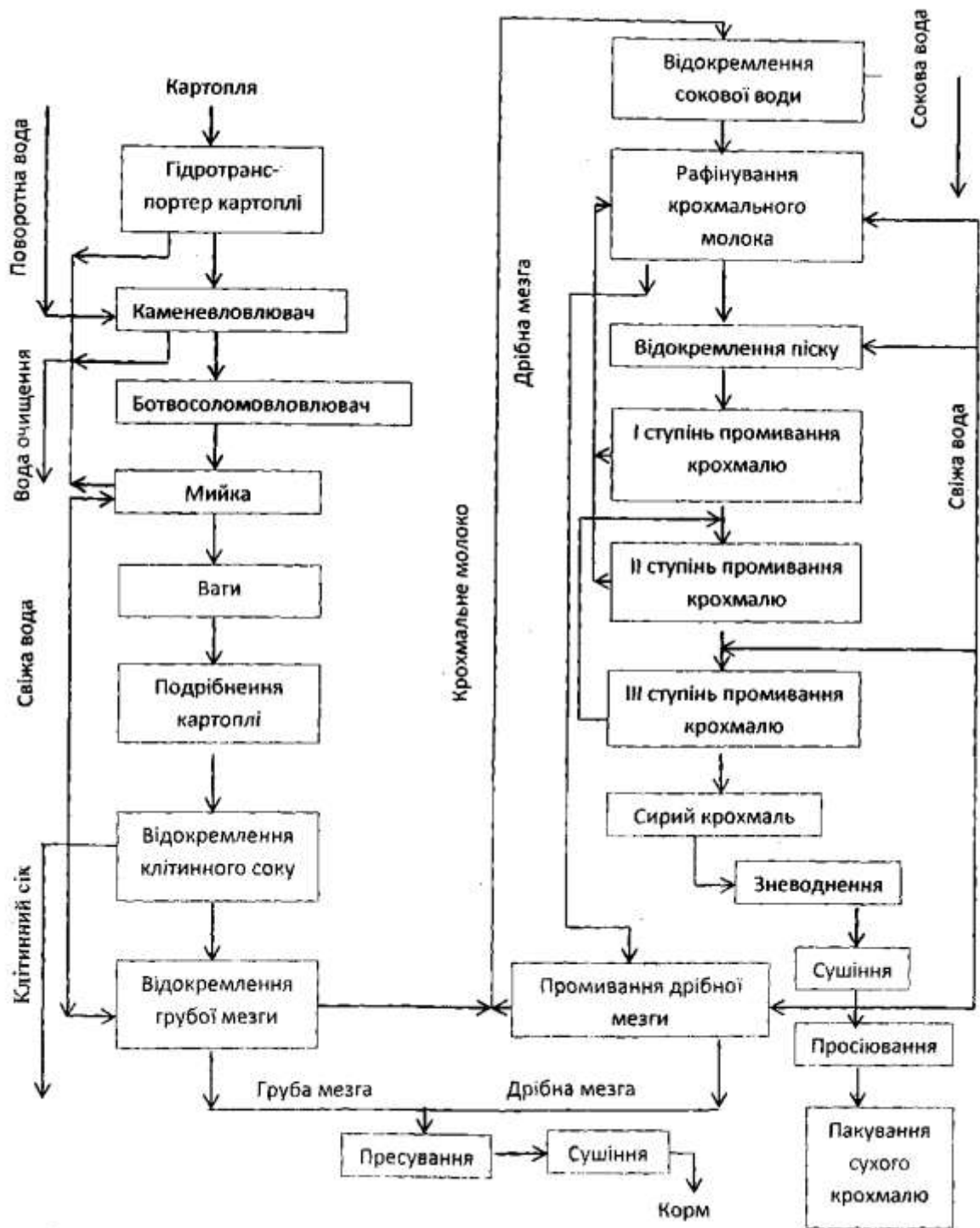


Рис. 2.20. Технологічна схема виробництва картопляного крохмалю.

Видалення вологи з крохмалю проводять послідовно механічним і тепловим способами. Зневоднення механічним способом ведуть на автоматизованих фільтрувальних центрифугах, а часом і на вакуум-фільтрах, внаслідок чого вологість картопляного крохмалю знижується до 37–39%. Висушування крохмалю здійснюють у пневматичних сушарках, які працюють за принципом сушіння добре розпушеного крохмалю у рухомому потоці гарячого повітря. Швидке сушіння дає змогу використовувати у цих сушарках високу температуру, не побоюючись нагрівання зерен крохмалю вище від допустимої межі. Під час сушіння крохмалю намагаються досягти залишкового вмісту вологи в межах 17–20%, що відповідає вологості за відносної вологості повітря 65–75%.

Недосушений крохмаль нестійкий під час зберігання.

Розроблено спеціальне розпилювальне сушіння крохмалю. Його проводять за короткий період, завдяки чому попереджають небажаний перегрів продукту.

Крохмаль характеризується нестабільністю до теплової дії і легко змінює фізико-хімічні властивості за час інтенсивної термічної обробки. Нагрівання вище 50 °С і за наявності вологи призводить до незворотнього набухання зерен крохмалю і можливої їх часткової клейстеризації, а за температури вище 80 °С – навіть розтріскування зерен, внаслідок чого вони втрачають характерний блиск (люстр) і стають матовими. Такий крохмаль дає клейстер пониженої в'язкості і з підвищеною кислотністю, спричиненими частковою деструкцією молекул крохмалю та її окисненням.

Природній картопляний крохмаль характеризується вищою термостійкістю порівняно з екструзійним. Термостійкість екструзійних видів крохмалю визначається температурою екструзії і видом сировини. Втрати маси крохмалю як до ділянки декструзії, так і на безпосередній декструзії впливають на енергію активації термодекструзії.

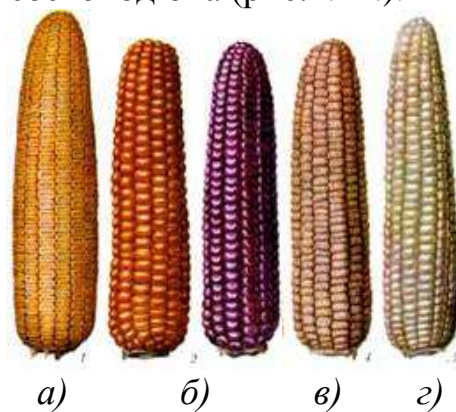
### **2.3. Технологія кукурудзяного крохмалю, нерафінованої олії та кукурудзяного корму**

#### **2.3.1. Характеристика кукурудзи як сировини для виробництва крохмалю**

Зерна крохмалю борошністої частини кукурудзи мають круглу форму, а кременистої – багатокутну. Основну питому частку займають зерна від середнього (15 мкм) до великого розмірів (25 мкм) і обмежену – дрібні (5 мкм).

На поверхні зерна крохмалю помітне кругле вічко, від якого розходяться тріщини.

Налічують понад 10 тис. сортів і гібридів кукурудзи. Всі її сорти залежно від консистенції ендосперму зерна, ступеня розвитку його рогоподібної частини, форми і зовнішнього вигляду поділяють на такі ботанічні групи: плівчаста (тріщинувата), цукриста, крохмально-цукриста, крохмалиста, зубоподібна, кремениста, соскоподібна (рис.2.21.).



*Рис. 2.21. Підвиди кукурудзи*

*а) зубоподібна; б) кремениста; в) цукрова г) крохмалиста*

Промислове значення мають кремениста, зубоподібна, напівзубоподібна, крохмалиста.

Створено гібриди кукурудзи з крохмалем амілопектинового і амілазного типів. Зразки крохмалю амілопектинового типу вирізняються підвищеною чутливістю до ферментативного гідролізу, пониженою температурою клейстеризації і формують в'язкі, прозорі клейстери. Вони стійкі до ретроградації та придатні для отримання натуральних харчових загущувачів. Зразки крохмалю амілозного типу вирізняються високою стійкістю до ферментативного гідролізу і можуть бути використані для створення продуктів з гіпоглікемічною активністю.

Становлять інтерес воскоподібні сорти кукурудзи, крохмаль яких близький до картопляного.

Для промислової переробки на крохмаль найкращою вважають кукурудзу зубо- та напівзубоподібного ботанічних типів. Згідно з ГОСТ 13 634-90 крохмалепатокової промисловості, на промислову переробку поставляють в основному такі типи кукурудзи: I – зубоподібна, II – зубоподібна біла; III – кремениста жовта; IV – кремениста біла; V – зубоподібна жовта; VI – півзубоподібна біла.

### **2.3.2. Технологічна схема виробництва кукурудзяного крохмалю**

Кукурудзяний крохмаль (рис. 2.22.) утворює клейстери невисокої в'язкості, низької прозорості, але стабільні під час перемішування, дії тепла та зберігання. Цей крохмаль передбачають рецептури на булочки і борошняні кондитерські вироби для послаблення дії клейковини і надання більшої ніжності продуктам. Його використовують також у консервному виробництві, для виготовлення пудингів, соусів, начинок для пирогів. Пересушений кукурудзяний крохмаль використовують для формування корпусів багатьох видів цукерок і драже методом відливання. Зерна крохмалю воскоподібної кукурудзи побудовані в основному з амілопектину і забарвлюються розчином йоду в червоно-коричневий колір. Його називають амілопектиновим. На відміну від крохмалю звичайної кукурудзи, він утворює клейстери високої в'язкості, більшої прозорості та стабільності. Кращими для переробки на крохмаль є зерна кукурудзи зубоподібної і напівзубоподібної ботанічних груп. Білки кременистої кукурудзи міцніше зв'язують клітини з крохмалем і перешкоджають його вимиванню.



*Рис. 2.22. Кукурудзяний крохмаль*

Технологічна схема виробництва кукурудзяного крохмалю складається з таких операцій: замочування кукурудзи, грубе мокре подрібнення, виділення зародка, тонке мокре подрібнення кашки, відділення вільного крохмалю від



мезги. Ферментними препаратами виробляють патоку різного вуглеводного складу або глюкозу.

Замочування зерна суттєво впливає на вихід і якість крохмалю, сприяє рафінуванню крохмальної суспензії, розділення крохмалю й білка, промивання і сушіння крохмалю. Після чого з отриманого крохмалю шляхом гідролізу ферментними препаратами виробляють патоку різного вуглеводного складу або глюкозу.

Замочування зерна суттєво впливає на вихід і якість крохмалю, створює передумови для розділення зерна на складові. Його здійснюють у воді для замочування з концентрацією  $SO_2$  0,15–0,2 % при температурі 48–50 °C протягом 48–50 год. Розчин сірчистої кислоти згубно діє на небажані мікроорганізми, сприяє розкрупненню молекул білка і частково переводить їх з нерозчинного стану в розчинний, інактивує зародок, перетворює насінневу оболонку з напівпроникної у проникну. Все це послаблює зв'язки між окремими частинами зерна, веде до екстрагування близько 70 % мінеральних речовин, 42 % розчинних вуглеводів і 16 % розчинного білка.

Виробничий процес одержання крохмалю із кукурудзи включає в себе такі технологічні операції (рис. 2.23.).

1. Спочатку кукурудзу замочують і вилучають з неї речовини, які піддаються екстракції. Розбухле зерно грубо подрібнюють у два етапи і видаляють з нього зародок, який промивають і використовують для виробництва олії. Від грубо подрібненої кашки відокремлюють частину вільного крохмалю, водний розчин якого називається I крохмальне молоко, а кашку спрямовують на тонке подрібнення для повного звільнення зв'язаних зерен крохмалю з клітин. Потім кашку на ситах відціджують і отримують II крохмальне молоко, грубу та дрібну мезгу. Грубу мезгу тричі промивають від крохмалю і спрямовують на приготування сухого кукурудзяного корму. Перше і друге крохмальне молоко рафінують та одержують рафіноване молоко і дрібну мезгу, до якої додають дрібну мезгу, одержану в результаті відокремлення II крохмального молока. Дрібну мезгу промивають 4–5 разів і використовують для приготування сухого корму.

2. Рафіноване крохмальне молоко, що утримує багато білкових і розчинних домішок, надходить на станцію виділення глютену. Рідкий глютен спрямовують на приготування кормів, а останнім часом – висушують і продають як окремий вид корму. Густу крохмальну суспензію промивають протитечійно на вакуум-фільтрах для відокремлення розчинних домішок, а сирий крохмаль спрямовують на виробництво сухого крохмалю, крохмальної патоки та глюкози.

Залежно від порядку використання води розрізняють розімкнений, замкнений і короткозамкнений процеси.

За розімкненого процесу для замочування зерна кукурудзи і для промивання мезги та зародка використовують свіжу воду. В цьому разі глютеніві води виводять із виробництва. З ними витрачають частину розчинних сухих речовин (3–4 % до маси сухих речовин зерна). Якщо кукурудзяний екстракт не випаровують, тоді втрати становлять до 8–9 % СР.

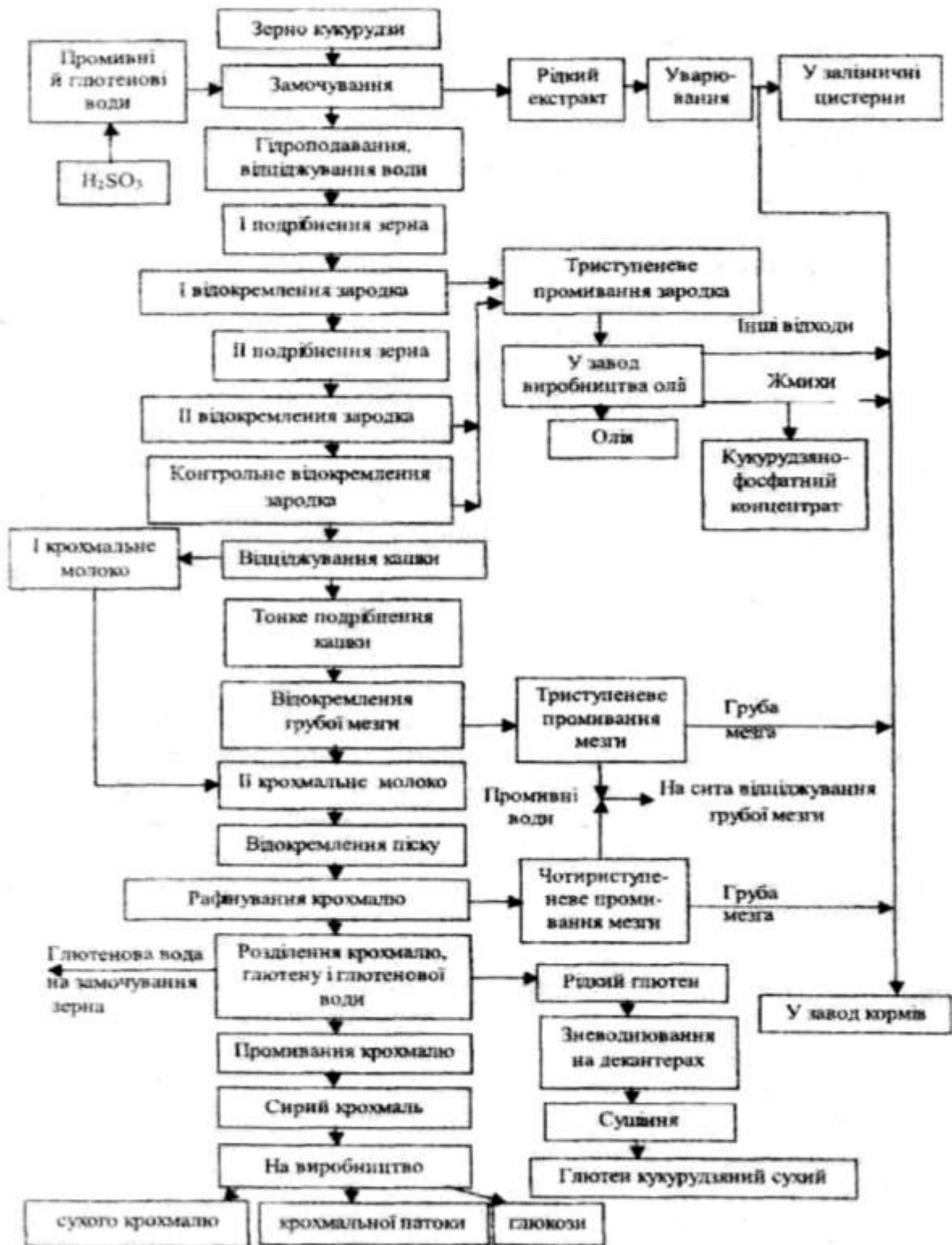


Рис. 2.23. Принципова технологічна схема виробництва кукурудзяного крохмалю

Під час замкненого процесу глютенні води використовують для промивання мезги, зародка і замочування зерна, а свіжу воду подають тільки на промивання крохмалю. При цьому використання сухих речовин зерна досягає максимальної величини – 98 %. Лише невелику кількість глютенної води відводять на очисні споруди стоків.

Склад промитого крохмалю характеризується такими показниками:



% сухих речовин: крохмаль – 98,4-98,7; протеїн – 0,3-0,5; розчинні речовини – 0,05-0,14; зола – 0,1-0,15; жир гідролізний – 0,5-0,55; жир екстракційний – 0,1-0,15; інші речовини – 0,05-0,1.

Такий крохмаль спрямовують на виробництво різних крохмалепродуктів. Очищений крохмаль направляють для виготовлення сухого крохмалю, крохмальної патоки, глюкози, декстринів та модифікованих видів крохмалю. Вихід крохмалю із сухих речовин зерна кукурудзи становить 64–67 %.

### 2.3.3. Технологічна схема виробництва нерафінованої олії

Згідно з технологічною схемою виробництва нерафінованої олії, двократним пресуванням сирий зародок після зневоднення на шнек-пресах висушують у барабанах, газових, повітряних, парових конвеєрних вакуумних сушарках до вологості 0,7–1,5 % (рис. 2.24.).

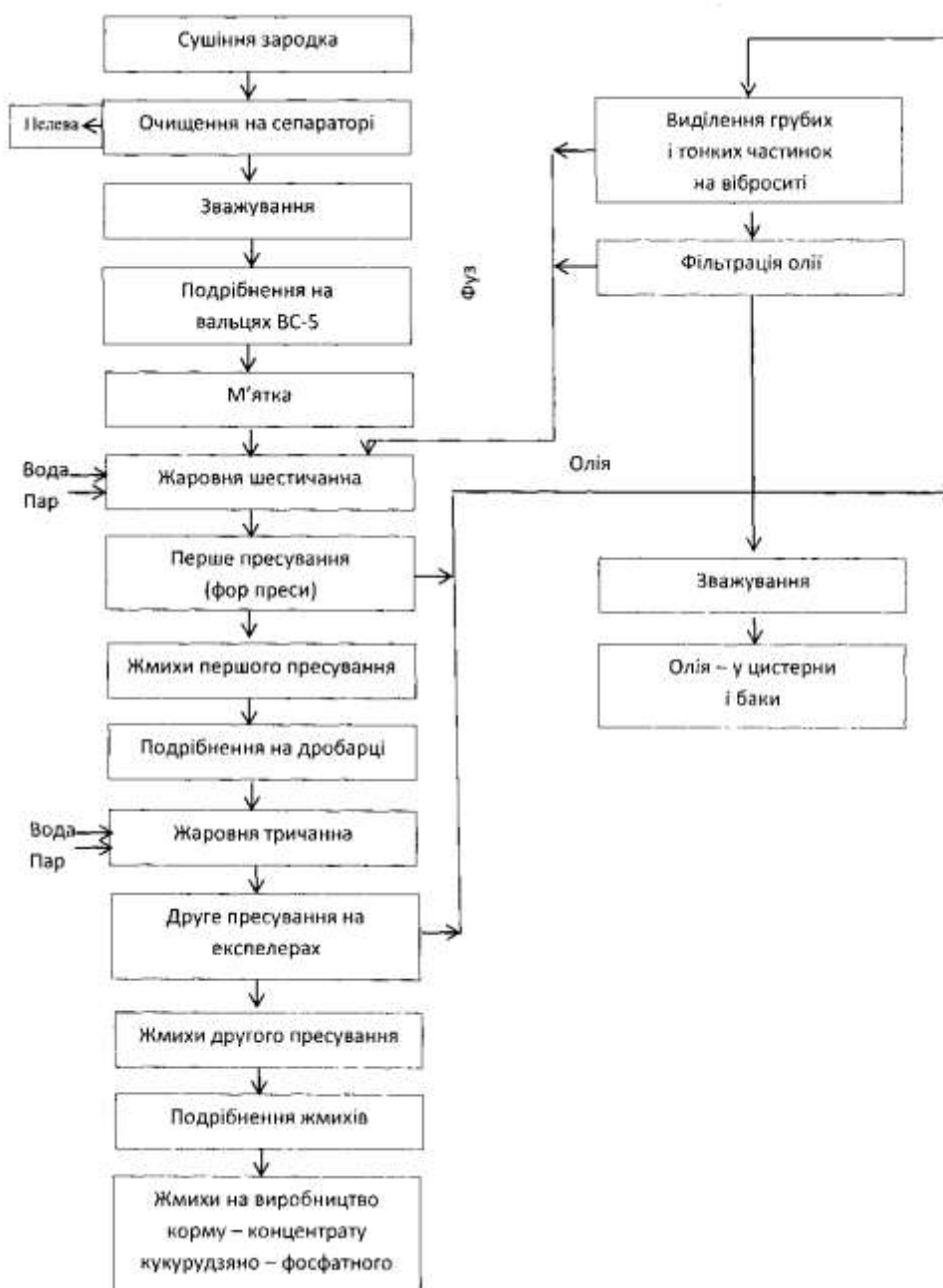


Рис. 2.24. Технологічна схема виробництва нерафінованої олії

### 2.3.4. Технологічна схема виробництва кукурудзяного корму

Сировина, що надходить на завод кормів, має значну кількість вільної вологи. У зв'язку з цим груба, дрібна мезга і глютен підлягають механічному зневодненню до вмісту СР 35–42 %. Рідкий кукурудзяний екстракт випаровують під вакуумом до концентрації 48 % СР (рис. 2.25., рис. 2.26.).

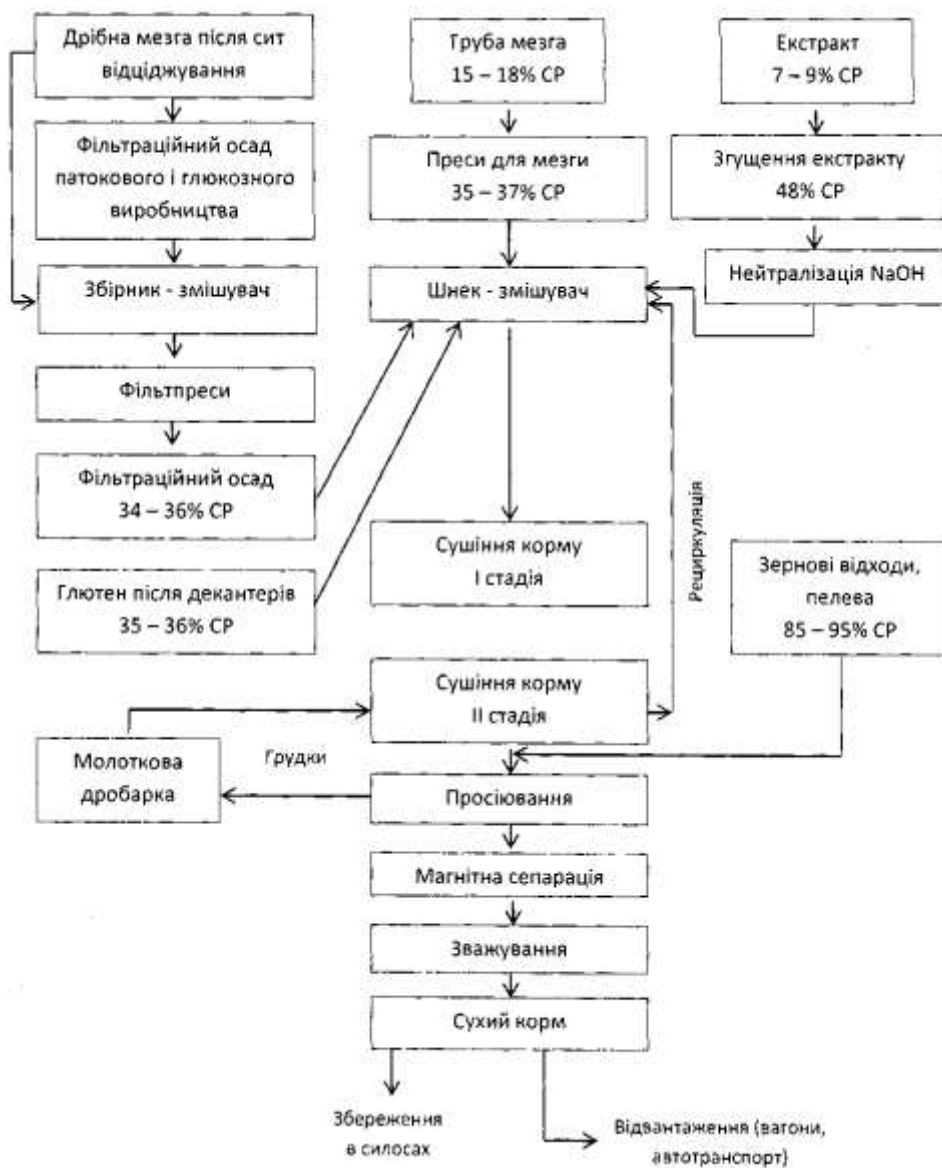


Рис. 2.25. Принципова технологічна схема виробництва сухого кукурудзяного корму



Рис. 2.26. Сухий кукурудзяний корм

## 2.4. Пшеничний крохмаль, технологічна характеристика, технологічна схема виробництва пшеничного крохмалю

Зерна пшеничного крохмалю мають круглу або еліптичну форму, переважно великого (25–35 мкм) і дрібного (2–10 мкм) розмірів. У центрі великих зерен слабо помітне «вічко». Утворення тріщин у зернах крохмалю під час помелу пшениці зумовлене надмірним стискуванням, тому вважають за доцільне застосовувати рифлені валки. Цей крохмаль утворює клейстери низької в'язкості, більш прозорі порівняно з клейстерами кукурудзяного крохмалю. За високих концентрацій після охолодження його клейстери утворюють еластичні драгли.

З метою збільшення виходу крохмалю і чистоти виділеної клейковини під час розділення пшеничного борошна додають ферментну суміш (0,1-0,3 кг/т). Ферменти руйнують некрохмалисті поліцукриди такі як арабіноксилани і *D*-глюкани. Вміст *D*-екзоксилозидази в суміші має бути низьким, щоб попередити утворення моноцукридів. Ферментні препарати знижують в'язкість борошняної суспензії за рахунок гідролізу *D*-глюканів клітинних стінок і руйнування розчинних арабіноксиланів.

Арабіноксилан і арабіногалактан негативно впливають на процес утворення гелю пшеничного крохмалю.

Пшеничний крохмаль використовують у хлібопекарській і кондитерській промисловості для покращення якості борошняних виробів, їх пористості, консистенції, а також для виготовлення лукуму і рахат-лукуму (рис.2.27.). Виробництво цього крохмалю зосереджено в багатьох країнах (рис. 2.28.).



Рис. 2.27. Пшеничний крохмаль та його використання:

а) пшеничний крохмаль; б) борошняні вироби; в) рахат-лукум, східні солодоці

Для отримання пшеничного крохмалю використовують сухе зерно, яке грубо подрібнюють, потім виділяють висівки, а борошно змішують з водою. Густу суспензію перекачують у гомогенізатор для відділення крохмальних зерен з білкової матриці, далі – на осаджувальні центрифуги, які поділяють суспензію на дві фракції. Одна містить крохмаль з невеликою кількістю білка, а друга – крохмаль, глютен і розчинні речовини. Останню направляють на дозрівання клейковини, після чого з неї відмивають крохмаль. Внаслідок такої переробки отримують крохмаль двох сортів, а також клейковину, концентрат розчинних речовин борошна, мезгу. Передбачено також виготовлення крохмалю з пшеничного борошна не нижче від 2-го гатунку. Процес складається з таких операцій: замішування тіста, його дозрівання, відмивання крохмалю від клейковини, висушування її, вилучення мезги і дрібних частин крохмального молока, відокремлення крохмалю від протеїну.

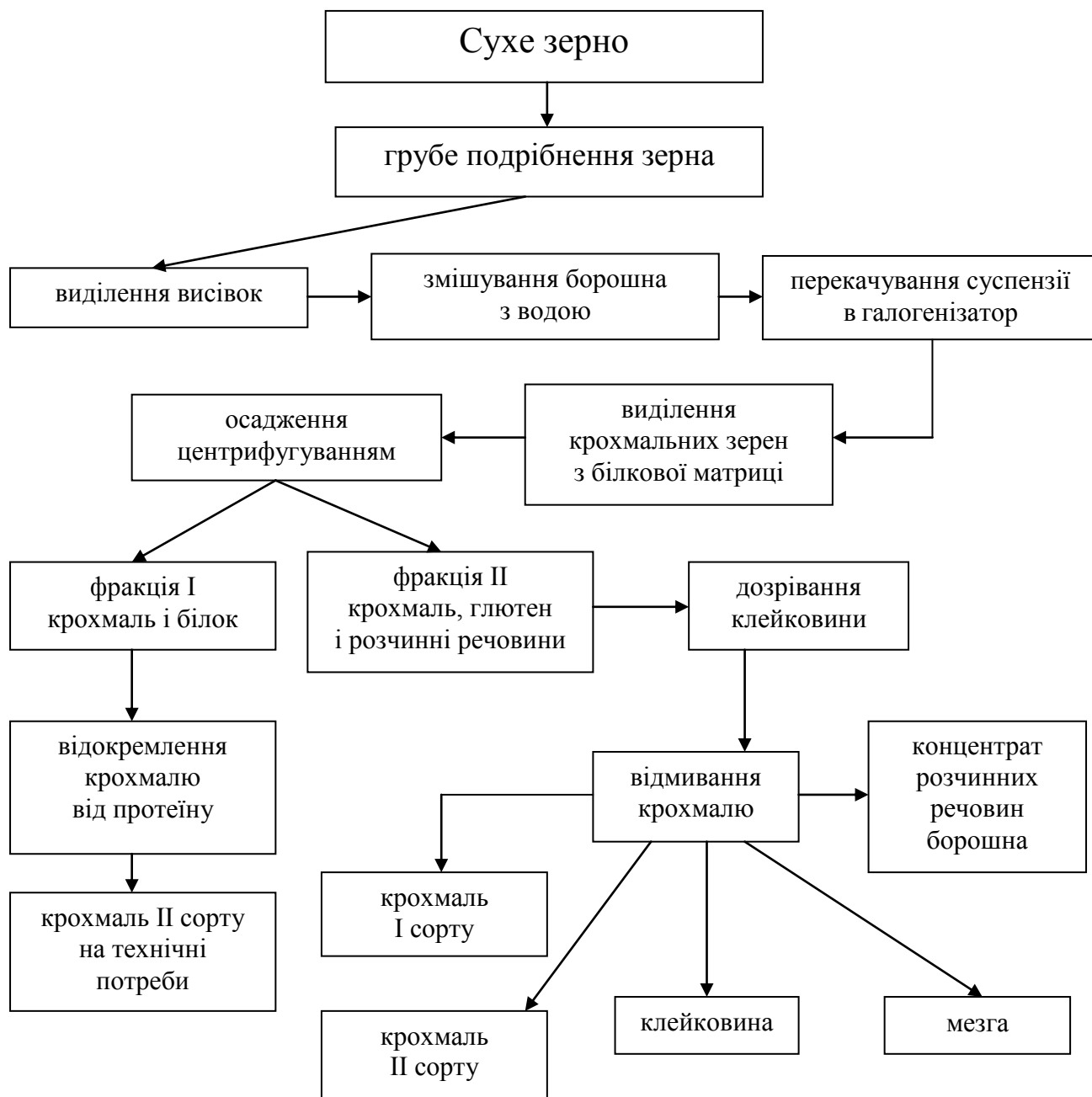


Рис. 2.28. Технологічна схема виробництва пшеничного крохмалю

Хлібопекарне борошно низького виходу найбільш придатне для розділення на крохмальну і клейковинну фракції. Пшеничне борошно 65 % та 86 % виходу розділяють на клейковину і крохмаль шляхом приготування тіста, витримування його для дозрівання, диспергування у воді та відмивання клейковини на ситах. Ступінь розділення крохмалю і білка зростає з підвищенням температури води (від 25–40 °С).

Крохмаль восковидного зерна пшениці характеризується вищою хімічною активністю, ніж крохмаль нормального і частково восковидного зерна. Властивості крохмалю, модифікованого хімічним заміщенням, не залежать від сортових особливостей і типу гранул.

## 2.5. Рисовий крохмаль, технологічна характеристика та технологічна схема виробництва рисового крохмалю

Зерна мають багатокутну форму і дрібний розмір – 3–8 мкм. Вони утворюють непрозорі клейстери низької в'язкості, що характеризуються високою стабільністю під час зберігання. Рисовий крохмаль використовують як стабілізатор білих соусів, що забезпечує їм стійкість до заморожування і розморожування, а також для приготування пудингів (рис. 2.29.). Через рівномірну зернистість і обмежений розмір зерна крохмалю придатні для приготування парфюмерних виробів.

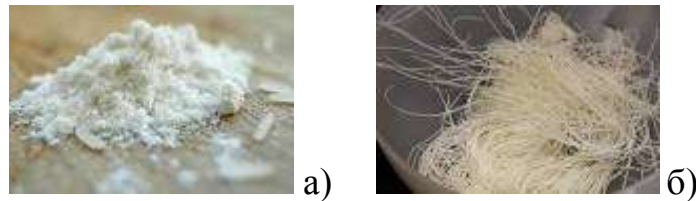


Рис. 2.29. Рисовий крохмаль та його використання:  
а) рисовий крохмаль; б) макарони із рисової муки

Сировиною для виробництва рисового крохмалю є рис дроблений і рисова мука. Рис дроблений розмелюють, замочують з використанням сірчистої кислоти концентрацією 0,15 %  $SO_2$  або 0,2 % розчину гідроксиду натрію. Потім відділяють екстракт на центрифугах, пропускають крізь сито і промивають кашку, відокремлюють глютен від крохмалю, крохмаль рафінують та сушать (рис. 2.30.).

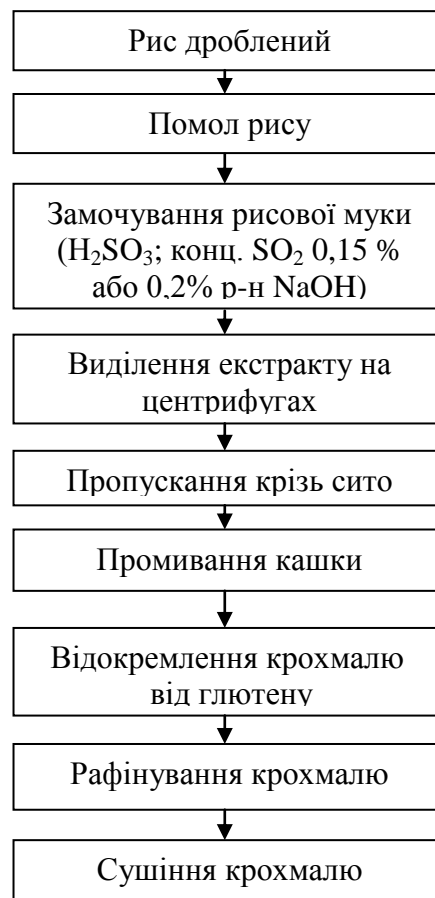


Рис. 2.30. Технологічна схема виробництва рисового крохмалю

Японські вчені стверджують, що фізичні властивості крохмалю восковидного рису тісно пов'язані зі структурою і властивостями амілопектину. Довжина ланцюга амілопектину в поверхневих шарах молекули визначає його властивості та характер ретроградації гелю крохмалю.

## 2.6. Загальні відомості про крохмаль з тапіоки

Крохмаль із тапіоки німецькі фірми вважають альтернативою картопляному, ціни на який різко підвищились. Новий крохмаль містить на 10% більше активної речовини порівняно з картопляним, і тому характеризується вищою в'язкістю. Він не впливає на смак страв, дає змогу скоротити витрати приправ, поліпшує прозорість заливки без утворення грудок. Цей крохмаль отримують зі свіжих, дозрілих коренів касави шляхом екстрагування. Його використовують у ковбасному виробництві, для приготування соусів, супів, солодких страв, йогуртів, плавлених сирів, хлібобулочних та кондитерських виробів, продуктів із низьким вмістом жиру і легких закусок для утворення чи поліпшення структури.

На ринок України можуть надходити інші види крохмалю. Наприклад, фірма National Starch пропонує крохмаль Ultra Tex 3 із тапіоки, який вирізняється кремовою текстурою, нейтральним смаком і стабільністю. Його використовують для молочних та продуктів швидкого приготування (рис. 2.31.).

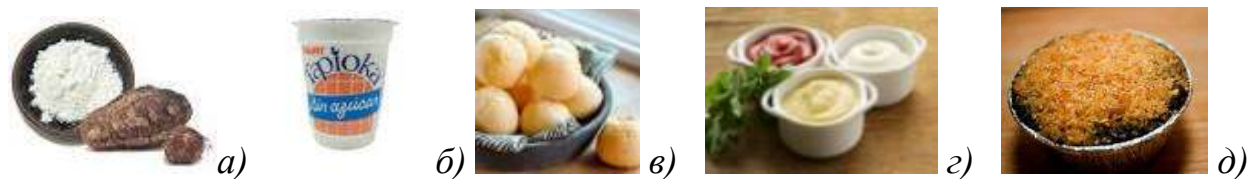


Рис. 2.31. Тапіоковий крохмаль та його використання:  
а) крохмаль з тапіоки; б) йогурт; в) плавлені сири; г) соуси;  
д) продукти швидкого приготування

## 2.7. Загальна характеристика модифікованого крохмалю

Необроблені нативні крохмалі мають обмежене використання в сучасних харчових технологіях. Обробку (модифікацію) крохмалів проводять з метою зменшення їх витрат в рецептурі та надання виробам бажаних функціональних властивостей, а саме забезпечення консистенції, підвищення органолептичних характеристик і збільшення терміну придатності.

Природні властивості крохмалю може бути змінено в результаті фізичної, хімічної або комбінованої дії.

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

- розщеплені, властивості яких змінено в результаті деполімеризації поліцукридних ланцюгів;
- заміщені, властивості яких змінено в основному внаслідок приєднання хімічних радикалів або спільної полімеризації з іншими високомолекулярними сполуками.



Основні перетворення, що їх зазнає крохмаль у процесі модифікації, такі:

- 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, що супроводжується 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 внаслідок двох і більше перетворень, що відбуваються одночасно або послідовно.

В таблиці 2.4. наведено основні типи модифікації структури крохмалів і переваги, які вони надають.

*Таблиця 2.4.*

#### **Ефекти модифікації крохмалю**

Модифікація	Мета	Переваги
Прежелатинізація	Здатність до згущення в холодній воді	Виключає необхідність термообробки (зручність і економія енергії)
Розрідження кислотами	Зниження в'язкості і збільшення міцності драглів	Поліпшення текстури при збільшенні концентрації крохмалю
Ензиматична конверсія	Зміна в'язкості, міцності драглів і солодкості	Зміна текстури і реологічних властивостей
Окиснення	Наявність карбонільних і карбоксильних груп, які збільшують прозорість і зменшують ретроградацію	Покращення характеристик глазури, отримання м'яких стабільних драглів при високій концентрації
Стабілізація	Попередження стискання гранул	Стабільність при охолодженні та замерзанні, таненні, продовження терміну придатності
Термічна обробка	Зміцнення гранул та затримка набухання, зменшення в'язкості	Збільшення стійкості крохмалю до дії кислот, температури і деформації
Поперечне зв'язування	Зміцнення гранул та затримка набухання, зменшення в'язкості	Збільшення стійкості крохмалю до дії кислот, температури і деформації

Згідно із класифікацією, яку прийнято в ЄС модифіковані крохмалі належать до харчових добавок і їх визначають як речовини, отримані шляхом однієї чи більшої кількості хімічних обробок крохмалів природного походження, які можуть зазнавати фізичної чи ензиматичної дії, бути розріджені кислотами, основами і лугами. Нативні крохмалі, декстрини, крохмалі, модифіковані шляхом термічної, ензиматичної, кислотної чи лужної обробки, належать до харчових інгредієнтів, а не до харчових добавок.

В основному використовують комбіновані способи модифікації, найпоширенішими з яких є зшивання, стабілізація, прежелатинізація. Хімічна модифікація крохмалю включає естери- і етерифікацію, окиснення гідроксильних груп фрагментів  $\alpha$ -D-глюкопіранози молекули крохмалю, а також зшивання.

Залежно від виду обробки, будови і властивостей, одержані модифіковані крохмалі орієнтовно можна продемонструвати такою схемою (рис. 2.32.).

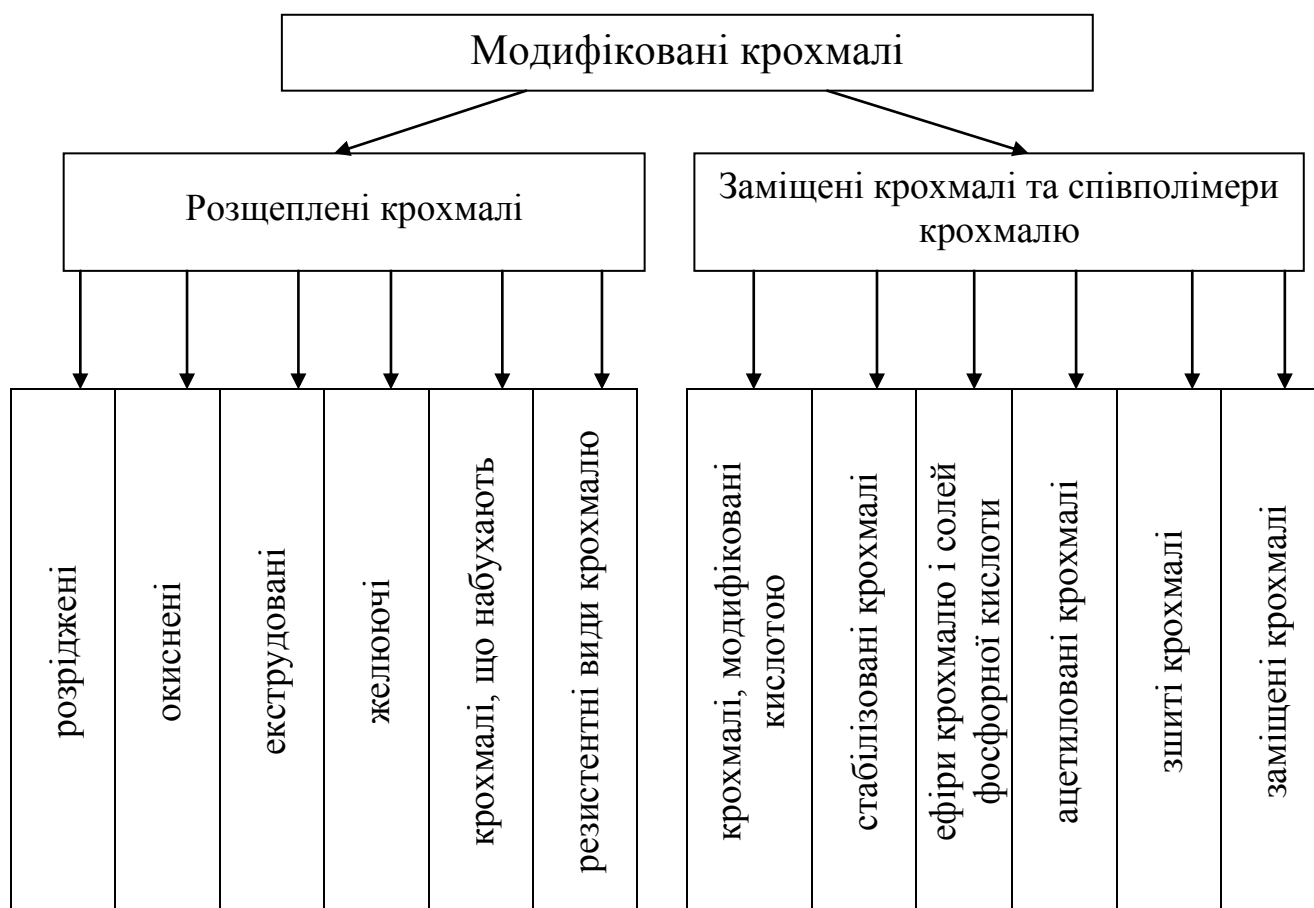


Рис. 2.32. Схема класифікації модифікованих крохмалів

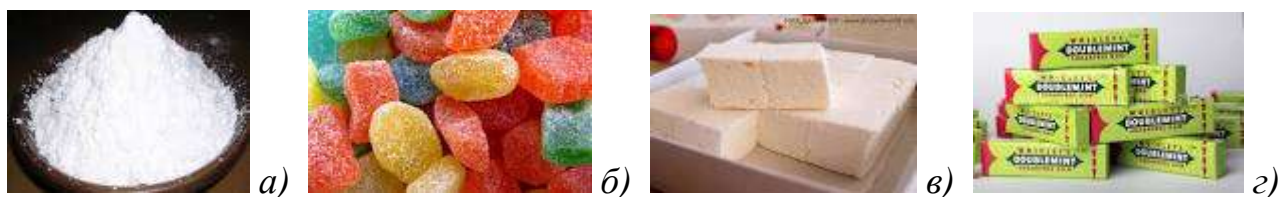
### 2.7.1. Розщеплені крохмалі

Розщеплені крохмалі одержують термічною і механічною діями, обробленням поліцукриду кислотою, окисниками, ферментами, деякими солями, опромінюваннями  $\gamma$ -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 в поліцукридів зменшується розмір частинок і молекулярна маса, з'являються нові карбонильні й карбоксильні групи та внутрі- 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.

Крім цього, розщеплені види крохмалю отримують шляхом обробки кислотами, інколи у поєднанні з окиснювачами і окремо – ферментами. За приклад можуть слугувати гідролізовані види крохмалю. Гідролізовані види крохмалю отримують обробкою крохмальних суспензій розчинами кислот або гідролітичних ферментів – амілаз. Залежно від умов гідролізу можуть створюватися відповідні властивості крохмалю. Наприклад, крохмаль, оброблений кислотами з підвищеною температурою, здатний утворювати клейстери низької в'язкості. Частіше використовують розчини соляної або сірчаної кислот за температури суспензії, нижче від температури клейстеризації крохмалю. Ці види крохмалю використовують для виробництва мармеладно-пастильних виробів, желе, жувальних гумок (рис. 2.33).



*Рис. 2.33. Розщеплений крохмаль та його використання: а) розщеплений крохмаль; б) мармелад та желе; в) пастила; г) жуйка*

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

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 виготовлення хлібобулочних та кондитерських виробів, паперу, текстильних виробів тощо. Це визначає широке використання таких розщеплених крохмалів, як модифіковані кислотою, окиснені, набухлі та інші.

## 2.7.2. Розріджені крохмалі

Обробку кислотами вважають найдавнішим способом модифікації крохмалю. Розрідження проводять полімерною обробкою крохмального молока за температур, нижчих за температуру желатинізації ( $T_{ж}$ ). Така модифікація зменшує молекулярну масу крохмалю, при цьому також зникають кристалічні угруповання. Температура желатинізації може підвищуватись, проте гранули не набухають, а радше розчиняються. При цьому використовують термін текучість, оскільки на міцність та інші важливі характеристики драглів суттєво впливає в'язкість розчину. Такий тип модифікації призводить до зміцнення драглів при охолодженні (регрес) з огляду на збільшення кількості невеликих фрагментів. Переважно розщеплюються глікозидні зв'язки амілопектину, що знижує в'язкість пасти. Розріджений крохмаль соскоподібної кукурудзи, а також слабо розрідженої тапіоки утворюють стабільні золі, що є корисним для глазурей.

Розріджені крохмалі в основному отримують з кукурудзяного крохмалю. Найпоширенішим використанням розріджених крохмалів є желейні, жувальні цукерки, оскільки текучий нагрітий матеріал, який міститься в розплаві, дає змогу отримувати вироби з необхідними текстурою і формою (рис. 2.34.).

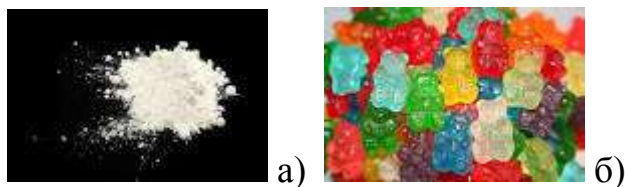


Рис. 2.34. Розріджений крохмаль та його використання:  
а) розріджений крохмаль; б) жувальні цукерки

## 2.7.3. Крохмаль, модифікований кислотою

Для модифікації крохмалю використовують соляну або сірчану кислоту. Суспензії нагрівають до температури, нижчої від температури клейстеризації крохмалю. Витрати кислоти становлять 1–3 % до маси крохмалю. Температура, за якої проходить реакція, дорівнює 45–50 °С. За таких умов відбувається зміна структури крохмалю і його властивостей, знижується в'язкість клейстера, підвищується розчинність крохмалю і прозорість клейстерів, а після охолодження концентрованих клейстерів утворюються тривкі драгли.

У результаті оброблення кислотою одержують розчинний крохмаль, який використовують для проведення йодометричних хімічних аналізів. У цьому разі в суспензію чистого картопляного крохмалю концентрацією 12 % вводять соляну кислоту (густиною 1,19) у кількості 25–33 % до маси крохмалю, вологістю 20 %. Температура суспензії має бути не більше 28 °С. Після ретельного перемішування суспензію витримують 19 діб із періодичним перемішуванням. Реакція триває, поки в 1 % клейстері не відбудеться опалесценція. Після цього суспензію зневоднюють, крохмаль промивають до відсутності в промивній воді іонів хлору. Відмитий крохмаль зневоднюють, висушують за температури не вище 45 °С і просіюють. Модифікований

крохмаль пакують у паперові пакети по 1 кг.

Кукурудзяний крохмаль, модифікований кислотою, використовують: у текстильній промисловості – для шліфування основи і оброблення як бавовняних, так і змішаних тканин; у паперовій промисловості – для проклеювання паперу з метою підвищення його зносостійкості та покращення якості друку; у харчовій промисловості – для виготовлення желейних цукерок, східних солодоців (рис. 2.35.).



Рис. 2.35. Крохмаль модифікований кислотою та його використання:  
а) крохмаль модифікований кислотою; б), в) східні солодоці

#### 2.7.4. Окиснені крохмалі

Модифіковані крохмалі цього типу виготовляють за допомогою різних окисників. Окиснюють крохмаль у визначеній кількості води за різних значень *pH*. Для окиснення використовують гіпохлорити, перманганати, перекиси, йодну кислоту та її солі та інші сполуки. Під час дії на крохмаль окисників відбувається гідролітичне розщеплення глюкозидних зв'язків, окиснення спиртових груп у карбонільні, а потім – у карбоксильні. Ступінь окиснення залежить від витрат реагенту і умов проведення реакцій. За своїми властивостями окиснені крохмалі подібні до крохмалів, модифікованих кислотою, і вирізняються здатністю утворювати стійкі драгли.

До окиснених крохмалів належать модифікований желеутворюючий крохмаль, що його 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, молочній і текстильній промисловостях.

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. Введення в тісто до 5 кг окисненого крохмалю на 1 т муки дає можливість збільшити об'ємний вихід хліба на 9–18 % залежно від видів злаків і якості муки. При цьому поліпшується структура пористості хліба, м'якушка стає еластичнішою, хліб повільніше черствіє.

Окиснений перманганатом калію крохмаль використовують як замітник агару і пектину в кондитерських виробках, агароїду – для стабілізації морозива, як сировину для виробництва набухаючих крохмалів у виготовленні сухих

сумішей морозива, а також для виготовлення харчових декстринів без хімічних реагентів (рис. 2.36.).

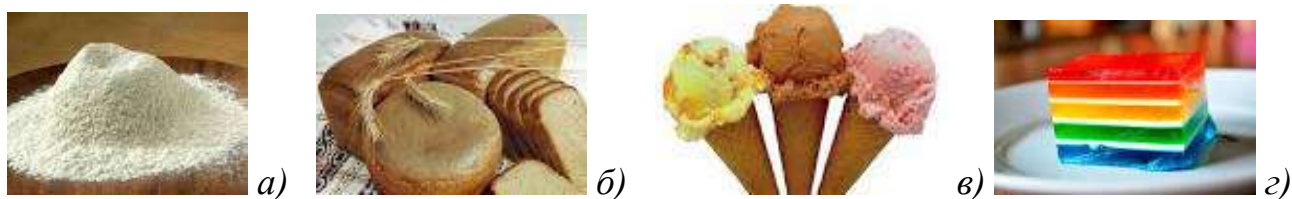


Рис. 2.36. Окиснений крохмаль та його використання:  
а) окиснений крохмаль; б) хліб; в) морозиво; г) желе

### 2.7.5. Набухаючі крохмалі

До набухаючих крохмалів належать модифіковані крохмалі, які за контакту з водою поглинають її значно більше, ніж вихідний крохмаль. При цьому їх об'єм значно збільшується. Набухаючі крохмалі відрізняються від вихідних підвищеною розчинністю в холодній і теплій воді. До набухаючих крохмалів належать крохмалі, які попередньо клейстеризовані, а потім висушені в тонкому шарі; оброблені нагріванням за умови обмеженої кількості вологи; піддані волого-термічній і механічній обробці (наприклад, в екструдері) за низької вологості сировини.

Технологічна схема одержання набухаючих крохмалепродуктів складається з таких операцій: підготовка сировини із її зволоженням, а іноді обробленням хімічними реагентами; клейстеризація крохмалю; утворення тонкого шару клейстеру; висушування клейстеру; подрібнення клейстеру і просіювання порошкоподібного продукту. Для сушіння клейстеру використовують спеціальне обладнання.

У харчовій промисловості набухаючі крохмалі використовують для виробництва загущених продуктів харчування, страв швидкого приготування, як компоненти сухих сумішей кексів, пудингів, у виробництві збивальних кондитерських виробів, м'ясних напівфабрикатів, желейного мармеладу, здобного тіста, яке містить ягоди тощо (рис. 2.37.).



Рис. 2.37. Використання набухаючих крохмалепродуктів у харчовій промисловості: а) згущені продукти; б) сухі суміші;  
в) м'ясні вироби та напівфабрикати

Набухаючий кукурудзяний крохмаль використовують як стабілізатор цукерок із помадним корпусом, що дає змогу зменшити питому частку цукру в рецептурі та формування корпусу цукерок методом випресовування. Набряклий кукурудзяний крохмаль з підвищеним вмістом білків може замінювати частину яєчного білка у виробництві зефіру. Амілопектиновий набряклий крохмаль



використовують для виготовлення продуктів, які входять до складу лікувальних низькобілкових і безбілкових дієт.

Набухаючий картопляний крохмаль додають до рецептури сухих сумішей морозива. Він може бути також з метилцелюлозою, через що підвищується збитість морозива і знижується середній об'єм повітряних пухирців.

### 2.7.6. Желюючий крохмаль

Желюючий крохмаль одержують окисненням зерен крохмалю перманганатом калію у кислому середовищі. Очищену крохмальну суспензію з концентрацією сухих речовин 35 % окислюють 30 хв. перманганатом калію (0,15–0,20 % до сухих речовин крохмалю) за наявності соляної кислоти. Потім суміш промивають, згущують, зневоднюють, сушать і пакують.

За рахунок дії на крохмаль окиснювача проходить гідролітичне розщеплення глюкозидних зв'язків, окислення спиртових груп у карбонільні та карбоксильні. Такий крохмаль спроможний утворювати концентровані клейстери зниженої в'язкості та підвищеної прозорості. Цінними властивостями клейстерів цього крохмалю є висока їх стабільність під час зберігання, перемішування та охолодження.

Виробляють желюючий крохмаль для холодильної промисловості, що входить до складу морозива, і кондитерський – для деяких видів желюючих кондитерських виробів (рис. 2.38.).



Рис. 2.38. Желюючий крохмаль та його використання:  
а) желюючий крохмаль; б) морозиво; в) желе

Желюючий крохмаль всіх видів і марок має бути у вигляді однорідного порошку, білого кольору, може мати кремовий відтінок, без сторонніх смаку і запаху. Вологість картопляного желюючого крохмалю – до 20 %, а кукурудзяного – до 14 %. Кислотність желюючого картопляного крохмалю для кондитерської промисловості обмежена до 15, для холодильної промисловості – до 20, а кукурудзяного желюючого для холодильної промисловості до 25 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> гідрооксиду натрію на 100 г сухих речовин. Важливим показником желюючого крохмалю для кондитерської промисловості є міцність крохмалю – цукрових драглів, яка має бути не нижчою 1000 г – для крохмалю марки А і 900 г – марки Б.

У Німеччині на основі картопляного крохмалю створені желюючі види під фірмовою назвою Refectagelchem. Продукти на їх основі характеризуються високою чистотою, еластичністю, стабільністю за час тривалого зберігання і можуть бути використаними для приготування багатьох кондитерських виробів. Наприклад, у рецептурі фруктової жувальної гумки частка його складає всього 1–2 % у поєднанні з цукром (37–40 %), глюкозним сиропом ББ

42 (37–40 %), рослинним жиром (4–6 %) і водою (14–20 %).

### 2.7.7. Екструдований крохмаль

Екструдований крохмаль за своїми властивостями належить до групи набухаючих (рис. 2.39.), а за методом обробки до крохмалю, який підлягає вологотепловому обробітку за температури, вищої від температури клейстеризації. Внаслідок втрати вільної і частково зв'язаної води оброблений продукт набуває вторинної структури, стає крихким, у контакті з водою набухає і частково розчиняється в ній. Екструдкування проводять на екструзійних установках, в яких його попередньо зволожують до 34 %, піддають стисненню, підігріву до 200 °С та інтенсивній механічній дії. Внаслідок цього має місце клейстеризація крохмалю.

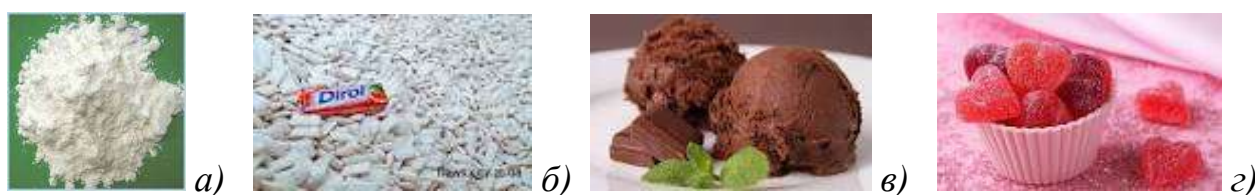


Рис. 2.39. Екструдований крохмаль та його використання: а) екструдований крохмаль; б) складова частина жуйок; в) морозиво; г) начинка цукерок

### 2.7.8. Стабілізовані крохмалі

Стабілізовані види крохмалю – це продукти хімічної модифікації багатofункціональними реагентами з утворенням у гідроксильних групах похідних із простим або складним ефірним зв'язком. Такі похідні, незважаючи на невисокий ступінь заміщення гідроксильних груп (0,002–0,2), відрізняються від природного крохмалю значно нижчою схильністю до міжмолекулярних асоціацій. Найпоширенішими є ацетильовані і фосфорильовані складні ефіри, а також гідроксипропільовані прості ефіри монокрохмалю.

Етерифікація і екстерифікація монофункціональними респентами є поширеним способом введення об'ємних замісників з метою зменшення вільного простору та стеричного ускладнення перебудови і ретроградації лінійних фрагментів крохмалю. Цей тип модифікації часто називають стабілізацією, а продукти – стабілізованими крохмалю. Основною метою стабілізації є гальмування ретроградації та збільшення стійкості до змін температури, наприклад, за кількох циклів заморожування – танення, що сприяє подовженню термінів придатності готових виробів. Ефективність стабілізації залежить від кількості і природи замісників.

Під час виготовлення харчових продуктів крохмаль може зазнавати дії кислот, значних деформацій, високих температур, а також охолодження і замерзання. Ацетильовання крохмалів чи його комбінація із зшиванням збільшує стійкість до дії цих факторів.

Інші естери крохмалів отримують, наприклад, при взаємодії з ортофосфатом натрію (фосфати) чи з різними циклічними ангідридами, такими як сукциновий ангідрид (сукцинати крохмалю). Крохмаль набуває гідрофобного

характеру при обробці 1-октенілсукциновим ангідридом (харчова добавка E 1450). Цей продукт зумовлює стабілізацію емульсії, зважаючи на наявність гідрофобної алкенільної групи. Він також може бути заміником жирів, оскільки надає виробам відчуття притаманного їм смаку.

Стабілізація також відбувається при етерифікації крохмалю. Крохмалі з гідроксильними заміниками (харчова добавка E 1440) більшою мірою зменшують температуру желатинізації, ніж ацетильовані крохмалі, і, відповідно, характеризуються стійкістю до низьких температур у широкому інтервалі рН, тому їх застосування є корисним у разі зберігання продуктів за понижених температур. З огляду на повільну ретроградацію амілопектину, гідроксипропілований крохмаль ефективно гальмує черствіння хліба, покращує його текстуру, сприяє інтенсифікації виробництва і поліпшує якість готових виробів.

### **2.7.9. Ефіри крохмалю і солей фосфорної кислоти**

З ефірів крохмалю та солей фосфорної кислоти виготовляють монокрохмалефосфати і дикрохмалефосфати. Монокрохмалефосфати – це ефіри, в яких одна гідроксидна група глюкозного залишку етерифікована однією з кислотних груп залишку фосфорної кислоти або її солей.

Крохмалефосфат – складний ефір крохмалю і залишків фосфорної кислоти або її солей. Він відрізняється від звичайного крохмалю підвищеною кінцевою в'язкістю клейстерів, більшою їх стабільністю до механічних дій і кислотності середовища, а також до високих і низьких температур. Колір фосфатного крохмалю марки *A* – від білого до білого з жовтуватим відтінком, марки *B* – від кремового до палевого.

Крім цього, монокрохмалефосфати одержують нагріванням крохмалю з водорозчинними фосфатами, солями орто-, піро- або метафосфорної кислоти. Вони утворюють стабільні клейстери, які вирізняються високою прозорістю, стійкістю до заморожування і розморожування.

Дикрохмалефосфат – це ефіри, в яких відбулась взаємодія гідроксидів глюкозних залишків різних ланцюгів із двома кислотними групами фосфорної кислоти або її солей.

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

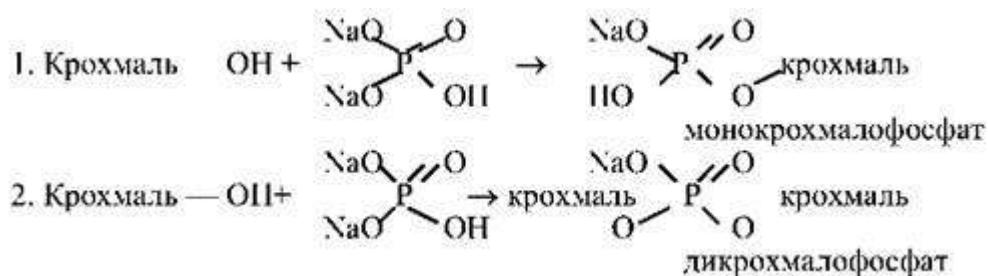
Для приготування дикрохмалефосфатів використовують триметафосфат натрію, п'ятихлористий фосфор або тіохлорид фосфору.

Також для виробництва крохмалефосфатів використовують кукурудзяний або зневоднений крохмаль, який добре змішують з натрієм фосфорнокислим одно- (6,3 кг/т) і двозаміщеними (14,4 кг/т), а також карбомідом марки *A* (26,6 кг/т). Після висушування, просіювання і пакування відпускають під назвою крохмалефосфат марки *A*.

Якщо цей продукт піддають термообробці у декстринізаторах протягом 60 хв. за температури продукту 130 °С або 30 хв. за 150–170 °С, то одержують крохмалефосфат марки *B*. Для виготовлення крохмалефосфатів передбачено

використання й інших сполук.

Внаслідок такої обробки збільшуються розміри молекул за рахунок поперечного зв'язування їх залишками фосфорної кислоти, що помітно на схемі:



Внесення малої кількості карбаміда сприяє підвищенню водопоглинальних властивостей фосфатного крохмалю, підвищує в'язкість і прозорість його водяних розчинів (рис. 2.40.).



Рис. 2.40. Фосфатний крохмаль

Прості ефіри крохмалю для харчових цілей отримують взаємодією природного крохмалю з оксидом пропілену до ступеня заміщення гідроксильних груп 0,002–0,2. За своїми властивостями гідрооксипропілкрохмали (E 1440) аналогічні ацетильованим модифікаціям, 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 ефірні зв'язки стійкі до дії кислот, лугів та слабких окислювачів.

Складні фосфатні ефіри крохмалю, що сприяють збільшенню об'єму харчових продуктів (сніданків із зернових культур, снєків, макаронних виробів), готують за такою схемою: просочування маси крохмалю фосфатним реагентом; сушка такого крохмалю і його нагрівання з метою отримання складного фосфатного моноефіру крохмалю; екструдування маси.

Фосфатні види крохмалю використовують для загущення м'ясних консервів, стабілізації дієтичних майонезів із пониженим вмістом жирів, жирових кремів, загущувачів, соусів, киселів, швидкозаморожених продуктів харчування, для поліпшення якості хліба, печива, вафель (рис. 2.41.).





Рис. 2.41. Використання фосфатного крохмалю:  
 а) стабілізатор дієтичних майонезів; б) згущувач до киселів; в) зберігання швидкозаморожених продуктів; г) поліпшення якості вафель

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

### 2.7.10. Ацетильовані крохмалі

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

Ацетильовані види крохмалю одержують шляхом нагрівання суміші 25–100 частин льодяної оцтової кислоти із 100 частинами крохмалю і витриманням її за температури 100 °С протягом 5–13 год. Завдяки цьому гідроксильні групи глюкозного залишку утворюють ефірні зв'язки із залишками оцтової кислоти. Як наслідок, вміст ацетильованих груп у крохмалі досягає 3–6 % залежно від дозування кислоти і тривалості обробки. За максимального ступеня ацетилювання у кожному глюкозному залишку три гідроксильні групи утворюють ефірні зв'язки із залишками оцтової кислоти. Надлишок кислоти виділяють промиванням крохмалю холодною водою. Одночасно з ацетилюванням проходить і розщеплення крохмалю. Такий крохмаль добре розчинний за температури 95–100 °С.

У харчовій промисловості ацетати крохмалю низького ступеня заміщення використовують як загусники. Модифікований крохмаль цього типу зберігає свої властивості за низьких значень рН, високих температур, а також стійкий до механічної дії.

Вміст ацетильованих груп і ступінь заміщення для кукурудзяного крохмалю нижчі, ніж для картопляного за однакових умов ацетилювання. У цих видах крохмалю трохи вища частка амілози порівняно з аналогічними природними зразками. Ацетилювання підвищує набухання і розчинність триполіфосфату натрію рН 5,5, 15 % вміст води, нагрівання (2 год., 140 °С). Отримані зразки фосфатних моноефірів крохмалю з різним ступенем

заміщення (0,029; 0,042; 0,055; 0,064; 0,073).

Вони зберігають свої властивості за низьких значень  $pH$ , високих температур, стійкі до механічного впливу. Такі крохмалепродукти утворюють стійкі при зберіганні, заморожуванні й розморожуванні клейстери.

Для покращення структурно-механічних властивостей драглів ацетильовані крохмалі комбінують введенням у 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 (рис. 2.42.).



Рис. 2.42. Ацетильований крохмаль та його використання:  
а) ацетильований крохмаль; б) креми;  
в) начинки; г) сухі продукти харчування

### 2.7.11. Зшиті крохмалі

Зшивання відбувається під час обробки крохмалю поліфункціональними реагентами, які утворюють внутрішньомолекулярні мостики або поперечні зв'язки між різними молекулами, що призводить до помітного збільшення молекулярної маси. Оскільки крохмаль містить значну кількість гідроксильних груп, можливі також внутрімолекулярні реакції. Вони не відіграють визначальної ролі, оскільки близьке упакування молекул крохмалю в гранулах сприяє міжмолекулярному поперечному зв'язуванню, яке своєю чергою посилює водневі зв'язки, утримуючи гранули разом. Ця модифікація призводить до істотних змін температури желатинізації і набухання гранул крохмалю, якщо поперечне зв'язування складає щонайменше один зв'язок на 100–300 фрагментів глюкопіранози.

Заміщення гранул крохмалю залежно від ступеня поперечного зв'язування призводить до зменшення їх набухання. Воно зумовлене ковалентними зв'язками, які утримують гранули разом і повільно руйнуються під час термообробки. Поперечно зв'язані гранули стійкіші до фрагментації, викликаній деформацією, високою температурою, дією кислот і, таким чином, забезпечують високу в'язкість цих крохмалів. Низький рівень поперечного зв'язування майже не впливає на температуру желатинізації ( $T_{ж}$ ), проте істотно змінює властивості, утворюючи більш липку масу. Чим більший рівень поперечного зв'язування, тим вища  $T_{ж}$  крохмалю, що призводить до гальмування желатинізації, навіть за високої температури.

Зшивання часто використовують в комбінації з іншими способами модифікації для підтримання в'язкості дисперсійного середовища в разі дії високих температур, деформації чи впливу кислот. Харчові крохмалі, особливо

отримані з воскоподібної кукурудзи, картоплі і тапіоки, стабілізовані та поперечно зв'язані, що забезпечує необхідну желатинізацію, в'язкість і текстуру. Поперечно зв'язані крохмалі необхідні для виготовлення приправ для салатів. Ці модифіковані крохмалі також використовують у виробництві соусів, супів, продуктах для дитячого харчування, фруктових начинках тощо. Поперечне зв'язування покращує стабільність при замороженні – таненні. Така модифікація гальмує ретроградацію і, таким чином, зменшує час, коли з'являється помутніння крохмальних драглів. Поперечно зв'язані крохмалі з низьким вмістом амілози, такі як у воскоподібної кукурудзи, при використанні збільшують об'єм, пом'якшують текстуру кексів при збереженні високих показників якості готових виробів (рис. 2.43.).



*Рис. 2.43. Зшиті крохмалі та їх використання:  
а) зшиті крохмалі; б) приправи до салату; в) брикет супів;  
г) дитяче харчування; д) покращення текстури кексів*

### 2.7.12. Заміщені крохмалі

Глюкозні залишки поліцукридного ланцюга крохмалю мають низку таких реакційно-здатних груп, як кінцеві редукувальні, спиртові у другого, третього і шостого вуглецевих атомів. Здатність цих груп вступати в реакції заміщення з різними органічними і неорганічними сполуками використовують у промисловості для виробництва низки модифікованих крохмалів, які належать до групи заміщених і включають у себе прості та складні ефіри й зшиті крохмалі (рис. 2.44.). Зшиті крохмалі одержують у результаті введення між двома поряд розміщеними поліцукридними ланцюгами поперечного зв'язку або містка. Ці крохмалі називають також поперечно зв'язаними.



*Рис. 2.44. Заміщений крохмаль та його використання:  
а)заміщений крохмаль; б) м'ясні вироби; в) кондитерські вироби; г) напої*

### 2.7.13. Резистентні види крохмалю

Резистентні види крохмалю поєднують функціональні властивості харчових волокон і пребіотиків (рис. 2.45.). Вони проявляють також профілактичний ефект у харчуванні людини. Резистентні види крохмалю у 1992 р. визначені EURESTA як «сума крохмалю і продуктів деградації крохмалю, які недоступні для

ферментації в тонкій кишці». Фізіологічна функціональність резистентних видів крохмалю подібна до харчових волокон. Вони покращують стан товстої кишки і збільшують вихід фекальних мас. Порівняно з харчовими волокнами, резистентні види крохмалю сприяють утворенню бутиратів, які поліпшують роботу товстої і прямої кишки. Крім того, резистентні види крохмалю впливають на обмін речовин, зменшуючи рівень глюкози в крові, що сприяє зниженню маси тіла. Як наслідок, резистентні види крохмалю належать до класу пребіотиків і слугують субстратом для мікрофлори шлунково-кишкового тракту.



Рис. 2.45. Резистентні види крохмалю

Резистентні види крохмалю поділяють на 4 типи:

- RS 1 – фізіологічно недоступний крохмаль, який локалізується в рослинних клітинах цілих і частково зруйнованих зерен;
- RS 2 – природні бананові, високоамілозні кукурудзяні й горохові види крохмалю;
- RS 3 – кристалічні види крохмалю, які утворюються внаслідок ретроградації желатинозувальних видів крохмалю;
- RS 4 – деякі хімічно модифіковані види крохмалю.

Резистентні види крохмалю належать до перспективних пребіотиків. Підвищений вміст резистентних видів крохмалю у дієті знижує ризик виникнення запальних процесів.

Резистентні види крохмалю можна вважати харчовими добавками або природними компонентами їжі, які сприятливо впливають на стан здоров'я людини, особливо підвищують імунітет.

## 2.8. Використання крохмалів у харчовій галузі

Крохмаль сільськогосподарських культур є провідним компонентом раціону людини, важливою сировиною для харчової, фармацевтичної та технічних галузей промисловості: текстильній, нафтовій, паперовій тощо.

Крохмаль широко застосовують у харчовій галузі як загущувач (E 1404), під час виробництва патоки різного вуглеводного складу, для одержання декстринів, глюкози (кристалічної глюкози, глюкозного концентрату, глюкозно-фруктозного сиропу, етанолу та інших продуктів бродіння). Крохмаль зі ступенем гідролізу (за глюкозою) менше 5 % – мальтодекстрин використовують як стабілізатор у виробництві майонезу. У виробництві цукрових кондитерських виробів крохмаль використовують як рецептурний компонент рахат-лукуму, а також як формувальний компонент для цукерок і драже (рис. 2.46.).





*Рис. 2.46. Застосування крохмалю у харчовій промисловості: а) консервні вироби; б) десерти; в) м'ясні вироби; г) компонент цукерок*

Комплексна переробка крохмалю: крохмаль гідролізують до глюкози, яку ізомеризують у фруктозу та гідруванням перетворюють у сорбіт, або він йде на отримання інших продуктів – етанолу, молочної кислоти, лимонної кислоти; гідролізат змішують з волокнами для кормів худобі.

Сировиною для виробництва кристалічної глюкози є крохмаль, отриманий з кукурудзи чи пшениці, хоча може бути використаний і картопляний крохмаль. Однак картопляний крохмаль є незамінною сировиною в інших галузях промисловості, і для виробництва глюкози його не використовують. Основна сировина для виробництва кристалічної глюкози – кукурудзяний крохмаль.

Крохмаль використовують як клей, як мікробіологічне середовище під час одержання різних ензимів, антибіотиків, вітамінів, а також як основу штучних біополімерів.

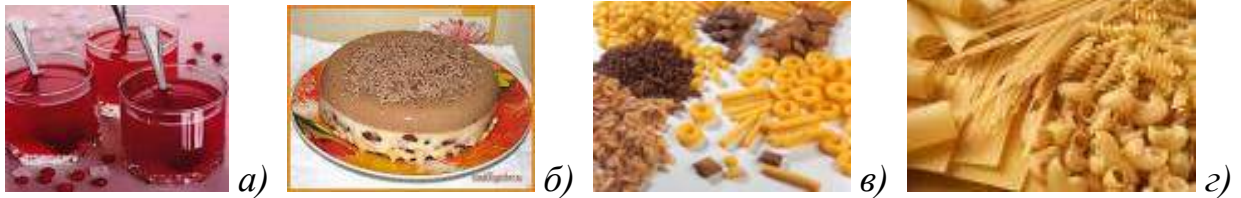
У лікарській практиці крохмаль дуже часто використовують як наповнювач і субстрат для виготовлення таблеток (як наповнювач у твердих лікарських формах) і облаток та у пастах, у присипках та мазях застосовують у випадку хвороб шкіри, у вигляді відвару (клеюстеру) – при захворюваннях травного каналу як обволікаючий засіб (рис. 2.47.).



*Рис. 2.47. Застосування крохмалю у лікарській практиці*

Крохмаль та декстрини (продукти неповного гідролізу лінійних полісахаридів) позитивно впливають на холестериновий обмін, поліпшують травлення. Він входить як важливий компонент практично до всіх дієт.

Найперспективнішими сферами використання такого крохмалю в харчовій промисловості є виробництво концентратів супів, пудингів, киселів, желе, фруктових та молочних десертів, різноманітних типів соусів, паштетів та паст (рис. 2.48.). Кукурудзяний крохмаль використовують у харчовій промисловості, особливо широко в так званій екструзії таких продуктів як печиво, сухі сніданки, макаронні вироби завдяки його ефекту до чіткого або значного розширення. В кулінарії використовують як заміну борошна або для приготування кремів.



*Рис. 2.48. Застосування крохмалю у найперспективніших сферах:  
а) виробництво напоїв та джемів; б) кондитерська галузь;  
в) хлібобулочна галузь; г) виробництво макаронних виробів*

Отже, крохмаль – необхідний елемент харчування людини, який відповідає за надходження енергії для функціонування організму. В результаті змін модифікований крохмаль набуває властивості утримувати вологу в різноманітних середовищах, що дає змогу отримати продукт заданої консистенції.

За визначенням ВООЗ, модифікованим крохмалем називають «харчові крохмалі, в яких одна чи більше початкових характеристик змінені шляхом обробки відповідно до практики виробництва харчових продуктів в основному з фізичних, хімічних, біохімічних чи комбінованих процесів».

Головне питання, яке хвилює споживачів, що відповідально ставляться до свого здоров'я і добробуту близьких, чи є модифікований крохмаль генномодифікованим продуктом.

Модифікований крохмаль – крохмаль, властивості якого змінено в результаті спеціальної обробки. Згідно із стандартом «Крохмаль і крохмалепродукти», модифікованими крохмалями називають крохмалі, властивості яких спрямовано змінити в результаті фізичної, хімічної, біохімічної чи комбінованої обробки. З цього визначення видно, що для виготовлення модифікованого крохмалю не застосовують методів генної інженерії. Крохмаль набуває необхідних якостей з допомогою фізичних, хімічних, біохімічних і комбінованих перетворень. Модифіковані крохмалі, як правило, мають такий же зовнішній вигляд, як і звичайний (нативний) крохмаль. Такі крохмалі можуть бути отримані шляхом одного або в результаті двох і більше перетворень, що протікають одночасно або послідовно.

Для виготовлення модифікованого і звичайного крохмалю можуть бути використані генномодифіковані кукурудза чи картопля. У самому крохмалі, навіть отриманому з генномодифікованої сировини, не залишається значущих частин ГМО. В українському і міжнародному законодавстві не передбачене спеціальне маркування, яке свідчить про наявність чи відсутність ГМО, для крохмалів і модифікованих крохмалів.

Різні види крохмалів – необхідний інгредієнт продуктів харчування, який володіє властивостями стабілізаторів, загущувачів і наповнювачів. В багатьох харчових продуктах дозволено застосування близько 20 видів модифікованих крохмалів.

Маркування модифікованих крохмалів, дозволених до застосування в харчовій промисловості:

- E 1400 – термічно оброблений крохмаль;

- E 1401 – крохмаль, оброблений кислотою;
- E 1402 – крохмаль, оброблений лугом;
- E 1403 – вибілений крохмаль;
- E 1404 – окислений крохмаль;
- E 1405 – крохмаль, оброблений ферментними препаратами;
- E 1410 – монокрохмалфосфат;
- E 1411 – дикрохмалфосфат;
- E 1413 – фосфатований дикрохмалфосфат;
- E 1414 – ацетильований крохмалфосфат;
- E 1420 – ацетатний крохмаль;
- E 1422 – ацетильований дикрохмаладіпат;
- E 1423 – дикрохмалгліцерин ацетильований;
- E 1440 – крохмаль оксипропілований;
- E 1442 – дикрохмалфосфат оксипропілований;
- E 1443 – дикрохмалфосфат оксипропілований;
- E 1450 – крохмалю і натрієвої солі октенілянтарної кислоти ефір;
- E 1451 – крохмаль ацетильований окислений.

Модифікований крохмаль застосовують:

- для виготовлення м'ясних продуктів низького цінового сегменту із другосортної сировини, для зв'язування вільної вологи, яка виділяється при нагріванні;
- для виготовлення соусів, кетчупів, майонезів як загущувач;
- для виготовлення йогуртів та інших молочних напоїв як загущувач;
- для покращення якості хлібобулочних і кондитерських виробів.

Крохмалі, дозволені для застосування в продуктах харчування, не виявляють шкідливого впливу на здоров'я людини.

## 2.9. Санітарна та якісна характеристики крохмалю

Товарний крохмаль містить різні домішки органічного і мінерального походження, які впливають на його якість та сортність.

Для оцінки якості з партії крохмалю відбирають вибірку в такій кількості: для упакованого в мішки – кожний двадцятий мішок, але не менше трьох, для фасованого – 2 % ящиків, але не менше двох. З кожного відібраного мішка беруть щупом із верхньої і нижньої частин упаковки разові проби масою 100–200 г. З кожного розкритого ящика беруть щупом з верхньої і нижньої частин упаковки разові проби масою 100–200 г. З кожного розкритого ящика відбирають один пакет з крохмалем. Маса загальної проби повинна становити не менше як 1000 г з маси партії крохмалю до 16 т і 2000 г – 16–50 т.

Із загальної проби методом квартування виділяють середню пробу. Для цього її добре перемішують, розрівнюють і ділять по діагоналі на 4 частини. З двох протилежних частин відбирають середній зразок масою не менше як 500 г, який аналізують, а залишок запечатують і зберігають протягом 2 міс. як арбітражну пробу.

Якість крохмалю оцінюють за органолептичними та фізико-хімічними показниками.

Крохмаль картопляний за якістю поділяють на такі сорти: екстра, вищий, 1-й, 2-й; кукурудзяний – на вищий і 1-й; пшеничний - на екстра, вищий і 1-й.

Колір крохмалю встановлюють в умовах яскравого денного світла. Для цього продукт розміщують між двома скляними пластинками, притискають так, щоб утворилася гладенька поверхня, і визначають колір та зовнішній вигляд крохмалю. Колір крохмалю картопляного сортів екстра і вищий має бути білим з кристалічним блиском, 1-й – білим, 2-й – білим зі сіруватим відтінком. Блиск або люстр – це таке явище, коли освітлені зерна крохмалю дають відображення, яке сприймають як кристалічний блиск. Він залежить від величини крохмальних зерен.

Крохмаль має кислу реакцію, зумовлену наявністю органічних кислот, фосфорнокислих солей, залишків мінеральних кислот, а також продуктів розкладу вуглеводів. Під час зберігання в несприятливих умовах кислотність крохмалю зростає внаслідок життєдіяльності мікроорганізмів. Кислотність картопляного крохмалю обмежується від 6 см<sup>3</sup> (екстра) до 20 (2-й сорт), кукурудзяного – до 20 (вищий), 25 (1-й сорт), пшеничного – до 14,5 (екстра) і 17 (1-й) см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> гідроксиду натрію, затраченого на нейтралізацію 100 г сухої речовини. Визначають титруванням суспензії, що містить 20 г крохмалю і 100 см<sup>3</sup> води.

Зольність характеризує ступінь очищення сировини і крохмалю від сторонніх мінеральних домішок. Серед зольних елементів переважає фосфор. Максимальна зольність картопляного крохмалю сорту екстра – 0,3 %, 2-го – 1 %, кукурудзяного вищого – 0,2 %, 1-го – 0,3 %.

Для кукурудзяного крохмалю також нормують масову частку протеїну – 0,8–1,0 % у перерахунку на суху речовину.

Фальсифікація крохмалю може бути зв'язана з внесенням сторонніх домішок, наприклад, пшеничного борошна вищого гатунку. Це можна виявити мікроскопіюванням, а також додаванням води. Якщо в такий крохмаль додати холодну воду, тоді замість осадження крохмальних зерен на дно у воді формується клейковина, яка утворює тісто.

Домішки крейди, соди, гіпсу можна встановити додаванням холодної води і будь-якої кислоти. Виділення вуглекислого газу свідчить про наявність добавок.

Крохмаль сортів екстра і вищий можуть замінювати першим сортом. Ідентифікують товарний сорт за кольором крохмалю, наявністю характерного блиску (люстру у сорті екстра), зольністю, кислотністю та кількістю краплин на 1 дм<sup>2</sup> поверхні крохмалю (рис. 2.49.а).



Рис. 2.49. Добрий крохмаль та зіпсований:  
а) крохмаль екстра; б) крохмаль з дефектом – наявність крупинок;  
в) крохмаль з дефектом – сірий колір, неприємний запах



Великі зерна краще відбивають світло і тому мають більш виражений блиск. Крохмаль кукурудзяний та пшеничний всіх сортів має мати білий колір, але допускається жовтуватий відтінок.

Крохмаль має слабкий запах, зумовлений наявністю в ньому летких речовин, переважно ефірної олії. Картопляний крохмаль має більш виражений аромат, ніж кукурудзяний. Для визначення запаху в фарфорову чашку або склянку беруть близько 20 г крохмалю, заливають теплою водою (50 °С), перемішують і залишають на 30 с. Потім воду зливають і визначають запах сирого осаду. Крохмаль не має мати стороннього запаху, який виникає внаслідок порушення умов транспортування чи зберігання, а також псування.

За зовнішнім виглядом крохмаль має бути у вигляді однорідних частинок порошку, без крупинок, сторонніх домішок, які погіршують його якість (рис. 2.49.б).

Наявність хрусту визначають розжовуванням прокип'яченого протягом однієї хвилини крохмального клейстеру, що складається з 12 г крохмалю і 200 см<sup>3</sup> води.

Вологість 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.

Дуже важливим показником якості крохмалю є кількість краплин, тобто темних включень, які помітні візуально на вирівняній поверхні крохмалю. Переважно це дуже дрібні домішки частинок мезги, мінеральні речовини, що характеризують чистоту крохмалю. Їх визначають, підраховуючи темні включення крохмалю під склом з контурами 2x5 см у п'яти місцях, а результати подвоюють. Кількість краплин обмежують, і вона залежить від сорту та виду крохмалю, шт. на 1 дм<sup>2</sup>: картопляний сорту екстра – 60, вищого – 280, 1-го – 700; кукурудзяний вищого – 300; 1-го – 500; пшеничний екстра – 280, вищого – 550; 1-го – 750.

Зберігають крохмаль у чистих, сухих, добре провітрюваних складах, без стороннього запаху, не заражених шкідниками. Оптимальною для зберігання вважають 70 % відносну вологість повітря, хоча допускають до 75 %, і температуру близько 10 °С. У цих умовах стандарти передбачають зберігання картопляного та кукурудзяного крохмалю 2 роки, а пшеничного – 1 рік. Триваліше зберігання суттєво знижує клейстеризуючу здатність крохмалю. У приміщеннях з підвищеною відотною вологістю повітря він зволожується, а внаслідок мікробіологічних процесів та псування набуває спочатку кислуватого, затхлого, а потім і гнильного запаху.

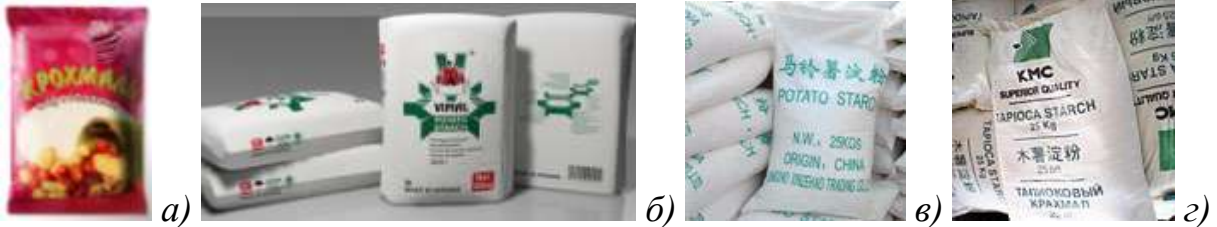
Найчастіше трапляються такі дефекти крохмалю:

- сірий колір, відтінки інших кольорів, що зумовлено порушенням технології виробництва;
- гнильний, затхлий та інші неприємні запахи, які можуть виникати внаслідок затримки обробки напівфабрикатів або недотримання умов зберігання;
- підвищена вологість – внаслідок порушення умов зберігання чи сушіння крохмалю;

- хруст мінеральних домішок – недостатня обробка сировини або напівфабрикатів.

Крохмаль картопляний пакують у подвійні мішки масою нетто до 50 кг, фасують у пачки або пакети з паперу, полімерних матеріалів масою від 250 до 1000 г. На транспортній тарі передбачено наносити знак «Боїться вологи» (рис. 2.50.).

Кукурудзяний крохмаль також пакують у подвійні мішки, але масою нетто від 15 до 60 кг, а фасують у пачки або пакети масою від 100 до 1000 г.



*Рис. 2.50. Різні види упаковок картопляного крохмалю:  
а) пачки або пакети до 1000 г; б) паперові упакування до 5 кг;  
в) мішки до 60 кг; г) подвійні мішки*

Крохмаль потрібно перевозити у чистих сухих вагонах та автомобілях, запобігаючи дії атмосферних опадів. Не допускають перевезення крохмалю разом із виробами, які можуть передавати йому властивий їм запах.

## Контрольні питання

1. Особливості структури крохмалю. Наведіть приклади харчової сировини, багаті на крохмаль.
2. Амілоза. Амілопектин.
3. Фізико-хімічні властивості крохмалю.
4. Середній хімічний склад картоплі.
5. Ступінь кристалічності гранул нативного крохмалю.
6. Характеристика амілолітичних ферментів.
7. Ретроградація крохмалю.
8. Желатинізація, температура желатинізації, гідратація крохмалю.
9. Клейстеризація крохмалю.
10. Гідроліз крохмалю: кислотний та ферментативний.
11. Загальна характеристика продукту неповного гідролізу – патоки.
12. Основи виробництва крохмальної патоки.
13. Використання високозцукреної патоки.
14. Технологічна схема виробництва крохмальної патоки з кислотним способом гідролізу крохмалю.
15. Технологічна схема виробництва кристалізації гідратної глюкози кисло-ферментативним способом.
16. Технологічна схема кристалізації глюкози з кислотним гідролізом крохмалю.
17. Схема кристалізації гідратної глюкози.
18. Крохмаль як сировина для харчової промисловості, його загальна характеристика. Асортимент крохмалю.
19. Технологічна характеристика картопляного крохмалю.
20. Технологічна схема виробництва картопляного крохмалю.
21. Характеристика кукурудзи як сировини для виробництва кукурудзяного крохмалю.
22. Характеристика кукурудзяного крохмалю.
23. Технологічна схема виробництва кукурудзяного крохмалю.
24. Технологічна схема виробництва нерафінованої олії.
25. Технологічна схема виробництва сухого кукурудзяного корму.
26. Характеристика пшеничного крохмалю.
27. Технологічна схема виробництва пшеничного крохмалю.
28. Характеристика рисового крохмалю.
29. Технологічна схема виробництва рисового крохмалю.
30. Загальна характеристика та застосування крохмалю з тапіоки.
31. Застосування картопляного крохмалю.
32. Застосування кукурудзяного крохмалю.
33. Застосування пшеничного крохмалю.
34. Застосування рисового крохмалю.
35. Загальна характеристика модифікованих крохмалів.
36. Основні перетворення, що їх зазнає крохмаль у процесі модифікації.
37. Ефекти модифікації крохмалю.
38. Класифікація модифікованих крохмалів.

39. Крохмалі, модифіковані кислотою.
40. Застосування крохмалів, модифікованих кислотою.
41. Характеристика окиснених крохмалів.
42. Застосування окиснених крохмалів.
43. Набухаючі крохмалі та їх характеристика.
44. Застосування набухаючих крохмалів.
45. Характеристика желюючого крохмалю.
46. Застосування желюючого крохмалю у харчовій промисловості.
47. Характеристика екструдованого крохмалю.
48. Стабілізовані крохмалі та їх характеристика.
49. Застосування стабілізованих крохмалів у харчовій промисловості.
50. Ефіри крохмалю та солей фосфорної кислоти – монокрохмалефосфати і дикрохмалефосфати, їх характеристика.
51. Прості ефіри крохмалю та їх характеристика.
52. Складні фосфорні ефіри крохмалю та їх характеристика.
53. Застосування фосфатних видів крохмалю у харчовій промисловості.
54. Ацетильовані крохмалі, їх характеристика, одержання.
55. Застосування ацетильованих крохмалів.
56. Характеристика зшитих крохмалів.
57. Застосування зшитих крохмалів.
58. Загальна характеристика заміщених крохмалів.
59. Резистентні види крохмалю та їх роль для організму.
60. Типи резистентних видів крохмалю та їх застосування.
61. Застосування різних видів крохмалю у харчовій, фармацевтичній промисловості.
62. Визначення ВООЗ щодо модифікованих видів крохмалів.
63. Застосування модифікованого крохмалю в продуктах харчування.
64. Маркування модифікованих крохмалів, дозволених до застосування в харчовій промисловості.
65. Санітарна та якісна характеристика крохмалю.
66. Найпоширеніші дефекти крохмалю.
67. Значення різних видів крохмалів у харчовій, технічній, фармацевтичній, косметичній, сільськогосподарській галузях виробництва.

## Література

1. Ліпец, А. А. Технологія крохмалю та крохмалепродуктів. Навч. посіб. – К.: НУХТ, 2003 – 168 с.
2. Технология крохмала и крохмалопродуктов / под ред. Н. Н. Трегубова. – М.: Лёгкая и пищевая промышленность, 1981. – 470 с.
3. Остапчук, М. В. Система технологій. Навч. посіб. / М.В. Остапчук, А.І. Рибак. – К.: ЦУЛ, 2003. – 888 с.
4. Васальський, Б. К. Хімія харчових продуктів. Навчальний посібник, – К.: Держ. торг.-екон. ун-т, 2000 – 196 с.
5. Птички на, Н. М. Пищевые полисахариды. Структурные уровни и функциональность. – Саратов, 2009. – 152 с.
6. [http://refs.co.ua/54028\\_Harakterisnika\\_osnovnyh\\_grupp\\_veshestv\\_produkta.html](http://refs.co.ua/54028_Harakterisnika_osnovnyh_grupp_veshestv_produkta.html)
7. [pidruchniki.com/16350522/tovarovnavstvo/krohmal\\_pshenichniy](http://pidruchniki.com/16350522/tovarovnavstvo/krohmal_pshenichniy)
8. [epo.stu.en.ua/Oksana/harch\\_himia\\_lekcii/470.html](http://epo.stu.en.ua/Oksana/harch_himia_lekcii/470.html)
9. [ebooktime.net/book\\_74\\_glava\\_17\\_2.3.\\_PEZISTENTNI\\_Vyurejd](http://ebooktime.net/book_74_glava_17_2.3._PEZISTENTNI_Vyurejd)

## РОЗДІЛ 3. ПЕКТИН ТА ПЕКТИНОВІ РЕЧОВИНИ

### 3.1. Загальні відомості про пектини та пектинові речовини

Пектин – основний компонент оболонки клітин і міжклітинних утворень багатьох рослин та фруктів, у яких він зв'язаний з іншими компонентами оболонки, такими як целюлоза, геміцелюлоза та лігнін. Крім цього, пектин також сприяє збереженню на тривалий час свіжості плодів, рослин чи овочів, а це, в свою чергу, дає можливість продовжити термін їх зберігання у посушливих районах та складах. Екстрагований пектин широко використовують як інгредієнт у функціональних харчових продуктах. Вперше пектин виділив і описав французький дослідник Анрі Браконно 1825 року. Назва цього полісахариду походить від грецької *πηκτικός* «пектінос», що значить твердіти, застигати.

Тривалий час яблучні вичавки були основним джерелом пектину, але останнім часом все частіше використовують шкурки цитрусових, кошиків соняхів, цукробуряковий та гарбузовий жом тощо. Екстрагований з рослин пектин, або його суміші з іншими біополімерами, знайшли широке застосування в харчових продуктах як драглеутворювачі та загущувачі.

*Таблиця 3.1*

**Вміст пектину в рослинах, плодах та зерні**

№ п/п	Джерело	Вміст пектинових речовин, (%)
1.	Яблука	0,5–1,6
2.	Яблучні вичавки	1,5–2,5
3.	Банани	0,7–1,2
4.	Жом гарбуза	1
5.	Шкурка апельсина	2,5–3,5
6.	Манго	0,26–0,42
7.	М'якоть лимона	2,4–4,0
8.	Полуниці	0,6–0,7
9.	Цукрові буряки	18–30
10.	Кормові буряки	19–32
11.	Морква	6,4–20
12.	Червоні буряки	15–18
13.	Кавун	64–23,6
14.	Гарбуз	3–17
15.	Горобина	9–11
16.	Груша	4–8
17.	Інжир	6–16
18.	Гранат	10–14
19.	Хурма	9–12

Пектинові речовини трапляються в усіх частинах рослин: в коренях, стеблах, листі та головним чином в овочах і плодах (табл. 3.1.). Пектиновмісну сировину поділяють на три основні групи:

*перша* – овочі: бульбоплоди (картопля), коренеплоди (буряк, морква), листяні (капуста, цибуля), плодові (баклажани, помідори), кабачкові (кавуни, дині, гарбузи), бобові (горох, квасоля, соя);

*друга* – насінні (яблука, айва, груша), кісточкові (вишня, черешня), ягоди (виноград, смородина, полуниця, суниця, малина), цитрусові (лимони, апельсини, мандарини, інжир, гранати);

*третья* – інші види промислової сировини також із високим вмістом пектину: чай, тютюн, соняшник, бавовна, кора хвойних порід дерев (сосна, ялина, модрина (табл.3.1., рис.3.1.).

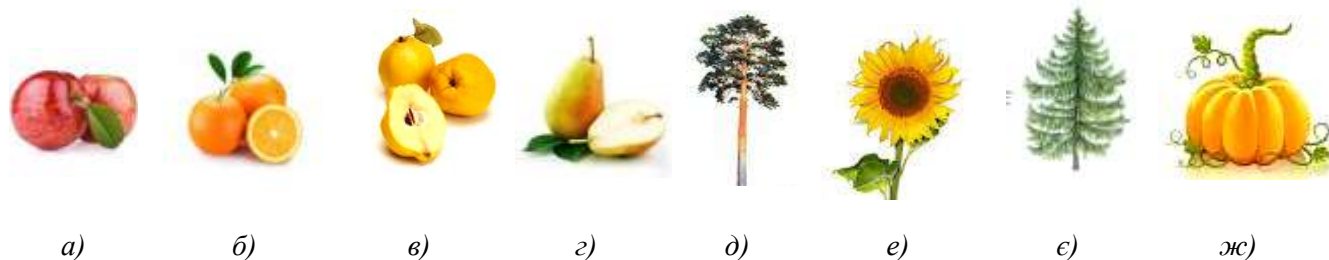


Рис. 3.1. Джерела пектину:

а) яблука; б) апельсини; в) айва; г) груша; д) сосна;  
е) соняшник; є) модрина; ж) гарбуз

З цього можна зробити висновок про необхідність використання цих видів сировини для виробництва пектинових харчових виробів. Крім пектину, ці види сировини містять і низку інших біологічно активних речовин, що мають лікувально-дієтичні властивості. Якість кінцевого продукту – пектину – залежить не тільки від фізико-хімічних властивостей пектиновмісної сировини, а й значною мірою від способів її зберігання, консервування, підготовки й переробки.

Пектиновмісна сировина – це рослинний матеріал із високою вологістю і біохімічною активністю, в якому проходять процеси, що залежать від хімічного складу, вологи, умов і терміну зберігання. Під час зберігання такої сировини відбувається розпад і окиснення поліцукридів, що веде до гідролітичного розщеплення пектину.

Пектинові речовини – високомолекулярні полісахариди, основним структурним компонентом яких є галактуронова кислота. Пектинові речовини поділяють на декілька основних груп.

*Перша група* – пектинові речовини – фізичні суміші пектинів з супутніми речовинами (наприклад, пентозанами і гексозанами).

*Друга група* – пектин – водорозчинна речовина (вільна від целюлози), яка складається з частково або повністю метоксильованих залишків полігалактуронової кислоти. Залежно від кількості метоксильних груп і ступеня полімеризації існують різні пектини:

– *H-пектин* – високоетерифікований пектин, який має ступінь етерифікації (відношення числа етерифікованих карбоксильних груп на кожні 100 карбоксильних груп пектинової кислоти у відсотковому вираженні) більше 50%;

– *L-пектин* – низькоетерифікований пектин, який має ступінь етерифікації менше 50%.

*Третя група* – протопектин - нерозчинний у воді природний пектин рослин, який складається в основному з сітки пектинових ланцюгів, утворених в результаті з'єднань йонів багатовалентних металів з неетерифікованими групами  $-COOH$  з утворенням йонних містків і, в незначній кількості, за допомогою ефірних містків з  $H_3PO_4$ .

*Четверта група* – пектові кислоти – повністю диметоксильовані пектини з незайманим ланцюгом. Солі пектинових кислот, в основному, це середні або кислі солі.

*П'ята група* – пектинові кислоти – високомолекулярні полігалактуранові кислоти, незначна частина карбоксильних груп яких етерифікована метиловим спиртом. Солі таких пектинових кислот називають пектанами.

*Шоста група* – похідні пектину – пектини, зв'язані по головними валентностями з різними групами, наприклад, ацетилпектин.

Основною структурною ознакою пектинових речовин є лінійні молекули полігалактуранової кислоти, в якій мономерні ланцюги зв'язані  $\alpha-1\rightarrow4$ -глікозидним зв'язком. Мономер має конфігурацію  $C_1$ , тому глікозидні зв'язки виявляють дикарбоксильними. У пектинів цукрового буряка, соняшника, картоплі, груші, в деяких мономерних ланцюгах галактуранану спиртові групи в положенні  $C_2$  і  $C_3$  ацетильовані.

Гетерополісахаридний характер пектину зумовлений наявністю структурних одиниць:

- пектової кислоти;
- галактану;
- арабінану.

Пектова кислота, крім D-галактуранової кислоти, містить нейтральні цукри: L-арабінозу, D-галактозу; L-рамнозу.

### 3.1.1. Характеристика пектину

Пектин – комплексна група структурних гетерополісахаридів, побудованих в основному з фрагментів галактуранової кислоти. Відповідно до сучасних уявлень, пектин має лінійну структуру. Отже, основою пектинових речовин є молекулярний ланцюг із залишків D-галактуранової кислоти, які мають піранозну конфігурацію і з'єднані 1,4- $\alpha$ -глікозидним зв'язком (рис. 3.2.).

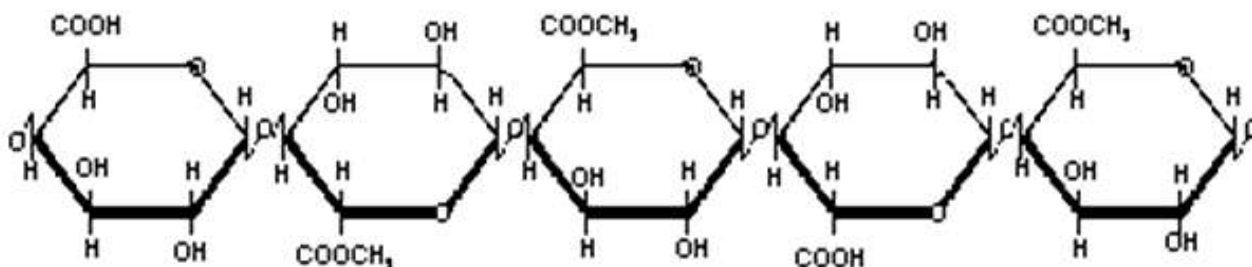


Рис. 3.2. Структурна формула пектину

Термін «пектин» часто вживають помилково, маючи на увазі визначену індивідуальну сполуку. Насправді під пектинами розуміють низку оліго- та полісахаридів з подібними властивостями, але різною будовою. В структурі



всіх пектинів наявна значна кількість фрагментів галактуронової кислоти (*Gala*) і згідно з класифікацією *ФАО* та Європейського Союзу, продукт із назвою «пектин» має містити не менше 65% фрагментів *Gala*.

Розрізняють три основні пектинові полісахариди, кожен з яких містить значну кількість *Gala* (рис.3.3.) гомогалактуронан (*ГГ*); рамногалактуронан I (*РГ I*); рамногалактуронан II (*РГ II*). Гомогалактуронан (рис. 3.3.а) – лінійний полімер, утворений з 1,4-зв’язаних фрагментів  $\alpha$ -D-галактуронової кислоти. Рамногалактуронан I містить фрагменти дисахариду, який побудований з  $\alpha$ -D-галактуронової кислоти та  $\alpha$ -L-рамнози, приєднані ланцюги різних глюкозів – в основному, арабінанів і галактанів. Рамногалактуронан II містить основний ланцюг галактуронану до якого приєднані бічні ланцюги, які утворені з фрагментів різних моносахаридів (рис. 3.3.а).

Дослідники запропонували альтернативну структуру пектину, згідно з якою *ГГ* містить бічні ланцюги *РГ I* (рис. 3.3.б). Отже, молекула пектину – це складне і структурне різноманіття полімерних груп. Істинна структура молекул пектину відрізняється залежно від виду рослин, тканин та навіть у межах однієї клітинної оболонки.

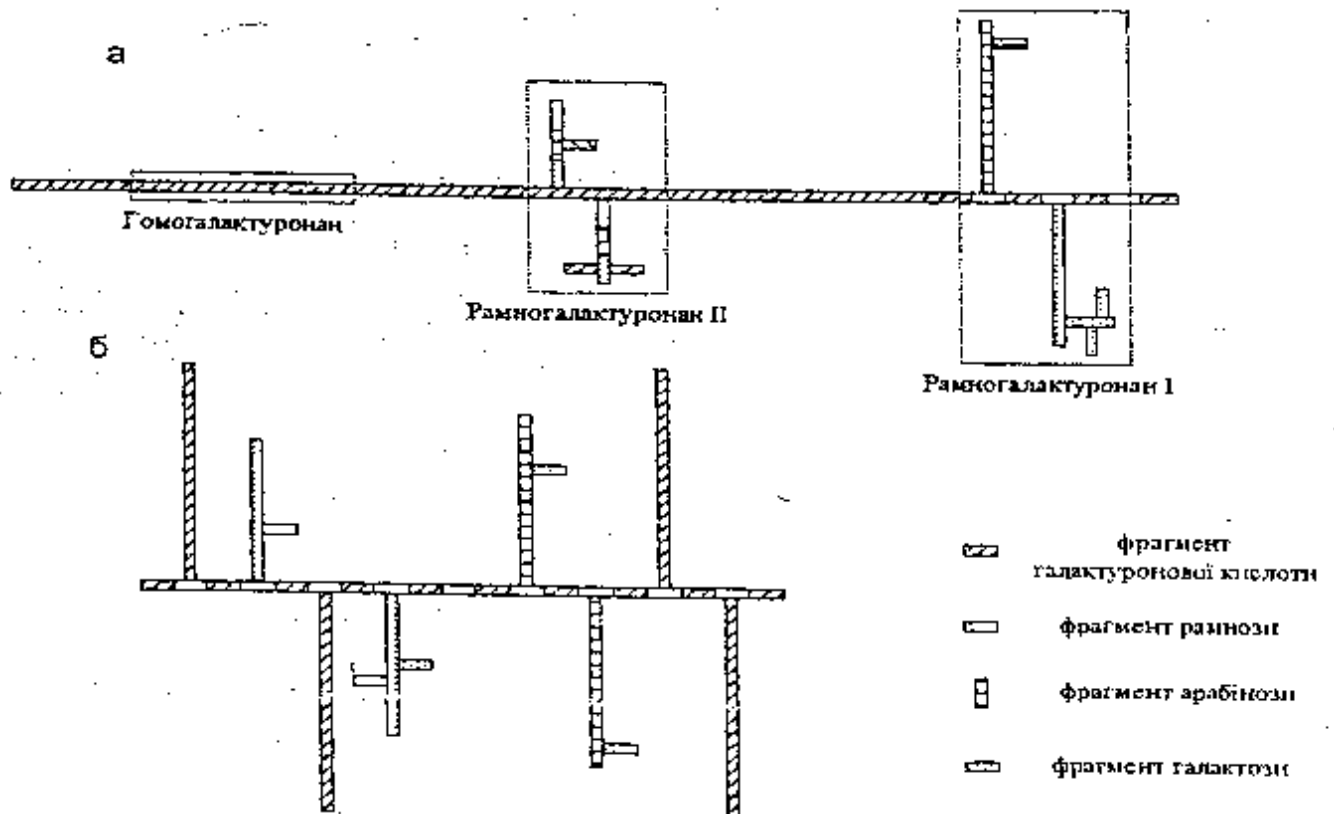


Рис.3.3. Схематичне уявлення структури пектину:  
а) звичайний; б) альтернативний

### 3.1.2. Властивості пектину та пектинових речовин

#### 3.1.2.1. Розчинність пектинів

Найкращим розчинником пектинових речовин є вода. У водному розчині пектинова молекула має форму спіралі, карбоксильні групи якої розміщені в

сусідніх витках (рис. 3.4.).

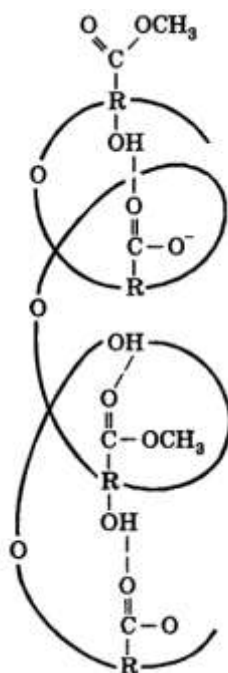


Рис.3.4. Просторова структура молекули пектину

Карбоксильні групи пектину здатні до дисоціації. Константа дисоціації пектинових речовин, які є поліелектролітами, коливається в межах від  $0,1 \cdot 10^{-4}$  до  $10 \cdot 10^{-4}$ . Константа дисоціації тим менша, чим вища густина заряду нитковидної молекули і чим більша йонна сила. За високого ступеня дисоціації карбоксильних груп внаслідок взаємодії однойменно заряджених електричних центрів, спіральна конформація молекул пектинових речовин порушується, їх лінійні розміри збільшуються. Водним розчинам пектинових речовин, як і золям інших ліофільних колоїдів, властива висока відносна в'язкість, а також структурна або аномальна в'язкість. Відносна в'язкість різко зростає в разі збільшення концентрації розчину пектинових речовин.

Пектинові речовини також добре розчиняються в 84 % ортофосфатній кислоті та в рідкому амоніаку; в гліцерині і формаміді вони набрякають. У багатьох інших органічних і неорганічних розчинниках вони практично не розчинні.

Розчинність пектину залежить від ступеня його полімеризації і ступеня етерифікації. Розчинність пектину у воді збільшується при збільшенні ступеню етерифікації, зменшенні молекулярної маси. З двох пектинів лише розчиняється пектин з меншою довжиною ланцюга, але з більшою кількістю метоксильних груп. Пектини зі ступенем етерифікації 66 % добре розчинні у воді, а зі ступенем етерифікації до 39,6 % -- малорозчинні.

Варто зазначити, що фрагменти галактуронової кислоти можуть бути ацетильовані або метилетерифіковані. Залежно від ступеня етерифікації розрізняють *НМ* (низькометоксильовані) пектини, ступінь етерифікації (*СЕ*) яких менший від 5%, та *ВМ* (високометоксильовані) пектини, *СЕ* яких більший за 50 %.

Також властивості пектинових драглів обумовлені як внутрішніми, так і зовнішніми факторами. Внутрішні фактори визначаються структурою молекул пектину, зокрема ступенем метилетерифікації, послідовністю розміщення фрагментів моносахаридів у ланцюгу, густиною заряду, його розподілом в

полімерному ланцюгу тощо. Найважливішим серед них вважають ступінь метилетерифікації. На міцність, структуру, в'язкоеластичні властивості пектинових драглів впливають зовнішні фактори, зокрема  $pH$ , йонна сила розчину, концентрація пектину і розчинених речовин, температура тощо. Найбільш важливі властивості різних типів пектинів, які утворюються при утворенні драглів, наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2.

**Основні властивості пектинів у драглях**

Властивість	ВМ пектин	НМ пектин	Амідований пектин
Межі $pH$	2,5–3,8	2,5–6	2,5–6
Вміст розчинних твердих речовин	55–85%	25–55%	5–65%
Температура утворення драглів	25–90°C	40–100°C	30–70°C
Термічна реверсійність	немає	залежно від вмісту $Ca^{2+}$	так
Текстура драглів при $pH$ нижче 3,5	тверда	розпливчата із збільшенням міцності при зменшенні $pH$	Подібна до НМ пектинів
Текстура драглів при $pH$ більше 3,5	драглі не утворюються	розпливчата	Подібна до НМ пектинів

Для того, щоб утворення драглів (студнів) було можливим, пектинова молекула має мати визначені розміри. Встановлено, що пектин з молекулярною масою від 15 тис. до 2 тис. характеризується високою здатністю до утворення драглів (студнів).

Залежно від ступеня етерифікації молекули пектину розрізняють два види драглів (студнів) – з побічною і основною валентністю.

Кислотно-цукрові пектинові студні (драглі) утворюються водневими зв'язками за участю недисоційованих вільних карбоксильних груп. Такий тип студнів (драглів) характерний для високометоксильованих пектинів (рис. 2.5.).

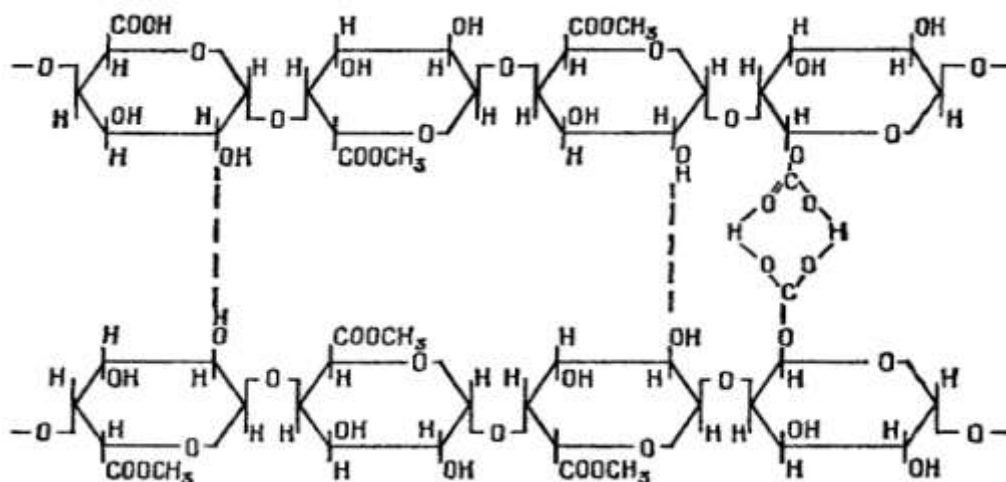


Рис. 2.5. Структура студня високометоксильованого пектину

Низькометоксильовані пектини утворюють студні (драглі) лише за наявності йонів  $Ca^{2+}$  (рис. 2.6.)

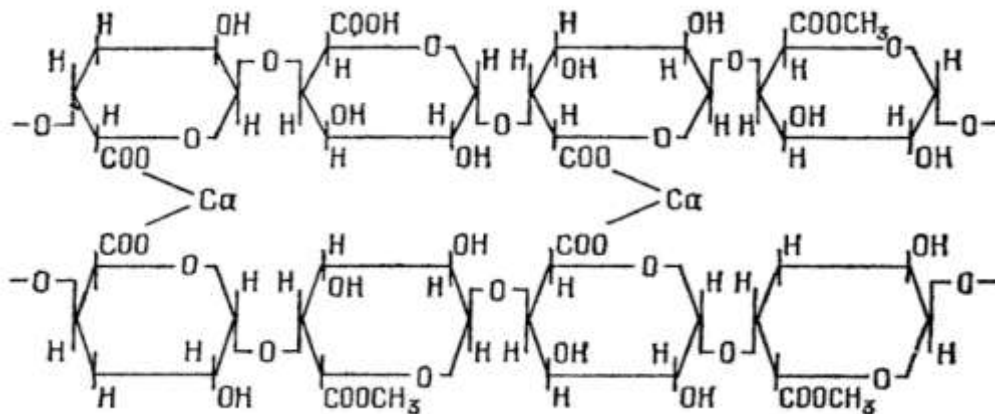


Рис. 2.6. Структура студня низькометоксильованого пектину

Для отримання однорідного розчину, необхідно порошок пектину попередньо перемішати з цукром або замочити спиртом. Без такої підготовки за кімнатної температури можна отримати водні розчини з вмістом пектинових речовин, не більше 3%. Для розчинення порошку пектину використовують змішувач із швидкістю обертання мішалки 2–3об/хв.

Змішаний у сухому вигляді з 5 г цукру тонкоподрібнений пектин легко розчиняється у воді. Щоб пектин розчинився повністю, необхідно прокип'ятити суспензію впродовж 1 хвилини. Розчинення пектину може ускладнюватися у зв'язку із збільшенням вмісту розчинних сухих речовин, тому більшу частину цукру в рецептуру необхідно додавати лише після розчинення пектину.

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

### 3.1.2.2. В'язкість пектинів

Підвищення в'язкості – 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.

Як високомолекулярні речовини, пектини не дифундують з розчинів через клітинні мембрани рослин. При цьому молекули пектину взаємодіють між собою за рахунок вільних карбоксильних груп, які зв'язуються йоном Кальцію в міцний каркас. Такі студні (драглі) називають *йонозв'язаними*.

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

Залежно від умов за яких утворюються студні (драглі), їх структура формується за участю різної кількості різноманітних зв'язків. Додана для утворення студня (драглів) кислота витісняє катіони з пектинової кислоти, створює вільні карбоксильні групи, зменшує їх дисоціацію, нейтралізуючи

електростатичні сили відштовхування між молекулами пектової кислоти.

Найміцніші студні (драглі) утворюються за наявності лимонної, винної і триоксиглутарової кислот.

Цукор у процесі утворення студня (драглів) виконує функцію дегідратувальної речовини. Здатність до гідратації у різних цукрів – таких, як сахарози, глюкози, мальтози – різна і визначає характер і вплив на в'язкість пектинових розчинів. Найбільшій міцності студня (драглів) досягають при додаванні сахарози, найменшій – мальтози. Для утворення міцного студня (драглів) 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.

Утворення студнів (драглів) залежить від  $pH$  і температури процесу. Для високоетерифікованих пектинів максимальної міцності студня (драглів) досягають при  $pH$  3,0–3,3, а для низькоетерифікованих – при  $pH$  2,5–2,8. Зниження  $pH$  на  $1/10$  може призводити до підвищення оптимальної температури на  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Суттєво на процес утворення студнів (драглів) 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 (драглів).

Наявність баластних речовин, зв'язаних з пектином валентними зв'язками, веде до зміни конформації його молекули і негативно впливає на процес формування і міцність студня (драглів).

Цю властивість використовують для відділення пектинових речовин від низькомолекулярних речовин, наприклад, у процесі дифузії бурякового цукру. Обмежена здатність до дифузії може і має бути використаною у виробництві пектину. А саме в процесах концентрування і нормалізації середовища пектинових розчинів. Це дасть змогу знизити витрати хімічних реагентів і отримати цільові продукти з високим вмістом пектинових речовин.

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

Розрізняють такі види в'язкості:

- абсолютну  $[\eta]$ ;
- відносну  $[\eta_{\text{відн.}}]$ ;
- питому  $[\eta_{\text{пит.}}]$ ,
- приведену  $[\eta_{\text{пр.}}]$ .

Для пектинових речовин характерна також структурна або аномальна в'язкість. В'язкість водних розчинів пектинів залежить від різних чинників:

- концентрації;
- довжини молекулярного ланцюга;

- ступеня етерифікації;
- наявності електролітів;
- температури.

Із збільшенням молекулярної маси пектину, за інших постійних умов, в'язкість збільшується. При однаковій молекулярній масі в'язкість зростає із збільшенням електричного заряду макромолекули, який визначається кількістю карбоксильних груп.

Висока відносна в'язкість  $[\eta_{відн.}]$  зумовлена явищем сольватації. В разі зміни 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. За цих обставин різні цукри впливають на в'язкість по-різному. Глюкоза, мальтоза і сахароза збільшують приведену в'язкість  $[\eta_{пр.}]$  пектинових речовин, тоді як декстрини її знижують. Збільшення в'язкості є обов'язковим під час формування просторових агрегатів між пектиновими молекулами.

В'язкісні властивості пектинів також залежать від вмісту метоксильних груп у їх молекулі. Поведінка пектинів з вмістом метоксильних груп в діапазоні 20–50% аналогічна поведінці високомолекулярних речовин. Пектин із вмістом метоксильних груп більше 50% проявляє в розчинах властивості, характерні для високомолекулярних сполук.

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

В'язкість розчинів розраховують за формулами:

- відносна в'язкість  $\eta_{відн.} = T/T_1$ , де  $T$  – час витікання через віскозиметр досліджуваного розчину;  $T_1$  – час витікання розчинника;
- питома в'язкість  $\eta_{пит.} = \eta_{відн.} - 1$ ;
- приведена в'язкість  $\eta_{пр.} = \eta_{пит.}/C$ , 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  $[\eta_{пр.}]$ , на осі абсцис – концентрацію пектину  $[C]$  в 100 мл розчину. Відрізок, який відсікає пряма на осі ординат, дає величину абсолютної в'язкості.

### 3.1.2.3. Желювання пектинів

Як було сказано вище, за особливостями хімічної будови і структуроутворювальними характеристиками пектини заведено розрізняти на високоетерефіковані та низькоетерефіковані. Перша група надає ширші можливості регулювання желеутворення, зате пектини другої групи здатні желювати без застосування добавок, зокрема кислоти. Виходячи з цих якостей, і вирішують чи використовувати пектини тієї або іншої групи для конкретних

цілей і завдань. Низькоетерифіковані пектини найчастіше застосовують під час виробництва продуктів із нейтральним, терпким або солодким смаком (наприклад, зі смаком м'яти, кориці, рому тощо).

Механізми желювання у названих груп пектинів відрізняються. Високоетерифіковані пектини желюють при високому вмісті сухих речовин у середовищі (наприклад, при високому вмісті цукру) і високої кислотності; низькоетерифіковані пектини здатні утворювати гелі за низьких вмістів сухих речовин і невисокої кислотності. Желювання високоетерифікованих пектинів – це процес, під час якого полімерні молекули в умовах високої кислотності та високого вмісту сухих речовин, взаємодіють один з одним через утворення хімічних зв'язків – водневих містків, – утворюють щільну просторову структуру, яка називається гелем або желе. Молекули пектину утворюють рівномірно розподілену тривимірну структуру, зв'язуючи при цьому велику кількість води. Желювання низькоетерифікованих пектинів відбувається як за механізмом желювання високоетерифікованих пектинів, так і внаслідок взаємодії з іонами полівалентних металів, наприклад, з іонами кальцію  $Ca^{2+}$ . При цьому іони кальцію є сполучними ланками між полімерними молекулами пектину, що утворюють просторову структуру гелю. Саме гелеутворювальна здатність пектину є визначальним чинником його широкого застосування в харчовій промисловості.

#### **3.1.2.4. Гнучкість пектинових ланцюгів**

Пектинові молекули мають переважно нитчасту структуру і належать до лінійних колоїдів з довжиною молекули  $\sim 10\text{-}5$  см. У водних розчинах молекула пектину набуває форму спіралі. Таку конфігурацію 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 конфігурацію внаслідок внутрішнього молекулярного теплового руху, або внаслідок дії зовнішніх сил. Радіус обертання пектинової молекули, що має транс-конформацію, у водних розчинах, дорівнює  $320 \text{ \AA}$ . За термодинамічною гнучкістю пектинова молекула належить до напівгнучких полімерів. У водних розчинах пектини є напівгнучкою макромолекулою, що має конфігурацію спіралі з постійним поперечним перетином. При цьому карбоксильні групи розміщені 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.

#### **3.1.2.5. Поліелектролітичні властивості пектинів**

Через наявність у молекулі кислот пектини є поліелектролітами. Електростатичні властивості частинок пектинових речовин, визначають величиною негативного заряду, який є функцією ступеня етерифікації карбоксильних груп пектової кислоти.

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

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

В разі змішування водних пектинових розчинів з полярними органічними розчинниками (ацетон, спирт) пектин виділяється у вигляді коагульованого осаду. Цю властивість використовують як у виробництві, так і в лабораторній практиці для очищення і фракціонування пектинових препаратів.

### 3.1.2.6. Йонна селективність та комплексоутворююча здатність пектинів

Спорідненість катіонів до карбоксильних груп пектатів змінюється в ряду: кальцій < стронцій << магній. Пектинові речовини зв'язують в 2 рази більше кальцію, ніж магнію. Це можна пояснити тим, що з карбоксильними групами йони  $Ca^{2+}$  утворюють стійку структуру, так звану «решітку для яєць» (рис. 3.7.).

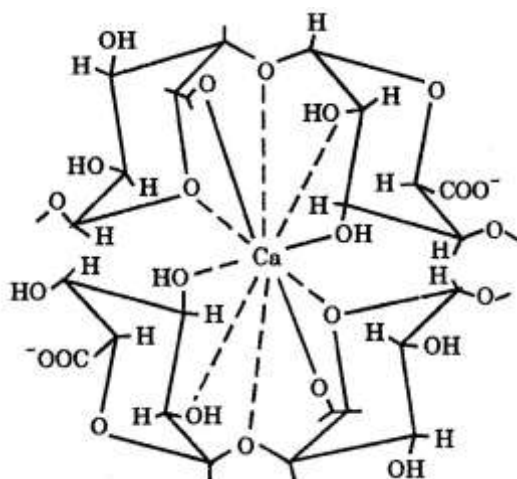


Рис. 3.7. Модель комплексоутворення пектину «решітка для яєць»

В цій моделі з  $Ca^{2+}$  беруть участь у дев'яти координаційних зв'язках: із двома атомами Оксигену з глікозидних зв'язків, із двома атомами Оксигену з кілець; з двома кислотними залишками, із трьома спиртовими групами.

Йонна селективність залежить від ступеня естерифікації пектину. Встановлено, що утворення комплексів пропорційне кількості вільних карбоксильних груп. Низькометоксильований пектин сорбує йони в ряду Купрум > Цинк > Кадмій.

### 3.1.2.7. Дія кислот і лугів на пектини

*Комплексоутворююча здатність.* Однією з найважливіших властивостей пектинових речовин є здатність до комплексоутворення, яка базується на взаємодії молекул пектину з йонами важких і радіоактивних металів. Ця



властивість дає підстави рекомендувати пектин для включення в раціон харчування осіб, які перебувають в середовищі, забрудненому радіонуклідами і контактують з важкими металами.

Комплексоутворювальні властивості пектинових речовин залежать від вмісту вільних карбоксильних груп, тобто від ступеня етерифікації карбоксильних груп метанолом. Ступінь етерифікації визначає лінійну густину заряду макромолекули, як наслідок силу і спосіб зв'язку катіонів.

Кальцієві або стронцієві солі пектинової кислоти майже повністю дисоціюють із зменшенням ступеня етерифікації, тобто у випадку збільшення заряду макромолекули зв'язок пектинових речовин з катіонами зростає, а константа стабільності пектатів збільшується. При ступені етерифікації 40% відбувається зміна конформації, що призводить до агрегування пектинових молекул і утворення міцного хелатного зв'язку.

Комплексоутворювальна здатність не залежить від молекулярної маси пектину і визначається коефіцієнтом селективності катіонного обміну, який є характеристикою насичення пектинових речовин двовалентним катіоном. Коефіцієнт селективності для  $Cu^{2+}$ ;  $Pb^{2+}$ ;  $Co^{2+}$ ;  $Sr^{2+}$ ;  $Ca^{2+}$ , відповідно, дорівнює: 3300; 2580; 241; 120; 121.

Дослідження сорбційної здатності пектової кислоти показали, що катіони за комплексоутворювальною здатністю або «активністю» розміщуються в ряд:  $Mn^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Cd^{2+}$ . Таку послідовність можна пояснити тим, що катіони двовалентного марганцю, міді, кобальту, нікелю, окрім сполук типу  $R(COO)_2Me$  утворюють сполуки іншого типу за рахунок взаємодії (крім карбоксильних) з оксигрупами макромолекул або за рахунок утворення солі типу  $R(COO)Me(OOCH_3)$ .

Комплексоутворювальна здатність пектину залежить від  $pH$  середовища. За різних значень  $pH$  пектинові речовини мають різні значення комплексоутворювальної здатності. Оптимальне значення  $pH$  середовища, при якому відбувається максимальне комплексоутворення, для кожного типу пектину індивідуальне і залежить від виду сировини.

Також одночасне зниження концентрації пектину в розчині при збільшенні концентрації важкого металу в ньому призводить до значного збільшення константи зв'язування.

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

Під дією кислот природний протопектин розчиняється навіть за низьких температур. Під дією сильних мінеральних кислот пектова високоетерифікована кислота вже при кімнатній температурі гідролізується. В разі підвищення температури процес прискорюється. Причому швидкість процесу кислотного гідролізу може збільшуватись настільки, що починає переважає деградація пектину. Встановлено, що в пектиновому екстракті, отриманому з сушеного бурякового жому, за температури 78–80 °C при  $pH$  0,8–

1,0 протягом 12 годин відбувається повна деградація пектинових речовин.

Гідроліз ефірних 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.

### **3.1.2.8. Розщеплення пектинових речовин під дією ферментів**

Розщеплення пектинових речовин під дією ферментів має велике практичне значення. Його широко використовують під час переробки плодів цукрового буряка, а також при освітленні соків і вин.

Як відомо, під дією ферментів класу гідролаз реакції протікають за такою схемою:  $RR_I + HOH \rightarrow RH + R_I OH$ .

У процесі ферментативного гідролізу утворюється фермент-субстратний комплекс, в якому протікає внутрішньомолекулярне перегрупування під впливом активного центру ферменту. При цьому розривання ангідридного зв'язку субстрату призводить до виділення з фермент-субстратного комплексу одного з продуктів реакції. Другий продукт виділяється після перегрупувань, пов'язаних із приєднанням молекули води.

В процесі ферментного гідролізу пектинових речовин беруть участь: пектинестераза, ендополігалактуроноза, екзополігалактуроноза. Негідролітичне розщеплення пектину каталізують ферменти класу ліаз – пектинтрансєлімінази.

### **3.1.2.9. Емульгуюча і піноутворююча властивість пектину**

Пектин є поверхнево активною речовиною і має емульгуючу і піноутворювальну властивість.

В'язкість емульсії пектину з жиром різко зростає із збільшенням концентрації емульгатора і жиру. Так, для 50 % емульсії з 0,5 % бурякового пектину в'язкість дорівнює 4,8 сПс, а 1% -- 5880 сПс. У разі збільшення концентрації жиру в'язкість також збільшується. Наприклад, при збільшенні концентрації жиру з 50 до 55 % в'язкість зростає з 4,8 до 13,5 сПс.

## **3.2. Технологія пектину**

Значна частина рослинної сировини під час виготовлення харчових продуктів йде на відходи, які нині вважають цінними вторинними матеріальними ресурсами через великий вміст мікро- та макроелементів, жирів, білків, в тому числі біологічно активних речовин. У відходах рослинної сировини міститься один із полісахаридів – пектин, технологія отримання якого давно привертає до себе прискіпливу увагу науковців і виробників з усього світу.

Технології отримання пектинових препаратів, з одного боку, спрямовані на повніше переведення пектину в екстракт, а з іншого, - на збереження його нативної структури або ж модифікацію її таким чином, щоб зберегти або поліпшити багато корисних для людини властивостей цього полісахариду. Мова йде про використання пектину як драглеутворювача. Набагато ціннішим, на думку багатьох вчених, є широке застосування пектинів як природних йонообмінників, нешкідливих і звичних для людського організму, які дають

змогу ефективно попереджувати й лікувати багато захворювань та запобігати шкідливому впливу радіонуклідів. Це зумовить використання пектинових препаратів як харчових добавок до багатьох харчових продуктів.

### 3.2.1. Сучасні промислові технології одержання пектину

Сучасні промислові технології одержання пектину ґрунтуються на кислотно-термічному гідролізі та складаються з чотирьох основних груп процесів:

перша – підготовка сировини, гідролізне екстрагування пектину, очищення та концентрування пектинового екстракту;

друга – вилучення пектину з рідинної фази у вигляді сухого продукту;

третья – одержання пектину з різними властивостями, який характеризується тонким очищенням пектинового екстракту й коагуляту при оптимальних технологічних параметрах до досягнення відповідної швидкості драгле- і комплексоутворення;

четверта – об'єднання процесів регенерації етилового спирту, який застосовують у процесах другої групи, утилізація відходів виробництва та очищення стічних вод.

Екстракцію пектинів зі сировини проводять за наявності кислот ( $pH$  від 1,5 до 3) при високих температурах (70–90 °С) із використанням хлоридної, нітратної або деколи сульфатної кислот. Ця стадія ініціює екстракцію пектинових матеріалів з тканин рослин і може супроводжуватись процесами розкладу, такими як деетерифікація і деполімеризація. Таким чином, для надання продукту необхідних властивостей потрібно обережно контролювати умови екстракції, зокрема тривалість,  $pH$  середовища і температуру.

Отриманий екстракт пектину відділяють від залишків м'якоті за допомогою процесів фільтрування і центрифугування. З цього очищеного екстракту пектин вилучають осадженням при додаванні спирту (ізопропанолу, метанолу, етанолу) або осадженням із нерозчинними солями полівалентних катіонів, частіше алюмінію. Цей осад промивають спиртом, осушують і подрібнюють для отримання порошкоподібного пектину – *ВМ пектину* (зі ступенем естерифікації > 50 %), або *НМ пектину* (зі ступенем естерифікації < 50 %), який одержують шляхом диестерифікації ВМ пектину.

У промисловості процес диестерифікації відбувається з використанням осажденного ВМ пектину в спиртовій суспензії. НМ пектини, звичайно, отримують шляхом контрольованої кислотної чи лужної диестерифікації. Зважаючи на високу вартість, ензими, які сприяють її проведенню, не знайшли промислового застосування. В разі використання розчину амоніаку для диестерифікації отриманий продукт буде містити певну кількість (15–18 %) амідованих карбоксильних груп. Драглі, отримані з цього продукту, характеризуються підвищеною термореверсивністю.

Потрібно зазначити, що диестерифікація впливає не лише на ступінь заміщення пектинів, а також на розподіл вільних карбоксильних груп галактуронового фрагменту, що визначає міцність драглів, утворених за участі йонів Кальцію. Диестерифікація, яка відбувається за участю лугів чи кислот, або кислотної пектинметилестерази, призводить до утворення пектинів із хаотичним розподілом карбоксильних груп, тоді як за дії лужної пектинметилестерази,

отриманої з вищих рослин (помідори, апельсини, яблука), - до їх більш рівномірного розподілу.

Розроблено низку проектів виробництва пектину з буряків, кошиків соняшнику, вичавок з яблук тощо.

### **3.2.2. Технологічні схеми одержання пектину**

Яблучні вичавки і м'якоть та шкірки лимону, буряковий, гарбузовий жом та інші фруктові вичавки, – основні джерела, які традиційно використовують як сировину для виробництва пектину. Всі ці матеріали містять значну кількість пектину і доволі поширені в природі. Необхідно зазначити, що пектини, отримані з наведеної сировини, досить істотно відрізняються між собою, але всі володіють необхідними властивостями.

#### **3.2.2.1. Технологічні схеми одержання яблучного пектину**

Пектин з яблучним вичавленням 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 кількість пектинових речовин міститься в шкірці яблука і в його насінневих камерах. При цьому найбільша частка протопектину міститься в шкірці, а водорозчинного пектину – в м'якоті.

Сухі яблучні вичавки містять загальну кількість пектинів у межах 15–20 %, а суха м'якоть лимону – від 30 до 35 % пектинів. Перед стадією промислової екстракції сировину попередньо обробляють для інактивації ензимів, здатних швидко розкласти пектин, а також для підвищення його стабільності під час транспортування і зберігання.

Розглянемо схеми одержання яблучного пектину із сухих вичавок яблук з гідролізним екстрагуванням пектину за допомогою нітратної кислоти та за технологією асоціації «Пектин» (рис. 3.8., 3.9.).

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 вичавки середньо спілих і пізньоспілих сортів яблук. Встановлено, що ранні сорти яблук за вмістом пектинових речовин в період їх біологічної зрілості (2,6–2,7 %) придатні для отримання з них пектину. Але отриманий з ранніх сортів яблук пектин поступається за чистотою (40,0 %) порівняно з пізніми сортами (69,7 %).

За ступенем метоксилювання, кількістю вільних і зв'язаних карбоксильних груп, молекулярною масою пектин ранніх сортів яблук не відрізняється. Залежно від фізико-хімічних показників вторинної яблучної сировини і типу отриманого пектину в кожному кліматичному регіоні є свої особливості технології переробки.

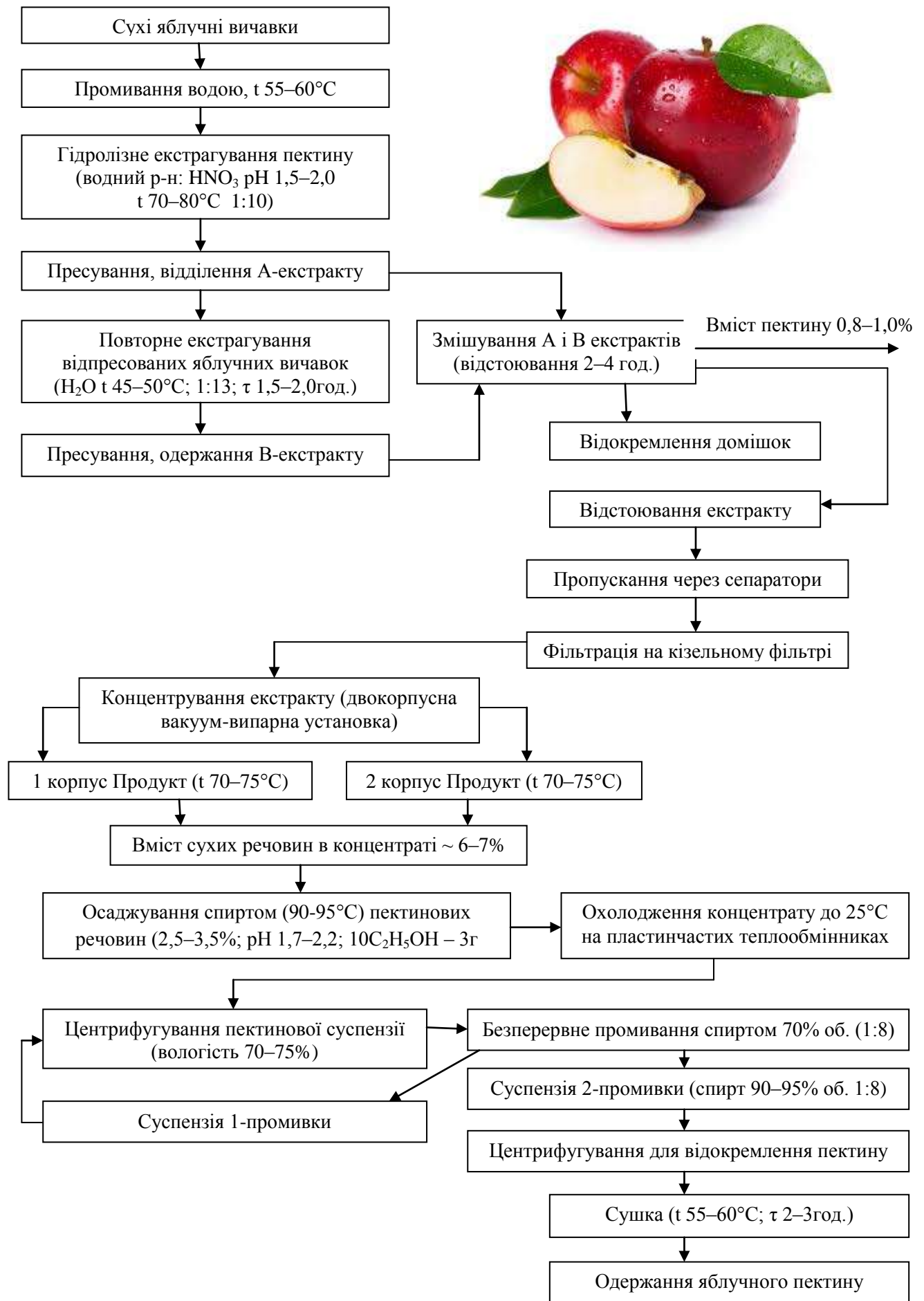


Рис. 3.8. Технологічна схема одержання яблучного пектину

Процес переробки сухих вичавок з отриманням пектину включає такі основні технологічні операції (рис. 3.8.):

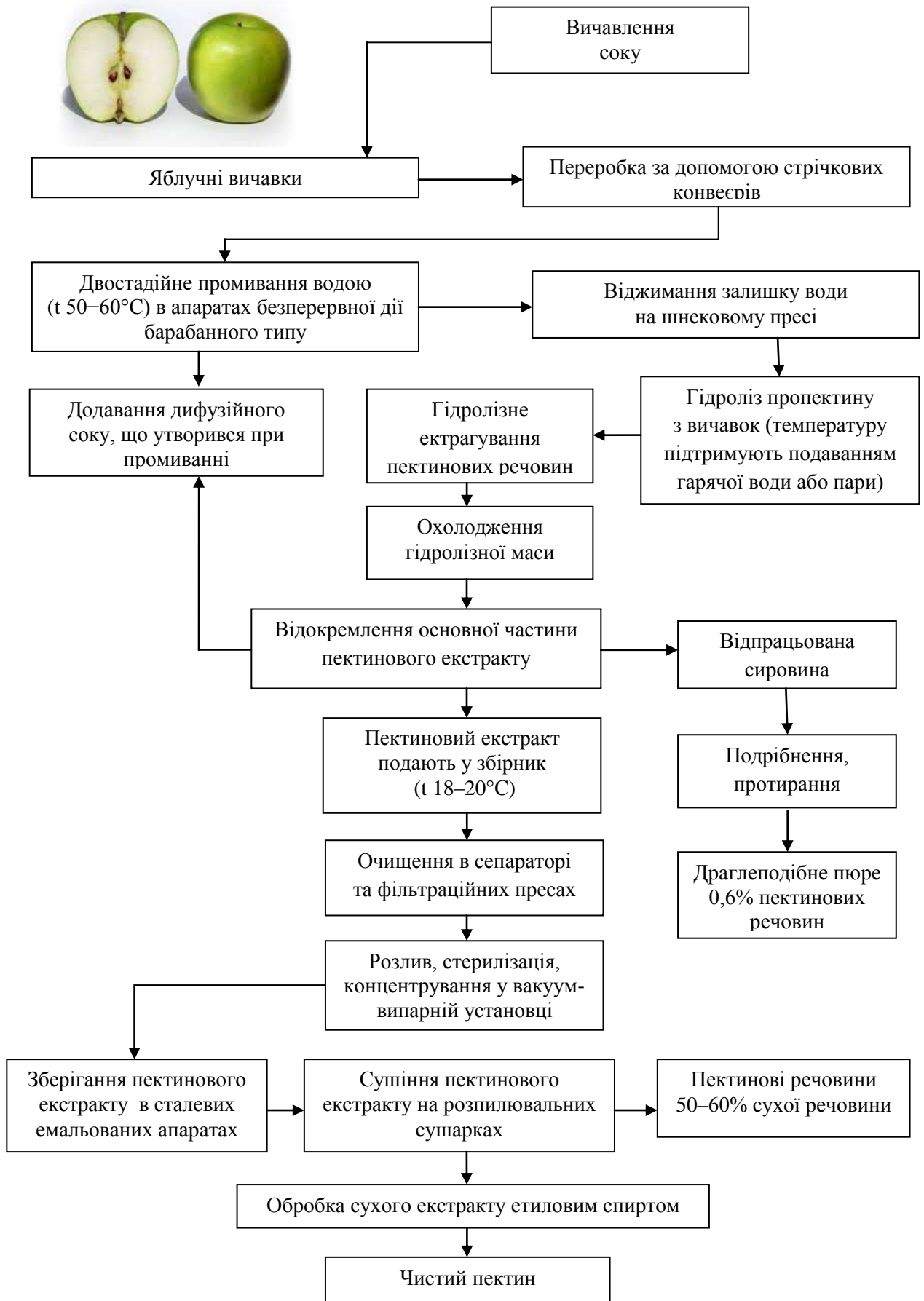
- промивання вичавок водою;
- гідроліз – екстрагування пектину обробкою водним розчином нітратної кислоти;
- відділення екстракту пресуванням;
- відстоювання екстракту, сепарація, фільтрування;
- концентрування екстракту на вакуум-випарних установках;
- осадження пектинових речовин обробкою 90–95% спиротом та охолодження на пластинчастих теплообмінниках;
- розділення суспензії на центрифугі;
- промивання, сушка, подрібнення, купажування і пакування пектину.

Виробництво яблучного пектину за технологією асоціації «Пектин» (рис. 3.9.) характеризується новими процесами, впровадженими в багатьох країнах світу. Яблучні вичавки надходять на переробку за допомогою стрічкових конвеєрів зразу після вичавлення соку. Підготовка сировини включає двостадійне промивання водою температурою 50–60°C (з метою виділення водорозчинних речовин) в апаратах безперервної дії барабанного типу та відтискання залишків води на шнековому пресі типу ВПШ. Потім підготовлені вичавки вміщують у гідролізатори. Гідроліз протопектину з вичавок проводять в сталевих емальованих апаратах із мішалкою. Оптимальну температуру процесу підтримують подаванням гарячої води або пари в сорочку гідролізатора.

Гідролізне екстрагування пектинових речовин проводять при періодичному перемішуванні в присутності електроактивованої води. Після закінчення процесу гідролізу масу охолоджують, а потім додають відповідну кількість дифузійного соку, що утворився при промиванні свіжовичавлених яблучних вичавок. Після відокремлення основної частини пектинового екстракту на відокремлювальних ситах масу подають у стікач. Відпрацьовану сировину вивантажують на стрічковий конвеєр, потім подрібнюють, протирають, у результаті чого одержують драгледоподібне пюре, яке містить 0,6% пектинових речовин. Пектиновий екстракт із відокремлювального сита та стікача подають в збірник, де він охолоджується до температури 18–20°C. Від завислих частинок екстракт очищують на сепараторі та фільтраційних пресах.

Очищений пектиновий екстракт подають на розлив і стерилізацію або на концентрування у вакуум-випарювальну установку, а потім на зберігання в сталевих емальованих апаратах. За технологією, розробленою фахівцями асоціації «Пектин», передбачають також одержання сухого пектинового екстракту й пектину. Сушіння пектиновмісного екстракту проводять на розпилювальних сушках. Вміст пектинових речовин у сухому продукті становить 50–60%.

Для одержання пектину сухий екстракт обробляють етиловим спиротом згідно з технологічним регламентом та технологічними інструкціями.



Фізико–хімічні показники чистого пектину: зольність – 0,04%; вміст карбоксильних груп – 4,8%; метильна складова – 7,4%; драглеутворювальна здатність – 88 кПА; комплексоутворювальна – 144,8мг Pb<sup>2+</sup>/г.

*Рис. 3.9. Технологія одержання яблучного пектину за технологією асоціації «Пектин»*

### 3.2.2.2. Одержання пектину шляхом ферментативного гідролізу яблучних вичавок

Яблучні вичавки – джерело багатьох біологічно активних сполук, передусім, пектинових речовин.

Проведення ферментативного гідролізу рослинних полісахаридів безпосередньо з яблучних вичавок продемонстровано на рис. 3.10.

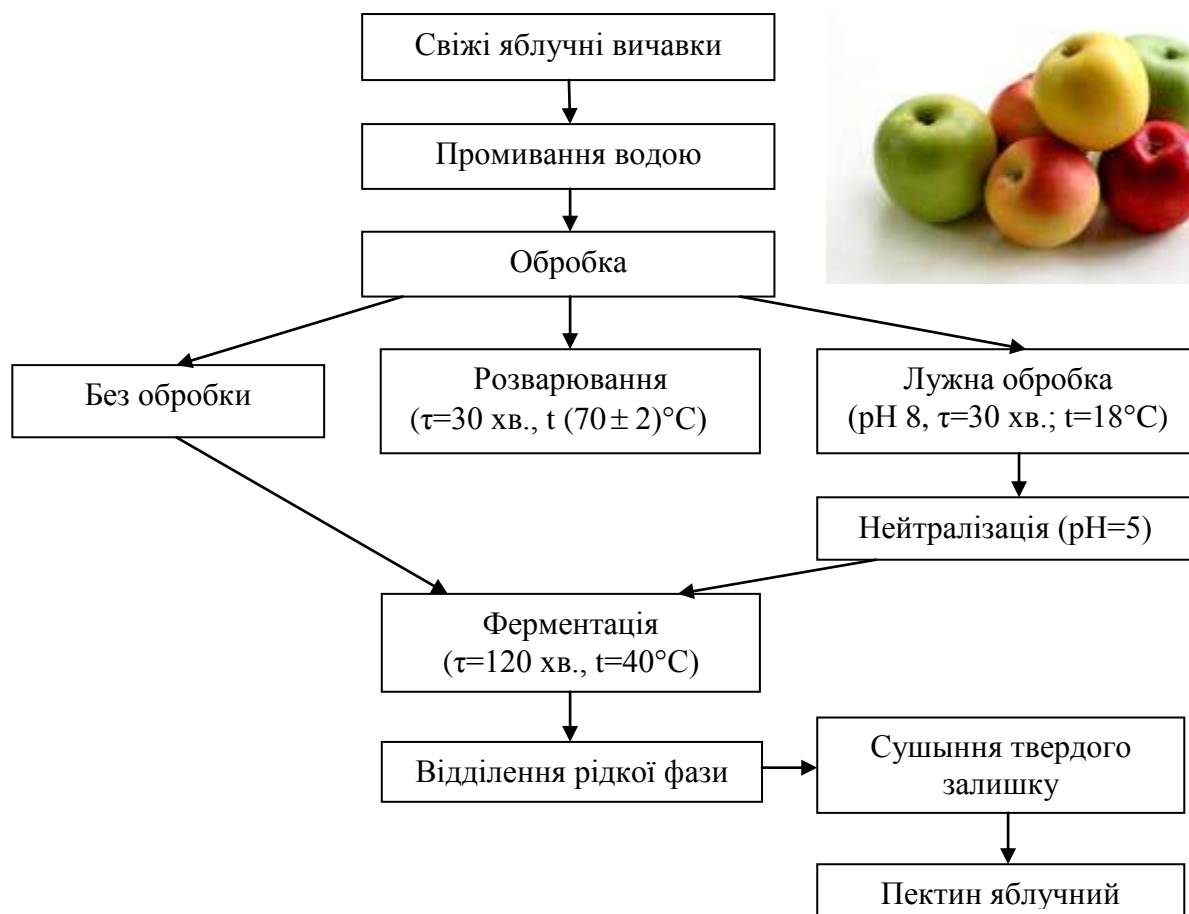


Рис. 3.10. Технологічна схема отримання яблучного пектину

Яблучні вичавки піддають лужній та тепловій обробці. Розварювання проводять при температурі 70 °С продовж 30 хв. Лужну обробку проводять зміною рН до 8, витримуванням протягом 30 хв., з наступною нейтралізацією до рН=5. Після того, як свіжі яблучні вичавки пройшли попередню обробку, змішують з ферментним препаратом ендопектолітичної дії з витримуванням при температурі 40 °С продовж 120 хв., з наступним відокремленням рідкої фази. Продукт піддають сушінню. За органолептичними показниками цільовий продукт за смаком та ароматом схожий до яблучного соку, солон'яного кольору.



### 3.2.2.3. Технологія одержання пектину з вичавок цитрусових

Цитрусові плоди складаються зі шкірочки, м'якоті та серцевини. Шкірка у них щільна, верхній шар містить велику кількість ефірних масел. М'якоть плодів соковита. Використовують лимони, апельсини у свіжому вигляді. З них виготовляють пектин.

Спосіб виділення пектинових речовин з вичавок цитрусових, передбачає їх екстрагування і гідроліз-екстрагування з твердої фази. Після завершення процесу гідроліз-екстрагування, подальше екстрагування проводять послідовно спочатку ацетоном, а потім після відділення екстракту, тверду фазу екстрагують сумішшю рідких ацетилену та карбону (II) оксиду, взятих у співвідношенні по масі від 3:7 до 7:3 (Рис. 3.11.). Слід зазначити, що пектинові речовини не розчиняються в ацетоні, ні в карбон (II) оксиді, що виключає їх втрати з відокремленими екстрактами і, відповідно, збільшує вихід пектинових речовин. Вміст пектину в цитрусових вичавках становить від 8,9 до 14,9% сухих речовин. Цитрусові пектини зазвичай світліші від яблучних.

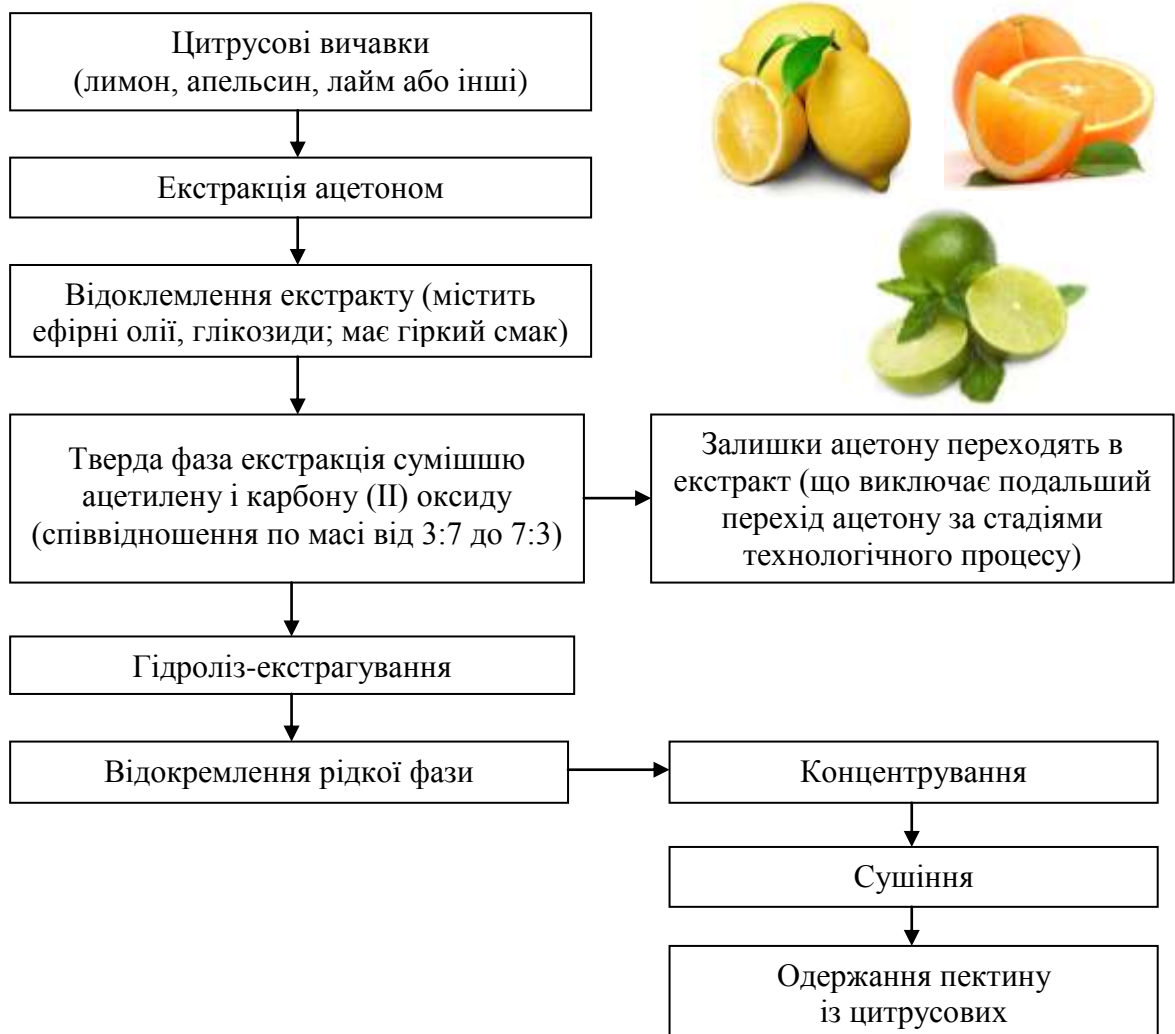


Рис. 3.11. Спрощена та узагальнена технологічна схема одержання пектину із вичавок цитрусових

Застосовують їх у виготовленні желейних виробів з фруктів, наповнювачів до морозива, сирків, десертів, йогуртів. У технологічних схемах отримання цитрусового пектину залежно від фірми-виробника є свої особливості. Наприклад, виробництво цитрусового пектину в США, Франції, Іспанії, Японії має відмінності.

Усі схеми отримання пектинових препаратів достатньо відомі та вирізняються високими енерго- і ресурсозатратами, пов'язаними з екстракцією, очищенням, концентруванням та виділенням пектину. Жорсткі умови екстракції за допомогою кислот досі застосовують багато світових лідерів пектинового виробництва для отримання желеутворювального пектину, який у загальному обсязі пектинових препаратів складає понад 90 %.

У теперішній час пектинові речовини отримують з сухих яблучних вичавок методом кислотного і ферментативного гідролізу. Застосування цих технологій дозволяє вилучити пектинові речовини, що містяться в міжклітинниках рослинної тканини, не торкаючись протопектину середніх пластинок. Перехід від кислотного та ферментативного гідролізу протопектину до лужного значно спрощує технологічну схему виробництва, підвищує ефективність виробництва, дозволяє переробляти свіжі яблучні вичавки безпосередньо на консервних заводах з метою використання їх при виробництві консервованої продукції.

Проблему виробництва пектинових речовин із збереженням найкращого ефекту поглинання токсичних елементів можна вирішити з набагато меншими затратами, якщо орієнтуватися на їхні сорбційні та комплексоутворювальні властивості.

Відомо, що пектинові біополімери легше взаємодіють з лугами, ніж з кислотами. Наприклад, для деструкції протопектину і переведення його у водорозчинний стан необхідні жорсткі умови екстракції. Це температура 85–90 °С і час 1,5–2 години за наявності сильних мінеральних кислот, зазвичай соляної, сірчаної та азотної. Органічні кислоти неефективні. Кислі екстракти пектину за класичною схемою очищають після охолодження фільтруванням, адсорбцією й запарюють для економії осаджувальних реагентів (спирту, солей полівалентних металів). У результаті значно руйнуються нативні властивості пектину, багато втрачається молекулярна маса, знижується вихід продукту.

Експериментально встановлено, що лужний гідроліз має незаперечні переваги перед кислотним, якщо брати до уваги комплексоутворення пектину, що визначається молекулярною масою, особливо – ступенем етерифікації макромолекули пектину. Диетерифікація карбоксильних груп у лужному середовищі відбувається ефективніше, а отже, можна одержати з вихідного пектину препарат із більшою кількістю вільних карбоксильних груп, ніж у разі взаємодії з кислотами.

Проте через лужну екстракцію, як було зазначено, може руйнуватися пектиновий біополімер. Було встановлено, якщо температуру екстрагування не піднімати вище 40 °С, то за 1,5–2 години екстрагування можна одержати прийнятні результати з необхідними сорбційними характеристиками

пектину.

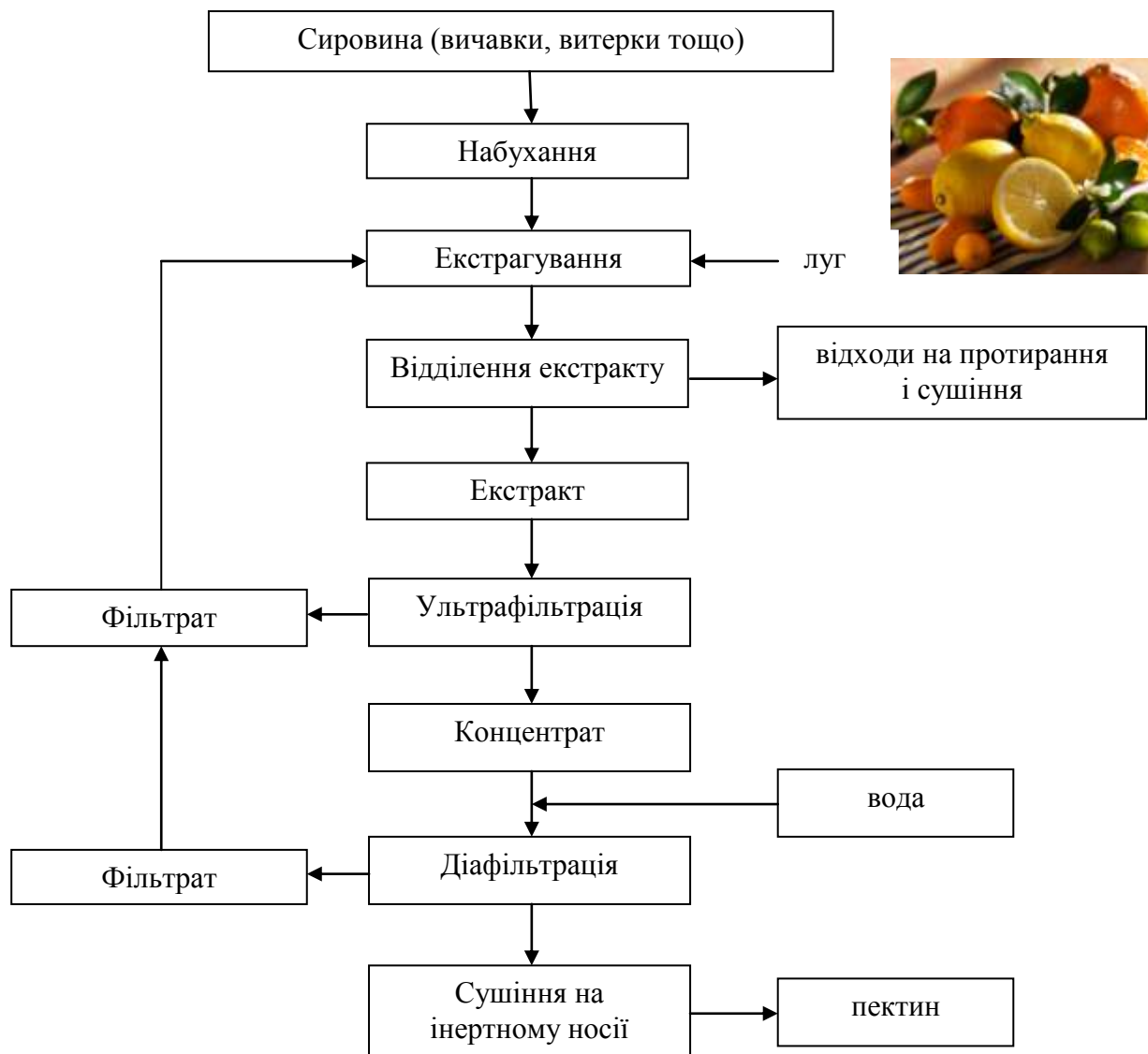
### 3.2.2.4. Мембранна технологічна схема одержання пектину із фруктових вичавок

Фруктові витерки і вичавки – відходи консервного виробництва (свіжі і сушені). При визначеному гідромодулі та  $pH$  10–10,2 протягом 1,5 години за температури 35–40 °С вихід пектину склав 85–90 % від теоретично можливого з цього виду сировини. Для очищення пектинових екстрактів застосовують широко відому мембранну схему ультра- і діафільтрації за допомогою дистильованої або зм'якшеної води. Розроблена технологічна схема вирізняється своєю простотою (рис. 3.12). Після відділення пектинова сировина, яка пройшла гідроліз екстрагування, рідкий екстракт, що містила пектинати лужних металів ( $K$ ,  $Na$ ), концентрується на ультрафільтраційних або на мікрофільтраційних мембранах до отримання в'язкого розчину і з вмістом пектину до 3,5 %. Більшої концентрації досягти неможливо, тому що межа розчинності пектину за звичайних умов близько 4–4,5 %. У розчиненому стані за допомогою діафільтрації пектати очищують від низькомолекулярних домішок за кімнатної температури. При цьому з продукту видаляють і барвникові сполуки. Далі з в'язкого концентрату можна або осадити пектин за допомогою  $Ca^{2+}$  або  $Mg^{2+}$  солей, а потім висушити і подрібнити чи виділити чистий сорбент розпилювальною сушкою на інертному номії. Свої переваги має й інша схема, тому що пектиновий осад  $Ca^{2+}$  або  $Mg^{2+}$  надзвичайно важко сушити через гідрофільність і схильність до утворення вологих капсул із підсохлою поверхнею, що погіршує видалення водяної пари. Пектанати, отримані розпилювальним сушінням, вирізняються гарною пластівчастою структурою і доброю розчинністю у рідких харчових продуктах. Вони мають чудові сорбційні і комплексоутворювальні властивості щодо  $Pb^{2+}$  або  $Hg^{2+}$ . Так, 150 вагових частин отриманого за розробленою технологією препарату зв'язує одна частина свинцю, що дає право вважати його ефективним засобом для боротьби зі свинцевими інтоксикаціями.

Для одержання пектинів лікувально-профілактичного призначення, оптимальним є лужний спосіб екстракції.

Застосування лужної екстракції у сполученні з мембранним очищенням і концентруванням має свої переваги над традиційними схемами одержання пектинових речовин із позиції енергоресурсозберігання.

Мембранний ступінь очищення і концентрування пектинових екстрактів дає змогу створити замкнутий цикл водоспоживання, що підвищує екологічну безпеку технологій виробництва пектину.



*Рис. 3.12. Мембранна технологічна схема одержання пектину із фруктових вичавок*

### **3.2.2.5. Технологічна схема отримання пектину із бурякового жому**

Буряковий жом містить пектин, який за своїм складом ідентичний пектину яблук і цитрусових. Пектин має здатність давати у водних розчинах з цукром і кислотою міцні гелі. На цій властивості ґрунтується застосування пектину у харчовій промисловості як желеутворюючий компонент при виготовленні желейних мармеладів, цукерок, джемів, а також як емульгатор майонезних сумішей, соусів, різних харчових емульсій.

Існує багато способів виготовлення пектину із бурякового жому. Традиційні способи одержання бурякового пектину засновані на кислотному гідролізі рослинної сировини з подальшим вилученням пектину (рис. 3.13.).

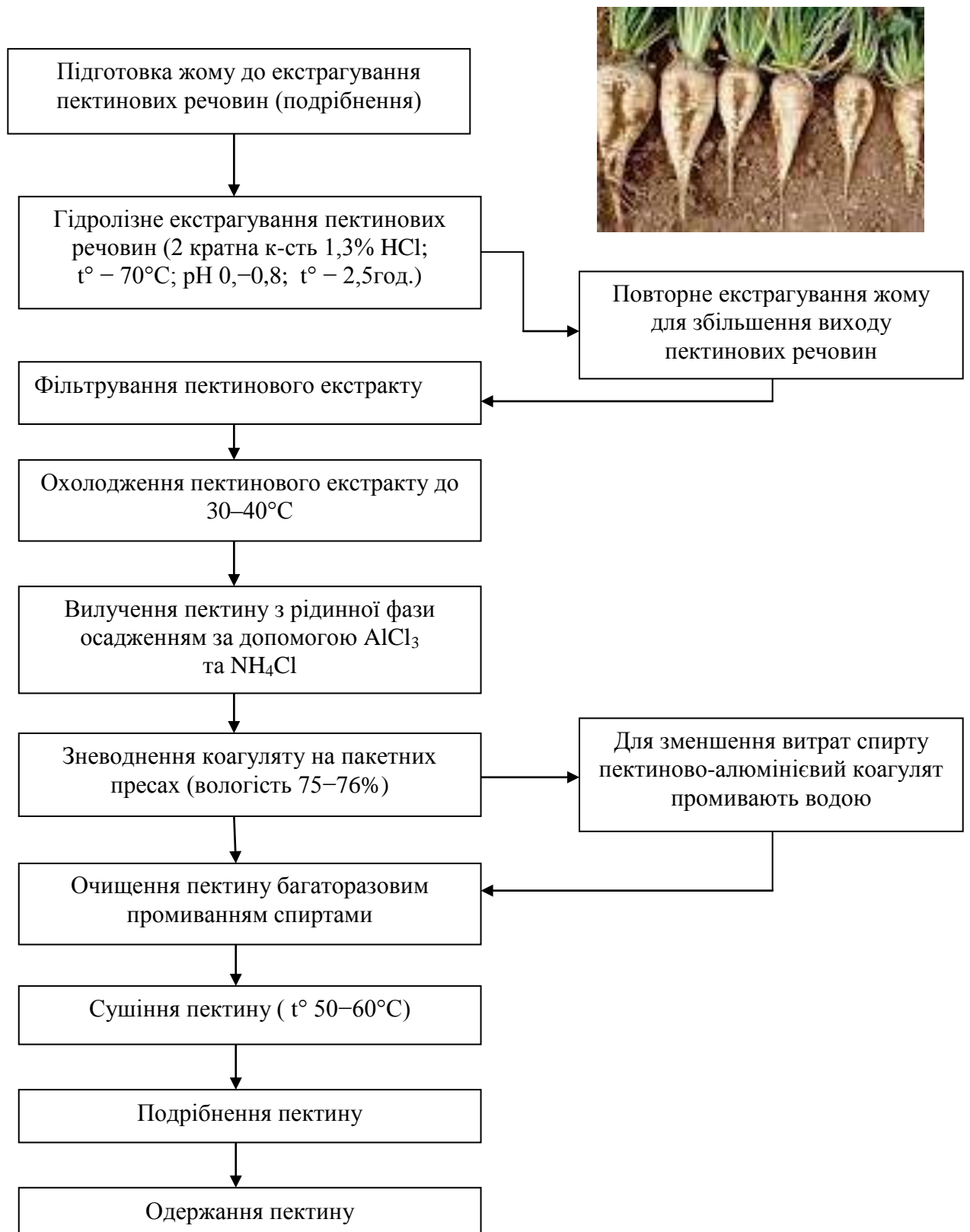


Рис. 3.13. Технологія одержання бурякового пектину

Спосіб, що включає гідроліз пектинових речовин і екстрагування пектину проходить при температурі  $\sim 70$  °С, протягом 2–2,5 год. Найбільш поширеним реагентом, що використовують для пом'якшення структури рослинної сировини та гідролізу протопектину, є хлоридна кислота, за допомогою якої створюють агресивне середовище (рН 0,7–0,8). Таким чином, процес гідролізу пектинових речовин з бурякового жому за допомогою хлоридної кислоти є класичним та найбільш часто використовується у світовій практиці. Проведення даного процесу за таких умов забезпечує ступінь гідролізу протопектину 75–77 %.

Солянокислий екстракт бурякового жому в процесі переробки в подальшому піддається температурним та кислотним впливам. У результаті відбувається гідролітична деструкція пектинових молекул. Концентрування пектинового екстракту та осадження пектину з рідинної фази проводять солями алюмінію та амонію з подальшим зневодненням осадженого пектину (коагуляту) і промиванням спиртом (етанолом). Ця основна реакція розриву внутрішньомолекулярних зв'язків, у першу чергу глікозидних, зумовлює якість готового продукту, його драглеутворювальну здатність і комплексоутворювальні властивості. Після очищення пектину за багаторазового промивання спиртом (етанолом) його сушать ( $t = 50$ – $60$  °С) та подрібнюють. Одержаний пектин з бурякового жому фасують та упаковують.

### **3.2.2.6. Одержання пектину із гарбузового жому**

Гарбуз – корисний продукт, який цінують в усьому світі. Однак найцінніше, що є в гарбузовому соці – це пектин. Ця речовина відіграє важливу роль в обміні речовин в організмі. Крім цього, у гарбузі пектину більше, ніж у моркві.

Спосіб одержання пектину і харчових волокон з гарбузового жому полягає в тому, що отриманий після вилучення соку жом промивають водою, пресують і направляють на гідроліз-екстрагування при гідромодулі суміші 1: (4–5), температурі 60–65 °С і тривалості процесу 60 хв. Як екстрагент використовують аноліт з рН<sub>20</sub> 4,0–4,5, після поділу гідролізної маси за допомогою пресування на жом. Гідролізат жому екстрагують католітом з рН<sub>20</sub> 7,5–8,0 при гідромодулі суміші 1:3, температурі 60 °С продовж 30 хв. Після цього, відокремлюють пресуванням проекстрагований жом від екстракту. Частинки жому подрібнюють, сушать з отриманням харчових волокон. Екстракт змішують з гідролізатом і цю суміш використовують для одержання пектину. Для цього її фільтрують, концентрують, осаджують з неї етиловим спиртом пектин, який далі сушать при 60 °С. Після закінчення процесу сушіння пектин подрібнюють, просіюють. Відпрацьований спирт після ректифікації може використовуватись повторно (рис. 3.14.).

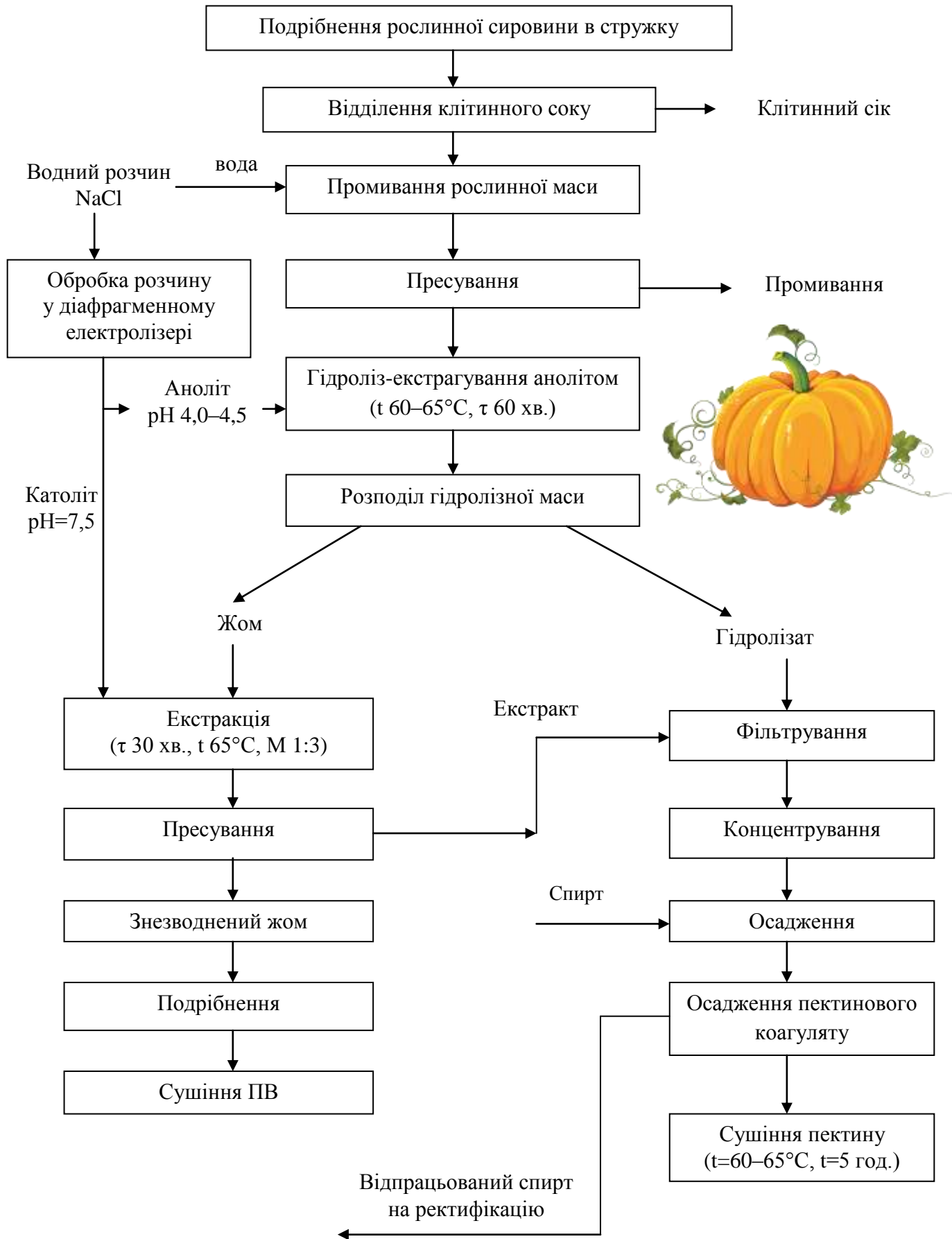


Рис. 3.14. Технологічна схема отримання пектину і харчових волокон з гарбузового жому

Харчові волокна – це комплекс біополімерів, що містять полісахариди, в тому числі пектинові речовини. Пектин, і харчові волокна служать харчовими добавками до продуктів. Їх використовують у кулінарії, хлібопекарстві, виготовленні молочних, кондитерських виробів, фармацевтичній та косметичній галузях. Вище названі полісахариди здатні виводити з організму радіонукліди, важкі метали та інші шкідливі речовини. Ця їх властивість знаходить застосування в медицині та профілактиці захворювань.

### **3.2.2.7. Технологія пектину із суцвіття кошиків соняшнику**

Пектин – один з найпоширеніших полісахаридів, що міститься у достатній кількості в рослинній сировині, зокрема в суцвіттях. Вміст пектинових речовин у суцвітті (кошику) соняшнику коливається від 24 % до 36 % на повітряно-суху масу. Особливістю соняшникових суцвіттів (кошиків) порівняно з іншими видами пектиновмісної сировини є їх низька кислотність (рН~6). Встановлено, що за вмістом пектинових речовин найбільш цінними для промислового виробництва є сорти соняшника з великими кошиками. Найменше пектинових речовин у соняшникових кошиках міститься в період формування насіння, найбільше – в період цвітіння. В період збирання та обмолоту насіння вміст пектинових речовин складає 25–26 %. На сьогодні існує багато способів виробництва пектину, що мають як переваги так і недоліки порівняно між собою. Критерієм ефективності технології, яка існує та удосконалюється, є її універсальність, екологічність і безвідходність. Основний процес технології пектину із суцвіття соняшнику, може бути представлений у вигляді схеми (рис. 3.15.).

Схема одержання пектинового концентрату, являє собою послідовне чергування процесів обробки пектиновмісної рослинної сировини з необхідними технологічними параметрами (тривалість, час обробки, рН розчину, температура, та зазначенням вхідних та вихідних продуктів обробки.

Отримання пектину складається з таких основних технологічних операцій: подрібнення та промивання сировини → гідролізне екстрагування пектинових речовин (0,4 % HCl,  $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\tau = 1,0 - 1,5$  год.) → фільтрування → промивання → одержання екстракту → сепарування екстракту → фільтрування → осадження → відстоювання → пресування осаду → очищення → трьохфазна обробка пектинового коагуляту → сушіння очищеного пектину → обробка винною або лимонною кислотою → отримання пектину. Загальний процес виробництва пектинових речовин, обробки пектинових екстрактів, проходять в окремих апаратах. При цьому, для пришвидшення цих процесів застосовують турбулізатори або спеціальні пристрої, які забезпечують інтенсифікацію вилучення пектинових речовин.



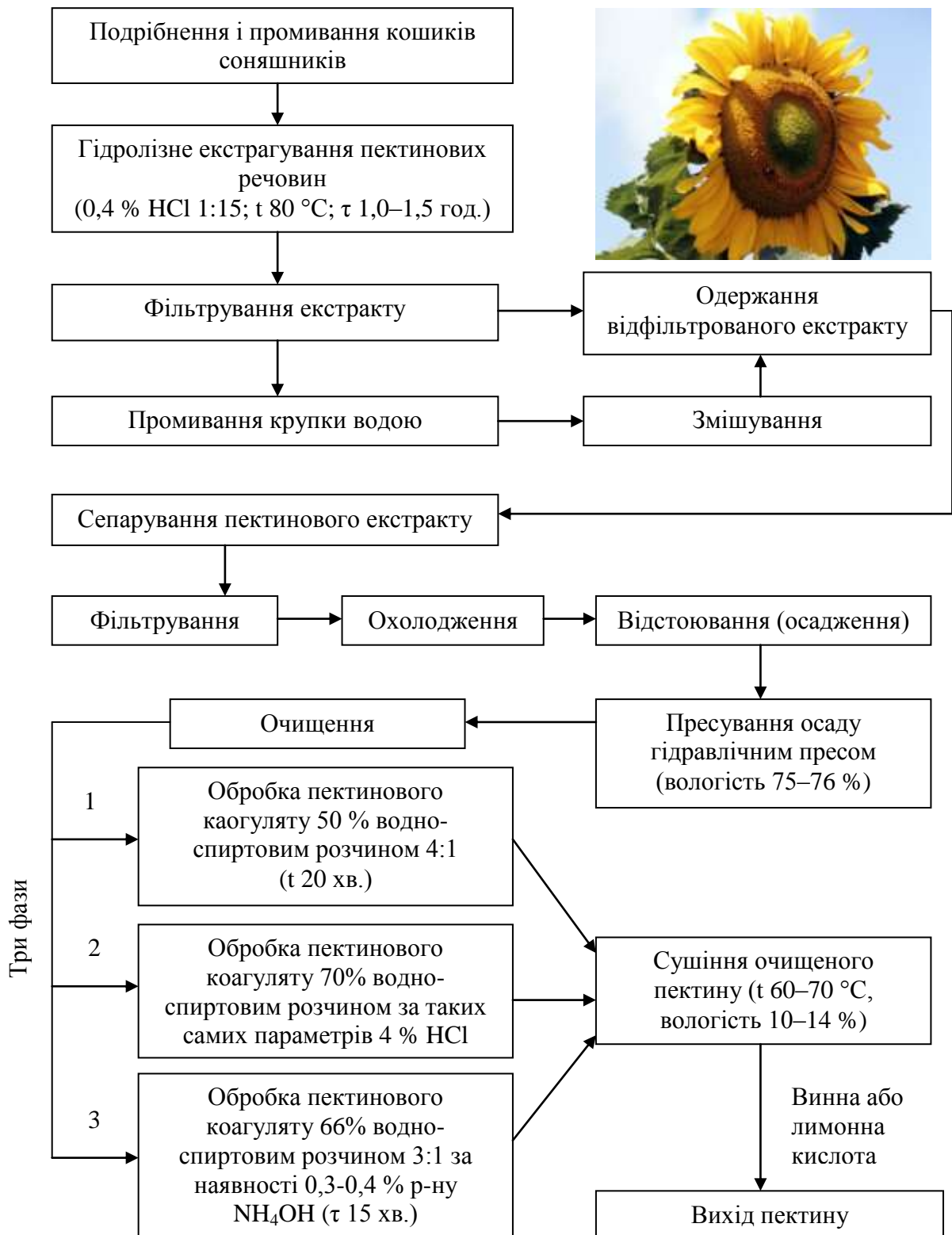


Рис. 3.15. Технологія одержання пектину з суцвіття кошиків соняшнику

### 3.2.3. Виробництво пектинів у світі

Динамічно розвивається бізнес із щорічним збільшенням виробництва на 3–4 %. Світове виробництво і ринок пектину в основному зосереджені в Європі (Німеччина, Швейцарія, Данія, Прибалтика тощо), а також в Аргентині, Бразилії, Південній Африці, Китаї. Обсяг виробництва становить приблизно 28–30 тис. тонн на рік. На частку пектину з цитрусових культур припадає 70 % виробленого пектину, на частку яблучних пектинів – 20 %, 10 % – із кошиків соняшнику. Провідними світовими виробниками цього продукту є компанії *Herbstreith & Fox*, *Cargill*, *Danisco*, *Unipectin*.

### 3.3. Використання пектину в технологіях харчових продуктів

Пектин застосовують у технологіях харчових продуктів як драглеутворювальний агент, загущувач, емульгатор, стабілізатор, а також модифікатор текстури. Крім цього, пектин слугує заміником цукру та жирів у продуктах із зниженою калорійністю. Багатофункціональність властивостей пектину пояснюють будовою його молекул, які містять полярні і неполярні фрагменти, що робить його унікальним інгредієнтом у багатьох харчових системах.

Пектин із високим ступенем заміщення метоксильними групами (ВМ пектинами) в основному використовують у фруктових продуктах, головним чином у джемах і пресервах, а також у технологіях молочних десертів, йогуртів, термостійких кондитерських желе (рис. 3.16.). ВМ пектини застосовують у борошняних кондитерських виробках, а також у фруктових соках і безалкогольних напоях.

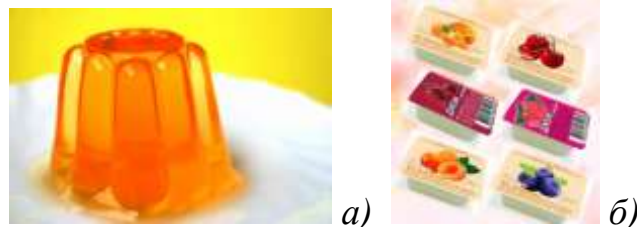


Рис. 3.16. Використання пектину у виготовленні желе та джему:  
а) желе; б) джем

Крім цього, високоетерифіковані пектини застосовують як драглі у виробництві кондитерських (мармелад, пастила, зефір, желейні цукерки) і консервованих (желе, джем, конфітур, фрукти в желе) продуктів; стабілізатори молочних напоїв, майонезу, маргарину, аналогів вершкового масла, соків, морозива, рибних консервів; засобів, що уповільнюють черствіння хлібобулочних виробів тощо (рис. 3.17.).



Рис. 3.17. Застосування пектину у виготовленні продуктів:  
а) морозиво; б) майонез; в) риби консерви

Пектини із низьким ступенем заміщення метоксильними групами (НМ пектин) є важливим інгредієнтом для утворення драглів із зниженою кількістю розчинених твердих речовин, що дає змогу зменшити калорійність харчових продуктів. Вони включають джеми і желе із зниженим вмістом цукру, молочні десерти, в які не додають солі кальцію, фруктові драгли як глазури для морозива. НМ пектин також може слугувати загущувачем у фруктових та овочевих консервах (рис. 3.17.).

Низькоетерифіковані пектини використовують у виробництві овочевого желе, паштетів, драглів, сирів і харчових продуктів дитячого, лікувального й профілактичного харчування (рис. 3.18.).



Рис.3.18. Застосування низькоетерифікованого пектину у виготовленні продукції:

а) сир; б) паштет; в) дитяче харчування;  
г) продукти лікувально-профілактичного харчування

Низькометоксильований (НМ) пектин, як і карагенан і альгінат – важливий інгредієнт для виготовлення джемів і желе із зниженим вмістом цукру, або взагалі без нього. Перевагою НМ пектину перед іншими гідроколоїдами вважають ближчу стабільність у кислому середовищі, хоча є труднощі в контролюванні часу затвердіння НМ пектинових драглів.

Пектинові желе належать до кондитерських виробів із низьким вмістом води – близько 20 %. Тому, використовують ВМ пектин або амідований НМ пектин. Звичайно, до складу желе додають цукор, крохмальну патоку, синтетичні ароматизатори і лимонну кислоту. Желе може містити фруктову м'якоть або сік. Пектин в цих продуктах у кількості 1–3 %, формує чудову текстуру і смакові якості, подібні до виробів, виготовлених за допомогою інших структуроутворювачів.

Пектин у молочних продуктах та їх аналогах виконує дві основні функції: ВМ пектин є стабілізатором розподілу білків, а НМ пектин виконує другорядну функцію і його використовують як драглеутворюючий агент. Кислотні та

ферментовані молочні продукти, до яких належать йогурти, кефір, суміші фруктових соків і молока, кисла сироватка, належать до групи продуктів, у технології виробництва яких важливо використовувати ВМ пектин, зважаючи на його здатність стабілізувати білкові частинки за низьких рН.

Неестерифікований пектин концентрацією 0,2–0,8 % впливає на в'язкоеластичні та органолептичні характеристики твердих сирів.

У молочних продуктах, включно йогуртах і фруктових та молочних десертах, найкращим гідроколом є НМ пектин завдяки драглеутворювальній здатності, яка зумовлена його зв'язуванням з йонами Кальцію. Під час виробництва морозива розчин НМ змішують з холодним молоком, яке містить  $\text{Ca}^{2+}$ , необхідні для драглеутворення за низьких рН. Залежно від вмісту пектину, текстура отриманих виробів змінюється від ламкої до дуже м'якої, кремової. Цим продуктам також можна надати фруктового, шоколадного, ванільного та карамельного аромату.

Пектин у м'ясних виробках сприяє зменшенню втрат вологи, гальмує мікробіологічну активність, покриваючи поверхню фаршів тощо. Також вплив пектину в кількості 2,5 % сприяє стабілізації якості та властивостей маринованих курячих грудінок. Невелика кількість пектинів із нижчою молекулярною масою в разі оптимізації процесу введення маринаду, може підвищити ступінь утримання вологи і м'якість тканин м'яса.

Мармелад желейний на пектині виробляють виварюванням водного розчину пектину з цукром з додаванням кислоти, фруктово-ягідного пюре, соків, патоки, водного розчину хлористого кальцію (в разі використання бурякового пектину), ароматизувальних і барвних речовин (рис. 3.19.).



*Рис. 3.19. Застосування водного розчину пектину у виготовленні мармеладу*

Приготування фруктово-желейних мас для цукерок на пектині проводять із використанням яблучного, абрикосового та інших пюре, які мають слабку здатність утворювати желе, або фруктово-ягідних підварок (рис. 3.20.).



*Рис. 3.20. Застосування пектину у виготовленні яблучного та абрикосового пюре*

Технологія виробництва зефіру на основі пектину складається з таких операцій: приготування яблучного пюре, збагаченого пектином; збивання яблучно-пектинової суміші з цукром-піском і білком; приготування цукрово-

патокового сиропу; змішування яблучно-цукрової маси з гарячим цукрово-патоковим сиропом із додаванням у кінці перемішування кислот, ароматичних і смакових речовин; вистоювання; укладання і пакування.

У консервній промисловості пектин застосовують у виробництві желейних продуктів (желе, конфітюри, джеми, повидла), а також у виробництві продуктів лікувально-профілактичного призначення (пюре, киселі, соки, різні напої, овочеві та м'ясні консерви).

Водо- й комплексоутворювальна здатність та емульгувальна властивість пектинових речовин зумовлюють їх широке застосування у виробництві молочних, м'ясних і рибних продуктів лікувально-профілактичного призначення.

Розроблено спосіб консервування білка молока за допомогою поліцукрів, зокрема пектину, який ґрунтується на таких фізико-хімічних явищах, як обмежена термодинамічна сумісність білка і поліцукрів у водному середовищі та високий осмотичний тиск розчинів поліцукрів концентрацією 1–20 %.

### **3.3.1. Технологічний процес концентрування білків знежиреного молока із використанням пектину**

Концентрування білків знежиреного молока з використанням пектину проходить у три основні стадії, які містять такі технологічні процеси.

1. Змішування знежиреного молока з розчином пектину. При цьому утворюється трифазна система вода-білок-поліцукрид.

2. Розділення фаз одержаної системи за допомогою відстійника або сепаратора для одержання концентрату білка і розбавленого поліцукриду.

3. Регенерація поліцукриду для його повторного використання.

Пектинові речовини використовують також як стабілізатори у виробництві йогуртів, майонезу, маргарину, вершкового масла та інших продуктів, а також у виробництві молочних напоїв з метою стабілізації і підвищення їх біологічної цінності.

Крім цього, розроблено нові види й технологію молочних пектиновмісних продуктів на основі знежиреного молока, маслянки і молочної сироватки.

Використання молочної сировини – незбираного і знежиреного молока, маслянки, сироватки – разом із пектиновими концентратами дає змогу не тільки раціонально використати всі складові молока, а й одержати біологічно повноцінні пектиновмісні молочні продукти з прекрасними органолептичними показниками, що дає можливість вирішити проблему розширення асортименту продуктів на молочної основі (рис. 3.21.).





Рис. 3.21. Молочні продукти з вмістом пектинового концентрату

### 3.3.2. Застосування пектину у виробництві ковбасних та рибних виробів

Додавання пектину в ковбасні вироби не тільки підвищує їх біологічну цінність, але і покращує якісні показники. Крім того, в ковбасних виробих із пектином різко знижується кількість сторонніх мікроорганізмів.

Ефективність блокування проникнення радіонуклідів у організмі та декорпорація пектиновими речовинами, зумовили їх застосування у виробництві ковбасних виробів (рис. 3.22.).



Рис. 3.22. Використання пектину у виробництві ковбасних та рибних продуктів

Не менш ефективним є застосування пектину при виробництві рибних продуктів. Додавання пектину в концентрації 0,5–0,9% не тільки покращує якісні показники рибного суфле, але і підвищує його біологічну цінність (рис. 3.22).

Пектин застосовують для часткового або повного заміщення жирів у багатьох харчових продуктах: спредах, майонезах, соусах і приправах для салатів, м'ясних виробих, морозиві, сирах, кондитерських виробих тощо (рис. 3.23.).



Рис. 3.23. Соуси і приправи з пектином, як частковий заміщувач жирів:  
а) соуси; б) приправи до страв

Останнім часом завдяки унікальним стабілізуювальним і емульгуювальним властивостям пектин цукробурякового жому використовують у технологіях карбонізованих безалкогольних напоїв. Додавання пектину в дієтичні фруктові соки, які містять м'якоть, зменшує її перехід у тверду масу, яку важко потім диспергувати. Пектин також є ефективним стабілізатором в безалкогольних напоях, забезпечуючи їх помутніння без розділення фаз.

У заморожених харчових продуктах пектин гальмує ріст кристалів льоду і зменшує втрати форми при таненні. Міцність розморожених фруктів найвища в разі комбінованого використання йонів  $Ca^{2+}$  та пектину. Показано, що порізані фрукти, які оброблені сумішшю пектину з йонами  $Ca^{2+}$ , міцніші, ніж цілі плоди.

У харчовій промисловості використовують основні властивості пектину – утворювати драгли та збагачувати продукти й напої пектиновими добавками, що мають лікувально-профілактичне значення. Наприклад, пектин і його комбінації з іншими гідроколоїдами – важливі інгредієнти для лікування діарей у дітей і особливо немовлят. Вважають, що в певних умовах *in vitro* пектин набуває помірної антимікробної дії до мікроорганізмів *Escherichia coli*.

Пектин застосовують для виготовлення кондитерських виробів пастило-мармеладної групи (зефір, желейний мармелад) і цукерок (желейні та фруктові желейні) (рис. 3.24.).



Рис.3.24. Застосування пектину у виготовленні кондитерських виробів пастило-мармеладної групи: а) зефір; б) мармелад; в) желейні цукерки

Для виробництва желейних кондитерських виробів різного асортименту витрати пектину коливаються від 1 кг цитрусового до 26 кг бурякового на 1 т готової продукції.

### 3.3.3. Пектин як антиоксидант і радіопротектор

Пектин має активну комплексоутворювальну здатність щодо радіоактивних металів – Стронцію, Цезію, та ін. Найсприятливіші умови для комплексоутворення пектинів із металами створюються в кишківнику за *pH* середовища 7,1–7,6.

Пектин є ефективним комплексоутворювачем для профілактики отруєнь Плюмбумом, Меркурієм, Кадмієм, Молібденом і Манганом.

МОЗ рекомендує використовувати у харчуванні такі пектиновмісні продукти, як червоні буряки, печені яблука, абрикоси, сливи, редис, баклажани, гарбузи, моркву, капусту (натуральні або у вигляді різних салатів і закусок).

Дослідження, проведені під керівництвом ВООЗ і ФАО, дали змогу розкрити багатоплановість впливу пектину на організм людини і встановити таке:

– потрапляючи в шлунково-кишковий тракт, пектин утворює гелі, які просуваючись кишківником, захоплюють токсичні речовини і захищають слизові від подразнення;

– в процесі засвоєння їжі пектин з'єднується з токсинами, солями важких металів і радіонуклідами, в результаті утворюються нерозчинні комплекси, які, не всмоктуючись у слизову оболонку шлунково-кишкового тракту, виводяться з організму;

– захисну дію пектинів пояснюють також їх здатністю разом з іншими харчовими волокнами покращувати роботу (перистальтику) кишківника, сприяючи, тим самим, швидшому виведенню токсинів і недоокислених речовин з організму людини;

– потрапляючи в кишківник, пектинові речовини, зсувають *pH* його середовища в кислу сторону, справляючи тим самим, бактерицидний вплив на хвороботворні бактерії (за винятком ацидофільних). Пектин, проходячи через кишківник, не піддається хімічній деградації. Створюються острівці для розмноження доброякісної мікрофлори, що сприяє нормальній колонізації тонкого та товстого кишківника природною мікрофлорою. Застосування пектинових препаратів, як альтернативи антибіотикам і хімічним препаратам антибактеріальної та антидіарейної дії, схвалили головні інфекціоніст і педіатр Міністерства охорони здоров'я України.

### 3.3.4. Пектини в парфумерно-косметичній промисловості та медицині

Пектин широко застосовують у сучасній парфумерно-косметичній промисловості. Зокрема: під час виготовлення паст, мазей, кремів, масел, масок, що мають рослинну, натуральну основу, пектин тут відіграє роль стабілізатора та емульгатора. У дезодорантах і зубних пастах – для надання аромату свіжості та характерного присмаку. У лосьйонах і шампунях – як тонізуювальний фактор, як стабілізатор та загущувач (рис. 3.25.).



Рис. 3.25. Застосування пектину в парфумерно-косметичній промисловості:  
а) зубна паста; б) косметичний крем; в) маска для обличчя

Широко використовують низькоетерифіковані пектинові речовини як активно діючі компоненти у рецептурах шампунів та рідкого мила спеціального призначення, а саме, для осіб, професійна діяльність яких пов'язана з роботою, де є доступ до важких металів. Пектин за рахунок комплексоутворення та колоїдоутворення проявляє здатність зв'язувати йони важких металів у стійкі



комплекси, нерозчинні у воді. Потрібно зазначити, що комплексо- і колоїдоутворення в розчинах пектатів (з'єднань пектину з йонами металів) є тим чинником, який сприяє видаленню забруднень з волосся та шкіри тіла.

Медицина – сфера для активного використання та безпосереднього застосування пектину. Вчені встановили функції, які він виконує в організмі:

- знижує рівень холестерину;
- покращує периферичний кровообіг;
- нормалізує перистальтику кишечника: володіючи обволікальними і в'язучими властивостями, він сприятливо діє на стан слизової оболонки всього шлунково-кишкового тракту;
- за наявності виразкових захворювань проявляє себе як легкий знеболювальний та протизапальний натуральний засіб;
- очищає від шкідливих речовин (радіоактивних елементів, йонів токсичних металів, пестицидів) при збереженні бактеріологічного балансу;
- сорбує і виводить біогенні токсини, ксенобіотики, анаболіки, продукти метаболізму, а також біологічно шкідливі речовини, що накопичуються з плином часу в організмі: жовчні кислоти, холестерин, сечовину;
- знижує ризик виникнення серцево-судинних захворювань, діабету;
- зв'язує важкі метали (Меркурій, Плюмбум, Стронцій);
- активізує мікроорганізми, які відповідають за вироблення вітамінів.

Враховуючи властивості пектину, лікарі його рекомендують до вживання тим, хто має захворювання шлунково-кишкового тракту і кровоносної системи, харчові алергії, порушення обміну речовин.

Перспективним є застосування пектину в хірургічній практиці. Рани, оброблені 2% розчином пектину, не запалюються і швидко загоюються.

Розроблення рецептури і технології безалкогольних напоїв лікувально-профілактичного призначення є надзвичайно актуальним у зв'язку з погіршенням екологічної ситуації, зростанням кількості осіб, які мають хронічні захворювання або зайняті на виробництві і в сільському господарстві зі шкідливими умовами праці. В асортименті безалкогольних напоїв лікувально-профілактичної дії все більшого значення надають напоям, збагаченим пектиновими речовинами, які впливають на організм позитивно. На основі яблучного соку з вмістом сухих речовин 10, 55 і 70% та бурякового пектину було виготовлено яблучно-пектиновий профілактичний напій.

Позитивний вплив пектину виявляється під час лікування гіпертонічних хвороб. Зокрема, у хворих на гіпертонію першої та другої стадії захворювання, які вживали по 0,5–1,0 г пектину тричі на день, за 10 місяців артеріальний тиск знизився і покращився загальний стан.

Форми вживання пектину в лікувально-профілактичному харчуванні можуть бути різними: з продуктами, які виробляють підприємства харчової промисловості, та з продуктами, виробленими в домашніх умовах (бажано додавати пектини в безалкогольні напої і пиво, в соки, желе, муси та кисломолочні продукти) (рис. 3.26.).



*Рис. 3.26. Безалкогольні напої з вмістом пектину:  
а) соки; б) кисломолочні напої; в) пиво*

Багатоплановий спектр терапевтичної дії пектину зумовлює його застосування при виготовленні багатьох лікувальних препаратів, які покращують стан людини за різних кишково-шлункових розладів.

## Контрольні питання

1. Пектинові речовини. Загальна характеристика.
2. Пропектин, значення для організму.
3. Пектин. Характеристика властивостей, значення.
4. Властивості пектину та пектинових речовин.
5. Розчинність пектинів.
6. Вміст пектину в деяких фруктах та рослинах. Загальна характеристика.
7. Основні групи пектиновмісної сировини, їх характеристика.
8. Гетерополісахаридний характер пектину.
9. Пектова кислота.
10. Основні пектинові полісахариди. Загальна характеристика.
11. Характеристика й властивості пектинів у драглях.
12. Загальна характеристика високометоксильованих пектинів.
13. Загальна характеристика низькометоксильованих пектинів.
14. Ознаки і поділ на групи пектиновмісної сировини.
15. Типи студнів характерні для пектинових речовин.
16. Властивості пектинових речовин, які обумовлюють їх використання в харчовій промисловості.
17. В'язкість пектинів. Види в'язкості пектинів.
18. Залежність в'язкості водних розчинів пектинів від різних чинників.
19. Желювання пектинів.
20. Гнучкість пектинових ланцюгів.
21. Поліелектролітичні властивості пектинів.
22. Йонна селективність пектинів.
23. Комплексоутворювальна здатність пектинів.
24. Дія кислот і лугів на протопектин.
25. Розщеплення пектинових речовин під дією ферментів.
26. Емульгувальна і піноутворювальна властивість пектину.
27. Корисні властивості пектину.
28. Сировина для виробництва пектину.
29. Основні групи процесів промислового одержання пектину.
30. Сучасні промислові технології одержання пектину.
31. Технологія одержання яблучного пектину.
32. Технологія отримання пектину з цитрусових.
33. Технологія одержання бурякового пектину.
34. Технологія одержання пектину з гарбузового жому.
35. Технологія одержання пектину із суцвіття кошиків соняшнику.
36. Особливості мембранної технології одержання пектину із фруктових вичавок.
37. Загальна характеристика одержання яблучного пектину за технологією асоціації «Пектин».
38. Одержання пектину шляхом ферментативного гідролізу яблучних вичавок.
39. Виробництво пектинів у світі.

40. Використання пектину у виробничих технологіях харчових продуктів; загальні положення.
41. Застосування пектину в консервній промисловості.
42. Застосування пектину в кондитерській промисловості.
43. Застосування пектину у виробництві молочних, м'ясних і рибних продуктів.
44. Загальна характеристика технологічного процесу консервування білків знежиреного молока з використанням пектину.
45. Пектинові речовини як стабілізатори та емульгатори у виробництві харчових продуктів.
46. Пектин як антиоксидант і радіопротектор.
47. Висновки щодо пектину ВООЗ та ФАО.
48. Використання пектину в парфумерно-косметичній промисловості.
49. Використання пектину в медицині.
50. Механізм лікувальної дії пектинів у складі харчових продуктів.
51. Застосування пектину в асортименті безалкогольних напоїв.
52. Застосування низькоетерифікованих та високоетерифікованих пектинів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Донченко Л. В. Технологія пектинов і пектинопродуктов – М.: Де Ли, 2000. – 255 с.
2. Голубев В. Н. Пектин: химия, технология, применение / В. Н. Голубев, Н. П. Шелухина. – М.: 1995. – 186 с.
3. Пектин. Производство и применение / Под. ред. Н. С. Карповича. – К.: Урожай, 1989. – 88 с.
4. Полумбрик М. О. Вуглеводи в харчових продуктах і здоров'я людини. – К.: Академперіодика, 2011 – С. 226–282, 291–305.
5. Птичкина Н. М. Пищевые полисахариды. Структурные уровни и функциональность. – Саратов, 2009. – 152 с.
6. Рудиченко В. Г. Природні харчові сорбенти як чинник здоров'я сучасної людини. – К., 1997.
7. Сирохман І. В. Товарознавство харчових продуктів функціонального призначення: навч. посібник для студ. вищ. навч. закл / І. В. Сирохман, В. М. Завгородня. – К.: Центр учбової літератури, 2009. – 544 с.
8. Шумило Г. І. Технологія приготування їжі: Навч. посіб. – К.: Кондор, 2008. – 506 с.
9. Виробництво пектину з різних видів пектиновмісної сировини [skaz.com.ua/himiya/16390/index.html&page=5](http://skaz.com.ua/himiya/16390/index.html&page=5)

## РОЗДІЛ 4. ІНУЛІН

### 4.1. Загальна характеристика інуліну

Інулін було уперше відкрито 1804 р. і назву дістав 1811 р. від назви рослини *Inula Rosal* (жоржина).

Інулін – (від лат. *inula* – оман)  $(C_6P_{10}O_5)_n$  – поширений у природі резервний полісахарид, поліцукридний ланцюжок якого складається переважно з залишків D-фруктози, з'єднаних між собою 1,2-глюкозидними зв'язками (рис. 4.1). Інулін – це поліфруктозан, який можна отримати як у вигляді аморфного порошку, так і в кристалічній формі.

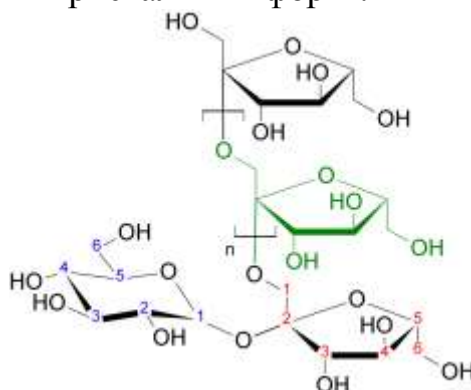
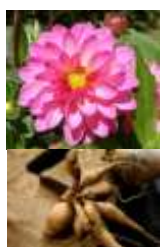


Рис.4.1. Формула інуліну

Інулін важкорозчинний у холодній воді, в гарячій – легкорозчинний. Його молекулярна маса 5000–6000. Молекула інуліну – ланцюг з 30–35 залишків фруктози у фуранозній формі. Інулін належить до фруктанів. До цієї групи також належать леван, грамінан та флейн. Джерелом фруктанів, головним чином, є рослини, але фруктани містяться також в грибах та бактеріях. У фруктанах рослинного походження кількість мономерних фрагментів фруктози не перевищує 200, тоді як у фруктанах бактеріального походження їх кількість перевищує 100 тис. Характерною рисою останніх є високий ступінь розгалуження.

У природних умовах інулін накопичується як резервна речовина у кореневому цикорії, бульбах топінамбуру, жоржин, ріпчастій цибулі, лопусі, артишоку, банані тощо; є в багатьох рослинах класу складноцвітних, дзвоникових, лілейних, лобелієвих, фіалкових, деяких водоростях, бактеріях *Streptococcus mutans* та інших (табл. 4.1., рис. 4.2.).



а)



б)



в)



г)



д)

Рис.4.2. Живі організми, які містять інулін:

а) жоржина; б) цикорій; в) топінамбур; г) водорості; д) бактерії

Відомо, що споживання інуліну має пребіотичний ефект, сприяючи росту корисної мікрофлори кишківнику, засвоєнню Кальцію, знижує рівень глюкози і холестерину в крові, зміцнює захисну функцію організму людини тощо.

Таблиця 4.1

#### Вміст інуліну в різних рослинах

Джерело	Вміст інуліну, %	Ступінь полімеризації (СП)
Топінамбур	17–20,5	СП < 40 ~ 94%
Банан	1	СП < 5 ~ 100%
Артишок	2–7	СП ≥ 5 ~ 95%
Ячмінь	0,5–1	–
Цикорій	15–20	СП < 40 ~ 83%
Кульбаба (листя)	12–15	–
Часник	16	СП ≥ 5 ~ 75%
Цибуля-порей	3–10	в основному СП 12
Цибуля	3,6	СП 2–12
Пшениця	1–4	СП ≤ 5 ~ 50%

Інулін виконує функцію резервного джерела енергії, а дві інші його функції – кріозахист та осмотичне регулювання – дають змогу рослинам не тільки вижити, а й рости в умовах обмеженої кількості води, що спричинено посухою або низькими температурами.

#### 4.2. Типи інуліну

У харчовій промисловості використовують різні типи інуліну. Хімічна характеристика інуліну, олігофруктози та їх похідних наведена у табл. 4.2. Варто зазначити, що під олігофруктозою розуміють як синтетичні сполуки, так і гідролізати інуліну із середнім СП, рівним 4.

Таблиця 4.2.

#### Ступінь полімеризації інуліну та його похідних

Назва	Ступінь полімеризації (СП)	Середній СП
Інулін	2–60	12
Інулін НР	10–60	20
Synergy	2–7 та 10–60	–
Олігофруктоза	2–7	4

Олігофруктоза та низькомолекулярні фруктоолігосахариди є синонімами і ці назви використовують для олігомерів інуліну, ступінь полімеризації яких не перевищує 10. Термін інулін застосовують для нативного полісахариду, зокрема інуліну цикорію, а також його похідних, за винятком олігофруктози. Інулін НР (з англ. *high polymerized* – високополімеризований) отримують фізичним розділенням нативного

інуліну цикорію і виділенням фракції з високим СП. Суміш інуліну НР та олігофруктози продають під маркою *Synergy 1* (табл. 4.2.).

Інулін має м'який нейтральний смак без небажаних присмаків. Зважаючи на наявність у нативному інуліні незначних кількостей сахарози, фруктози та глюкози, він має трохи солодкий смак (10% від солодкості сахарози), тоді як інулін НР – його не має.

Інулін характеризується низькою в'язкістю водних розчинів. Він стійкий до зміни *pH* середовища і не розкладається за *pH* > 4. За низьких значень *pH* ступінь гідролізу інуліну обмежується 10% за наявності великої кількості сухих речовин, або за умови зберігання при температурі, нижчій 10°C.

Інулін легко гідролізується під час нагрівання з водою або за наявності органічних (оцтової, винної) і неорганічних кислот. У разі неповного гідролізу утворюються дицукрид інулібіоза (*1-β-D-фруктофуранозил-D-фруктоза*), повного – фруктоза. Гідроліз інуліну відбувається також під дією відповідних ензимів-інулаз, або *β-фруктофуранозиду*.

Споживання інуліну на добу становить від 3 до 11 г.

### 4.3. Значення інуліну для організму

Інулін належить до вуглеводів, які стійкі до розщеплення у верхніх відділах шлунково-кишкового тракту, але зазнають ферментативного розкладу в товстому кишківнику, тому його калорійність перебуває в межах від 1 до 1,5 ккал/г.

Таким чином, за своїми характеристиками він нагадує інші розчинні харчові волокна. Інулін відіграє важливу роль у функціонуванні кишківника:

- засвоєння мінералів та вітамінів;
- продукування і засвоєння кінцевих продуктів ферментативного розкладу, таких як КЛЖК та лактат;
- захист організму людини від транслокацій бактерій;
- захист організму від збільшення кількості патогенів *in Situ*;
- захист ендокринної системи (впливаючи на шлунково-кишкові пептиди);
- регулювання росту епітеліальних клітин кишечника;
- регулювання імунної системи.

Отже, споживання інуліну дає змогу контролювати функцію кишківника, а тим самим потенційно зменшувати ризики виникнення деяких захворювань, таких як онкологічні та синдром подразнення шлунку; засвоєння Кальцію та Магнію; поліпшення стану кісток, зменшення тригліцеридемії, холестерилемії; посилює захисну функцію, стійкість до дії інфекцій у дітей. З огляду на всі наведені вище позитивні ефекти споживання інуліну, його широко застосовують у різних харчових продуктах.



## 4.4. Технологія інуліну

### 4.4.1. Технологічна схема виробництва інуліну з цикорію

Головним джерелом інуліну є цикорій (*Cichorium intybus*). Інουλін цикорію є лінійний (2 → 1) фруктан, який є сумішшю оліго- і полісахаридів, ступінь полімеризації яких перебуває в межах від 2 до 65. Середній ступінь полімеризації становить 12.

Зараз інулін застосовують як інгредієнт у значній кількості харчових продуктів. Корені цикорію використовують для виробництва замінича кави.

Процес отримання інуліну з цикорію складається з двох стадій. Перша – промивання та різання на стружку цикорію. Неочищений інулін екстрагують із цієї стружки гарячою водою у дифузорах, що працюють за принципом протиструму. Жом, який накопичується у процесі виробництва інуліну, осушують і використовують як корм для харчування тварин. На першій стадії очищення за високих *pH* екстрагований дифузний сік зазнає дефекації і сатурації. Утворений карбонат кальцію швидко осаджується і як флокулянт зумовлює вилучення пептидів, деяких аніонів, частково розкладених білків, колоїдів тощо.

На другій стадії відбувається очищення інсулінового сиропу з метою демінералізації та освітлення за допомогою катіонних та аніонних іонообмінних смол. Після демінералізації та знебарвлення сироп пропускають крізь фільтр 0,2  $\mu\text{m}$ , потім його концентрують і він зазнає розпилювального сушіння (рис. 4.3).

Іншою сировиною для виробництва інуліну є топінамбур та жоржини, але у зв'язку з певними особливостями їх вирощування, вважають менш перспективним джерелом цього полісахариду.

### 4.4.2. Технологічна схема отримання інуліну з топінамбуру

За хімічним складом бульби топінамбура подібні до картоплі. За поживністю вони переважають багато овочів і є значно ціннішими від кормового буряка. Топінамбур містить комплекс фруктанів, різні види пектину, сполуки з антиоксидантними властивостями (янтарна, кавова кислоти та ін.), каротиноїди, целюлозу, макро- і мікроелементи, вітаміни, а також цінні метаболіти для обміну речовин при таких захворюваннях як туберкульоз, онкозахворювання тощо. Найціннішим компонентом топінамбуру є інулін.

Розроблено технології переробки топінамбуру на пюре, концентрати, порошок. Пюре з топінамбуру отримують шляхом протирання бланшированих бульб. Ступінь подрібнення залежить від діаметру сита протиральної машини. Пюре має темно-сірий колір, рідку консистенцію, запах, властивий бульбам топінамбуру. Концентрат (сироп) топінамбуру – це в'язка маса (мечоподібна), при нагріванні якої в'язкість її зменшується. Вміст сухих речовин у сиропі – 70%, загальна кількість вуглеводів – 69%, із них фруктози – 53,8%. При виробництві сиропу йде процес деполімеризації інуліну.

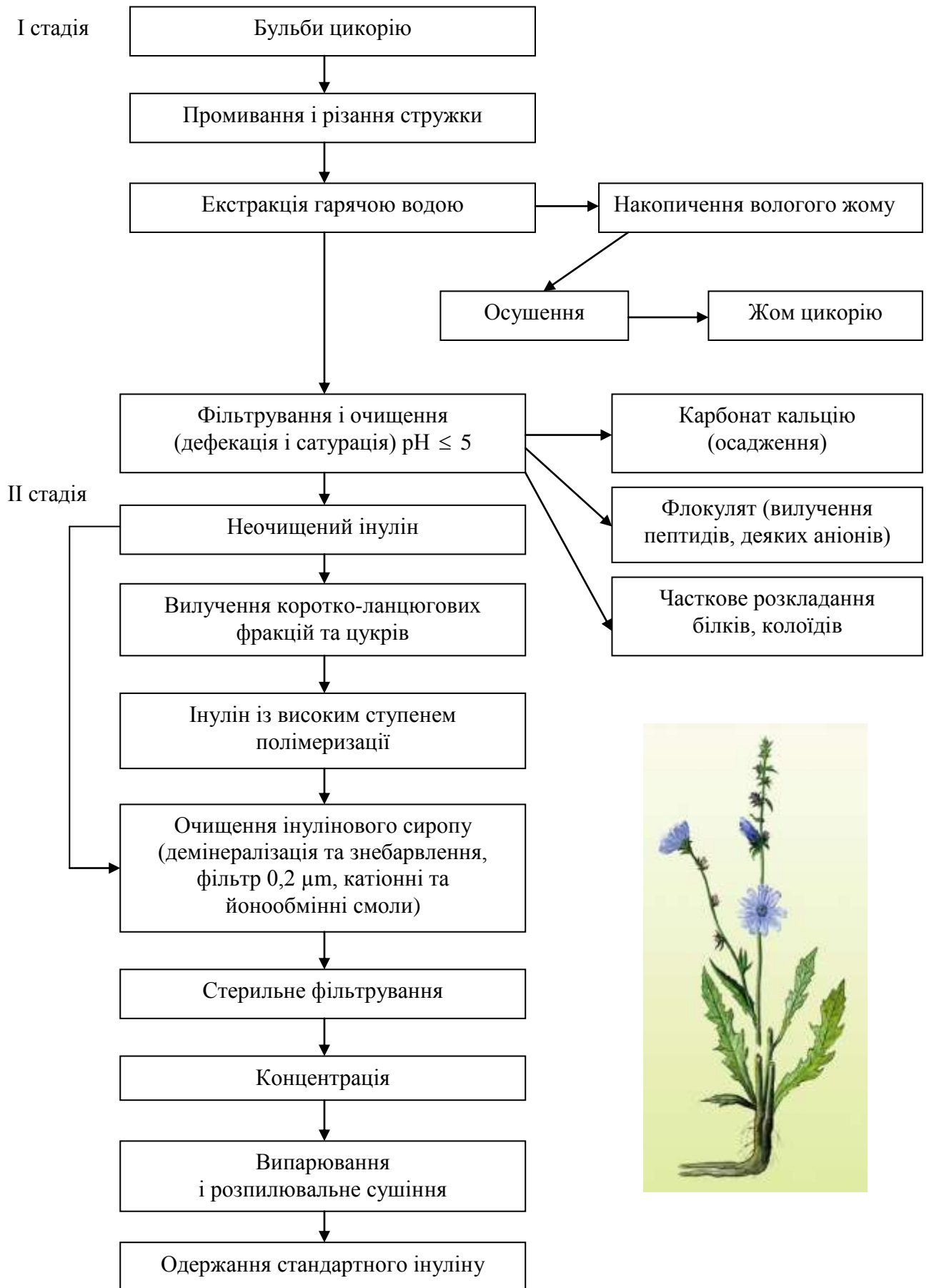


Рис. 4.3. Технологічна схема виробництва інуліну з цикорію

Сировиною для отримання порошку з топінамбуру служать свіжі бульби. Рекомендується використовувати при виробництві порошку сорти: «Інтерес», «Дієтичний рожевий». Виготовлення порошку відбувається за такою схемою: миття → інспекція → очищення → вторинна інспекція → нарізання → бланшування → сушіння → подрібнення → просіювання → упаковка.

Органолептичні показники порошку: зовнішній вигляд – жовто-білий або світло-сірий, смак – солодкуватий, запах – властивий топінамбуру. Порошок топінамбуру має вологість не більше 6 %.

З бульб топінамбуру отримують інулін. Розглянемо коротко схему цього процесу (рис. 4.4.). Під час технологічного процесу, як проміжний продукт, утворюється мінеральний фруктозо-глюкозний екстракт, який можна використовувати як добавку при виробництві безалкогольних напоїв та кисломолочних продуктів, а також харчових волокон.

За цією технологією можна з 1 т бульб топінамбуру отримати 80 кг інуліну і 45 кг харчових волокон. Фасування інуліну та харчових волокон здійснюють у герметичні банки із поліпропілену масою нетто 500 г і 900 г.

Середня молекулярна маса інуліну 420 Да, чистота 95 %. Використовують такий інулін у виробництві продуктів функціонального та спеціалізованого призначення.

#### **4.5. Використання інуліну в харчових продуктах**

Інулін застосовують як харчове волокно для поліпшення харчових властивостей, а також як замітник жирів у багатьох продуктах, зокрема у виробництві морозива, ковбасних, хлібопекарських, кондитерських виробів тощо.

Застосування інуліну має велике значення в молочних виробках, споживання яких вважають чудовим способом збільшити активність і покращити здоров'я, насамперед шляхом поліпшення стану кісток і посилення імунної функції людини. Виробництво молочних продуктів із низьким вмістом жирів дає змогу контролювати енергетичний баланс їжі людини. Додавання інуліну до сиру моцарелла із низьким вмістом жирів сприяє поліпшенню смаку і аромату сиру, а використання цього полісахариду в концентрації більше, ніж 4% призводить до поліпшення смакових якостей звичайних йогуртів. Таким чином, цей інулін поліпшує смакові характеристики насамперед молочних виробів зі зниженим вмістом жирів (рис. 4.5.).

Для отримання молочних напоїв із зменшеним вмістом жирів і фізико-хімічними показниками, подібними до напоїв із незбираного молока, необхідно додавати інулін у кількості не менше 8 %. У морозиві зі зниженим вмістом жирів наявність інуліну підвищує твердість та в'язкість, а також зменшує температуру заморожування та покращує органолептичні показники. Інулін також підвищує відчуття кремового смаку йогуртів із низьким вмістом жирів, збільшуючи їх густоту, вміст повітря та липкість. Додавання 5 % інуліну до свіжого сиру Кашар із низьким вмістом жиру покращує його текстуру і сенсорні характеристики. Порівняно зі сиром з низьким вмістом жирів такі вироби менш тверді та еластичні.

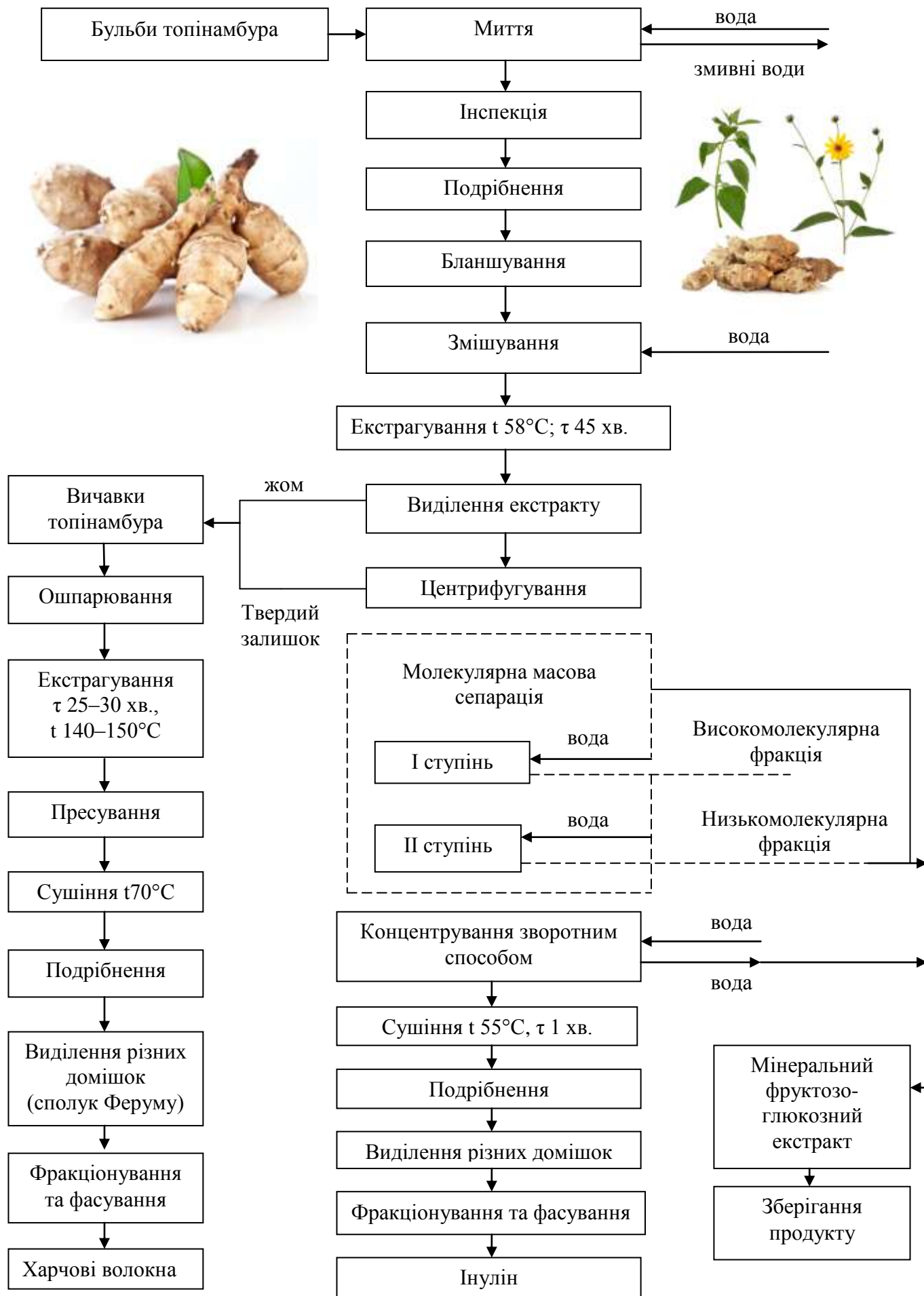


Рис. 4.4. Технологічна схема переробки бульб топінамбуру з отриманням інуліну



a)



б)

Рис.4.5. Інулін у молочних продуктах:  
а) сир Моцарелла; б) сир Кашар

Молочні крохмалевмісні (3,25 %) десерти характеризуються стабільними реологічними властивостями, тоді як додавання 7,5 % інуліну призводить до їх поступової зміни під час зберігання. При цьому спостерігається агрегація кристалів інуліну, що сприяє утворенню більш тиксотропної, густої, псевдопластичної та еластичної систем. Ці явища більш виражені для продуктів із знежиреним молоком, ніж для продуктів з незбираним молоком (рис. 4.6.). Залежно від типу молока під час зберігання утворюються агрегати інуліну різного розміру, а наявність жирів гальмує утворення агрегатів великого розміру. Загалом варто зазначити, що додавання інуліну в кількості менше 5 % до рідких та напівтвердих молочних продуктів практично не змінює їх характеристик.



Рис.4.6. Інулін у молочних десертах

Інулін використовується інгредієнтом у виробництві морозива зі зменшеним вмістом жирів, збагаченого харчовими волокнами. Для посилення пребіотичного ефекту інулін часто використовують у суміші з олігофруктозою, яка також виконує функцію заміника сахарози (табл. 4.3.).

Варто зауважити про використання пробіотичних мікроорганізмів як дієтичних ад'юнктів у молочних виробках, зокрема морозиві та ферментованих заморожених десертах (рис. 4.6). Пробіотичні організми в цих продуктах нестабільні через підвищену кислотність середовища, токсичну дію кисню, низьку температуру тощо. Інулін, як і олігофруктоза, стимулює ріст пробіотичних бактерій. Показано, що інулін у кількості 4% сприяє більш істотному зростанню кількості *L. acidophilus*, *B. lactis*, *Lactobacillus casei LC-01* тощо.

Крім цього, інулін можна застосовувати для виробництва йогуртів із низьким вмістом жирів. У разі зберігання протягом 28 діб за температури 4 °C рН йогуртів, виготовлених з таким типом інуліну, майже не змінюється (рис. 4.7).

## Рецептурний склад морозива з інуліном

Інгредієнти	Контроль, %	Низькока- лорійне, із зменшеним вмістом жирів, %	Низькока- лорійне, без жиру, %
Знежирене молоко	9,1	11	11
Жир	4,6	1,6	–
Сахароза	17,4	–	–
Глюкоза	2,72	–	–
Стабілізатор	0,4	0,21	0,21
Емульгатор	0,2	0,4	0,4
Ванілін	0,003	0,003	0,003
Мальтодекстрин	–	7	7
Інулін ( <i>Rattiline SR</i> )	–	5,7	6,2
Олігофруктоза	–	6,5	5,4
Simplasse	–	0,6	2,744
Аспартам	–	0,04	0,04
Ацесульфам К	–	0,02	0,02
Тверді речовини	34,42	33,1	33,0
Вода	65,57	66,9	67



Рис.4.7. Інулін у йогуртах та морозиві

Інулін слугує заміником жирів у технології кефіру. Цей продукт має унікальний смак і аромат, які зумовлені метаболічною активністю різних типів молочнокислих бактерій і дріжджів, що містяться у зернах кефіру. Кефір та його складові позитивно впливають на імунну систему, шлунково-кишковий тракт та метаболізм холестерину. Отже, інулін у суміші з пробіотичними мікроорганізмами – важливий інгредієнт у виробництві молочних продуктів, зокрема морозива, молочних десертів на основі крохмалю, кремів, йогуртів та мусів.

#### 4.6. Сучасні технології виробництва інуліну в світі

Інулін широко застосовують в харчовій промисловості. Найбільш широке застосування знайшло використання інуліну як основного компонента для виробництва фруктозного цукру. Останнім часом інулін широко

використовують як замітник жирів у молочних продуктах і десертах. Тільки у США споживання фруктозного цукру за останні 10 років зросло від 0,5 до 5,4 млн. тонн на рік. Інше поширене застосування інуліну – продукти дієтичного призначення як для діабетиків, так і для загального застосування з профілактичними властивостями. У науковій і патентній літературі є відомості про синтез і випробування низки біологічно активних похідних інуліну як медичного агента. Деякі комплексні з'єднання і похідні інуліну можуть бути використані як замітники крові, ін'єкційні препарати для введення Феруму, як протизапальні препарати.

Останнім часом японські вчені створили інулінвмісні препарати, що мають антиснідову активність.

Найбільш перспективна для промислового використання інулін-вмісна рослина – топінамбур (земляна груша). Вміст інуліну в бульбах топінамбура – від 10 до 25 залежно від місця росту рослини. Варто зауважити, що індустріально розвинені країни вже давно звернули увагу на топінамбур як на цінну харчову, кормову і технічну культуру. Про це свідчить хоч би той факт, що під топінамбур у Франції ще в 50–60-і роки посівні площі склали 45 %.

Інулін вважають харчовим інгредієнтом, а не харчовою добавкою, яку дозволено використовувати в країнах Європейського Союзу, США, Японії, Швейцарії тощо. Його використовують як замітник жиру, він також покращує стабільність пін та емульсій у таких продуктах, як десерти, морозиво, спреди, соуси тощо (рис. 4.8.).



Рис.4.8. Використання інуліну:  
а) у десертах; б) морозиві; в) спредах; г) соусах

Основні виробники інуліну – бельгійські компанії *Veneo Orafiti* та *Consuera S. A.*, *Sensus C. V.* (Нідерланди). Широко поширені вітчизняні сорти кореневого цикорію Уманський 90; 95; 96; 97; 99.

## Контрольні питання

1. Загальна характеристика інуліну.
2. Джерела інуліну. Вміст інуліну в різних рослинах.
3. Типи інуліну.
4. Фізико-хімічні властивості інуліну.
5. Значення інуліну для організму.
6. Технологія виробництва інуліну. Загальна характеристика.
7. Технологічна схема виробництва інуліну з цикорію.
8. Технологічна схема виробництва інуліну з топінамбуру.
9. Використання інуліну в харчових продуктах, зокрема – молочних, соусах, кремах.
10. Виробництво інуліну в світі.
11. Основні виробники інуліну.
12. Значення пектину в профілактиці отруень та захворювань.
13. Значення інуліну в створенні продуктів дитячого, дієтичного та лікувально-профілактичного значення.
14. Фізико-хімічні показники готового пектину.
15. Фізико-хімічні показники готового інуліну.
16. Властивості інуліну, які зумовлюють їх використання в харчовій промисловості.
17. Застосування низькоетерифікованих та високоетерифікованих пектинів.



## Література

1. Екутеч Р. И. Топинамбур – культура XXI века / Р. И. Екутеч, Г. А. Куприн,
2. В. В. Кондратенко, М. В. Лукьяненко // Комплексное использование биоресурсов: малоотходные технологии. Краснодар, КНИИХП. – 2010. – С. 129-140.
3. Полумбрик М. О. Вуглеводи в харчових продуктах і здоров'я людини. – К.: Академперіодика, 2011 – С. 226–282, 291–305.
4. Птичкина Н. М. Пищевые полисахариды. Структурные уровни и функциональность. – Саратов, 2009. – 152 с.
5. Рудиченко В. Г. Природні харчові сорбенти як чинник здоров'я сучасної людини. – К., 1997.
6. Сирохман І. В. Товарознавство харчових продуктів функціонального призначення: навч. посібник для студ. вищ. навч. закл / І. В. Сирохман, В. М. Завгородня. – К.: Центр учбової літератури, 2009. – 544 с.
7. Шумило Г. І. Технологія приготування їжі: Навч. посіб. – К.: Кондор, 2008. – 506 с.
8. Топінамбур – сонячний корінь / За ред. Л.Д. Бобрівника. – К., 1995.
9. <http://health.unian.net/ukr/detail/240506>, <http://www.orgacore.com/t-inulin.aspx>.

## РОЗДІЛ 5. КАМЕДИ

### 5.1. Загальна характеристика камеді

Камеді відомі здавна. Вони були описані ще Феофрастом (IV ст. до н.е.), Діоскоридом (I ст.), Плінієм (I ст.). Про них згадує Авіценна (X ст.) у своїй праці «Канон лікарської науки» та інші арабські вчені.

Камеді – високомолекулярні вуглеводи, напівпрозорі, колоїдні, клейкі речовини різного хімічного складу. Камедь утворюється як зворотна реакція на подразнення тканин і покриває пошкоджені ділянки при опіках, тріщинах, проколах, надрізах деревини. Утворюється здебільшого у вигляді згустків на стовбурах дерев і чагарників, рідин на коренях, плодах у результаті пошкодження клітинних стінок, вміст клітин та міжклітинної речовини, а деколи великих ділянок тканин. Камеді здебільшого це тверді або аморфні куски. Причиною виникнення камедей вважають механічні пошкодження, пошкодження заподіяні комахами або їх личинками, бактеріальні або грибові захворювання. На інтенсивність утворення гумусу може впливати характер ґрунту, добриво, інтенсивний полив, густина посадки дерев тощо.

Деколи такі пошкодження здійснюють штучно, тим самим стимулюють процес утворення камедей на сливах, черешнях, вишнях, модрини та ін. Камеді не мають смаку, але деякі мають солодкуватий або гіркуватий смак. Якщо камеді чисті і без різних домішок бруду, то тоді вони не мають запаху.

Камеді нерідко утворюють дуже складні рослинні екsudати, зміщуючись з дубильними речовинами (таннокамеді), смолами (камедесмоли), смолами та ефірними маслами (ароматичні камедесмоли).

Утворення камедей властиво багатьом рослинам. У родині розоцвітних, наприклад, 32 роди які можуть бути камеденосіями. Більшість камеденосних родин це тропічні рослини. Здатність до утворення камедей властива тільки багатолітнім рослинним формам – деревам, чагарникам, у меншій мірі - трав'янистим багаторічникам, з одерев'янілим коренем та основою стебла. Камеді утворюють різні органи рослин – корені, стовбур, гілки (навіть черешки листків), плоди, насіння.

Питання про те, які тканини піддаються скаменінню та як відбувається процес утворення камедей, ще недостатньо вивчений, також як і значення камедеутворення для самих рослин. Відомі випадки слизового переродження та паренхіми кори дерев. Походження камедей у різних рослин різне. У кісточкових плодових, наприклад, камедь може утворюватись як у клітинах луба серцевинних променів, так і в спеціальних порожнинах паренхіми деревини та кори.

Камеді – затверділі виділення речовин, які містять велику кількість вуглеводів та мають консистенцію слизу (клей янтарного кольору на стовбурах кісточкових дерев). Камеді у воді утворюють в'язкі, клейкі, набухаючі речовини і використовуються як емульгатори для приготування емульсій. Вони виділяються у вигляді тягучих рідин із надрізів чи тріщин рослин і по хімічній природі відносяться до полісахаридів. За хімічним складом камеді відносяться до полісахаридів, у складі яких є пентози, гексози, різні уронові кислоти.

Засохлі камеді мають склоподібну консистенцію, тверду, крихку, жовтого або бурого кольору (рис.5.1.).



*Рис. 5.1. Камедь рожкового дерева*

Камеді набухають або повністю розчиняються у воді, утворюючи колоїдні розчини, в органічних розчинниках (спирті, ефірі, бензині) камеді не розчиняються. Поряд з чистими камедями зустрічаються камедесмоли (суміш камеді зі смолами). Камедесмоли – це суміші камеді з ефірними маслами і рослинними смолами. Справжні камеді не мають запаху, смаку і досить важко розчиняються у воді, утворюючи клейкі речовини. Вони горять, але не плавляться і не мають запаху. Розчини камеді у воді застосовуються як обволікаючі засоби для уповільнення всмоктування лікарських речовин у кишківнику або зменшення подразнень від їх дії. Камеді використовують також як емульгатор при виготовленні масляних емульсій. На нагромадження камеді у рослинах впливають різні чинники: вік і фаза розвитку рослин. Також суттєво впливають на нагромадження цього полісахариду – світло, ґрунт, кліматичні умови, місце проростання, висота над рівнем моря тощо. Рослини, які зростають у південних районах найбільше виділяють камедь так як вони виконують захисну роль. Крім цього вміст полісахариду збільшується у рослин, які зростають у високогірних районах де багато світла і ґрунт збагачений мікроелементами.

Крім цього камеді, гумі (Gummi) містять суміші гомо- і гетерополісахаридів та супутніх речовин. Рослинні камеді – це екsudати дерев або чагарників, які розчинні або мають здатність набрякати у воді. В останні роки для технологічних потреб харчової, фармацевтичної, косметичної промисловостей одержано полісахариди, які за певних умов переходять у гелі. Їх почали відносити до торгової групи «Камедь». На сьогодні під визначенням Камеді розуміють традиційні камеді та речовини вуглеводної природи, які при розчиненні утворюють гідрозолі.

Камеді рослинного і мікробного походження можуть складатися з одного або декількох полісахаридів, які у свою чергу утворюють полімергомологи. Склад біополімерів дуже непостійний, тому систематизація камедей за будовою ускладнюється. Рослинні камеді застосовують як стабілізатори, емульгатори у харчовій промисловості, промислових клеїв, виробництві штучного волокна.

Камеді найбільше характерні для рослин жаркого клімату в яких вони виконують захисну роль. Джерелами камедей служать стовбури абрикосу, астрагалів, деяких акацій та інші представники рослинного, мікробного світу.

Лікарська сировина з вмістом камеді знаходить різноманітне застосування у фармацевтичній галузі промисловості. Багато з них сприяють засвоєнню вітамінів у організмі, підсилюють дію препаратів, які спрямовані на зменшення крихкості кровоносних судин і капілярів (аскорбінова кислота, рутин), проявляють седативний ефект. Найбільш багатими на камеді є рослини сімейства бобових (термопсис, солодець, буркун, калабарський біб, касія, солодка гола тощо). У медицині камеді застосовуються як стабілізатори суспензій і емульсій. У медичній практиці насіння бобів використовують як в'язучий, протизапальний та бактерицидний засіб. Пюре вживають при діарейі, дизентерії, інших кишкових захворюваннях, як засіб від нудоти, кашлю. Зовнішньо – зварені в молоці й розтерті боби прикладають до наривів та уражених запальними процесами ділянок шкіри.

### **5.1.1. Класифікація і хімічна будова камеді**

Камеді – це полісахариди, які містять кальцієві та магнієві солі уронових кислот та нейтральні моносахариди, що частково етерифіковані. Остаточна будова їх невідома, тому систематизація дещо ускладнюється. Класифікують камеді за хімічним складом і розчинністю.

За розчинністю розрізняють:

– камеді, що розчиняються у холодній воді (аравійська камедь, камеді абрикоси, сливи, черешні, акації сріблястої, модрини сибірської або гуміларікс);

– бассорин – малорозчинні, але сильно набухаючі у воді камеді (камеді трагаканту, лоха вузьколистого);

– церезин – нерозчинні у холодній воді, частково розчинні при кип'ятінні і не набухаючі (вишнева камедь).

Крім цього, за розчинністю у воді камеді розділяють на три групи:

1) розчинні – повністю розчинні у воді з утворенням більш або менш прозорих клейких розчинів (абрикосова камедь, аравійська камедь);

2) напіврозчинні – частково розчинні у воді, проявляють деяку здатність до набухання, утворюючи желеподібну масу, яка переходить в розчини тільки при великому розведенні (камеді вишні, сливи);

3) нерозчинні – поглинають значну кількість води і набухають, утворюють желеподібні маси (трагакант, камедь лоха та ін.).

За хімічними ознаками камеді можна поділити на такі групи:

1) кислі полісахариди, кислотність яких обумовлена присутністю глюкоранової і галактеранової кислот (камеді різних видів акацій та ін.);

2) кислі полісахариди, кислотність яких обумовлена присутністю сульфатних груп (водорості, мохи);

3) нейтральні полісахариди, це глюкоманани або галактоманани (зустрічаються у насінні).

### **5.1.2. Фізико-хімічні властивості камеді**

Камеді – гідрофільні колоїди. Вони нерозчинні в оліях, спиртах, ефірі,

хлороформі та інших органічних розчинниках. Цим вони відрізняються від смол, каучуку, гутаперчі, які також витікають з надрізів і тріщин стовбурів дерев. Смоли і каучук нерозчинні у воді, але легко розчинні у спирті; смоли при спалюванні дають ароматний запах, а камеді – запах паленого паперу. Камеді відносяться до полісахаридів, а смоли, каучуки та гутаперча – до терпеноїдів.

З розчином літію хлориду та йоду в калій йодиді камеді дають фіолетове забарвлення, а з реактивом Драгендорфа – різнозабарвлені осади – від блідо-червоного (гуміарабік) до брудно-зеленого (трагакант).

Гідроксильні та карбоксильні групи моносахаридів, які входять до складу камедей, можуть приєднувати не вуглеводні залишки:

- а) неорганічних кислот (сульфатної, сульфідної, фосфатної);
- б) органічних кислот (оцтової, піровиноградної, яка утворює циклічні ацеталі та ін.);
- в) метанолу, який етерифікує карбоксильні групи уронових кислот;
- г) катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  та ін.

Глікозидна гідроксильна група відновлювального кінця молекули моносахаридів здатна приєднувати пептиди, білки і ліпіди. Хімічний склад камедей залежить від джерела й технології одержання, ступеня очищення, товарної форми.

Для виділення камеді із рослинної сировини застосовують різні методи хроматографії із використанням поліамідного сорбенту капрону.

## 5.2. Загальні відомості про гідроколоїди

Гідроколоїди – це високомолекулярні розчинні (або частково розчинні, здатні до набухання) у воді органічні речовини, які поширені в природі (а також синтетично синтезовані) та різняться за походженням, хімічним складом, властивостями, галузі застосування.

За здатності розчинятися у воді гідро колоїди поділяються на повністю розчинні, сильно набухаючі та малорозчинні (табл. 5.1). Для багатьох гідроколоїдів розчинення повинно проходити при інтенсивному нагріванні та при стабільній температурі. У холодній воді набухання полісахаридів часто супроводжується утворенням в'язких колоїдних розчинів. Висока гідрофільність гідроколоїдів зумовлена їх хімічною будовою – наявністю бічних ланцюгів і великого числа заряджених карбоксильних груп.

У харчовій промисловості полісахариди гідроколоїдів часто використовують як загусники і стабілізатори консистенції, для формування в'язкості та пластичності структури готового продукту. В'язкість, термооборотність, структура, стійкість дисперсних розчинів гідроколоїдів, залежить від виду та концентрації полісахариду, температури і часу загуснення рівня рН середовища, наявності та концентрації добавок (табл. 5.2). Для досягнення необхідного рівня в'язкості, концентрація більшості полісахаридів коливається в межах від 0,1 до 3 %. При використанні тонкодисперсних порошоків (розмір часток близько 100 мкм) геле- і студнеутворення протікає за 20-40 хвилин (для більшості полісахаридів). Для гідратації набухання більш великих часточок полісахаридів (200-300 мкм) необхідно витримувати

впродовж 1 години. Слід мати на увазі, що швидкість набухання частинок істотно залежить від інтенсивності перемішування і температури, в якій знаходиться при цьому система. При повторному нагріванні-охолодженні системи гігроскопічного полісахариду може спостерігатись явище синерезису, що негативно може позначитись на властивостях і якості продукції. Тим не менше, для деяких гідроколоїдів характерна термооборотність їх холодців (студнів) наприклад, холодці (студні) альгінату натрію.

Таблиця 5.1

### Технологічні властивості гідроколоїдів

Найменування	Джерело отримання	Функціональні особливості	Розчинність у воді	Умови гелеутворення
Камедь рожкового дерева (E 410)	Ендосперм насіння <i>Ceratonia siligna</i>	Загусник	При нагріванні не вище 80°C	У суміші з каррагенаном, ксантаном
Гуарова камедь (E 412)	Ендосперм насіння <i>Cyamopsis tetragonoloba</i>	Загусник	При кімнатній температурі	Не утворює драглів
Камедь тари (E 417)	Ендосперм насіння <i>Cesalpinia Spinosa</i>	Загусник	При кімнатній температурі	У суміші з камеддю рожкового дерева
Ксантанова камедь (E 415)	Бактерії <i>Xanthomonas campestris</i>	Загусник	При кімнатній температурі	У суміші з камеддю рожкового дерева

Таблиця 5.2

### Стан основних гідроколоїдів у водних системах

Код	Добавка	Розчинність у воді
E 400	Альгінова кислота	При нагріванні (набухає при кімнатній температурі)
E 401...403	Альгінати	При кімнатній температурі
E 404	Карагенани: λ-карагенан і-карагенан κ-карагенан	При кімнатній температурі. Також при нагріванні (натрієва сіль при кімнатній температурі)
E 410	Камедь рожкового дерева	При нагріванні не вище 80 °C
E 412	Гуарова камедь	При кімнатній температурі
E 415	Ксантанова камедь	
E 418	Геланова камедь	При нагріванні (дисперсіє в холодній воді)

Співвідношення гідроколоїдів при спільному використанні варіюється

залежно від багатьох факторів – виду продукту, рецептури, вихідного стану основної сировини та ін. Рекомендоване співвідношення для камеді та каррагенан становить від 1:1 до 1:3. А для системи типу пектин + альгінат оптимальне співвідношення концентрації – 1:1.

Для виключення або зниження ефекту утворення плівки та грудок гідроколоїдів при розчиненні необхідно застосовувати для перемішування високошвидкісне обладнання та перед тим попередньо змішувати зразки з іншими сипучими компонентами (цукор, лимонна кислота та ін.), які необхідні за рецептурою. Це дозволяє збільшити відстань між частинками і запобігти утворенню їх колгомерату.

Варто звернути увагу, що гідро колоїдами можуть бути і гелеутворювачі.

Гелеутворювачами називають речовини, які здатні в певних умовах утворювати гелеструктуровані дисперсні системи. Загусниками можуть бути речовини, які збільшують в'язкість харчовий продуктів. В основному гелеутворювачі та загусники – розчинні баластні речовини, які не всмоктуються та не перетравлюються.

Гелеутворювачі та загусники – це гідроколоїди рослинного або тваринного походження. Гідроколоїди, як було вже сказано, це полісахариди, які містять значну кількість гідроксильних груп і можуть бути поліелектролітами, здатні зв'язувати воду в кількостях, що значно перевищує їх власну масу, надаючи готовому продукту необхідні структурно-механічні властивості. Вони можуть бути рослинного – агар-агар, камедь гуара, камедь рожкового дерева, камедь тара, каррагенани, конжакова камедь, тваринного – желатин та мікробного походження – камедь ксантану або гелану тощо.

Рослинні гідроколоїди отримують при переробці рослин. Поділяють їх на три групи: екстракти насіння рослин – борошно насіння рожкового дерева, насіння гуарової рослини (гуарова камедь): екстракти рослин – гуміарабік, камедь трагаканта, камеді карайї, гідроколоїди з фруктів та овочів – пектини та крохмалі. При переробці морських водоростей отримують каррагенан, альгінати, агар, агароїд. Із рослинних структуроутворювачів у харчовій промисловості найчастіше застосовують камедь рожкового дерева, гуарову камедь тари та особливе місце займає мікробна ксантанова камедь (табл. 5.1).

До функціонально-технологічних властивостей гідроколоїдів відносяться такі: здатність до гелеутворення; зниження ризику виникнення синерезису; поліпшення органолептичних показників та харчової цінності продуктів; збільшення виходу готової продукції за рахунок втрат при тепловій обробці; підвищення вологоутримуючої здатності продукту; продовження терміну зберігання; зниження собівартості готової продукції.

Однією з умов ефективності застосування гідро колоїдів у харчових системах є їх повне розчинення, що залежить від їх хімічної природи. Найчастіше спостерігається синергетичний ефект при введенні різних добавок. Навіть у невеликій кількості гідроколоїди значно покращують та зберігають структуру готових продуктів, надаючи при цьому покращені смакові відчуття. Вони можуть бути стабілізаторами та волого утримуючими агентами. Всі технологічні функції гідроколоїдів зумовлені особливостями хімічної будови та фізико-хімічними властивостями.

Крім цього, слід наголосити, що згущувачі, які є харчовими добавками, мають назву харчових гідроколоїдів.

Таким чином, харчові гідроколоїди – інгредієнти, які входять у рідкі чи тверді продукти харчування в процесі їх виготовлення з метою надання бажаної в'язкості чи консистенції, а також харчові дисперсні системи (емульсії, суспензії і т.п.) для їх стабілізації, оскільки за хімічною будовою гідроколоїди – це лінійні чи розгалужені полімерні з'єднання (полісахариди) з гідрофільними групами, як правило, рівномірно розташованими по довжині молекул, які здатні регулювати консистенцію гелю за рахунок взаємодії з водною фазою, утворюючи міжмолекулярні асоціати чи сприяти зміні характеру молекул на межі розподілу фаз. Вони можуть також брати участь в обміні та взаємодії з іонами Гідрогену та металів, наприклад, Кальцію, а крім того, з органічними молекулами меншої молекулярної маси (табл. 5.3). При додаванні їх до рідкої харчової системи в процесі приготування харчового продукту, згущувачі та гелеутворювачі зв'язують воду в результаті чого харчова колоїдна система втрачає свою рухливість і консистенція харчового продукту змінюється: зростає в'язкість та підвищується гелеутворення.

Переважає більшість гідроколоїдів відносяться до класу полісахаридів, за винятком полімеру білкової природи – желатину.

Гідроколоїди можуть виконувати роль фізіологічно-функціональних інгредієнтів у організмі людини. Вони забезпечують нормальну роботу кишківника, знижують рівень холестерину, контролюють рівень цукру в крові, проявляють пребіотичний ефект, адсорбуючи жовчні кислоти, токсини, електроліти та взагалі позитивно впливають на здоров'я людини. Ці полісахариди входять у групу геміцелюлоз, які відносяться до групи харчових волокон, які можуть слугувати рецептурними інгредієнтами функціональних продуктів і надавати останнім лікувально-профілактичних властивостей.

Таблиця 5.3

### Стабільність гелів

Умови гелеутворення	Стабільність гелів
При підкисленні	При pH < 4 або у присутності іонів Ca <sup>2+</sup>
При температурі нижче 32–39 °C	При pH > 4,5 термооборотні, стійкі до кислот
Міцних гелів не утворює	
При температурі нижче 49–55 °C, в присутності іонів Ca <sup>2+</sup>	При pH > 3,8 термооборотні, стабільні при заморожуванні/відтаюванні
При температурі нижче 49–55 °C, в присутності іонів K <sup>+</sup>	При pH > 8 термооборотні, нестабільні при заморожуванні/відтаюванні
В суміші з к-карагеном, ксантаном	Не желує
В суміші з камеддю рожкового дерева	
При охолодженні	Стійкі до розрізів, схильні до синерезису
При pH < 4 та вмісту сухих речовин в системі 55–80 %, при температурі нижче 60–90 °C	Термонеоборотні
У присутності іонів Ca <sup>2+</sup> (> 200 мг/л). При температурі нижче 40–60 °C	Термооборотні



### 5.3. Синергізм

Синергізм (з грецької *syn* [su] разом; [ergos] – діючий – це взаємодія двох або більше компонентів (факторів), які характеризуються тим, що їх спільна дія істотно перевищує ефект кожного компонента окремо (примножуючий ефект). Використання ефекту синергізму – один з найбільш ефективних підходів до створення високоефективних, селективних, функціональних систем у технології харчових продуктів. Синергізм компонентів харчових систем може виявитися простим підсумовуванням або потенціюванням ефектів. Ефект підсумовування (адитивний) спостерігається при простому додаванні окремих ефектів кожного з компонентів. Якщо при введенні декількох речовин їх загальний ефект перевищує (іноді істотно) суму ефектів окремих речовин, це свідчить про потенціювання (справжній синергізм).

Синергізм може бути прямий (якщо обидві сполуки діють на один субстрат) або непрямий (при різній локалізації їх дії). Здатність однієї речовини в тій чи іншій мірі зменшувати ефект іншого називають антагонізмом. Це явище, як впливає із вище сказаного, протилежне синергізму. Крім того, виокремлюють так званий синергоантагонізм, при якому одні ефекти комбінованих речовин посилюються, а інші послаблюються.

#### 5.3.1. Синергізм у системах харчових гідроколоїдів

З точки зору фізичної хімії – студнеподібні, желюючі в'язко-рідкі продукти – це желеподібні системи. Роль гелеутворювача (студнеутворювача) найчастіше виконують полісахариди (деколи білки). Використання в таких системах сумішей харчових добавок, які володіють гелеутворюючими властивостями та синергічним ефектом, дозволяє коригувати нестабільні функціонально-технологічні властивості сировини і продукту, а також знизити економічні витрати на досягнення необхідного ефекту.

Основними вимогами, які ставляться до функціональних властивостей гелеутворювачів, це низька критична концентрація гелеутворення, висока міцність, відсутність синергізму. Крім того, враховуються санітарно-гігієнічні показники, органолептичні властивості добавки, зручність застосування і ціна. Всі вище названі параметри можуть бути досягнуті зменшеними витратами і кращим результатом при використанні декількокомпонентної системи синергетиків.

Одним з найбільш ефективних гелеутворювачів є альгінат, основні недоліки якого (відносна «крихкість» гелів та наявність часткового синергізму), можна усунути при його спільному використанні з іншими полісахаридами, наприклад, з пектином, який позбавлений цих недоліків. Застосування таких композицій дозволяє цілеспрямовано регулювати структурно-механічні властивості гелів (холодців), а також знижувати витрати на виробництво продукції. Багато дослідників відзначають синергізм між каррагенаном та галактоманнанами (камедь рожкового дерева, гуарова камедь, камедь тари і т.д.).

За останні три роки в лабораторії ЗАТ «Компанія Мілорд» було вивчено

явище синергізму деяких харчових полісахаридів. Результати досліджень застосували у створенні рецептур і технологій харчових добавок – стабілізуючих комплексів на основі альгінатів, каррагенанів, пектинів, різних камедей.

З усього сказаного випливає, що комплекси харчових стабілізаторів/загусників представляють собою складні суміші полісахаридів, кожен з яких впливає на властивості створеного продукту. Очевидно, що при варіюванні співвідношення полісахаридів у суміші можна регулювати властивості композиції в цілому. Саме цей факт дозволив створити різні комплекси для різних потреб (соусів, заливних м'ясних і рибних, желе та ін.).

### 5.3.2. Фактори, що впливають на прояв синергізму

Показники сумішей гелеутворювачів – полісахаридів, що визначають ступінь і природу синергізму, такі:

- 1) диспергованість сухих порошоків у воді та розчинах;
- 2) рН системи;
- 3) в'язкість системи;
- 4) в'язкість системи після термообробки;
- 5) органолептичні показники систем (опосередковано);
- 6) наявність синергізму в системі;
- 7) структурно-механічні показники системи;
- 8) концентрації гелеутворювачів і добавок (при їх наявності).

Різні синергетичні комбінації гідроколоїдів можуть по різному впливати на в'язкість колоїдних розчинів чи на умови утворення драглів (гелів). Технологічні функції гідроколоїдних сумішей різноманітні, що робить їх перспективними для застосування в харчовій промисловості. Комбінації гідроколоїдів з урахуванням різних фізичних факторів, дозволить їх використати для покращення реологічних характеристик харчових продуктів.

## 5.4. Камеді з кори дерев

### 5.4.1. Камедь гхаті

Камедь гхаті (E 419) (рис. 5.2) – екстракт дерева *Anogeissus latifolia* родини *Combretaceae*, які проростають в Індії. Цей полісахарид складається із залишків D-арабінози, D-галактози, D-монази, D-рамнози і D-глюкуронової кислоти в співвідношенні 10:6:2:1:2. Основний ланцюг складається із залишків галактози, зв'язаних  $\beta$ -(1,6)-глікозидними зв'язками. Молекулярна маса приблизно 12000.



Рис. 5.2. Камедь гхаті

За зовнішнім виглядом це коричневого кольору, скловидний у формі сльози або червонуватий порошок. Розчини цієї камеді більш в'язкі, ніж розчини гуміарабіка. Добре розчинна у холодній воді (до 90 %) та посередньо розчиняється в органічних розчинниках.

Краплини смоли камеді гхаті збирають вручну і, незалежно від забарвлення та залишків кори, сортують на групи різної якості залежно від домішок кори та ін. При споживанні продуктів з вмістом камеді гхаті, остання не засвоюється організмом людини.

Застосовують камедь гхаті як стабілізатор емульсій та дисперсій, використовується разом з гуміарабіком або замість нього; в фармацевтичній та косметичній галузях промисловості; у виробництві різних масел.

Наведемо деякі гігієнічні норми, які характеризують камедь гхаті, токсичні елементи, мкг/кг не більше:

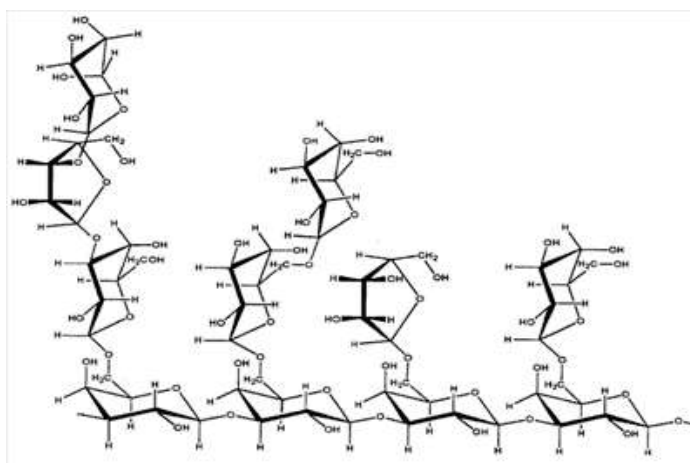
Плюмбум	10,0
Арсен	3,0
Радіонукліди, Бк/кг, не більше:	
Цезій – 137	160
Стронцій – 90	90
Мікробіологічні показники:	
КМАФА-М, КУО/г, не більше	$5 \cdot 10^3$
БГКП (колі форми), не допускаються в	1,0 г
Патогенні, в т.ч. сальмонели, не допускаються в	25 г
Плісень та дріжджі, КУО/г, не більше	500

#### 5.4.2. Трагакант. Трагакантова камедь

Трагакант (рис. 5.3.) – Gummi tragacanthae (E 413), це суміш кислих полісахаридів, кислотність яких обумовлена уроновими кислотами. Басорин, нейтральна фракція полісахаридів, становить 60–70 % камеді. Кисла фракція (арабіногалактуронам) складається з двох полісахаридів. Один з них – арабіногалактан, інший – трагакантова кислота, яка побудована з галактуронової кислоти, ксилоли, фруктози й галактози.



a)



б)

Рис. 5.3. Трагакант

a) арабіногалактан; б) трагакантова кислота

Дослідниками вивчена будова і описана структура окремих камедей. Арабіногалактан окрім D-арабінози і D-галактози містять незначну кількість L-рамнози і D-галактуронової кислоти. Основний ланцюг цього полісахариду побудований із залишків галактопіраноз, які здебільшого з'єднані 1→6 зв'язками і невеликою кількістю 1→3 зв'язків. Сильно розгалужені частини макромолекули включають залишки арабінофураноз із зв'язками 1→2, 1→3, 1→5. Частка кислот фракції (арабіну) становить 8–10%. Окрім того, є крохмаль, целюлоза, вода, мінеральні речовини.

Трагакантова камедь – природний полісахарид. Засохла камедь це смола, яка витікає з надрізів стебел або гілок рослини – колючого куща астрагала трагакантового *Astragalos tragacanthae* (рис. 5.4). Джерелами отримання комерційної камеді слугують 12–15 видів цієї рослини.



*Рис. 5.4. Астрагал трагакантовий*

Традиційні райони заготівлі – це південно-східні райони Турції, північно-західний та південний Іран.

На ринках Європи фігурують два сорти трагакантових камедей: персидський трагакант та анатолійський трагакант. На кордонах Пакистану, Індії, Афганістану отримують камедь відому як Chitral gum – камедь Гітрала.

У минулому заготівлі здійснювались на Кавказі, в Туркменії. Камедь збирають у періоди, які передують цвітінню рослини. Камедь у цей час виділяється у вигляді в'язкої маси, яка за короткий час застигає твердими шматками. Через 5–6 днів після підсихання камедь збирають та сортують за забарвленням: білі сорти застосовують у фармацевтичній і харчовій промисловостях, жовті та бурі – для технічних потреб (рис. 5.5.).



*Рис. 5.5. Природна камедь трагаканта*

Природна камедь складається із басорину (60–70 %) та арабін ану (8–10 %), тритерпенових сапонінів, флавоноїдів (кверцетин, кемпферол, ізорафетин та ін.), стероїдів, кумаринів, вітамінів, слизі та барвних речовин,

органічних кислот, мінеральних солей, мікроелементів: великої кількості Феруму, Кальцію, Фосфору, Магнію та Натрію, Силіцію, Мангану. Астрагал вибірково нагромаджує Селен.

Камедь трагаканту (рис. 5.6.) за своїм виглядом нагадує сплющені, пластинчаті прями або зігнуті, або спіральньо скручені шматки смоли товщиною 0,5-2,5 см до 3 см у довжину. Забарвлення такої камеді варіює від білого до блідо-жовтого кольору. Деякі види можуть мати червонувато-коричневий відтінок.



Рис. 5.6. Трагакантова камедь

Ця камедь немає запаху, добре розчиняється у холодній воді, здатна набухати. Трагакантова камедь повільно набрякає у воді з утворенням в'язких суспензій або напівгелів; розчиняється в теплій воді з утворенням в'язких розчинів; максимальний рівень гідратації досягається через 24 години, реологічні властивості розчинів трагаканту стабільні в часі, але змінюються залежно від категорії погодження камеді та ступеню очищення. Розчини стійкі в межах рН від 3,0 до 8,5 з природним показником рН 4–5. Гідрофільно-ліпофільний баланс, який є важливим показником при виборі емульгатора для водно-жирових емульсій різного типу (прямого типу – майонези, оберненого типу – маргарини), для трагаканту дорівнює від 11,0 до 13,9. Трагакант особливо стійкий відносно кислотного гідролізу.

Використовують трагакантову камедь при виготовленні соусів, майонезів, морозива, десертів, начинок до печива, покриття для фруктів. Крім цього, цю камедь застосовують у харчовій промисловості при виробництві:

- молочних, м'ясних і рибних продуктів;
- як стабілізуючий агент у молочних напоях, з наповнювачами із ягід та фруктів;
- для отримання кремової консистенції морозива та вершків;
- для забезпечення кристалізації льоду;
- для отримання вологи і приготування розсолів у м'ясопереробній промисловості;
- як агент при утворенні желе;
- кондитерських виробів і мармеладі (рис. 5.8.).



Рис. 5.7. Використання трагакантової камеді:

а) соуси; б) майонези; в) морозиво; г) начинки до печива; д) покриття фруктів





*Рис. 5.8. Використання трагакантової камеді:*

- а) стабілізуючий агент у молочних напоях; б) забезпечення кристалізації льоду; в) приготування розсолів у м'ясопереробній промисловості*

Допустима норма споживання трагаканту на добу складає не більш 2 г/кг ваги.

Трагакантова камедь (харчова добавка Е 413) дозволена для використання в багатьох країнах світу.

Крім цього, цей полісахарид використовується у фармацевтичній галузі при виготовленні різних суспензій, як основа для таблеток і пілюль.

Трагакант це продукт слизового переродження паренхімних клітин серцевини чагарників астрагалів. Це крихка, щільної консистенції камедь, у вигляді шматків різного розміру і форми, сильно набухає у воді. Вона важко перетворюється у порошок, тому її подрібнення проводять у підігрітих залізних ступках. Порошок трагаканту поглинає до 80 об'ємів води, утворюючи в'язкі густі холодці. Такі ж в'язкі гелі утворюються при диспергуванні порошку трагаканта в спирті, гліцерині, жирному маслі. Слиз трагаканта практично не знижує поверхневого натягу, в процесі зберігання не піддається впливу мікроорганізмів, її в'язкість у процесі зберігання зростає.

Камедь трагаканту застосовують при виробництві зубних паст, кремів для бриття, косметичних масок і емульсій, лаків до волосся, туші для вій, рум'ян, лосьйонів і гелів для укладки волосся.

### **5.4.3. Гуміарабік**

Гуміарабік (Е 414) – це полісахарид, до складу якого входять галактоза, арабіоза, рамноза і глюкоранова кислота. Він ще має назву – аравійська камедь. Гуміарабік виділяється такими видами акації як *Acacia Senegal* і *Acacia Seyal*. Існують деякі хімічні відмінності між цими двома типами камеді роду *Acacia*, якими і обумовлені відповідні властивості (рис. 5.9.).

Гуміарабік з акації сенегальської має більшу молекулярну масу, більш розгалужену хімічну структуру. Водні розчини цієї камеді не характеризуються високою в'язкістю при концентрації менше 30 %.

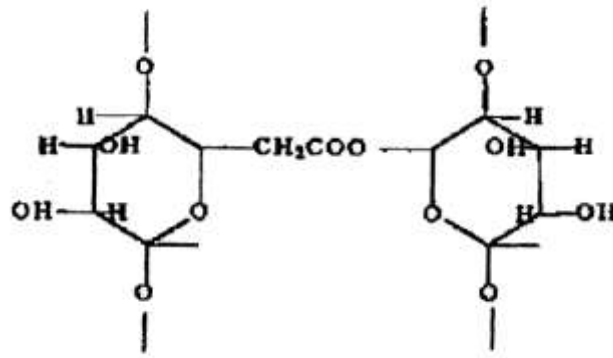


Рис. 5.9. Структурна формула гуміарабіку (дві полісахаридні ланки)



Рис. 5.10. Джерела камеді гуміарабіку – *Acacia Senegal*

Гуміарабік містить клітковину, має гідрофільно-ліпофільний баланс, що дорівнює 12. Встановлено, що він містить 2 % термочутливих білків, які відповідають за емульгуючу здатність даного полісахариду.

Також гуміарабік іноді отримують з деревного соку абрикоси або сливи. Смолу відділяють від кори дерев і подрібнюють до білого порошку.

Молекулярний гуміарабік доволі еластичний, він легко розподіляє частинки жиру в продуктах, добре утримує вологу, може регулювати точку замерзання. В харчовій промисловості використовується як текстурант, емульгатор, плівкоутворювач, піногасник і стабілізатор емульсії (рис. 5.11.).



Рис. 5.11. Продукти, в яких використовується гуміарабік:  
 а) текстурант; б) емульгатор; в) стабілізатор

Гуміарабік добре розчиняється навіть у холодній воді. При нагріванні розчину до кипіння в ньому утворюються цукри, що також пояснює його широке застосування в харчовому виробництві. В кондитерській і

хлібобулочній промисловості він запобігає процесу оцукрення, утворення грудочок і піни, при цьому повністю зберігається смак продукту (наприклад, у виробництві печива, цукерок, пастили, глазури та ін.) (рис. 5.12.).



*Рис. 5.12. Гуміарабік у кондитерській та хлібобулочній промисловості:  
а) печиво; б) цукерки; в) глазур*

В молочній промисловості гуміарабік використовується при виготовленні йогуртів, морозива та кремів (рис. 5.13.). Використання гуміарабіку дозволяє збільшити об'єм продукту і приготувати стійку емульсію.



*Рис. 5.13. Використання гуміарабіку в молочній промисловості:  
а) йогурти; б) морозиво; в) креми*

Як емульгатор, гуміарабік використовується також при виробництві газованих і безалкогольних напоїв (рис. 5.14).



*Рис. 5.14. Використання гуміарабіку при виробництві газованих та безалкогольних напоїв*

Експертний комітет по харчових добавках ФАО/ВОЗ не встановлює обмежень щодо використання гуміарабіку в харчових цілях.

#### **5.4.4. Камедь карайї**

Камедь карайї (E 416) – природний полісахарид, засохла камедь (смола, що витікає із надрізів стебел та гілок) із дерева *Sterculia Urens* (Індія), а також у



інших видів *Sterculia* (насіння *Sterculiaceae*) або *Cochlospermum gossypium*.

З хімічної точки зору камедь карайї – це кислий полісахарид, побудований із залишків D-галактози, L-рамнози, D-галактуронової кислоти, D-глюкуронової кислоти та оцтової кислоти. Головний ланцюг складається із D-галактози, L-рамнози і галактуронової кислоти в співвідношенні 4:6:5, зв'язаних L-(1,2)- і L-(1,4)-глікозидними зв'язками, з галактуроновою кислотою та  $\beta$ -(1,3)-зв'язком з глюкорановою кислотою. Сума уронових кислот близько 37 % мас., ацетильних груп 8–13 % мас. Молекулярна маса ~ 800000. Вона здатна до гідратації і набрякає в холодній воді протягом декількох годин з утворенням неоднорідного густого гелю. Показник рН розчинів від 4–5 з деякою здатністю до буферної дії. При додаванні лугу протікає деацетилювання камеді та модифікація функціональних її властивостей. Вона не є нейтральною речовиною, іноді має запах оцтової кислоти.

За зовнішнім виглядом та властивостями камедь карайї це напівкристалічні, напівпрозорі краплі від блідо-жовтого до рожево-коричневого кольору або порошок від блідо-сірого до рожево-коричневого кольору з характерним запахом оцтової кислоти. Цей полісахарид добре розчиняється у гарячій воді. Камедь, яку постачають для виробництва може містити сторонні домішки, наприклад, куски кори дерева, які необхідно видалити.

Використовують камедь карайї у харчовій промисловості при виготовленні молочних продуктів – сиркових десертів, йогуртів, кондитерських виробів – цукерок, желе, зефіру.

У деяких людей камедь карайї може викликати алергію. В організмі людини не відбувається метаболічного розпаду карайї, і толерантний рівень вмісту даної речовини – 10 г на добу сприймається без побічної дії.

Об'єднаний експертний комітет ФАО/ВОЗ по харчових добавках встановив для камеді карайї допустиму добову норму споживання 0-20 мг/кг маси тіла.

#### 5.4.5. Абрикосова камедь

Абрикосову камедь отримують з дерева *Armeniaca vulgaris* Lam, яке в дикому виді проростає в Середній Азії, Північно-східному Китаї, в Центральній частині Дагестану та на території України (рис. 5.15.).

Камедь містить у своєму складі глюкуронову кислоту (до 16 %), галактозу (до 44 %), арабінозу (до 41 %). Домішки білкових речовин у ній не перевищують 0,6 %. За своїм складом і розчинністю камедь абрикоса подібна до гуміарабіку.



Рис. 5.15. Дерево, з якого отримують абрикосову камедь

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

Абрикосова камедь утворює в'язкі розчини які характеризуються емульгуючою та обволікаючою здатністю. Вона замінює імпортований гуміарабік.

Промисловий випуск абрикосової камеді – це порошок білого або жовтуватого кольору. Використовують цю камедь як загущувач та емульгатор у засобах по догляду за шкірою. Це в основному, креми, маски, гелі для душу, шампуні. У медицині застосовують при лікуванні кишково-шлункового тракту тощо.

За розчинністю у воді, в'язкістю та емульгуючою здатністю до абрикосової камеді подібні камедь сливи (*Prunus domestica*) і камедь черешні (*Prunus avium*). Камедь вишні (*Prunus vulgaris*) відноситься до слабо набрякаючих камедей і не може замінювати абрикосову камедь. Камедь, подібну за властивостями продукує акація срібляста (*Acacia dealbata*), що акліматизувалась на Чорноморському узбережжі Кавказу. До цієї ж групи камеді слід віднести гумміларикс, який одержують з сибірської модрини (*Larix Sibirica ledeb.*)

#### 5.4.6. Камедь бальзамового дерева

Бальзамове дерево – це досить велике дерево, висота якого може перевищувати 16 метрів. Поширене в різних районах Центральної Америки (рис. 5.16.).



Рис. 5.16. Бальзамове дерево та його камедь

Для отримання бальзаму, який надходить до продажу, використовується унікальна процедура. Слід постукати по стовбуру дерева біля його основи будь-яким тупим предметом. Потім роблять надріз зовнішнього шару кори. Його обпалюють звичайним палаючим факелом. Через кілька днів виступає камедь з надрізу. Її збирають особливими вбираючими ганчірками. Потім виварюють ці ганчірки, які були просякнуті камеддю бальзамового дерева. Після чого, цей відвар перетворюється в сирий бальзам. Отриманий засіб піддають різноманітним процесам перегонки та очищення. Кінцевий продукт має запах та темний відтінок. Консистенція, склад, забарвлення цього сироподібного бальзаму різні, залежить від ступеня очищення.

В камеді бальзамового дерева виявлено у значній кількості бензойну, коричну кислоти, смоли, кумарин, ванілін, фарнезол та інші складники.

Застосовують камедь бальзамового дерева в фармацевтичній

промисловості при виготовленні засобів догляду за шкірою, у медицині – при лікуванні виразок, опіків, порізів. Застосовують у ветеринарії для боротьби з паразитарними захворюваннями у курей, собак, коней тощо (рис. 5.17.)



Рис. 5.17. Застосування камеди бальзамового дерева

#### 5.4.7. Смола сандарака

Сандарак – безколірна або світло-жовта духм'яна смола; склоподібна речовина, яка при температурі 100–130 °С стає м'якою; густина 1,05–1,09 г/см<sup>3</sup>, кислотне число – 117-155. Не розчиняється смола сандарака у воді, але розчиняється в спиртах (етанол, метанол). Отримують цю смолу із кори сандаракового дерева або калітриса *Tetraclinis articulata* (*Callitrus quadrivalis*) з родини кипарисових, які ростуть у Північній Африці. Сандарак – жовтуватобілі або з бурим нальотом зерна, які потім відповідно обробляють (рис. 5.18.).



Рис. 5.18. Сандаракове дерево *Tetraclinis articulata* та його смола

До складу сандарака входять три смоляні кислоти, резен, ефірні масла. Використовують смолу сандарака при виготовленні лаків. При цьому ще для міцності додають пластифікатори, забарвлені в оранжевий або коричневий колір. Застосовують у створенні різних восково-смоляних композицій, які застосовують у фармацевтичній, косметичній промисловостях тощо.

#### 5.4.8. Смола модрина

Смола модрина (арабіногалактан, E 409) отримують з сибірської модрина *Larix siberica ledeb.*, так як і гуміарабік, її розчини, в тому числі концентровані, мають низьку в'язкість. Ці розчини стійкі до дії солей, кислот і лугів та можуть стабілізувати емульсії і суспензії (наприклад, концентрати ароматизаторів). Смола модрина немає смаку тому може надавати низькокалорійним продуктам при їх споживанні відчуття наповненості цим продуктом у роті. Цю камедь ще називають гумміларикс (рис. 5.19.).



*Рис. 5.19. Модрина та її смола*

Застосовують смолу модрини (гумміларикс) при виробництві зубних паст, кремів, дезінфекторів ротової порожнини, засобів для лікування пародонтозів, серцево-судинних хвороб (рис. 5.20.).

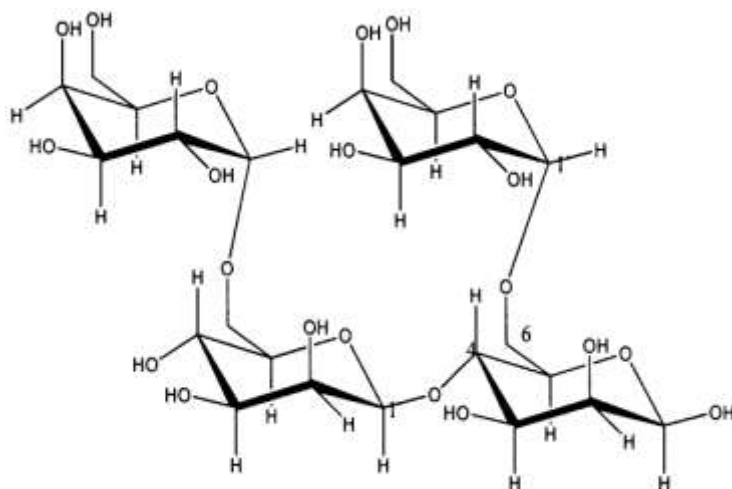


*Рис. 5.20. Застосування арабіногалактану*

## 5.5. Камеді насіння рослин

### 5.5.1. Галактоманани

Галактоманани – резервні полісахариди насіння бобових. Незалежно від джерела одержання вони мають особливості будови: лінійний ланцюг із залишків D-манопіранози, які з'єднані  $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4 зв'язками. Частина з них у положенні C-6 несе поодинокі залишки галактопіранози (рис. 5.21.).



*Рис. 5.21. Структурний фрагмент галактоманану*



Молекула галактомананів складається з залишків галактози та лактози в різних співвідношеннях, при цьому маноза утворює основний каркас з приєднаними боковими залишками галактози, структурний фрагмент молекули галактоманану з манозовим каркасом (внизу) і приєднаним залишком галактози (зверху) представлена на рис. 5.21.

Також полісахариди відрізняються співвідношенням між манозою і галактозою та ступенем розгалуженості. Деякі з них, наприклад, гуаран з насіння гуара (Guar gum) або полісахарид цареградських рожків *Ceratonia siligna* (logust bean gum), отримують у промислових масштабах і використовують як загусники або стабілізатори суспензій та емульсій. Існує препарат гарем у вигляді мікрогранул гелеутворюючих волокон, що застосовується як гіпоглікемічний, гіпохолестеринемічний та антигіпертензивний засіб.

Залежно від співвідношення галактоза:маноза розділяють:

- ✓ камедь пажитнику сінного (1:1);
- ✓ гуарова камедь, гуар, гуаран E 412 (1:2);
- ✓ камедь тари, цезальпінії колючої (карайї) E 417 (1:3);
- ✓ камедь рожкового дерева E 410 (1:4).

Технічний продукт – це подрібнений ендосперм (борошно) насіння відповідної культури, від якого відділені зародок і насіннева оболонка. Такий продукт містить від 60 % до 80 % галактомананів, все інше припадає на вологу, білки, жири, мінеральні речовини. За необхідності його очищують хімічними методами.

Галактоманани широко використовуються в харчовій промисловості як стабілізатори і згущувачі при виробництві майонезу, соусів, молочних продуктів, морозива, желе, м'ясних виробів, у хлібопекарському і кондитерському виробництві. Оскільки в організмі людини відсутні ферменти та відповідна кишкова флора, які здатні розщеплювати галактоманани, тому вони виводяться з кишківника в незмінному вигляді. Оскільки галактоманани належать до гетерополісахаридів, то за своєю дією, подібні до харчових волокон. Використовують ці полісахариди при виготовленні дієтичних продуктів.

### 5.5.2. Камедь гуари

Камедь гуари отримують із бобів гуари – бобового дерева *Cyatopsis tetragonoloba*. Вирощують цю рослину, яка є джерелом гуарової камеді в Індії та Пакистані (рис. 5.22.).



Рис. 5.22. Бобове дерево *Cyatopsis tetragonoloba* – джерело гуарової камеді

Гуарова камедь – це вуглеводневий полімер. Гуар – полісахарид з групи галактомананів, де від основного ланцюга, який складається з ланок манози, відходять бокові ланки галактози. Причому на одну ланку галактози припадає дві ланки занози. Таким чином складається камедь гуари із 64–67 % D-манози та 33–36 % D-галактози. У гуари залишок галактози приєднаний до кожного другого залишку занози. За хімічною будовою гуарова камедь – неіоногенний полісахарид рослинного походження. Молекулярна структура – це прямий ланцюг, утворений галактозою і занозою, таким чином, гуарова камедь належить до галактоманнанів. Співвідношення занози і галактози складає приблизно 2:1. Гуарова камедь має велику молекулярну масу (рис. 5.23.).

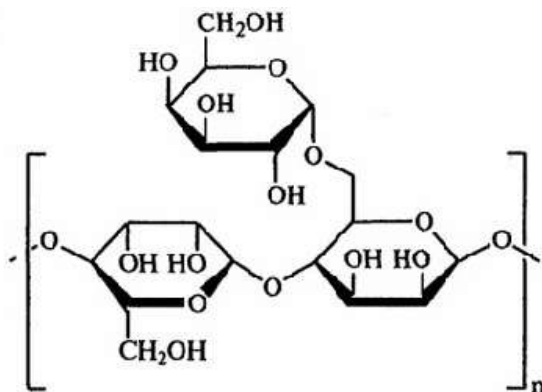


Рис.5. 23. Формула гуарової камеді

Емпірична формула  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Активні речовини і розчинні харчові волокна, містять білок (~ 50 %), жири (0,5 %), галактоманани (~ 80 %). В'язкість: 1 % розчин гуару володіє псевдо пластичними і тиксотропними властивостями. Його в'язкість становить 3000–7000 сП, яка має здатність до зростання впродовж доби на 25–30 %.

Гуарова камедь – це полісахарид, який набухає у холодній воді, однак при нагріванні розчину гуарової камеді скорочується час для отримання розчину найбільшої в'язкості. Досягнення в'язкості залежить від температури, часу, концентрації рН, швидкості перемішування і розмірів частинок порошку. В холодній воді максимальна в'язкість може бути досягнена через 1–4 години. Добре розчинний у гарячій воді, але не розчинний у більшості органічних розчинників (рис. 5.24.).



Рис. 5.24. Гуарова камедь – добавка, яку додають при виготовленні продуктів

Смола міститься в ендоспермі зерна стручкової рослини двох типів, які ростуть в Індії. Боби довжиною до 15 см, містять від 6 до 9 насінин діаметром 2–3 мм. Насіння містить до 70 % камеді (вищий полісахарид – галактоманнан). Гуар (E 412) використовують у харчовій промисловості, містить (%):

полісахариди – 85,0; протеїн – 3,7; сиру клітковину – 1,5; золу – 0,6; вологу – 5–8. Гуар має нейтральний смак та запах, розчиняється в холодній воді; утворюючи в'язкі розчини рН 2,5–7,0. Камедь гуару отримують простим помолом насіння *Cyamopsis tetragonoloba* L. Ендосперм відділяють у процесі подрібнення, просіювання та помелу на дрібний порошок. Завдяки багатостадійному процесу очищення, отримують сорти гуару тонкого помелу, вищої в'язкості, із збільшенням отримання фракції галактоманнану (рис. 5.25).

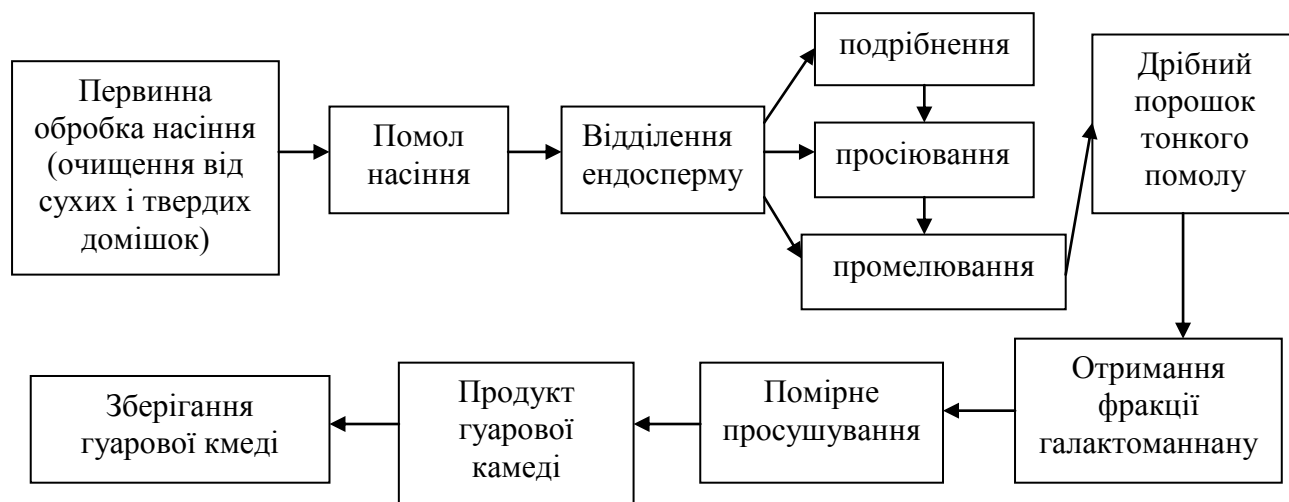


Рис. 5.25. Схема отримання камеді гуари з насіння бобового дерева *Cyamopsis tetragonoloba* L

Хімічні реагенти в такій технології не застосовуються. Для отримання порошку гуари насіння просушують але не пересушують. Якщо ж насіння пересушене, то його злегка змочують водою перед подрібненням.

Відповідно до технологічного процесу зерна піддають подрібненню, тверді частинки просіюють і потім розмелюють на дрібний порошок. Вміст твердих сторонніх домішок (лущення і зернових зародків), що залишилися в продуктів, залежить від якості механічного очищення. Далі, вода випаровується при нагріванні. Гуарова камедь є гігроскопічним продуктом, вологість порошку може досягти 11 %.

Використовують гуарову камедь у хлібопекарському виробництві, як стабілізатор для сирів, заморожених десертів та інших молочних продуктів, джемів, желе, соусів, харчових концентратів, сиропів і топінгів, як фіксуєний агент для жирів та олій, як ущільнювач для соусів, і навіть як сполучний агент при виробництві кормів для домашніх тварин.

Властивості камеді практично не змінюються в слабко кислому середовищі. Камедь гуару не стійка при рН < 3,5. Температура та концентрація солі суттєво не впливають на властивості гуарової камеді. Вона погано переносить механічну дію.

Розчинність: гуарова камедь – це натуральний рослинний полімер, у якого не потрібне нагрівання для досягнення повної в'язкості. Отриманий розчин мутний на вигляд, оскільки в ньому присутні нерозчинні частинки ендосперму.

Виробники: Grover Company, India Glycols Ltd., Rajendra Gum Technology

та багато інших зарубіжних виробників. На вигляд гуарова камедь – це порошок від білого до світло-жовтого кольору, практично без запаху. Камедь добре диспергує в холодній і гарячій воді утворюючи колоїдний розчин. Розчин гуарової камеді стабільний при температурі не вище 90°C і рН 4–10,5; рН (1% розчин) 5,5–7,0, добрий емульгатор, регулює в'язкість, стабілізує емульсії, надає кремової консистенції емульсійним продуктам, підвищує еластичність емульсійних сумішей та надає достатньо добру стійкість у процесах заморожування–разморожування.

Таблиця 5.4

**Фізико-хімічні та мікробіологічні характеристики  
порошкоподібної гуарової камеді**

<b>Показники</b>	<b>Стандартні значення</b>
Вологість (%)	12% max
В'язкість (cps)	700 cps min
Протеїн	0,5,00% max
Зольність	01,00% max
Камедь	81,00% min
рН	5,50 – 7,00
Арсен	3 ppm max
Плюмбум	2 ppm max
Меркурій	1 ppm max
Кадмій	1 ppm max
Важкі метали	20 ppm max
Крохмаль	відсутній
Органічні перекиси	0,7 max
Фурфурол	1 ppm max
Загальний вміст бактерій, г	5000 max
Плісень і дріжджі, г	200 max
Сальмонелла, 25г	негативно
Кишкова паличка, 5г	негативно
Бацила ехіноцереус, г	негативно
Ентеробактерії, г	негативно
Стафілокок, г	негативно

Гуарова камедь часто використовується в поєднанні з багатьма іншими камедями, наприклад ксантановою камеддю і при цьому відбувається синергічна реакція. Наприклад, суміші гуарової камеді та ксантану мають набагато вищий ступінь в'язкості, ніж окремо взяті камеді. Використовуються такі суміші для стабілізації салатних приправ і соусів, супів тощо. Гуарову камедь також часто змішують з карагенаном і камеддю ріжкового дерева при виготовленні морозива. Гуар дуже добре сумісний з багатьма компонентами їжі, забезпечуючи цільовому продукту слизисту текстуру, добре розчинний у воді. Крім цього, гуарова камедь сумісна ще з багатьма іншими рослинними компонентами, такими як агар-агар, карагенан, камедь рожкового дерева,



пектин, метилцелюлоза, які покращують консистенцію. Такі комбінації можуть мати взаємний позитивний вплив. На підприємства харчової промисловості гуарова камедь постачається у вигляді добре помеленого порошку білого відтінку з характерним запахом.

Також у харчових продуктах гуарову камедь використовують як загущувач, який має такі властивості: регулює в'язкість, стабілізує емульсії, надає кремоподібної консистенції продуктам. У молочних продуктах гуарову камедь застосовують для збереження вологи, в заморожених – як регулятор в'язкості, для надання однорідної структури. В процесі виробництва сиру гуарова камедь сприяє утворенню згустка та збільшує вихід продукції.

Цю харчову добавку використовують у майонезах, молочних десертах, морозиві, кетчупі, салатних соусах, продуктах швидкого приготування. Також її використовують при виробництві варених ковбас та ліверно-паштетних виробів, оскільки гуарова камедь зв'язує воду на етапі куттерування, а в процесі варіння збільшує в'язкість водної фази, перешкоджаючи вільній дифузії жиру; запобігає виділенню води у процесі зберігання.

Також варто мати на увазі, що важливою характеристикою гелів, які здатні утворювати гуарова камедь, є залежність її властивостей від температури. Бажано, щоб структурно-механічні та споживчі характеристики засобу якомога менше залежали від температури. У більшості випадків підвищення температури приводить до значного зниження реологічних показників і, відповідно, до зниження споживчих характеристик.

Вчені вважають, що вона практично не всмоктується у кишківнику, сприяє зменшенню апетиту та ефективно знижує рівень холестерину і насичених жирів в організмі. Таким чином, гуарова камедь використовується в харчовій промисловості, де передбачається застосування її таких властивостей:

- для регулювання в'язкості;
- для стабілізації емульсії;
- для надання продуктам кремоподібної консистенції;
- для підвищення еластичності продуктів;
- в молочних продуктах – для утримання вологи, для надання кремоподібної структури низькокалорійним продуктам;
- у заморожених продуктах – для запобігання росту кристалів льоду;
- для збільшення об'єму продукції при виготовленні сирів;
- у кондитерських виробках – як покращувач якості тіста;
- у продуктах швидкого приготування – для надання однорідної консистенції;
- у 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 такий вплив на організм:

- нормалізує кишкову флору;
- очищає організм від токсинів, сприяє зменшенню апетиту.

Обробляють і виготовляють гуарову камедь в основному у США, Африці, Канаді та Австралії.

### 5.5.3. Конжакова камедь

Конжакова камедь або коньячна (E 425) – для виробництва якої, використовують природну сировину кореневої бульби рослини *Amorphophallus* (рис. 5.26.). Емпірична формула  $(C_6P_{10}O_5)_n$ , де  $n = 1200 - 12000$ . Молекулярна маса 200000 – 2000000.



*Рис.5.26. Рослина Amorphophallus*

Це нейтральний полісахарид, глюкоманан, складається з D-глюкози і D-манози у співвідношенні від 1:4 до 2:3. Структурна формула – нерозгалужений ланцюг з мономерів глюкози і манноза, зв'язаних  $\beta$ -(1,4)-глікозидним зв'язком, або слабо розгалужений.

Приблизно кожна 9 і 19 мономерна ділянка основного ланцюга ацетильовані.

Отримують конжакову камедь, як правило з трирічної кореневої бульби вагою понад кілограм, яку розрізають, подрібнюють і просіюють. Потім отримане борошно у воді набрякає, після чого обробляють вапняним молоком та фільтрують. Глюкоманан осаджують з фільтрату спиртом і висушують (рис. 5.27).

Конжакова камедь диспергується в холодній і гарячій воді з утворенням високов'язких розчинів з рН 4,0–7,0. Розчинність зростає при нагріванні та 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 як в'язучий агент. За властивостями до згущення і утворення желе конжакова камедь знаходиться між гуаровою і ксантановою. Вона може використовуватися як згущувач та в'язуча добавка в кондитерських виробках. Камедь можна використовувати як заміник жиру в знежирених і низькожирних м'ясних продуктах. Конжакова камедь сприяє створенню потрібної текстури напоїв, желе та йогуртів (рис. 5.28).

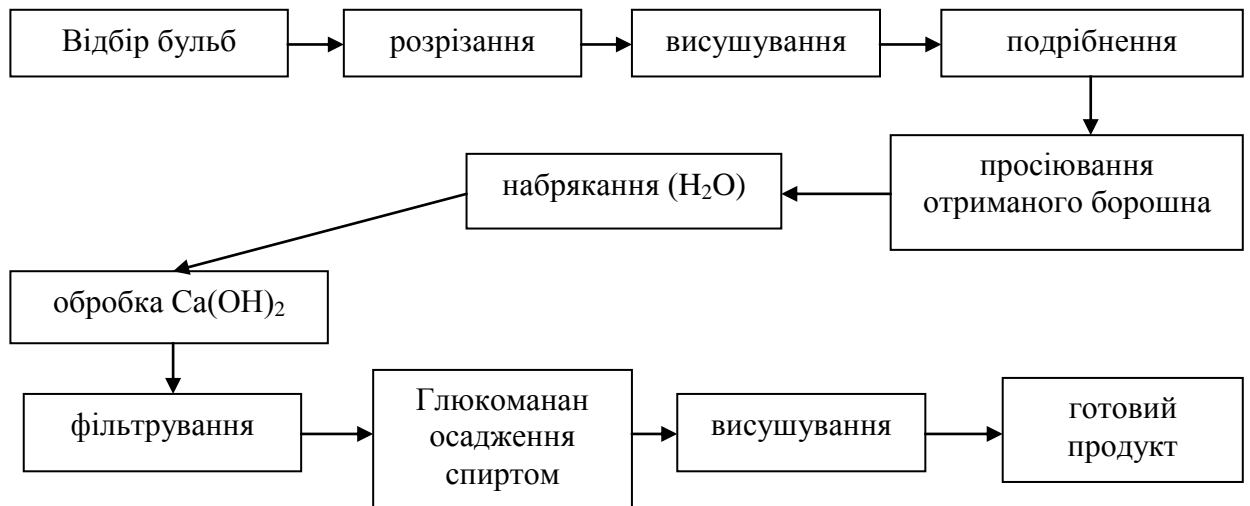


Рис. 5.27. Схема отримання конжакової камеді з корневих бульб рослини *Amorphophallus*

Конжакове борошно містить алкалоїди, тому потребує спеціальних умов зберігання. За визначенням ФАО/ВОЗ допустима норма камеді в харчових продуктах 10 г/кг продукту.



Рис. 5.28. Продукти з використанням конжакової камеді:  
а) желе; б) йогурти; в) напої

#### 5.5.4. Камедь рожкового дерева

Камедь рожкового дерева (E 410) – отримують з стручків середземноморської акації *Ceratonia Silsgua* (рис. 5.29.).



Рис. 5.29. Стручки середземноморської акації та квіти, з яких одержують камедь

За хімічним складом камедь рожкового дерева подібна до камеді гуару.

Це полімер, який складається з неіонних, які представлені у вигляді 2000 залишків, простих і складних моносахаридів (рис. 5.30.).

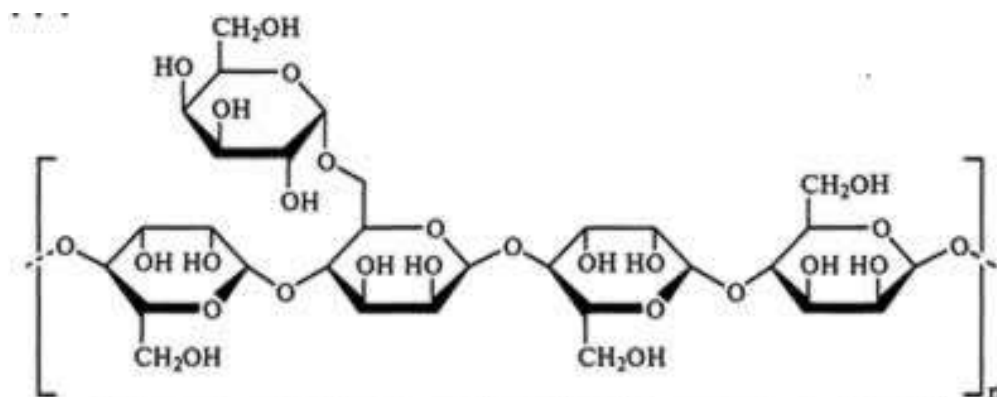


Рис. 5.30. Формула камеді рожкового дерева

Камедь рожкового дерева не розчиняється в холодній воді (крім деяких модифікацій), тому процес розчинення обов'язково потребує нагрівання. Повне розчинення можливе лише за температури 85 °С. При охолодженні вона уповільнює процес утворення кристалів льоду, утворюючи структурований гель.

Використовується камедь рожкового дерева при виготовленні морозива і різних заморожених десертів (в т.ч. молочних), вершкових сирів, соусів, у хлібопекарському виробництві. Камедь рожкового дерева є сильним синергістом та впливає на функціональні властивості інших колоїдів. Зберігає і передає смак різних ароматів у продуктах (рис. 5.31.).



Рис. 5.31. Продукти з використанням камеді рожкового дерева:  
а) морозиво; б) заморожені десерти; в) вершкові сири; г) соуси; д) булочки

### 5.5.5. Камедь тара

Камедь тара (Е 417) – це подрібнений ендосперм насіння виду *Caesalpinia Spinosa* або дерево тара. Ростає в Перу, Болівії, Еквадорі, Кенії. Функціональні властивості камеді тара в основному подібні до властивостей камеді гуара і камеді рожкового дерева. Оскільки камедь дерева тара є також галактомананом, то складається із залишків галактози та занози у співвідношенні 1:3 (рис. 5.32.).



Рис.5. 32. Камедь тара

Камедь тара легко розчиняється у воді, дозволяє утримувати дисперсні

системи в стабільному стані тривалий час. Камедь тара застосовується для виготовлення таких продуктів: майонезів, соусів, приправ – як стабілізатор; м'ясних консервів – як желуючий агент. Окрім цього її додають до кондитерських виробів – кремів, бісквітів, морозива, коктейлів (рис. 5.33).

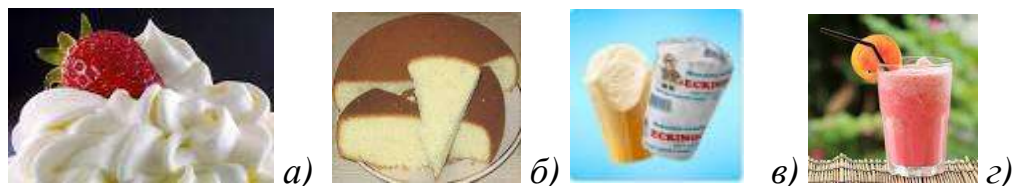


Рис. 5.33. Камеді в кондитерських виробках:  
а) креми; б) бісквіти; в) морозиво; г) коктейлі

При одній і тій же концентрації гарячий розчин камеді тара більш в'язкий, ніж розчин камеді гуару або камеді рожкового дерева. З іншими гідроколоїдами камедь тара виявляє властивості синергізму.

Камеді тари (Tara Gum) властиво надавати продукту харчування необхідної в'язкості та одночасно зберігати її консистенцію. Також камедь тари може відігравати роль стабілізатора піни, так як їй притаманні властивості емульгатора. Тому в харчовій промисловості цю камедь використовують при виготовленні продуктів, які вирізняються рідкою консистенцією для утворення піни та її подальшого утримання.

За зовнішнім виглядом камедь тари – це порошок білого кольору без смаку і запаху. Отримують цю речовину натуральним способом – за допомогою ретельного подрібнення насіння дерева з однойменною назвою.

Порівняно з гуаровою камеддю, камедь тари краще розчиняється у воді. Однак, при нагріванні отриманий розчин камеді тари вирізняється більш високим ступенем в'язкості, дозволяючи стабілізувати на тривалий час дрібнодисперсні частинки.

Невідомо щодо добової норми використання камеді тари, але її використовують в Україні та країнах Євросоюзу. Застосовують в основному як емульгатор та піноутворювач. Однак, при виготовленні продуктів дієтичного та дитячого харчування її використовувати не рекомендують. Крім цього, не рекомендують споживати продукти харчування з камеддю тари тим людям, які мають проблеми із порушенням процесів обміну речовин та системою травлення.

### 5.5.6. Камедь пажитника сінного

Камедь пажитника сінного (E 417) містить велику кількість галактоманану.

Пажитник – однорічна пряно-ароматична рослина заввишки 50–60 см. Належить до родини бобових. Плоди утворюються в стручках трикутної форми, коричнево-жовтого кольору (4 мм), за смаком солодкуваті з гірчинкою. Він покращується після обсмажування, набуває смаку паленого цукру (рис. 5.34.).





Рис. 5.34. Пажитник сінний та його насіння

Найбільше використання має сухе та змолоте насіння: воно береться за основу багатьох приправ: карі, хмелі-сунелі. Із замоченого насіння на Близькому Сході виготовляють соус хільбе; використовують у кондитерських виробках для надання особливого смаку та аромату (рис. 5.35.).



Рис. 5.35. Використання пажитника сінного:  
а) карі; б) хмелі-сунелі; в) соус хільбе;  
г) кондитерські вироби; д) сир

Перед помелом насіння часто злегка підсмажують. Ця камедь є ароматизатором деяких сортів сиру. Також її використовують при виготовленні напівфабрикатів з картоплі, грибів тощо.

Споживання продуктів з вмістом камеді пажитника сінного рекомендують для зниження рівня цукру в крові та для загального зміцнення організму. Крім цього камедь пажитника сінного використовують у харчовій промисловості ще для виробництва штучних ароматизаторів. Галактоманан застосовують як стабілізатор при виготовленні майонезів, соусів, молочних продуктів, желе, у хлібопекарському та кондитерському виробництві. У фармацевтичній промисловості ця камедь – джерело речовин, які містять слиз. Використовують для виготовлення протисклеротичного препарату пасеніну, бактерицидних пластирів. У сільському господарстві застосовують для виробництва корму для тварин.

## 5.6. Слизи

### 5.6.1. Будова та хімічний склад слизів

Слизи (Mucilago) – це гетерополісахариди, що накопичуються в окремих непошкоджених органах рослин і бульбах, коренях, насінні тощо. Вони утворюються як продукти нормального обміну речовин і є харчовим резервом або речовинами, які утримують воду, особливо в тканинах сукулентів.

За походженням і утворенням слизи поділяють на такі групи:

- слизи, що утворюються в рослинах шляхом слизового переродження клітинних оболонок;
- слизи, що утворюються шляхом ослизнення живих клітин;
- слизи водоростей.

За хімічним складом їх можна розділити на чотири групи:

- глюкоманани;
- галактоманани;
- камедеподібні слизи;
- слизи злакових.

Крім цього, слизи можуть мати тваринне та мікробне походження. Слизи утворюють в'язкі й клейкі водні розчини. Слизи рослин – гідрофільні полісахариди, які наявні в насінні, корені, корі, листях і нагромаджуються переважно в слизових ходах. Нейтральні слизи (наприклад, глюкоманани, галактоманани) подібні до геміцелюлози, кислі – містять гурунові кислоти і за структурою подібні до камедей.

Слизи – дуже важлива група полісахаридів, джерелом є овочі. Ці речовини мають рослинне, тваринне та мікробіологічне походження. У воді легко утворюють в'язкі розчини. Слизи рослин – це клеєподібні речовини, що містяться у насінні злаків, бобових, масляних та інших рослин. За хімічним складом та будовою нагадують камеді. Багато слизів містять зерна жита і льону, звідки їх екстрагують водою. Слизи дуже набухають у воді та утворюють в'язкі розчини. Слиз овочевих рослин – гідрофільні полісахариди, які накопичуються в насінні, коренях та інших продуктових органах у слизових ходах. За хімічним складом нейтральний слиз подібний до геміцелюлози, а кислий – до камеді. Слиз відіграє важливу роль під час набухання та проростання насіння. Наприклад, уже через декілька годин посіяне насіння кавуна покривається слизовою оболонкою і для такої насінини уже не страшні різкі перепади вологості ґрунту. Найбільшим шаром слизу покривається насіння васильків (базиліку), льону та подорожника, що навіть перешкоджає висіванню намоченого насіння. Овочеві рослини з великою кількістю слизу дуже корисні для приготування дієтичних страв. Такі овочі дає бамія (окра, гомбо) з родини Мальвові. Багато слизу мають оболонки насіння кавуна.

У значній кількості слизи містяться в насінні льону звичайного, бульбах зозулинця, коренях алтеї лікарської, листі подорожника великого тощо.

В основному слизи використовують у медицині як пом'якшувальні, протизапальні й обволікаючі засоби, що захищають слизову оболонку від подразнень, сповільнюють всмоктування отрут і ліків.

### **5.6.2. Зернова камедь**

Слизи злакових – зернова камедь. Її вилучають з пшеничного, житнього, ячмінного та іншого борошна екстракцією водою (рис. 5.36.).



*Рис. 5.36. Джерела зернової камеді:  
а) пшениця; б) жито; в) овес; г) ячмінь*

Будова цих арабіноксиланів остаточно не встановлена. Основний ланцюг полісахаридів містить залишки  $\beta$ -D-ксиланопіраноз, які з'єднані 1→4 типом зв'язку. Бокові ланки мають поодинокі залишки L-арабінофураноз, які пов'язані з основним ланцюгом за місцем 1→3 атома вуглецю. У кислотному слизі з житнього борошна міститься переважно ксилоза, а також арабіноза і невелика кількість галактози.

Киселі з борошна злакових в основному використовують у медицині як обволікаючий та в'язучий засіб.

### **5.6.3. Камедеподібні слизи**

Камедеподібні слизи зустрічаються в рослинах, наприклад, льон, подорожник, в'яз, родини селерових (рис. 5.37.).



*Рис. 5. 37. Джерела камедеподібних слизів:  
а) льон; б) подорожник; в) селера*

Будова цих полісахаридів складніша. Камедеподібні слизи містять різні нейтральні моносахариди і деякі уронові кислоти. Кількість уронових кислот, як правило, не перевищує 40 % відносно до інших моносахаридів. Застосовують камедеподібні слизи в фармацевтичній промисловості при виготовленні лікарських препаратів, у косметології та медицині.

### **5.6.4. Слань цетрарії ісландської (ісландський мох)**

У цетрарії ісландської (*Cetraria Islandica* L) як і в більшості лишайників, синтезується значна кількість біологічно активних речовин. Оболонка слані складається переважно із вуглеводів, серед яких зустрічаються хітин, ліхенін, ізоліхенін, маннітол, галактоманнан, умбіліцин, геміцелюлоза, еритрит та інші вуглеводи. Крім лишайникових кислот, слань ісландського моху містить нафтохінон, пентациклічний тритерпенфриделін, білки, вітаміни С та В<sub>12</sub>, жири, віск, камедь, пігменти, мінеральні речовини.

Слань цетрарії ісландської може нагромаджувати до 50–80 %



полісахаридів, які розчиняються при екстракції гарячою водою, утворюючи густу киселеподібну масу. Ліхенін – лінійний полісахарид, збудований із 60–200  $\beta$ -D-глюкопіранозних залишків, сполучених глікозидними зв'язками ( $\beta$ 1 $\rightarrow$ 3;  $\beta$ 1 $\rightarrow$ 4). Він розчиняється у гарячій воді, не синіє від йоду. Ізоліхенін має схожу хімічну структуру, проте збудований із залишків  $\beta$ -D-глюкози, розчиняється в холодній воді, синіє від йоду. Галактоманан молекулярною масою 18КДа є розгалуженим полісахаридом, скелет якого складається з двох структурних елементів: (1 $\rightarrow$ 6)-зв'язаних, L-D-мананопіранозних і L-D-галактопіранозних залишків. Вивчення будови виділених речовин показало, що серед них є представники різних хімічних груп, зокрема ациклічні та ароматичні хінони, кислотомісні гетероциклічні сполуки. Ці речовини були названі лишайниковими кислотами, які є вторинними і кінцевими продуктами обміну речовин у лишайниках.

Полісахариди з ісландського моху мають здатність захищати слизову оболонку дихальних шляхів від дії різних хімічних чинників. Слизи, що містяться в лишайнику, проявляють седативну дію.

## **5.7. Полісахариди (камеді) з морських водоростей**

### **5.7.1. Полісахариди (камеді) бурих водоростей**

Серед усіх полісахаридів, які отримують із морських водоростей, найбільша частка припадає на альгінати – натрієві, калієві, кальцієві солі альгінової кислоти, що екстрагується із бурих водоростей (рис. 5.38.).



*Рис. 5.38. Бурі водорості*

#### **5.7.1.1. Альгінати**

Альгінати – нетоксичні сполуки, які проявляють колоїдні властивості, тому вони широко використовуються в харчовій, фармацевтичній та косметологічній галузях. Альгінова кислота і її солі здатні до 200–300-кратного поглинання води, утворюючи гелі, для яких характерна висока кислотостійкість.

У харчовій промисловості вони використовуються як емульгатори, стабілізатори, вологоутримуючі компоненти. Наприклад, сухий порошок альгінат натрію використовують при виробництві порошкоподібних і брикетованих розчинних продуктів (кава, чай, сухе молоко, киселі тощо) для швидкого розчинення. Різні розчини альгінатів використовують для заморожування м'ясних і рибних продуктів. До світової харчової

промисловості надходить близько 30 % альгінатів, що виробляються.

Альгінова кислота (альгінат (E 400) – полісахарид, який отримують із бурих водоростей (Phaeophyceae), ламінарії японської (*Laminaria Japonica* Aredch) та інших водоростей. Вміст альгінової кислоти в рослині коливається від 15 до 36 %. Альгінова кислота – це полімерний ланцюг, що складається з двох мономерів – залишків поліуронових кислот (D-мануринової і L-галуринової) в різних співвідношеннях, що варіюють залежно від конкретного виду водоростей. Багато корисних властивостей для організму людини з морської капусти пояснюють вчені саме наявністю альгінової кислоти. Альгінова кислота не розчинна у воді і в більшості органічних розчинниках. Одна частина альгінової кислоти адсорбує 300 масових частин води, що обумовлює її застосування як згущувача (рис. 5.39.).

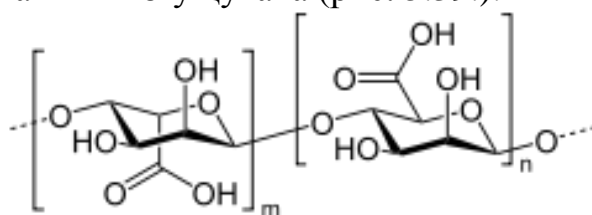


Рис. 5.39. Альгінова кислота

Альгинати – солі альгінової кислоти, зокрема: альгінат натрію (E 401), альгінат калію (E 402), альгінат кальцію (E 404). Альгинати калію і натрію у воді утворюють колоїдні розчини, на відміну від нерозчинної альгінової кислоти. Альгинати в організмі людини не перетравлюються і виводяться, проходячи транзитом через шлунково-кишковий тракт.

Альгінова кислота та альгинати широко застосовуються у харчовій промисловості як харчові добавки-загусники. Альгінова кислота виводить з організму важкі метали (Плюмбум, Меркурій та інші) та радіонукліди, діючи аналогічно пектинам.

### 5.7.1.2. Загальні відомості про альгінат натрію

Альгінат натрію (E 401) – загусник, гелеутворювач, волого утримуючий агент, стабілізатор. Застосовується як загусник та/або гелеутворювач у десертах, плавлених сирах, сирних виробках, соусах, консервованих овочах і грибах, у м'ясних консервах, морозиві (рис. 5.40.).



Рис. 5.40. Продукти в яких застосовується альгінат натрію (E 401):  
а) плавлений сир; б) соус; в) консервовані овочі та гриби

Зовнішній вигляд – жовтувато-білий, іноді з сіруватим відтінком пластівці, гранули чи порошок.

Хімічна структура – ланки галурунової та маннурунової кислот, пов'язані в основному 1,4- $\beta$ -глікозидними зв'язками, з невеликими розгалуженнями. У карбоксильних групах Гідроген заміщений на Натрій. Співвідношення маннурунова:галурунова кислот змінюється залежно від виду водоростей від 1:1,04 до 1:1,9 (рис. 5.41.).

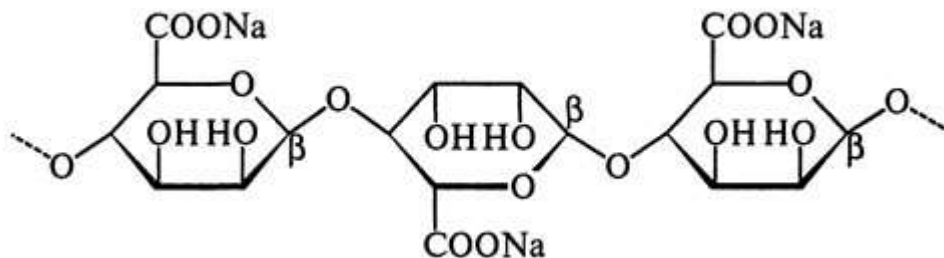


Рис. 5.41. Формула альгінату натрію

### 5.7.1.3. Фізико-хімічні властивості альгінатів

Альгінати повільно утворюють в'язкий колоїдний розчин у воді. Вони розчиняються у спирті та водно-спиртових розчинах із вмістом спирту більше 30%, органічних розчинниках, кислому середовищі з рН < 3.

Стандартні норми концентрації альгінату натрію, г/кг:

Десерти, креми, наповнювачі	– 5–10;
Соуси, майонези, морозиво	– 2–7;
Плавлені сири	– 4–8;
Домашній сир	– 5;
Сирні вироби	– 5–7;
Кондитерські вироби	– 5–30;
Консервовані овочі та гриби	– 5–10.

### 5.7.1.4. Альгінові кислоти та альгінати

Альгінова кислота вперше була відкрита в складі морських рослин у кінці 19 ст. На сьогодні головним джерелом альгінових кислот є бурі морські водорості ламінарії.

Ламінарії утворюють 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 (рис. 5.42.).



Рис. 5.42. Ламінарія

У багатьох країнах організоване добування і промислове перероблення ламінарії. Ці водорості ще називають морською капустою. Цілющі властивості морської капусти пояснюються великим вмістом альгінових кислот і альгінатів.

Альгінові кислоти та альгінати – основні представники полісахаридів морських водоростей. Альгінати не містяться в наземних рослинах, їх джерелом можуть бути лише морські водорості (13-45 % від сухої речовини).

У бурих морських водоростях міститься як альгінові кислоти, так та їх розчинні солі: альгінати калію, натрію, магнію і кальцію.

Виділені з бурих морських водоростей альгінати, очищені та збагачені кальцієм шляхом спеціального оброблення, слугують субстанцією для виробництва БАД «Альгінат кальцію». Хімічна будова альгінату кальцію представлена на рис. 5.43.

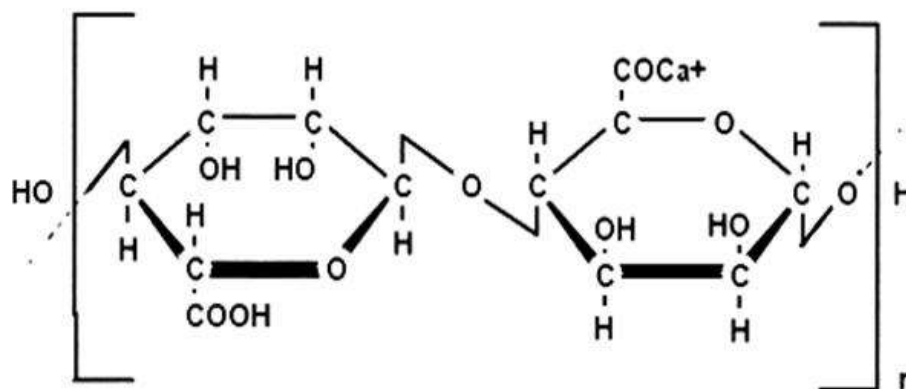


Рис. 5.43. Структурна формула альгінату кальцію

Як видно з структурної будови альгінат відрізняється від вихідної альгінової кислоти вмістом іонів Кальцію.

Альгінові кислоти з бурих водоростей отримують або осадженням зрозчинів альгінатів, або виділенням з альгінату кальцію.

Для отримання альгінату кальцію (рис. 5.44.) альгінову кислоту змішують з карбонатом натрію. Внаслідок нейтралізації карбоксильних груп альгінової кислоти утворюються альгінати. Отриманий в'язкий розчин альгінату натрію висушують до повітряно-сухого стану.

Харчовий альгінат натрію є пластинками неправильної форми або порошком від світло-коричневого до темно-коричневого кольору. Згідно вимог ТУ він повинен мати: вологість 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.

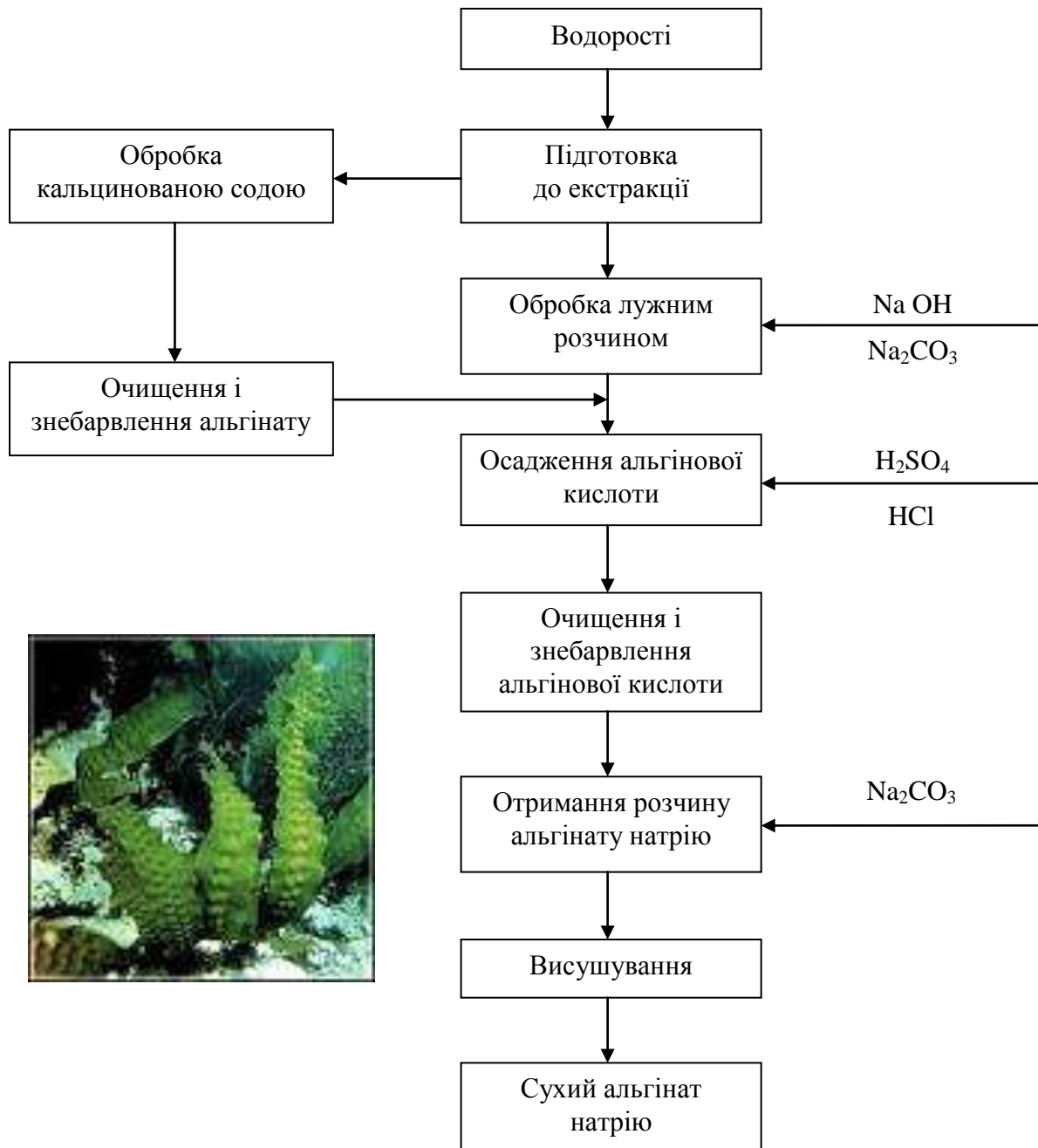


Рис. 5.44. Схема виготовлення альгінату натрію

Альгинати калію, натрію, амонію розчинні в холодній і гарячій воді. Альгінат кальцію нерозчинний при нейтральному рН. Альгинати нерозчинні в сольових розчинах, але розчиняються в гарячих розчинах цукру.

Розчини альгінату мають низьку в'язкість при рН вище 5,5 і високу – при рН нижче 5,5. Діапазон розчинності альгінатів 0–80 %.

Утворення гелю альгінату протікає при рН нижче 4 або в присутності іонів  $\text{Ca}^{2+}$  у кількості 20–70 мг/г альгінату. Кислотний альгінатний гель м'який, стійкий і тиксотропний. Кальцієвий гель дуже ламкий і термонеобернений. Міцність гелю збільшується із збільшенням концентрації  $\text{Ca}^{2+}$  і при рН нижче 3,6.

Механізм утворення альгінатних гелів полягає в зв'язуванні іонів Кальцію між ланцюгами полігаларонату, тобто відома модель «решітка для яєць». Ланцюги молекул, що упаковані в такий конфігурації, мають пори і

порожнини, які відповідають розміру іонного радіуса  $\text{Ca}^{2+}$ . Утворення гелю протікає інтенсивно при заповненні пор іонами Кальцію.

Відомо декілька способів утворення альгінатного гелю:

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

#### **5.7.1.5. Утворення альгінатного гелю з використанням солей кальцію**

Безпосереднє використання солей кальцію полягає в обробленні 1–3 % водним розчином альгінату натрію неорганічними або органічними сполуками кальцію, які можуть бути у вигляді розчинів або твердих речовин. Із солей кальцію використовують: хлорид кальцію, сульфат кальцію, оцтовокислий кальцій, глюконат кальцію. Суть процесу полягає у тому, що розчин солей кальцію по краплям вводять у розчин альгінату натрію, в результаті чого утворюється гель у вигляді кульок.

За іншим способом на поверхню пластикової стрічки наносять шар альгінату натрію, який потім занурюють у розчин солі кальцію, після чого отримують нерозчинний у воді шар. Якщо солі кальцію додавати безпосередньо в розчин альгінату натрію, то відбувається швидке утворення гелю і дуже важко отримати його однорідним. Але якщо використовувати зерноподібні сполуки лимоннокислого кальцію, то можна уникнути такого недоліку і встановлювати визначену форму гелю та регулювати час його отримання.

#### **5.7.1.6. Утворення альгінатного гелю з використанням похідних сполук**

При використанні похідних, 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 цього, як розчин стане однорідним, необхідно додати невелику кількість пероксиду гідрогену. Тоді, в присутності пероксиду гідрогену та сульфату кальцію утворюється сульфатна кислота, яка безпосередньо вступає в реакцію з альгінатом натрію. Крім того, сульфат кальцію під дією кисню переходить у сульфат кальцію, який також може перетворювати альгінат кальцію в гель.

#### **5.7.1.7. Утворення альгінатного гелю способом молочнокислого бродіння**

За допомогою молочнокислого бродіння за звичайних умов можна отримати стійкий альгінатний гель. Але у зв'язку із тривалим процесом бродіння цей спосіб потребує доволі багато часу.

Крім цього, в ході реакції збільшується в'язкість системи, тому з часом



при утворенні гелю швидкість реакції зменшується. З іншого боку, при цьому способі утворюються вуглекислий газ, який зменшує міцність гелю. Для здійснення цього 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, у 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.

#### **5.7.1.8. Утворення альгінатного гелю з використанням морської води**

Спосіб використання морської води передбачає приготування з ламінарії водного розчину, що містить альгінат натрію, який потім поміщають у морську воду. Обробка морською водою в присутності вітру і хвиль триває від одного тижня до місяця, після чого отримують гель високої якості. Така технологія перспективна щодо проблеми, пов'язаної з потраплянням морської води в харчовий продукт (рис. 5.45.).



*Рис. 5.45. Водорості на березі моря*

Альгінатні гелі стійкі до дії як низьких, так і високих температур, що вигідно відрізняє їх від гелів агар-агару, желатину, карагенану та ін. Вони сумісні з білками (желатином) і полісахаридами (агар-агар), не сумісні з водорозчинними спиртами, кетонами, арабiк-клейковиною. При додаванні молочних продуктів у гелі альгінової кислоти: значно збільшується їх стійкість щодо хелатів. У гелі альгінату натрію з молочних продуктів можна додавати різні харчові добавки, при цьому підвищується стійкість смаку, запаху і кольору. Такі суміші легко піддаються термічній обробці в умовах високого тиску, не втрачають властивостей при зберіганні.

Реологічні властивості гелю можна змінити в бажаному напрямку шляхом «зшивання» структури полісахариду, наприклад, за допомогою ферментів. Як відомо, утворення альгінатного гелю включає вистоювання в лінію і впорядковане зшивання блоків галурунової кислоти. Використання ферменту маннуронан–С–5-епімерази перетворює D-манурунову кислоту в L-галурунову кислоту на молекулярному рівні (при рН 7 в присутності іонів Кальцію). У результаті таких перетворень в альгінаті значно збільшується кількість галурунової кислоти і зростає міцність гелю (табл. 5.5).



## Властивості модифікованих альгінатів

Зразок	Вміст галурунової кислоти, %	Міцність гелю, Н · см <sup>2</sup>
Природна <i>M. pyrifera</i>	39	4,9
Модифікована <i>M. pyrifera</i>	62	6,8
Природна <i>L. digitata</i>	41	4,0
Модифікована <i>L. digitata</i>	62	9,2

Альгінат натрію при розчиненні у воді знижує поверхневий натяг межі розподілу фаз, тобто проявляє властивості ПАР, що дозволяє використовувати його як емульгатор.

Згідно даних експертного комітету по харчовим добавкам ФАО/ВОЗ альгінова кислота, альгінат натрію, альгінат кальцію і пропіленгліколь альгінати мають статус харчової добавки. Для перших трьох добавок добові допустимі норми споживання складають 0–50 мг/кг, а для пропіленгліколь альгінату 0–25 мг/кг.

## 5.7.2. Полісахариди (камеді) з червоних водоростей

## 5.7.2.1. Агар-агар

Агар-агар (з малайської агар-агар – желе) – продукт (суміш полісахаридів агарози і агаропектину), одержують шляхом екстрагування із червоних водоростей (філофора). Основною сировиною для виробництва агару є численні види червоних водоростей – гелідієвих (*Gelidium*), грацилярії (*Gracilaria venucosa* [Huds]), сухеуми (*Eucheuma*), анфельції (*Anfelia tobuchiensis*), які ростуть у Білому морі та Тихому океані та утворюють у водних розчинах доволі твердий студень.

Агар-агар служить рослинним замінником желатину. За зовнішнім виглядом агар-агар – порошок жовтувато-білого кольору або буває у вигляді пластинок. Містить близько 1,5–4 % мінеральних солей, 10–12 % води і 70–80 % полісахаридів, у складі яких виявлено D- і L-галактози, 3,6-ангідрогалактози, пентози, D-глюкуронова і пірвіноградні кислоти. Із агару екстрагують агарозу та амілопектин (рис. 5.46.).

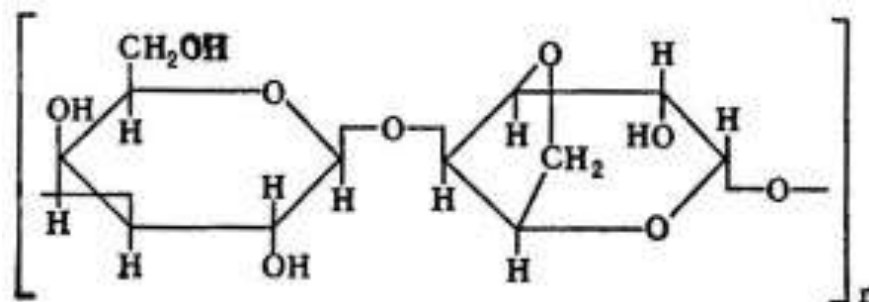


Рис. 5.46. Структурна формула агар-агару

Отже основу агар-агару складає агароза, молекула якої характеризується повторюваною структурою дисахариду з D-галактози і 3,6-ангідро-L-галактози, з'єднаних зв'язками  $\beta \rightarrow 1,4$  і  $\alpha \rightarrow 1,3$  (рис. 5.48.). Доказом будови агарози слугує м'який кислотний гідроліз, що протікає з утворенням агаробіоза (I). При ферментативному гідролізі, коли селективно розщеплюються  $\beta \rightarrow 1,6$ -зв'язки, утворюється неоагаробіоза (II). Сульфатні залишки містяться в агарозі в невеликих кількостях. В агарі агароза присутня в суміші з іншим полісахаридом агаропектином (рис. 5.47.).

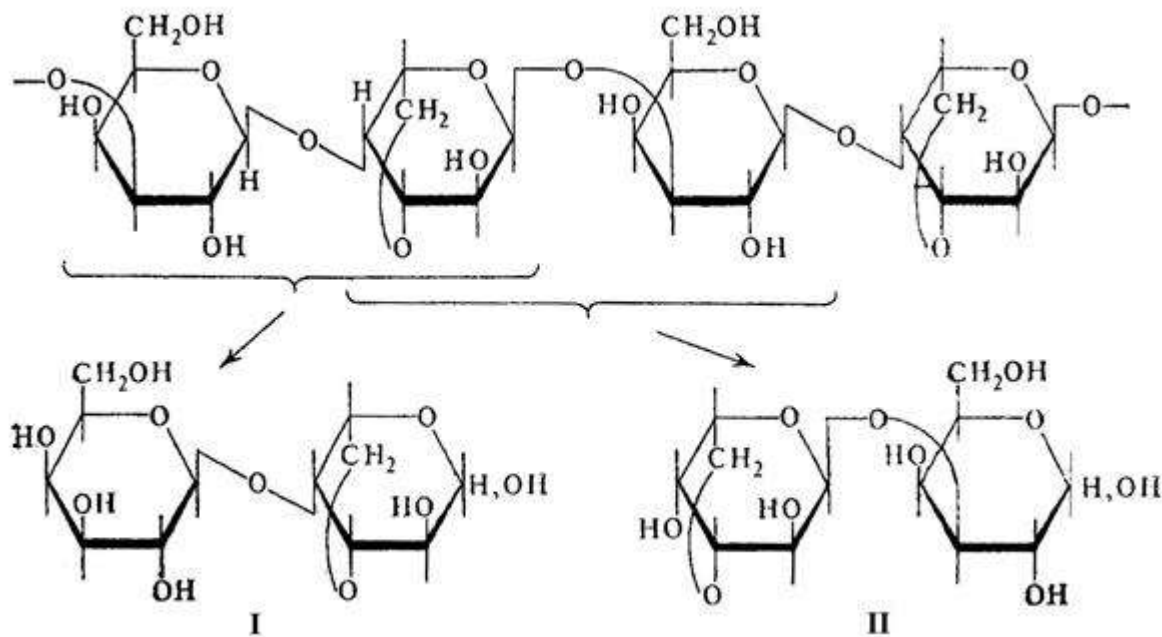


Рис. 5.47. Схема гідролізу агарози I-агаробіоза; II-неоагаробіоза

Агар складається із суміші агароз, які різняться за ступенем полімеризації, до їх складу можуть входити різні метали (Калій, Натрій, Кальцій, Манган) і приєднуватися за місцем функціональних груп. Залежно від співвідношення полімерів, виду металу значно змінюються властивості агар-агару. Наприклад, за наявності в агарах одновалентних металів підвищується міцність студня, що не спостерігається щодо двохвалентних металів.

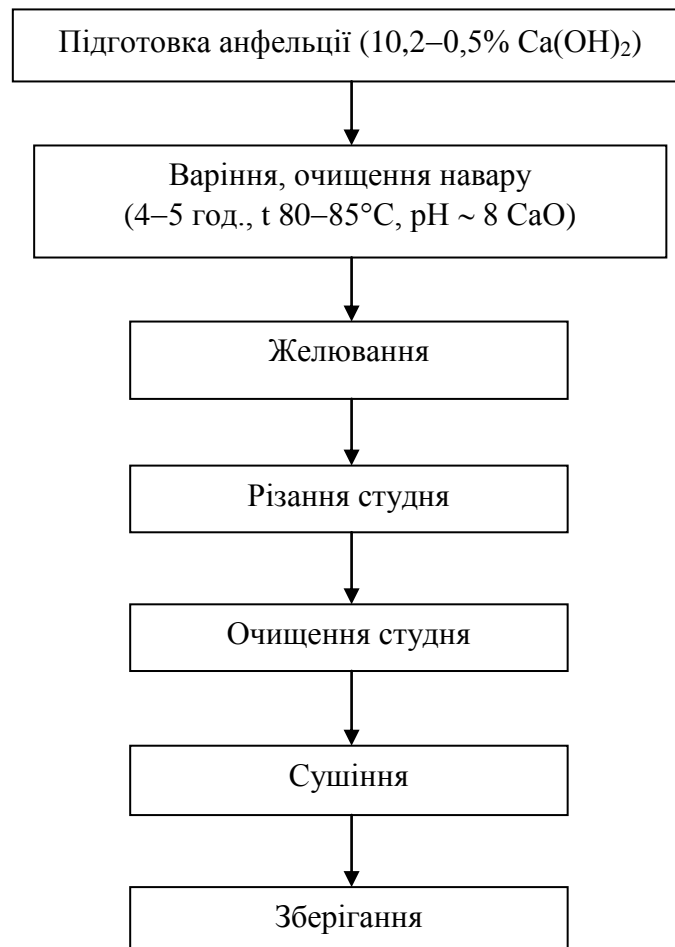
Для виробництва агар-агару в основному використовують далекосхідну і біломорську анфельцію, в сухому залишку яких він міститься в кількостях 12,6–32,6 % і 20,2–28,05 % відповідно. Вміст агар-агару у водорості залежить від її виду, регіону, сезону добування і віку. Отримують агар-агар зазвичай тепловим методом за наступною технологічною схемою (рис. 5.48).

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

Агар-агар вилучають з водоростей шляхом варіння їх у кип'ячому розчині оксиду кальцію (рН не нижче 8). Залежно від властивостей сировини, конструкції устаткування встановлюється тривалість і кратність повторних варок, кількість та концентрація розчину оксиду кальцію, температура.

Отриманий після варіння навар очищують від механічних домішок відстоюванням протягом 4–5 годин при температурі 80–85°C, а потім у

гарячому вигляді очищують на сепараторах або центрифугах з наступним охолодженням до утворення студня в спеціальних апаратах.



*Рис. 5.48. Схема виробництва агар-агару*

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

Очищення проводять промиванням у воді, або шляхом заморожування студня і відтаювання агарольоду в природних умовах. Промивають студень при температурі 18–20°C 10–12-ти 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 у 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 у розсіювальній або вальцьовій сушарці до вмісту вологи не більше 18 %. Вихід агару з анфельції становить у середньому 10 % від маси сировини.

Для отримання агару особливого очищення промитий студень плавлять,

охолоджують до температури 55–60 °С і при помірному перемішуванні в нього вводять суспензію карбонату кальцію, масу двічі сепарують і желюють. Студень подрібнюють і відтискають 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 90 °С. Розчини агару і гелі сумісні з білками, не сумісні з водорозчинними спиртами і кетонами.

Гелеутворення різних видів агарів відбувається в інтервалі температур 30–40 °С. Гелі агар-агару мають сітчасту структуру, яка складається з довгих ланцюгів макромолекул, що утримуються разом у ряду зон двоспіральних з'єднань. Гелі агар-агару термооборотні, крихкі, їх міцність збільшується із зростанням концентрації полімеру, а також рН середовища і вмісту цукру.

Нагрівання агарового розчину, що містить кухонну сіль, зменшує міцність студню, сприяє виділенню вологи, підвищує температуру застигання. Із збільшенням тривалості термообробки агарового розчину зменшується міцність отриманого з нього студня. Нагрівання розчину агару в присутності кислоти також впливає на міцність студня. А саме, вона різко зменшується при рН нижче 3, хоча при рН більше 4 проявляється її стійкість до кислотного розкладання. При використанні агару сумісно з кислотними спеціями агаровий розчин і розчин кислотних спецій готують окремо. Рекомендується змішувати їх при температурі нижче 80 °С.

Основною характеристикою агару є здатність до гелеутворення, яка визначається міцністю студня. Вона повинна бути не менше: для вищого сорту – 300 г, першого – 200 г, агару особливого очищення – 400 г (прилад Валента). Додавання цукру збільшує міцність агарового гелю. Наприклад, міцність 0,85 % студня при додаванні 70 % цукру зростає для вищого сорту до 1300, першого – 1000 г. При збільшенні концентрації агару (від 1 до 5 %) реологічні параметри гелів зростають.

Другою важливою характеристикою агар-агару є температура застигання розчину і плавлення студня. Перша температура для 0,85 % розчину агар-агару повинна бути не нижчою 30 °С, друга для студню такої ж концентрації – не вища 80 °С. Температура плавлення агар-агару залежить від його виду і концентрації. Наприклад, студень з агар-агару торгівельної марки S–7 (японська класифікація) плавиться при 84 °С, у той час як агар марки M–13 має температуру плавлення 93 °С 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 не шкідливий, допускається його використання в харчових цілях.

Згідно кодексу харчування ФАО/ВОЗ 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 як згущувач при виробництві емульсійних продуктів, кремів, заливок, як утворювач студня – в кондитерській промисловості та кулінарному виробництві, а також у фармацевтичній і

мікробіологічній промисловості (рис. 5.49.).



*Рис. 5.49. Використання агар-агару:*

- 1) в кондитерській промисловості: а) креми; б) заливки;  
2) у фармацевтичній промисловості: в) капсули-желе*

Агар-агар використовують як харчову добавку Е 406 і застосовується при виробництві кондитерських виробів (мармелад, зефір, жувальні цукерки, пастила, начинки, суфле), дієтичних продуктів (джем, конфітур), морозива (рис. 5.50.).

Основними виробниками агар-агару є фірми: Volf&Olseen, Algas Marinas S.A., B&V, Setexam, Instrimpex consfit import&export company та ін. Імпортують цей продукт з Німеччини, Іспанії, Італії, Мароко, Китаю тощо.



*Рис. 5.50. Використання агар-агару*

- а) рибне заливне; б) освітлені соки; в) жуйки; г) пастила*

Агар-агар використовують для одержання м'ясних та рибних студнів, освітлених соків. Студні, виготовлені на основі агар-агару на відміну від інших студнеутворювачів характеризуються склоподібним зломом.

Застосування агару в харчовій промисловості не лімітовано, а його кількість, яку додають до продуктів харчування, обумовлено рецептурами і стандартами для цих продуктів.

Орієнтовне дозування для кондитерських виробів складає 1–1,2 % до маси готового продукту. Залежно від вмісту основної речовини желююча здатність агару або міцність гелю (концентрація 1,5 %) може змінюватись від 500 до 930 г/см при 20°C за Ніконом. Желююча здатність визначає тип агару: 600, 700, 800, 900.

### **5.7.2. Агароїд**

Іншим структуроутворювачим біополімером, основу якого складає агароза, є агароїд.

Агароїд (чорноморський агар) отримують з водоростей філлофори (*Phyllophora peruvosa*), які ростуть у Чорному морі. Агароїду в цих водоростях

міститься 20–27 %.

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

Відмінності в структурі полімерів визначають і різну гелеутворюючу здатність, яка у агароїда виражена у 2–3 рази слабше. Агароїд, крім того, має нижчі температури плавлення і застигання, меншу хімічну стійкість.

Технологічна схема отримання агароїду подібна до схеми виробництва агар-агару. Але режими проведення технологічних операцій мають суттєві відмінності. При підготовці філлофлори до варіння її замочують у 0,05% розчині КОН впродовж 1 години при гідромодулі 1:9. Варять водорості у воді з використанням багатократної екстракції за принципом протитоку (гідромодуль 1:9). Загальна тривалість варіння однієї порції водоростей приблизно 46 годин. Отримані водоростеві відвари очищують за допомогою активованого вугілля і фільтрують на фільтр-пресах. Висушують агароїд до вологості не більше 18 %. Згідно вимог стандарту 2,5% розчин агароїду повинен мати температуру застигання не менше 20°C, температуру плавлення студня – не менше 18 °C. Агароїд використовують як загущувач та утворювач студня (рис. 5.51.).

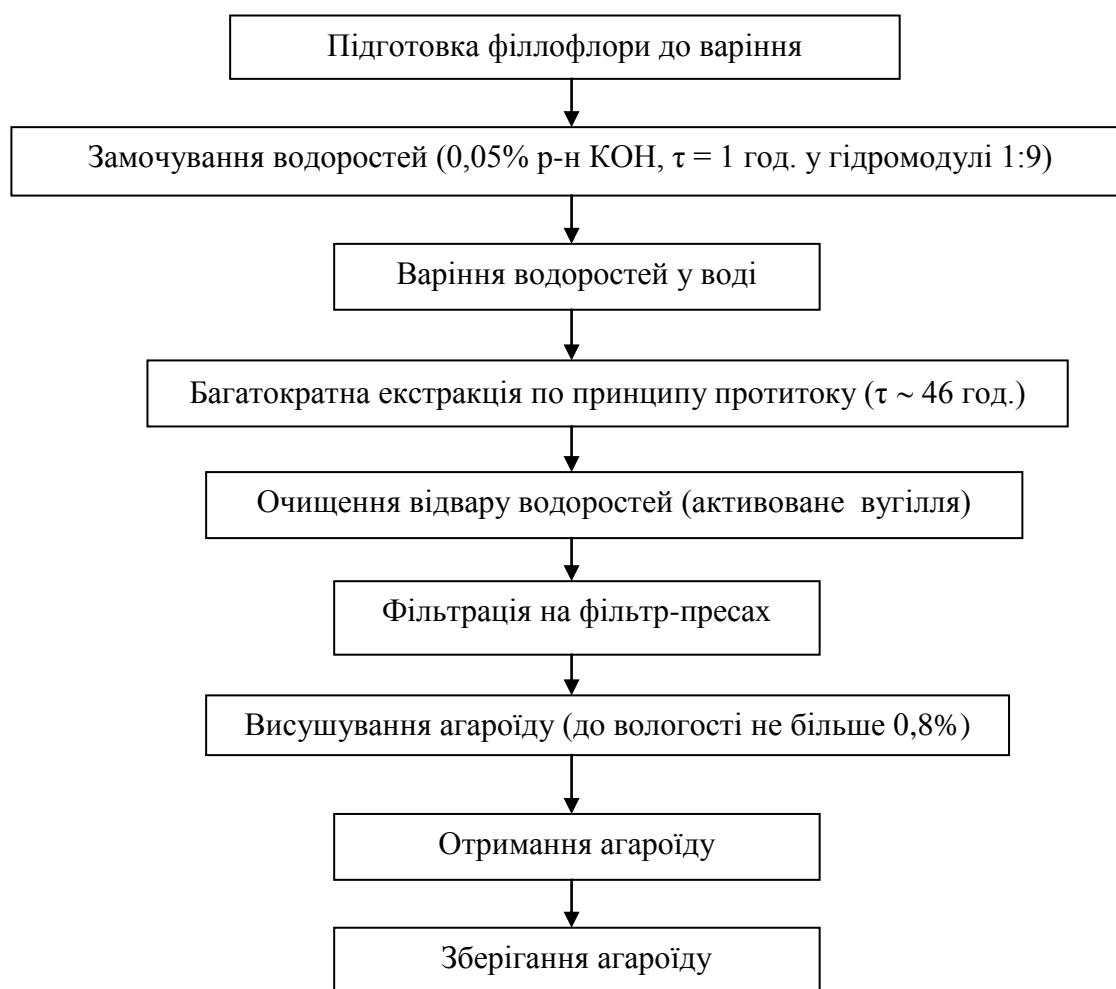


Рис. 5.51. Схема отримання агароїду

### 5.7.2.3. Технологія філлофорину

Крім цього, запропонована нова технологія обробки, яка дозволяє отримувати структуроутворювач – філлофорин, який проявляє більшу гелеутворюючу здатність, ніж агароїд. Технологія філлофорину включає обробку водоростей розчином лугу при температурі 80–85 °С, промивання, екстрагування філлофорину водою з додаванням кислоти, фільтрування екстракту і його сушіння. Міцність водного студня, який містить 2,5 % філлофорину знаходиться в межах 300–500 г (рис. 5.52).

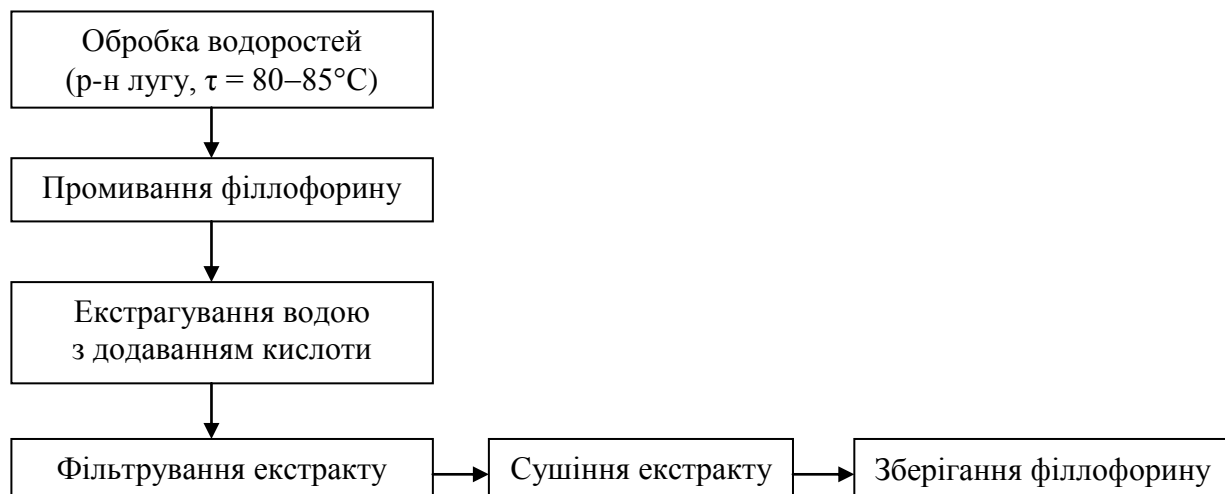


Рис. 5.52. Схема одержання філлофорину

### 5.7.2.4. Каррагенани

Поширений у харчовій промисловості каррагенан отримують переробкою червоних водоростей класу Rhodophyceae, які ростуть практично по всій акваторії Світового океану, але найбільш якісна сировина видобувається у прибережних водах філіппінських островів, Індонезії, а також на узбережжі Чилі, США, Франції та Канади.

За хімічною номенклатурою каррагенан – гідроколоїд, побудований переважно із складних калієвих, натрієвих, магнієвих і кальцієвих сульфатних ефірів галактози, а також із полімерів 3,6-ангідрогалактози, чим і зумовлено його гелеутворювальні властивості. На структурні варіації каррагенану впливає біологічна фаза росту водоростей, час збирання, місце та глибина проростання. У процесі переробки водоростей отримують декілька видів каррагенанів: К (каппа), j (йота), λ (лямбда), к (ксі), які відрізняються хімічним складом, розчинністю, стійкістю гелю до хімічного та фізичного впливу (рис.5.53.).



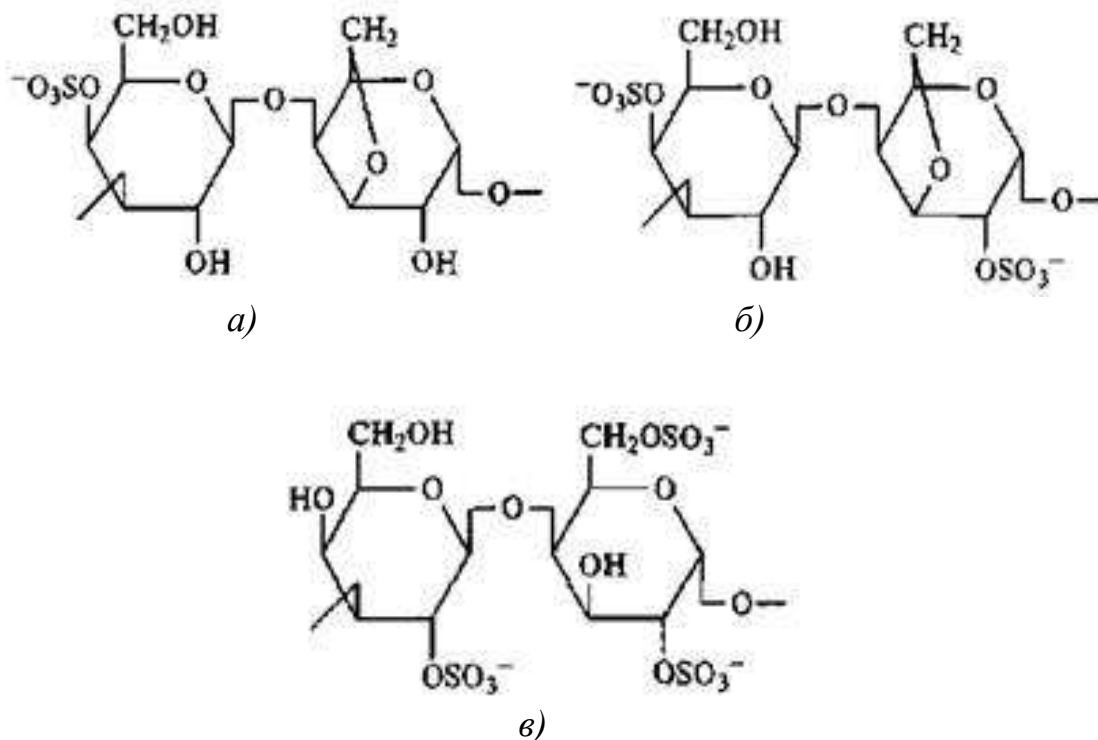


Рис. 5.53. Структурні формули різних видів каррагенанів:  
 а)  $\kappa$ -каррагенан; б)  $i$ -каррагенан в)  $\lambda$ -каррагенан

Насправді ж не існує полімерів, які б відповідали даним формулам, оскільки в макромолекулі одного типу завжди присутні декілька димерів іншого. Наприклад, у фракціях каппа і йота завжди зустрічаються димери, що відповідають фракціям мю і ню, які є їх біологічними попередниками. В зв'язку з цим, більш точним визначенням каррагенанів є таке: каррагенани – це полімери, які складаються із різного ступеню сульфатованих ланок галактози і сульфатованих або нессульфатованих ланок 3,6-ангідрогалактози, по черзі сполучених 1→3 і 1→4 зв'язками. Складні сульфатні ефіри можуть містити катіони Натрію, Калію, Кальцію, Магнію.

Розчинність каррагенанів у воді залежить від їх фракційного складу та температури. У двох вуглеводних ланках  $\lambda$ -каррагенану містяться три складні сульфатні ефіри (38%), що зумовлює його найбільшу гідрофільність і розчинність при кімнатній температурі. Один сульфатний ефір (25%) розміщений у циклі галактопіранози в положенні L к-каррагенану, характеризує його найнижчу гідрофільність і розчинність при підвищених температурах, але він здатний утворювати міцні термооборотні гелі. Проміжне положення з двома сульфатними ефірами (32%) у двох вуглеводних ланках займає  $i$ -каррагенан.

Гелеутворення у різних типів каррагенанів неоднакове й залежить також від функціонального складу. Макромолекули к- та  $i$ -каррагенанів, які розчиняються при високих температурах, під час охолодження утворюють зони з'єднання, характерні для структурної сітки гелю, що зумовлено властивостями гелеутворювачів. У присутності іонів Калію к-каррагенан зв'язує воду й утворює міцний гель, а  $i$ - і  $\lambda$ -каррагенани в цих умовах проявляють лише незначну реакцію. Для виникнення гелів  $i$ -каррагенану необхідні іони Кальцію, які утворюють зв'язки між окремими молекулами біополімеру із формуванням

спіралі. Від'ємні заряди, пов'язані з наявністю двох сульфатних груп у дисахаридних блоках і-каррагенанів, не дають можливості їх спіралям агрегувати з тією ж ступінню, що і в к-карагенанах. У зв'язку з цим і-каррагенан утворює еластичні гелі, не схильні до синерезису й стійкі в умовах заморожування та розморожування.

Молекули  $\lambda$ -каррагенану є більш високосульфатованими, що робить виникнення селевої структури менш вірогідним, оскільки сульфатні ефіри не сполучаються з іонами Калію з утворенням спіралей через іонізацію сульфатних груп навіть у кислому середовищі. У цих умовах полімерні молекули зберігають довільний розподіл і утворюють в'язкі розчини при охолодженні.

#### **5.7.2.5. Технологічна схема виробництва каррагенанів з водоростей *Chondrus crispus***

Фракціонувати каррагенани можна шляхом розчинення у водних розчинах хлориду кальцію. Каррагенани можуть бути виділені з наступних видів водоростей: *Furcellaria*, *Chondrus*, *Gigartina*, *Hypnea*, *Hydolphora*, *Gymnogongrus*, *Ahnfeltia*, *Euchenma*, *Meristotheca* та ін. Найбільш широко як сировину для виробництва каррагенанів використовують *Gigartina*, *Chondrus*, *Euchenma*.

Вид водоростей впливає на тип отриманого з неї каррагенану. Наприклад, *Gigartina adularis*. Містить в основному згущуючу фракцію лямбда ( $\lambda$ ) і небагато ксі, а такі водорості, як *Gigartina stellate* і *Chondrus crispus*, що ростуть біля скелястих берегів Північної Атлантики, містять всі фракції каррагенанів. У водоростях *Chondrus* вміст каррагенану досягає 50 % сухої речовини. Представляємо технологічну схему виробництва каррагенанів (рис. 5.54.).

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

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

Каррагенани виділяють з екстрактів осадженням у розчині хлориду калію або спирту. За допомогою першого способу виділяють утворюючу студень фракцію каппа, яку потім з метою очищення заморожують у розчині хлористого кальцію і пресують для видалення сольового розчину.

За другим способом екстракт виливають в ізопропіловий спирт, в якому каррагенан 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 хлористого кальцію. Каррагенани висушують до вмісту вологи не більше 10 %, потім подрібнюють до частинок діаметром 200-300 мкм.

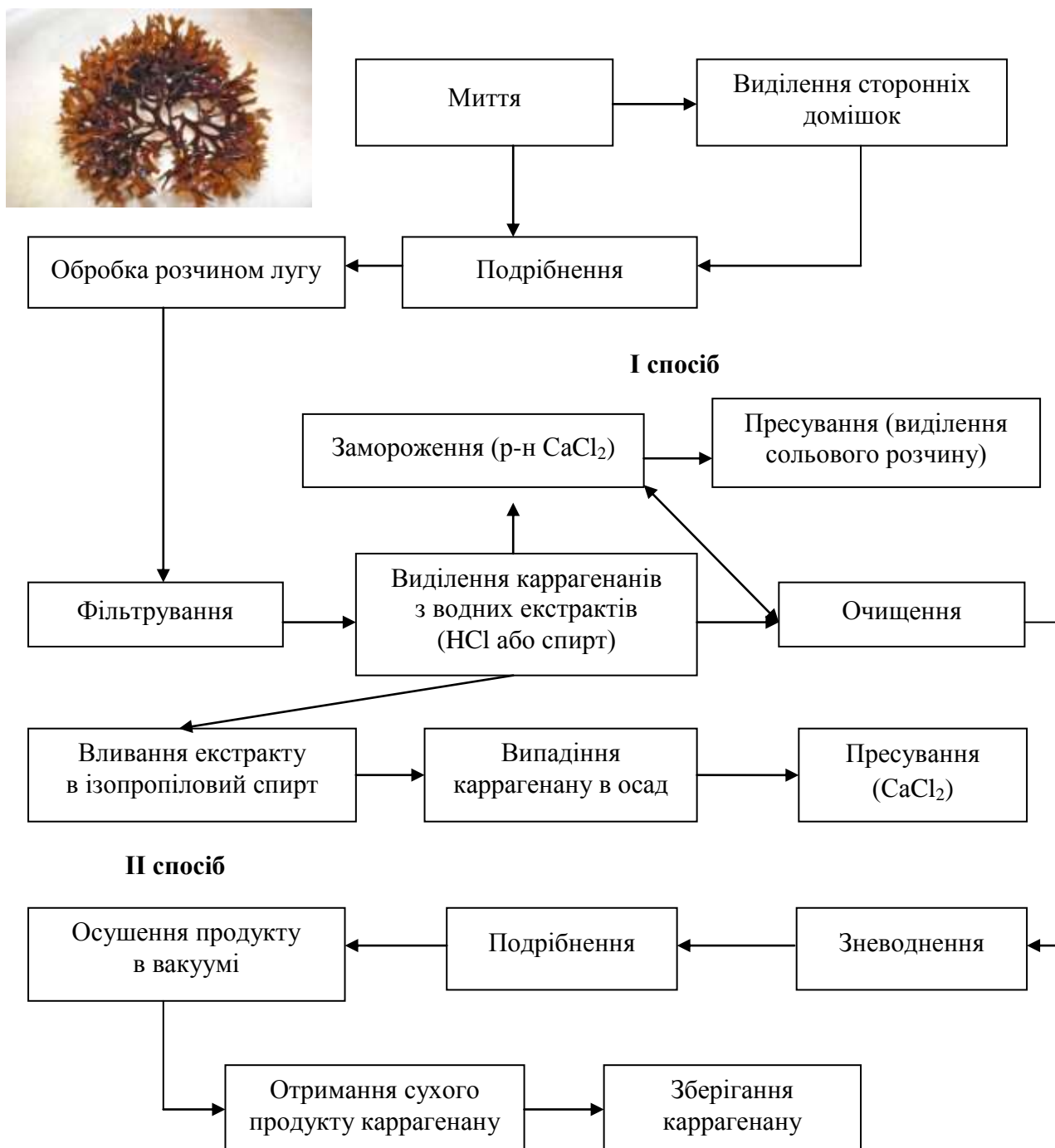


Рис. 5.54. Технологічна схема виробництва каррагенанів на прикладі водорості *Chondrus crispus*

Каррагенани розчиняються у воді з утворенням в'язких розчинів. Швидкість розчинення залежить від фракційного складу каррагенанів і температури. Лямбда-каррагенан, який містить три складні ефіри в двох вуглеводних ділянках, розчиняється при кімнатній температурі та є найбільш гідрофільним. Каппа-каррагенан, який містить один складний сульфатний ефір, розміщений у циклі галактопіранози в положенні L, є менш гідрофільним і розчиняється при підвищених температурах. Йота-каррагенан з двома складними ефірами в двох вуглеводних ланцюгах займає проміжне положення.

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

Дифракція рентгенівських променів на волокнах йота і каппа-каррагенанів показала, що їх структури представляють собою трискладові правосторонні подвійні спіралі. Агрегація цих подвійних спіральних впорядкованих конформацій у водних системах залежить від таких чинників, як вміст сульфату в каррагенані, іонної сили та типу катіону. Формування гелю (рис. 5.55.) протікає за таких умов, при яких може відбуватися агрегація подвійних спіралей.



Рис. 5.55. Схема формування гелю каррагенанів

При охолодженні розчинів каррагенану внаслідок міжмолекулярної взаємодії утворюються впорядковані конформації у вигляді «доменових» спіралей, які при нагріванні переходять назад в стан «випадкової» спіралі. З доменових спіралей при подальшому охолодженні формуються домени, які утворюють тривимірну структуру гелю. Іони лужних металів прискорюють формування структури гелю.

Структуроутворюючі властивості каррагенанів, також як і розчинність у воді, залежать від їх фракційного складу. Наприклад, дуже гідрофільний лямбда-каррагенан виступає лише як загущувач. Його макромолекули знаходяться на значній відстані одна від одної, що в свою чергу заважає утворенню зв'язків.

Макромолекули каппа- і йота-каррагенанів, 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.

Каппа-каррагенан порівняно з йота-каррагенаном утворює гелі більш стійкі, міцні та менш прозорі.

Всі гелі каррагенанів термооборотні, причому температура плавлення та топлення завжди на декілька градусів відрізняється від температури застигання. Крім того, на гелеутворюючу властивість каррагенанів впливають електроліти. Іони металів сприяють формуванню структури гелю. Солі калію в цьому відношенні найбільш активні. Наприклад, майже в 10 разів збільшується

еластичність 2% гелю каппа-каррагенану, після додавання хлористого калію в кількості 0,3 моль на 1 л. Таке збільшення еластичності в присутності іонів лужних металів пояснює їх вплив на кислотні залишки в молекулах каррагенанів.

Іони кальцію також впливають на гелеутворюючу властивість каррагенанів, але їх дія більш відчутна на фракції йота.

Каррагенани стабілізують міцели казеїну, що дає можливість їх використання у молочній промисловості (рис. 5.56.).



*Рис. 5.56. Каррагенани в молочних продуктах*

Обумовлено це здатністю каррагенанів утворювати зв'язки з казеїном за рахунок електростатичної взаємодії в присутності іонів Калію та Кальцію. Гелеутворюючі властивості каррагенанів можна регулювати комбінуючи їх фракції або додаючи інші гідроколоїди. Наприклад, сумісне використання каппа- і йота-каррагенанів дає можливість отримати міцні, але недостатньо еластичні гелі.

Каррагенани здатні взаємодіяти з такими зарядженими макромолекулами, як білки м'язових волокон, камеді ксантанової, гуарової та ріжкового дерева, при цьому викликаючи різні ефекти, наприклад, підвищення в'язкості, гелеутворення, стабілізацію, осадження. Така особливість каррагенанів успішно використовується для моделювання властивостей кінцевого продукту.

Основні переваги застосування полісахаридів такого типу – простота, здатність попереджувати виникнення кристалів льоду в процесі заморожування, міцно зв'язувати вологу та утримувати її після термообробки й розморожування, утворюючи термореверсивні гелі в широкому діапазоні рН із низьким вмістом сухих речовин.

Широке застосування каррагенанів у харчовій промисловості обумовлено унікальними стабілізуючими і ущільнюючими властивостями. Вони сприяють покращенню структури продукту, збільшують вихід готового продукту, надають йому еластичності, пружності та стійкості до синерезису.

Каррагенан використовують як структуроутворювач при виробництві плавлених сирів, згущеного молока, соусів, желе, мусів. Він не розщеплюється ферментами в шлунково-кишковому тракті та може застосовуватись при виробництві низькокалорійних продуктів. Допустиме добове надходження

(ДДН) за рекомендаціями експертного комітету з харчових добавок ФАО/ВОЗ – до 75 мг на 1 кг маси тіла.

Фурцеллан, або датський агар – це полісахарид, який отримують з червоних водоростей (*Furcellaria fastigiata*), за властивостями подібними до каррагенану.

У його молекулі присутня зв'язана за допомогою ефірних зв'язків з залишками сульфатної кислоти, а саме односульфатна група на три–чотири галактозних залишки. Молекулярна маса фурцеллану 20000–80000. Структурна формула фурцеллану подібна до формули каррагенану, але на відміну від нього містить менше Сульфуролу. За своїми властивостями фурцеллан подібний до каррагенану.

Експертний комітет по харчовим добавкам ФАО/ВОЗ визначив для фурцеллану допустиму добову норму до 75 г на 1 кг маси тіла.

Фурцеллан (вищого сорту) повинен мати вологість не більше 18 %, зольність – не більше 14 %. Показники фізичних властивостей студнів і розчинів, які містять 2,5 % сухого фурцеллану повинні бути такими: температура плавлення та топлення – не нижче 65°C, температура застигання не менше 23 °C, міцність студня – не менше 350 г.

Фурцеллан використовують при виготовленні (рис. 5.57.) ароматизованих молочних напоїв, желе та іншої харчової продукції.



Рис. 5.57. Ароматизовані молочні напої, желе з використанням фурцеллану

## 5.8. Полісахариди (камеді) мікробіологічного походження

У середині минулого століття в США під час проведення досліджень макробіотичних полімерів лабораторією Департаменту сільського господарства були виявлені бактерії: *Xanthomonas campestris*. Ці бактерії виявили на капустяних листках. Вони стали об'єктом вивчення, оскільки у їх слизі вмістився високомолекулярний полісахарид – ксантан (рис. 5.58.).

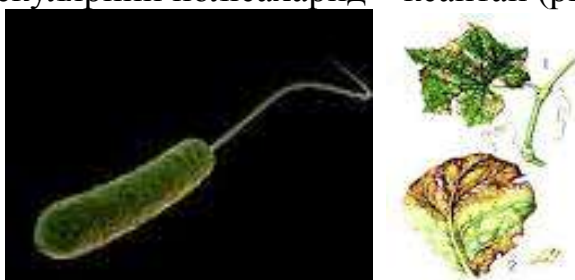


Рис. 58. Бактерії *Xanthomonas campestris*

### 5.8.1. Ксантанова камедь

Ксантанова камедь (КК) залишається одним із ефективних і універсальних модифікаторів і стабілізаторів, що є на ринку гідроколоїдів. За хімічною природою ксантанова камедь – полісахарид, який отримують шляхом ферментації з використанням бактерії *Xanthomonas campestris*. Виробництво ксантану засноване на аеробному бродінні у водному розчині вуглеводів, після чого середовище пастеризують і осаджують спиртом або очищують методом мікрофільтрації.

Основний ланцюг полімеру (кор) ксантану ідентичний молекулі целюлози (1–4– $\beta$ -глікопіраноза). Розгалужений коратрисахарид, що складається з  $\beta$ -D-глюкози,  $\beta$ -D-глюкоранової кислоти й  $\alpha$ -D-манози. Залишки глюкуронової кислоти та кислотні пірвіноградні групи надають молекулам ксантану аніонний характер і визначають в'язкість його розчинів. Хімічна формула  $(C_{35}H_{49}O_{29})_n$  (рис. 5.59.).

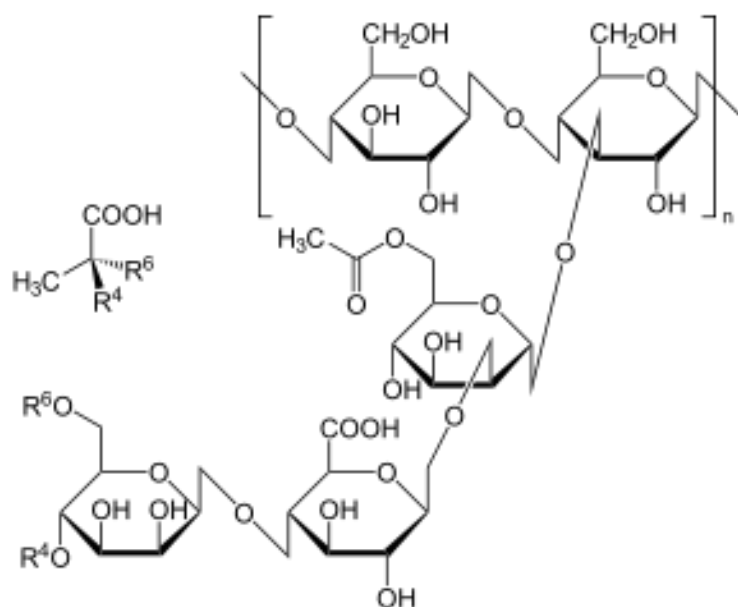


Рис. 5.59. Формула ксантану

Застосування камеді ксантанової в харчовому виробництві зумовлено її унікальними фізико-хімічними властивостями:

- високою в'язкістю при низькій температурі та швидкості зсуву;
- стійкості до впливу ферментів, солей, кислот (за винятком хлоридної), основ, високих (до 120 °С) і низьких (до 18 °С) температур, змін іонної сили;
- стабільно високою в'язкістю в широкому діапазоні рН: від 2 до 12;
- синегричною взаємодією з більшістю гідроколоїдів;
- високою адсорбцією з утворенням трьохмірної сітки із подвійних спіралей за структурою, близькою до гелю;
- розчинністю у холодній та гарячій воді;
- псевдо пластичністю (при збільшенні зсувного зусилля початкова в'язкість відновлюється майже миттєво) та модулем пружності.



Ураховуючи зазначені властивості, необхідно відмітити, що ксантан має практичне застосування у всіх харчових продуктах.

Технологічна цінність виявленого полісахариду дуже велика, тому вже в 60-ті роки виробництво ксантанової камеді здійснюється у промислових масштабах компанією Kelco.

Ксантанову камедь отримують таким чином: бактерії *Xanthomonas campestris* вирощують у великих ємностях у сприятливому для ферментації середовищі. Скоріш за все цей водний розчин з вмістом вуглеводів, а саме цукровий сироп, з внесенням азоту, мікроелементів та інших речовин, стимулює ріст бактерій. У середньому тривалість процесу складає близько чотирьох днів.

### **5.8.1.1. Одержання ксантанової камеді**

Методи одержання ксантанової камеді в основному полягають у культивуванні бактеріальної культури в сприятливому середовищі. При цьому враховуючи особливості одержання ксантанової камеді, які полягають у тому, що бактерії надзвичайно чутливі до пропорційних співвідношень складу середовища, ступеня аерації, температурних факторів, значень рН середовища.

Після цього, полімер добувають із середовища, в якому відбувався процес ферментації з допомогою додавання ізоприлового спирту (алкоголю), внаслідок чого ксантанова камедь випадає в осад. Далі отриманий осад висушують та подрібнюють до порошкоподібного стану. Для зберігання унікальних природних властивостей ксантану, а саме, ксантанової камеді, використовують захищені від дії світла та вологи приміщеннях (рис. 5.60).

Культивування культури бактерій *Xanthomonas campestris* проводять на поживному середовищі в умовах аерації. Поживне середовище містить попередню гідролізовану низькосортну деревину, джерела азоту, мінеральних солей. Виділяють ксантан із культуральної рідини шляхом екстракції одноатомним спиртом.

Ксантанову камедь ще називають ксантаном, ксантановою смолою, камеддю кукурудзяного цукру і ксантановим воском. За своїми біохімічними властивостями відноситься до полісахаридів.

Ця речовина маркується міжнародним кодом E 415 і широко використовується в харчовій, медичній, косметичній та фармакологічній промисловостях. Ксантанова камедь використовується як сильний згущувач, стабілізатор, гелеутворювач, зволожувач і засіб для капсулювання лікарських препаратів.

### **5.8.1.2. Властивості ксантанової камеді**

За своїми фізичними властивостями ксантан – це сірувато-білий порошок без запаху і смаку. Добре розчинний у воді при будь-якій температурі, а також в інших рідинах будь-якої кислотності. Ксантанова камедь добре протидіє дії кислот, солей, високих температур та механічних факторів. Це полегшує процеси, де використовується цей полісахарид. Ксантан зберігає свої корисні властивості в будь-якому середовищі, переносить сильне струшування та зміни

тиску.

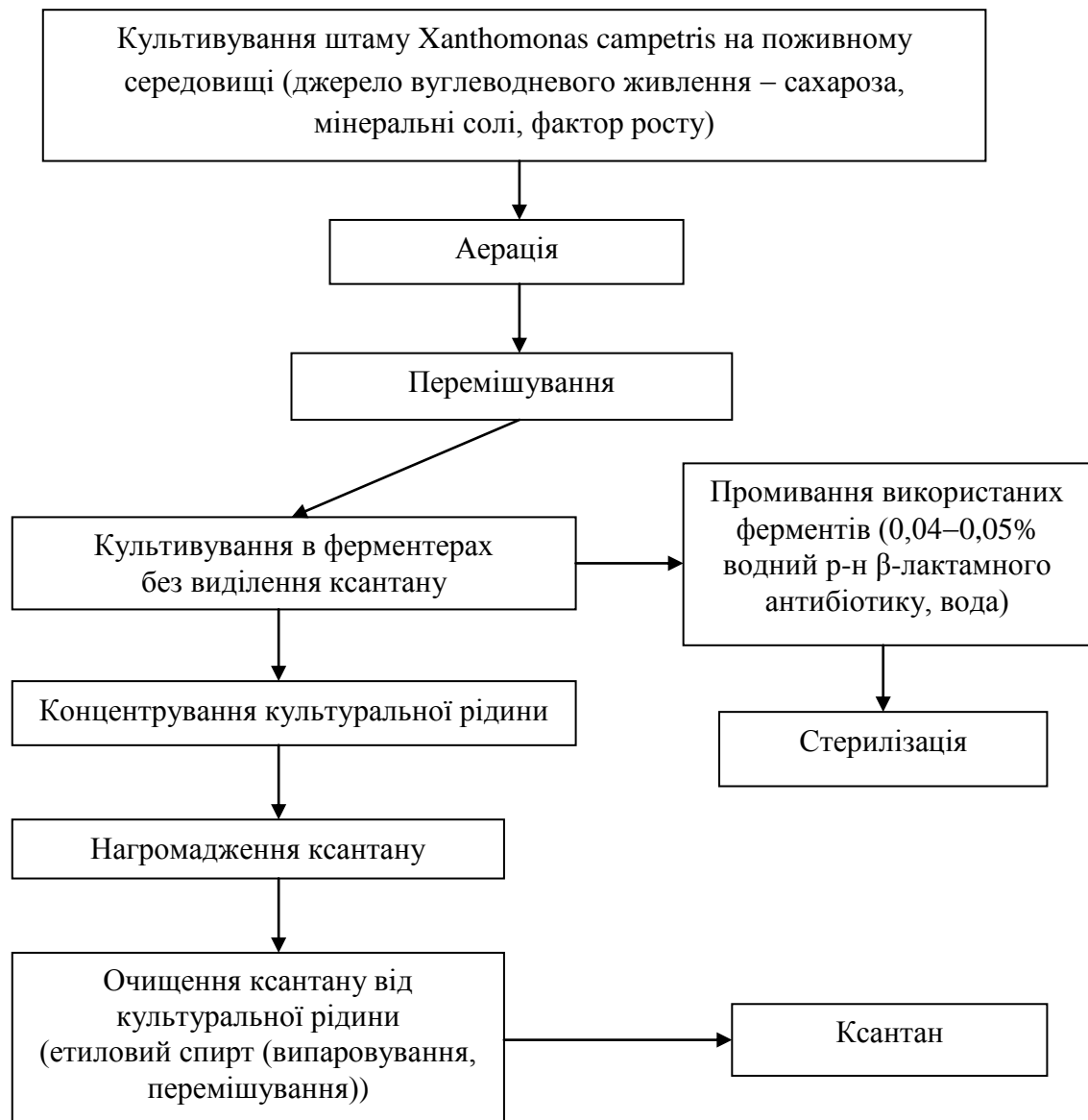


Рис. 5.60. Технологічна схема отримання ксантану з культивованої культури бактерій *Xanthomonas campestris*

Ксантанова камедь – це сильний згущувач, який не піддається розщепленню натуральними ферментами. Речовина дуже в'язка, тому разом з гуаровою камеддю вона здатна утворювати стійкі суспензії, еластичні гелі та гнучкі оболонки. Ксантанова камедь не впливає на організм. Цей полісахарид входить до багатьох засобів: кремів, гелів, мазей, паст тощо.

### 5.8.1.3. Застосування ксантанової камеді

У харчовій промисловості ксантанову камедь застосовують дуже широко. Вона допомагає у стабілізації різних розчинів, надає однорідності та еластичності соусам і кремам. Ксантан додають до багатьох молочних продуктів: йогуртів, коктейлів, сирочків, м'яких плавлених сирків, солодких десертів. У різнокольоровому морозиві камедь допомагає зберегти товарний

вигляд продукту на довший час, оскільки вона попереджає змішування кольорів, а також сприяє стійкості до розморожування.

При виробництві кондитерських виробів ксантанова камедь відіграє роль закріплювача кремів, шоколадних паст і горіхових начинок для цукерок. При додаванні цієї речовини до тіста при випіканні хліба, булочок, коржиків, пампушків, коржів для тістечок та тортів, вироби при цьому зберігаються надовго пишними і свіжими, оскільки ксантанова камедь сприяє утриманню вологи та перешкоджає висиханню продукції.

Особливо вологоутримуюча властивість ксантану робить його використання актуальним у м'ясопереробній промисловості. Щоб м'ясні делікатеси та ковбаси були апетитними і соковитими, до них додають ксантанову камедь. Цей полісахарид використовують також при виробництві м'ясних та рибних консервів, фаршу і начинок для напівфабрикатів: пельменів, мантів, млинців та налисників.

Здатність утримувати вологу та надавати еластичності продукту широко використовують у косметичній промисловості. Камедь додають до кремів, лосьйонів, оскільки вона добре зволожує шкіру і допомагає активним речовинам краще проникати в пори. Гелі та пінки для укладки волосся завдяки ксантановій камеді добре наносяться, утримують форму та не розтікаються.

Цю камедь додають до зубних паст. При цьому вони стають однорідними, еластичними та густими. В цілому ця речовина позитивно впливає на шкіру та слизові оболонки людини, оскільки вона створює і формує тоненьку захисну еластичну плівку і тим самим, зберігає правильний водно-ліпідний баланс.

У медичній та фармацевтичній промисловостях ксантанову камедь використовують при виробництві штучних замінників крові та антикоагулянтів, тобто засобів, які протидіють її згортанню. При виготовленні еластичних оболонок для капсул, різних суспензій та лікувальних мазей також використовують ксантанову камедь.

Дослідниками було встановлено, що ксантанова камедь не виявляє ніякого впливу на організм, оскільки вона не засвоюється в процесі травлення і не проникає у кров'яне русло. За дозволом МОЗ цей полісахарид дозволено використовувати при виробництві дитячого харчування. А саме, при виготовленні сирочків, десертів, фруктових та овочевих пюре, молочних каш.

Ксантанову камедь використовують при виробництві майонезів. Вона забезпечує текстуру, стабільність емульсії, сприяє кремоутворенню та покращує органолептичні властивості продукту. Також цей полісахарид застосовують для врегулювання консистенції при виробництві різних жировмісних соусів. Тут як правило, застосовують комбінації з іншими стабілізуючими додатками.

Застосування ароматизованих емульсій для випічки та напоїв, а саме: емульсії виготовлені з додаванням камеді ксантану мають добру, довготривалу стабільність, однорідну текучу консистенцію, суміші легко збиваються. Камедь ксантану в сухих розсипних сумішах напоїв забезпечує кращу консистенцію та якість відновленого напою, поряд з швидким встановленням в'язкості. Крім цього, вона стабілізує плодову м'якоть в готовому напої, що полегшує його виробництво і покращує структуру.

Камеді ксантану використовують при виготовленні молочних та дієтичних продуктів, десертів.

Крім цього, суміші камеді ксантану, каррагенану і галактомананів – прекрасні стабілізатори для широкого діапазону заморожених і охолоджених молочних продуктів: морозива, щербету, сметани, стерилізованих збитих вершків, відновленого молока.

Ці суміші забезпечують:

- оптимальну в'язкість;
- довготривалу стабільність;
- продукти лише переносять нагрівання в процесі її приготування;
- стабільність аромату;
- стійкість до перепаду температур;
- дають можливість корегувати розміри ягідних кристаликів при заморожуванні.

У десертах ксантанова камедь покращує структуру, забезпечує високу стабільність впродовж терміну зберігання, керує синерезисом у пудингах, мусах і здобних тістечках.

У дієтичних продуктах камедь ксантану відіграє роль часткової заміни крохмалю і є прекрасним формо- та текстуроутворювачем, агентом для низькокалорійних продуктів та продуктів із заниженою калорійністю. Низькі масові частки додавання камеді гарантують, що необхідні та бажані властивості текстури можна отримати без надмірної гумоподібності або зменшення аромату. Суміші камеді ксантану і галактомананів розширюють діапазон різновидів текстур продуктів.

Камеді ксантану незамінна складова для заправок, глазури, приправ та інших харчових продуктів.

Стабільність ксантанової камеді до кислот і солей, ефективність при низьких концентраціях та висока псевдопластичність роблять її ідеальним стабілізатором для рідинно-в'язких, знежирених, низькожирних та звичайних салатних заправок.

Заправки з камеддю ксантана мають:

- прекрасну довготривалу стабільність емульсії;
- відносно постійну в'язкість у широкому діапазоні температур;
- продукти легко текучі і добре прилипають до салату;
- мають бажану консистенцію, текстуру;
- стабільність до заморожування-розморожування;
- яскраво виражений аромат і смак.

Камедь ксантану надає глазурям та помадкам гарний блиск та прилипання, стійкість до вологи і кристалізації цукру. У порційно-розфасованих приправах, камедь ксантану дозволяє однорідно розподілити у наповнювачі приправу та попередити розбризкування.

У виготовленні сухих сумішей, заморожених продуктів, напівфабрикатів та продуктів швидкого приготування також використовують камедь ксантану.

Тонкодисперсна камедь ксантану забезпечує швидке нарощування в'язкості в холодних і гарячих системах, дає добру текстуру і відокремлення

аромату. Така камедь полегшує та прискорює процес приготування десертів, заправок до салатів, супів, молочних коктейлів, соусів, підливок та напоїв.

У заморожених продуктах цей полісахарид забезпечує стабільність, попередження синерезису і постійну в'язкість протягом циклу заморожування-розморожування та при нагріванні.

Використання цієї камеді як стабілізатора у кремах, соусах, прикрасах до тортів, маргаринів, закусок, суфле сприяє їх стабільності та збереженню основних якостей. Крім цього, ксантанова камедь сприяє відновленню в'язкості після термічної обробки, охолодження та отриманням однорідного, високоякісного продукту.

У фасованих напівфабрикатах камедь ксантану також покращує наповнення, зменшуючи ймовірність розриву та промокання упаковки.

Допустима добова доза споживання ксантану встановлена комітетом по харчових добавках ФАО/ВОЗ 0–10 мг/кг маси тіла.

### 5.8.2. Гелланова камедь

Гелланова камедь (геллан, келкогель) є позаклітинним полісахаридом, що виробляється мікроорганізмом *Pseudomonas elodea* і є продуктом метаболізму бактерій *Pseudomonas elodea* (рис. 5.61.).



Рис. 5.61. Мікроорганізм *Pseudomonas elodea*

Молекули геллану складаються з тетрасахаридних одиниць. Це ангідропіранозні одиниці 1,3-β, D-глюкози, 1,4-β, D-глюкуронової кислоти, 1,4-α, D-глюкози і 1,4-2,4-рамнози (рис. 5.62.).

Геллан утворюється в процесі глибокої ферментації при 30 °С, рН = 7,0 протягом 2 діб. Середовище має такий склад: глюкоза – 3,0%; соєвий концентрат – 0,05%; MgSO<sub>4</sub> x H<sub>2</sub>O – 0,04%; NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> – 0,09%; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (або K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) – 0,05%. В середовище додають суміш мікроелементів у кількості 1 мг/мг. Виділений препарат містить 50% вуглеводів і 50% нерозчинних речовин, у тому числі 10–15 % білків.

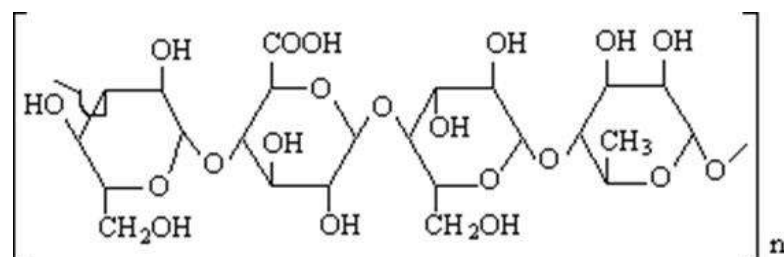


Рис. 5.62. Формула геллану

Полімер використовують як технічний препарат, що утворює гель. Для повного розчинення його необхідно нагріти до температури вище 90°C, при додаванні іонів металів ( $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{Na}^+$ ) майже миттєво утворюється гель, міцність якого залежить від концентрації полісахариду і внесеного катіону (рис. 5.63.).



*Рис. 5.63. Гелланова камедь*

Гель, який утворює геллан, переважає за термо- і кислотостійкістю, міцністю і стійкістю до бактеріальних ферментів гелів, які утворює агар.

Геллан використовують у харчовій промисловості як харчову добавку E 418 – згущувач, стабілізатор та гелеутворювач. Дозування гелланової камеді в різних продуктах 0,1–1 % (рис. 5.64.).



*Рис. 5.64. Продукти для виготовлення яких використовують гелланову камедь*

Унікальна властивість гелланової камеді полягає в тому, що вона здатна формувати гелі майже з усіма іонами. Найбільш міцні студні утворюються з іонами Кальцію і Магнію. Після додавання до гарячого розчину гелланової камеді кислоти, іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і цитрату міцність гелю збільшується.

### **5.8.3. Рамзан**

Основний ланцюг біополімеру складається з D-глюкози, D-глюкоронової кислоти, D-глюкозидної і L-рамнозної одиниці з двома глікозидними залишками бокового ланцюга. Хоча основний і боковий ланцюг рамазану відрізняється від відповідних ланцюгів ксантанової камеді, загальна структура біополімеру, яка має вигляд повторювальної одиниці типу «гребеня» або «підвіски», є також як і у ксантану. Це пояснює аналогічні функції рамазану. Але розчини камеді рамазану більш в'язкі та більш стійкі до дії температури, ніж розчини ксантанової камеді. Використовують розчини рамазану в основному при виготовленні варених ковбас, сосисок та сардельок.

#### 5.8.4. Політран

Політран (склероглюкан) є нейтральним  $\alpha$ -1,3-D-глюканом, який виділяє гриб *Sclerotium glaucum*. До кожного третього або четвертого залишку глюкози в основному ланцюгу полісахариду приєднана  $\alpha$ -1,6-зв'язком ще одна ангідроглюкозна одиниця по шостому атому вуглецю.

Максимальна кількість полімеру утворюється на ранній фазі росту клітин (через 48 годин). Зростання на середовищі з глюкозою забезпечує вихід полісахариду до 50%.

Під дією ферменту – екzogлюканази полісахарид розщеплюється до глюкози і гентобіози. Склероглюкан у воді утворює гелі з концентрацією 1,5 %, які характеризуються псевдо пластичністю в широкому діапазоні температур і рН. За ступенем в'язкості політран подібний до ксантану.

У діапазоні температур 15–90 °С в'язкість розчину залишається постійною; після витримування впродовж невеликого періоду часу при більш високій температурі (до 135 °С) в'язкість зменшується, але після зниження температури вона знову відновлюється.

Політран застосовують для стабілізації бентонітових шламів при бурінні свердловин та для підвищення нафтовіддачі; використовується в керамічних глазурях, чорнилі, топографічних фарбах, для виготовлення препаратів пестицидів (рис. 5.65.).



Рис. 5.65. Застосування політрану

Під дією екzogлюканаз полісахарид розкладається до глюкози і гентобіози.

#### 5.8.5. Пуллулан

Пуллулан – це  $\alpha$ -D-глюкановий полісахарид, що синтезується дріжджоподібним грибом *Aureobasidium pullulans* («чорні дріжджі»).

Пуллулан є нейтральним лінійним гомополісахаридом, який складається з повторювальних мальтотриозних одиниць ( $\alpha$ -D-глюкопіранозил-1→4- $\alpha$ -D-глюкопіранозил-1→4- $\alpha$ -D-глюкоза), з'єднаних  $\alpha$ →1→6 зв'язками. В окремих зразках полімеру можна виявити близько 7 мальтотетраозних фрагментів (рис. 5.66.).

Пуллулан легко розчиняється у воді з утворенням в'язких і клейких розчинів, він не розчиняється в етанолі та ацетоні. Порівняно з іншими полісахаридами водні розчини пуллулану мають відносно низьку в'язкість. Полімер має добру адгезію до скла, металів, деревини і харчових продуктів.

Особливості отримання цього полісахариду полягають у наступному. Він



не нагромаджується в процесі зростання продуцента, а синтезується в умовах надлишкового вмісту вуглецю, для чого використовують 10–12 % гідролізат крохмалю.

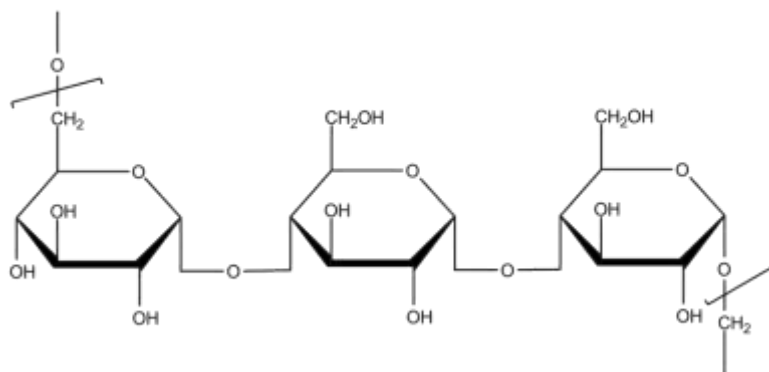


Рис. 5.66. Формула пуллулану

Синтез проходить на сахарозі, мальтозі, фруктозі та глюкозі. Але при концентрації сахарози вище 5 % відбувається інгібування синтезу. Джерелом азоту можуть бути як органічні, так і неорганічні сполуки, найкращі для цього є тартрат амонію та аспарагін. Підвищення вмісту фосфору призводить до зниження молекулярної маси полімеру. Позитивно впливають на біосинтез іони  $Fe^{3+}$ .

Оптимальне значення рН для процесу отримання пуллулану дорівнює 6,0–7,0, температури – 26 °С. Біосинтез прискорюється із збільшенням концентрації кисню. Для виділення пуллулану спочатку відділяють клітини продуцента, осаджують полімер метанолом, етанолом або ізопропаном, механічним шляхом його зневоднюють і висушують (рис. 5.67).



Рис. 5.67. Схема отримання пуллулану з дріжджоподібного гриба *Aureobasidium pullulans*

У харчовій промисловості використовуються як наповнювач і стабілізатор емульсій, а також як формоутворювач. У медицині пуллулан використовують при отриманні плазми крові, а також для пролонгованої дії лікарських засобів шляхом поміщення їх в оболонку цього полімеру.

#### 5.8.6. Велан

Основний ланцюг велана подібний до ланцюга рамзаної камеді, але боковий ланцюг містить одну L-манозу, або одну L-рамнозу.

Велан утворює розчини, які характеризуються більшою в'язкістю, ніж розчини ксантану та камеді рамазан. В'язкість розчинів стабільна при нагріванні до температури 70 °С і витримуванні такої температури впродовж 1 години.

#### 5.8.7. Занфло

Цей полісахарид отримують з мікроорганізму *Erwinia tahitica*. Він характеризується подібними до ксантану властивостями. Відмінність полягає в тому, що за температури вище 60 °С в'язкість занфло зазнає оборотні термічні зміни.

Занфло складається з залишків фруктози, галактози, глюкози, уронової кислоти і містить деяку кількість ацильних груп.

Для отримання занфло культуру вирощують на середовищі з гідролізованим крохмалем, лактозою або їх сумішшю.

Полімер використовують при виробництві лаків та фарб (рис. 5.68.).



Рис. 5.68. Використання занфло при виробництві лаків і фарб

#### 5.8.8. Курдлан

Курдлан – нейтральний бактеріальний гелеутворюючий  $\beta$ -1,3-D-глюкан. Він розчинний у лужному і нерозчинний у нейтральному та кислому середовищах. При нагріванні до температури 54°C відбувається безповоротне гелеутворення, міцність гелю постійна в інтервалі температур 60–80 °С і зростає при 80–100 °С (рис. 5.69.).

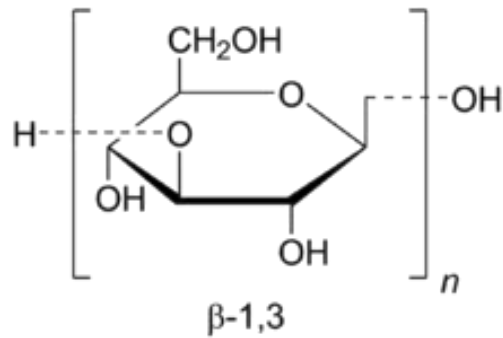


Рис. 5.69. Формула курдлану

Полісахарид у великій кількості синтезується мутантом *Alcaligenes faecalis* var. *Muxogenes*. За 80 годин ферментації в середовищі визначеного складу з вмістом глюкози 8 % отримують 40 г/л курдлану. Для виділення полімеру додають 0,1 н розчин NaOH до розчинення полісахариду, а потім клітини відділяють фільтруванням, фільтрат нейтралізують хлоридною кислотою, а набряклий полімер центрифугують і висушують.

Курдлан використовують в медицині: його модифіковані препарати мають протипухлинну активність. Сульфований полімер проявляє анти вірулентну активність.

Ацетильні похідні курдлану використовують як основу ультрафільтраційних напівпроникних мембран для фракціонування.

### 5.8.9. Керкогель R

Біокамедь з комерційною назвою «Керкогель R» продукується мікроорганізмами *Pseudomonas elodea*, зібраними з водоростей, що проростають в озерах штату Пенсільванії. Рентгеноструктурний аналіз показує, що молекулярна структура полісахариду має подвійну спіраль, закручену вліво.

Керкогель R добре розчиняється у воді при температурі 90 °C (5 хв.). Розчин переходить у гель при введенні в нього іонів металів (Кальцію, Натрію та ін.) або вуглеводів з наступним осадженням. Абсолютно прозорий гель утворюється при концентрації керкогелю R 0,2 % та іонів Ca<sup>2+</sup> – 0,008 %. Двовалентні метали впливають на процес гелеутворення сильніше, ніж двовалентні. 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 іони дають більший ефект підвищення температури, ніж одновалентні. Крім того, чим вища концентрація керкогелю R та іонів металу, тим вища термостійкість гелю. Гель може витримувати температуру 121 °C протягом 10 хв.



Рис. 5.70. Продукти в яких використовують керкогель R

Гель стабільний у широкому діапазоні рН (3–9), але в кислому середовищі його стабільність унікальна. Про це свідчать дослідження міцності гелів різних полісахаридів, які піддавали тепловій обробці впродовж 45 хвилин при 80 °С і рН 3,8–4,0. Залишковий коефіцієнт міцності гелю для керкогелю R складав 81 %, тоді як для каррагенану – 56 %, а для агар-агару – 62,1 %. Керкогель R стійкий до дії ферментів (пептидази, амілази, целюлоз, протеаз, ліпаз). Ця біокамедь суміщається з ксантаном, борошном з бобів рожкового дерева, желатином. Його рекомендовано експертним комітетом з харчових добавок ФАО/ВОЗ як гелеутворювач до 0,2–0,4 %.

### 5.8.10. Леван

Леван є одним з небагатьох полісахаридів, які утворюють рідкокристалічну фазу. Левани синтезують мікроорганізми: *Acetobacter*, *Aerobacter*, *Arthrobacter* (*Corynebacterium*), *Azotobacter* та ін. в промисловому масштабі він виробляється з сахарози за допомогою бактерій *Aerobacter Levanicum*.

У хімічному відношенні бактеріальний леван (фруктан) – це нейтральний розгалужений полісахарид, побудований із залишків D-фруктоуранози, які в основному ланцюгу з'єднані зв'язками  $\beta$ -2 $\rightarrow$ 6, і в місцях розгалужень –  $\alpha$ -2 $\rightarrow$ 1. Бактеріальні левани утворюють в'язкі розгалуження, яким характерне явище опалесценції. 6 % розчин левану має вигляд густої пасти. Молекулярна маса залежно від продуцента і умов вирощування коливається від 5 до 1000 кДа. Леван один з небагатьох природних полісахаридів, які здатні утворювати рідкокристалічну фазу (рис. 5.71.).

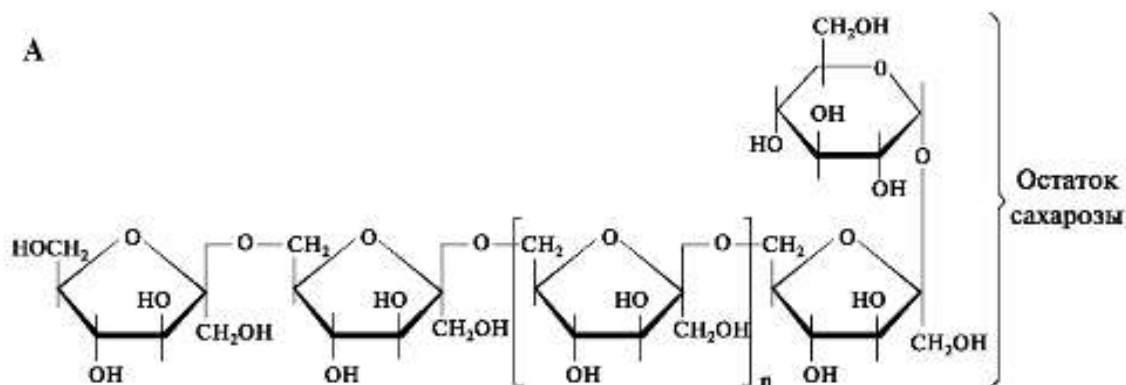
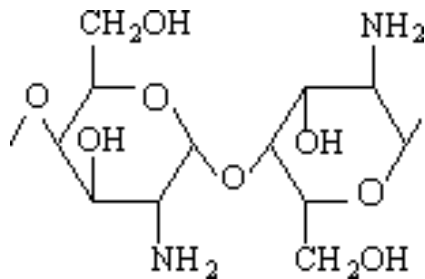


Рис. 5.71. Формула левану

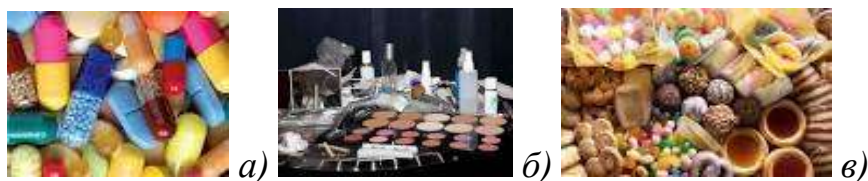
### 5.8.11. Полігалактозамін

Цей полісахарид продукується *Raecilomyses* sp. Він за будовою є лінійний  $\alpha$ -1,4-полігалактозамін. Полігалактозамін нерозчинний у воді, лугах і органічних розчинниках, але розчинний у розбавлених органічних кислотах (рис. 5.72.).



*Рис. 5.72. Формула полігалактозаміну*

Використовується полігалактозамін у харчовій, фармацевтичній промисловості, а також при виробництві косметичних засобів (рис. 5.73.).



*Рис. 5.73. Використання полігалактозаміну:  
а) фармацевтична промисловість; б) косметична промисловість;  
г) харчова промисловість*

### **5.8.12. Ельсинан**

Ельсинан (Elsinan) – синтезується грибом *Elsind Lencospila* і є нейтральним екстрацелюлярним лінійним  $\alpha$ -D-глюканом, який містить 1,4- і 1,3- зв'язки з молярним співвідношенням від 2:1, до 2,5:1. Приблизно 1 із 140 зв'язків є  $\alpha$ -1,6-зв'язком. Цей полімер використовують для отримання плівок і покриттів, оскільки вони мають низьку проникність для кисню та відносно стійкі до кислот.

## Контрольні питання

1. Які основні групи полісахаридів містять морські водорості? За якою ознакою їх поділяють на групи?
2. З якої сировини отримують альгінові кислоти?
3. З яких структурних елементів побудована молекула альгінової кислоти?
4. Які чинники і як впливають на властивості альгінатів?
5. Яким способом можна отримувати альгінатний гель? У чому вони полягають?
6. Як можна змінювати реологічні властивості альгінатного гелю?
7. З якою метою і як проводять модифікацію альгінатів?
8. Які властивості альгінатів визначають їх функціональне призначення як харчових добавок?
9. З якої сировини отримують агар?
10. З яких стадій складається процес виробництва агару?
11. Які чинники і як впливають на процес утворення гелів агар-агару?
12. Як отримують полісахарид агароїд?
13. Як і чому різняться властивості агароїду і філлорофину?
14. З якої сировини отримують каррагенани?
15. Які є типи каррагенанів? В чому їх відмінності?
16. З яких стадій складається процес виготовлення каррагенанів?
17. Які чинники впливають на розчинність каррагенанів?
18. Які чинники і як впливають на структуроутворюючі властивості каррагенанів?
19. Яким чином можна регулювати гелеутворюючі властивості каррагенанів?
20. Загальна характеристика фурцеллану.
21. Чим відрізняються структурні формули фурцеллану і каррагенану?
22. Використання у харчовій промисловості агар-агару, агароїду, каррагенану, філлорофору, фурцеллану?
23. Висновки експертного комітету ФАО/ВОЗ щодо використання фурцеллану, каррагенану, агар-агару тощо.
24. Загальна характеристика камеді.
25. Галузі застосування камеді.
26. Класифікація і хімічна будова камеді.
27. Характеристика гідролоїдів.
28. Функціонально-технологічні властивості гідролоїдів.
29. Умови стабільності гелів.
30. Синергізм. Характеристика синергізму камедей.
31. Фактори, які впливають на прояв синергізму.
32. Загальна характеристика камедей з кори дерев.
33. Характеристика та застосування камеді гхаті.
34. Характеристика та застосування трагакантової камеді.
35. Допустима норма споживання трагаканту на добу для людини.
36. Загальна характеристика гуміарабіку.

37. Застосування гуміарабіку в харчовій промисловості.
38. Загальна характеристика смол. Смола модрини. Її характеристика та застосування.
39. Камедь карайї. Характеристика та властивості камеді карайї.
40. Застосування камеді карайї.
41. Допустима добова норма споживання камеді крайї за висновками ФАО/ВОЗ.
42. Абрикосова камедь. Характеристика та застосування абрикосової камеді.
43. Камедь бальзамового дерева. Характеристика та застосування цієї камеді.
44. Загальна характеристика смоли сандарака.
45. Камеді насіння рослин.
46. Галактоманнани – їх характеристика та застосування у харчовій промисловості.
47. Камедь гуари, характеристика, властивості та застосування.
48. Схема отримання камеді гуари з насіння бобового дерева.
49. Вплив факторів на властивості гуарової камеді.
50. Фізико-хімічні та мікробіологічні характеристики порошкоподібної гуарової камеді.
51. Використання гуарової камеді в харчовій промисловості.
52. Характеристика, властивості та застосування конжакової камеді.
53. Схема отримання конжакової камеді з кореневих бульб рослин *Amorphophallus*.
54. Камедь рожкового дерева, її хімічний склад, властивості та використання.
55. Камедь тари. Характеристика, властивості та застосування.
56. Камедь пажитника сінного. Характеристика, властивості та застосування.
57. Слизи. Загальна характеристика.
58. Групи, за якими поділяють слизи, та їх характеристика.
59. Застосування слизів у харчовій та фармацевтичній промисловості.
60. Зернова камедь. Її характеристика та застосування.
61. Камедеподібні слизи. Їх характеристика та застосування.
62. Слань Цетрарії ісландської. Її характеристика та застосування.
63. Альгінати. Фізико-хімічні властивості альгінатів.
64. Схема виготовлення альгінату кальцію.
65. Властивості модифікованих альгінатів.
66. Схема гідролізу агарози.
67. Схема виробництва агар-агару.
68. Застосування альгінатів у харчовій промисловості.
69. Технологічна схема виробництва каррагенанів з водорості *Chondrus crispus*.
70. Характеристика капа, йота та лямбда каррагенанів.
71. Як отримують ксантанову камедь?
72. Як регулюють властивості ксантану в процесі виробництва?



73. В якій формі (хімічній) ксантан використовують для харчових цілей?
74. Які властивості ксантану визначають його функціональне використання в харчових системах?
75. Основні положення отримання гелланової камеді.
76. До якої групи за хімічним складом і структурою молекули відноситься геллан?
77. Які чинники впливають на міцність гелю, утвореного гелланом?
78. З яких залишків складається полісахарид занфлю?
79. Як отримують полісахарид курдлан?
80. Як змінюються властивості курдлану при нагріванні?
81. Від яких чинників залежить розчинність курдлану?
82. До якої групи за хімічним складом і структурою молекул відноситься леван?
83. До якої групи полісахаридів відноситься полігалактозамін? У чому він розчиняється?
84. За яких умов отримують політран і якими властивостями він характеризується?
85. Які чинники впливають на процес отримання пуллулану?
86. До якої групи за хімічним складом і структурою молекули відноситься пуллулан?
87. Як отримують керкогель R і якими властивостями він характеризується?
88. Які чинник впливають на процес гелеутворення керкогелю R?
89. Фізико-хімічні властивості ксантану.
90. Загальна характеристика та застосування рамазану.
91. Загальна характеристика та застосування велану.
92. Загальна характеристика та застосування курдлану.
93. Джерела отримання керкогелю R.
94. Загальна характеристика та застосування ельсинану.
95. Камеді мікробіологічного походження. Їх значення, отримання та галузі застосування.
96. Камеді з бурих водоростей. Їх значення та застосування.
97. Камеді з червоних водоростей, їх значення та застосування.
98. Камеді з насіння рослин, їх значення та застосування.
99. Камеді з рослин, їх значення та застосування.
100. Камеді з кори дерев, їх значення та застосування.
101. З якої сировини отримують камедь?
102. До якої групи харчових добавок відноситься трагакант?
103. Склад і властивості трагаканта.
104. Що слугує сировиною для виробництва гуміарабіку?
105. Склад і властивості гуміарабіку.
106. З якою метою гуміарабік вводиться до складу харчових продуктів?
107. Яка особливість хімічного складу камеді карайя обмежує його споживання?
108. Що слугує сировиною для виробництва галактомананів?

109. На які групи поділяють галактоманани за співвідношенням галактози і занози?

110. Як впливають на людський організм галактоманани?

111. З якої сировини і за допомогою яких технологічних процесів отримують конжакову камедь?

## Література

1. Аймерсон А. Пищевые загустителя, стабилизаторы, гелеобразователи // А. Аймерсон: пер. с англ. С.В. Макарова. – СПб.: Профессия, 2012. – 408 с.
2. Гурова Н.В. та ін. Функціональні властивості гідроколоїдів // Навчально-методичний посібник «Хімія харчових колоїдів»: – 2001. – С. 12–34.
3. Кульов Д.Х. Синергізм харчових добавок // Молочна промисловість. – 2006. – №8. – С. 79–80.
4. Полумбрик М.О. Вуглеводи в харчових продуктах і здоров'я людини. – К.: Академперіодика, 2011. – 487 с.
5. Птичкин И.И., Птичкин Н.М. Пищевые полисахариды. Структурные уровни и функциональность. – Саратов, 2009. – 152 с.
6. Филлипс С.О., Вильямс П.А. Справочник по гидроколлоидам. – СПб.: ГИОРД, 2006. – 536 с.
7. Феннема О.Р. Химия пищевых продуктов / О.Р. Феннема, Ш. Дамодаран, К.Л. Паркин: пер. с англ. – СПб.: Профессия. 2012. – 1040 с.
8. [Nutrits.nuph.edu.ua/wp-content/uploads/2014/12/Pharmacognoz.2000.pdf](http://Nutrits.nuph.edu.ua/wp-content/uploads/2014/12/Pharmacognoz.2000.pdf)
9. [Med.lec.org/lek2-33404.html](http://Med.lec.org/lek2-33404.html)
10. [Inforbs.com/ua/balzamove-derevo-kovisks-vlastivosta-i-zastosuvannya](http://Inforbs.com/ua/balzamove-derevo-kovisks-vlastivosta-i-zastosuvannya)
11. [Vesvnorme.net/zdorovoe-pitanie/kamed-rozkovogo-dereva.html](http://Vesvnorme.net/zdorovoe-pitanie/kamed-rozkovogo-dereva.html)
12. [Vianoks.com.ua/proizvodstvo-kolbas-i-delikatesov/item/kamed-guara-ksantana-kamed-roshkovogo-dereva-kamed-tara-kanzaka.html](http://Vianoks.com.ua/proizvodstvo-kolbas-i-delikatesov/item/kamed-guara-ksantana-kamed-roshkovogo-dereva-kamed-tara-kanzaka.html)
13. [www.ebooktime.net/book\\_69glova\\_7\\_1.4.1.\\_Натрульні\\_Д.html](http://www.ebooktime.net/book_69glova_7_1.4.1._Натрульні_Д.html)
14. [Studopedia.su/13\\_57342\\_p-o-l-i-s-a-h-a-r-i-d-i.html](http://Studopedia.su/13_57342_p-o-l-i-s-a-h-a-r-i-d-i.html).

## РОЗДІЛ 6. ХІТИН. ПОХІДНІ ХІТИНУ

### 6.1. Хітин

#### 6.1.1. Загальна характеристика хітину

Біополімери хітин та хітозан відомі понад 200 років. Вперше хітин було виділено із зовнішніх оболонок тарантулів. Крім цього, вчені (*H. Biracconot*, *A. Odier*) 1811 р. під час дослідження складу печериць виявили хітин (рис. 6.1.). Хітозан відкрито 1859 р. (*C. Rouget*), хоча нинішню назву отримав 1894 р. (*F. Hoppe-Seyler*) (рис. 6.2.).

У першій половині ХХ ст. на хітин та його похідні звернули увагу *E. Fischer* (1903 р.) – синтезував глюкозамін, *P. Karrer* (1929 р.) – провів деградацію хітину за допомогою хітиназ, *W. N. Haworth* (1939 р.) встановив абсолютну конфігурацію глюкозаміну.

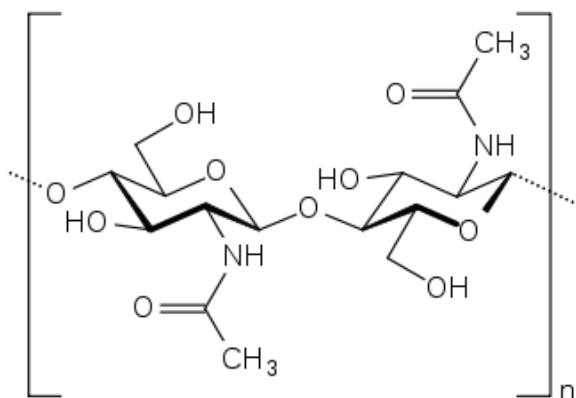


Рис. 6.1. Хітин

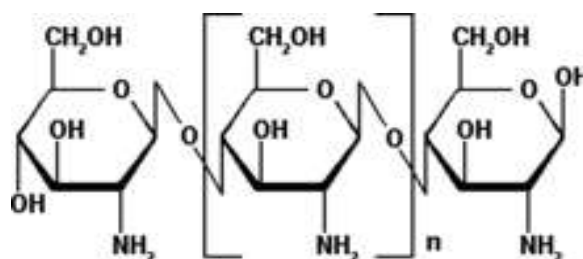


Рис. 6.2. Хітозан

Хітин – природний нітроген полісахарид (*полі-N-ацетил-D-глюкозо-2 амін*), який хімічно дуже схожий з целюлозою, лише замість гідроксилу ( $-OH$ ) на кожному кільці (мономер). З 6 атомів карбону розташована аміногрупа, в якій один з двох атомів Гідрогену заміщений на ацетиленову групу.

У природних умовах хітини різних організмів відрізняються за складом і властивостями. Чистий хітин – нетоксичний, твердий, напівпрозорий, білого або бежевого кольору порошок.

Хітин – один з найпоширеніших у природі полісахаридів. Він є основним компонентом скелета членистоногих: панцирів раків, крабів, креветок, скорпіонів, кутикули комах тощо. В клітинних стінках грибів – виконує захисну й опорну функції, забезпечуючи жорсткість клітин.

В усіх організмах, що виробляють та використовують хітин, він перебуває не у чистому вигляді, а в комплексі з іншими полісахаридами і дуже часто асоційований з білками. В клітинній стінці грибів хітин входить у хітин-глюкановий комплекс.

#### 6.1.2. Хітин-глюкановий комплекс (ХГК)

У клітинній стінці (КС) грибів хітин перебуває не у вільному стані, а пов'язаний йонними або водневими зв'язками з полісахаридами, ліпідами,

білками і мікроелементами. Причому ці комплекси, наприклад, хітин-глюкановий комплекс (ХГК) або нижчих грибів, пов'язані з білком, є більш міцними і специфічними в мукорані, ніж природні білкові комплекси хітину в кутикулі безхребетних. Хітин грибів, зокрема хітин Arthropoda, може стати цікавим у використанні в технології деяких лікарських препаратів.

Відкрито цінні лікарські властивості біополімерів клітинної стінки грибів, а саме структурні полісахариди і білки. Особливий інтерес у цій галузі викликає гриб *Lentinus edodes*, що містить в капелюшку і ніжці 4–5 % хітину. Лікувальні властивості гриба пов'язані з наявністю глюканів і особливо поліаміносахаридів, серед них хітину. Зазначені вище сполуки володіють антираковою активністю. Крім цього, на здатність до швидкого загоювання ран виявляє вплив міцелій хітину нижчих грибів (Eomycota), зокрема мукорових грибів. Створено препарат «Мікоран» на основі мукорового гриба *Blakeslea trispora*. Сприятливий ефект міцелію нижчих грибів на загоєння ран пояснюють здатністю стимулювати активність проліферації фібробластів, які розташовані на мікрофібрилах хітину. Також активному загоєнню ран сприяє властивість хітину грибів генерувати мікрокількості перекису гідрогену. Вчені вважають, що використання міцелію *Mucorales* може забезпечити одночасно і захист від небезпечного мікроорганізму, який спричиняє загноєння ран – синьогнійна паличка.

Особливий інтерес ХГК викликає як аналог харчових волокон. Ці волокна сорбують у шлунково-кишковому тракті канцерогенні речовини, йони важких і радіоактивних металів, активізують діяльність шлунка. Запропоновано використовувати ХГК *A. niger* у вигляді харчової добавки до хлібних і кондитерських виробів. Такі добавки продовжують термін зберігання хліба і перешкоджають процесу його черствіння.

Варто зазначити, що співвідношення хітину і глюкану в ХГК залежить від штаму гриба.

### 6.1.3. Гідроліз хітин-глюканового комплексу гриба *Aspergillus niger*

Розглянемо гідроліз хітин-глюканового комплексу гриба *Aspergillus niger* за допомогою фосфорної кислоти.

Пліснявий гриб *Aspergillus niger* (рис. 6.3.) є продуцентом лимонної кислоти, а його міцелій – великотоннажним відходом цього виробництва. ХГК міститься в клітинних стінках цього гриба.



Рис. 6.3. Пліснявий гриб *Aspergillus niger*

Відомо, що біологічна активність полісахаридів збільшується із

зменшенням молекулярної маси. Для цього використовують різні деструктивні методи. Щоб уникнути появи нових функціональних груп або зшивання фрагментів макромолекул за рахунок радикалів, або появи олігосахаридів, використовують м'який агент для гідролізу – 85% розчин  $H_3PO_4$ . Використання 85 %  $H_3PO_4$  зумовлено можливістю зіставлення швидкостей гідролізу хітинової і глюканової складових ХГК. ХГК виділяють із міцелію *Aspergillus niger*. Гідроліз проводять розчином 85 %  $H_3PO_4$  за температури Кельвіна 293 °К. Розчинення ХГК в 85 %  $H_3PO_4$  за 293 °К відбувається протягом 5 діб, при цьому в'язкість гідролізату збільшується впродовж 3 діб, а потім знижується внаслідок переважання гідролітичного процесу. В кінцевому результаті цього процесу склад ХГК (мас. %) становить 81,6 хітину, 15,1 глюкану та 3,3 меланіну (рис. 6.4.).

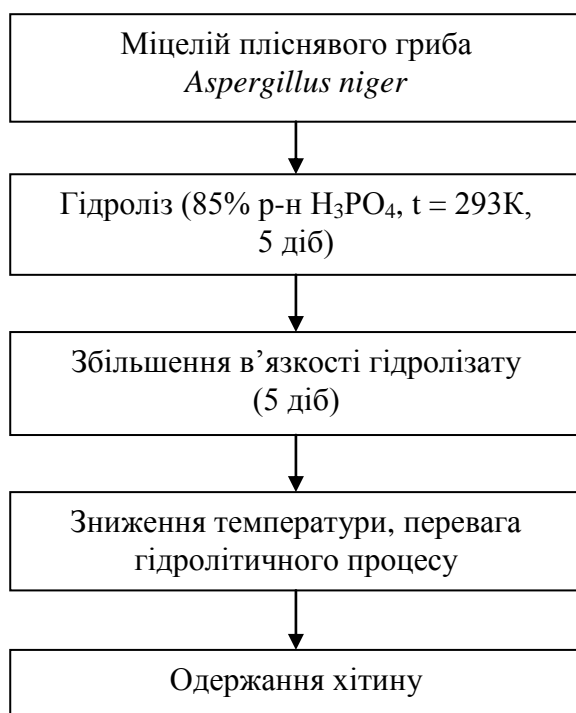


Рис. 6.4. Схема гідролізу хітин-глюканового комплексу (ХГК) гриба *Aspergillus niger*

#### 6.1.4. Хімічний склад різних видів хітиновмісної сировини

Достатня кількість хітину міститься у водоростях та грибах. Доступними джерелами одержання хітину є відходи морських безхребетних і міцеліїв нижчих грибів. Кількість хітину в грибах коливається від 0,2 до 60 %.

Хітин у грибів складається із полісахаридів складу  $\beta$ -1-3 глюканів, у членистоногих він пов'язаний з білками типу *Sclerotinia sclerotiorum* та меланінами. Покривні тканини, які складають зовнішній шар стінки бактерій, а також деяких водоростей, містять у собі певну кількість хітину (рис. 6.5.). Він, своєю чергою, сприяє підвищенню міцності зовнішньої оболонки клітин та збереженню їх форми.



Рис.6.5. Бактерії та водорості, які містять хітин

Структурний компонент хітину – це *N*-ацетил-*D*-глюкозамін у бактерій, поряд з *N*-ацетилемнурамовою кислотою, є компонентом клітинної оболонки.

У тваринному світі *N*-ацетилглюкозамін входить до складу мукополісахаридів (глікозаміногліканів) сполучної тканини (гіалуронової кислоти, хондроїтинсульфатів, гепарину) тощо.

Кутикула комах побудована з хітин-меланінового комплексу (хітин ковалентно зв'язаний з білками артраподину і склеротину та великою кількістю меланінових з'єднань). У панцирі ракоподібних хітин зв'язаний з білками і утворює хітин-білковий комплекс (однак панцир цих організмів – більш складна структура – поверхневий шар є більш-менш чистим хітин-карбонатом кальцію, тоді як внутрішні шари містять також білок).

У кутикулі комах також містяться хітин, меланінові сполуки, які складають до 40 % маси кутикули. Зовнішній покрив комах характеризується високою міцністю і тоді ж великою гнучкістю, якої досягають завдяки наявності у ньому від 30 % до 50 % хітину (рис. 6.6.).



Рис. 6.6. Комахи

а) комарі; б) бджоли; в) шовковичний шовкопряд;  
г) коники; д) мухи; ж) метелики

Різний вміст хітину виявлено у членистоногих, здебільшого ракоподібних, таких як креветки, краби тощо, що містять хітину від 58 % до 85 %, комахи (наприклад сарана, метелики, комарі, мухи, бджоли) – 20 %-60 % (рис.6.6.). У представників виду *Myriapoda* (багатоніжки, стоноги), павукоподібних (павуки, скорпіони, кліщі) міститься хітину від 4 % до 22 %.

У молюсків *Dual Gang* (наприклад, хітони), червононогих молюсків (морське вушко, равлики), устриць, головоногих молюсків міститься від 3 % до 26 % хітину (рис. 6.7.).

Хітин міститься також у невеликих кількостях у черв'яків, найпростіших, кишковопорожнинних (рис. 6.7.).



Рис. 6.7. Молюски, равлики, устриці, черв'яки, містять хітин

## Хімічний склад різних видів хітиновмісної сировини, % на суху речовину

Вид сировини	Білок	Ліпіди	Мінеральні речовини	Хітин
Панцир криля сушений, отриманий при виробництві ізоляту білка	25–30	1–3	20–22	25–30
Панцир баренцево-морської креветки сухої	43–55	10,5–13,5	26–29	17–20
Рачок гамарус, сушений	50–54	6–8,5	15–18	22–25
Панцир крабовий, сушений (крупка)	25–30	2–4	35–40	24–30
Гладіус кальмара (скелетна пластинка) сушена	–	2–5	0,5–2	28–35
Сухий підмор бджіл	50–80	–	2–3	10–12
Мука із личинок кімнатних мух	40–50	31	–	11–15

## 6.1.5. Особливості панцира ракоподібних

Хітин, що входить до складу панцира ракоподібних (рис. 6.8.), утворює волокнисту структуру, він пов'язаний з білками за допомогою пептидного зв'язку деацетилюваної аміногрупи з діаміномонокарбонними амінокислотами неароматичної будови, має вигляд хітин-білкового комплексу.



Рис. 6.8. Краби, раки, креветки - джерело хітину

Специфіка полімерного стану хітину, як й інших високомолекулярних сполук, зумовлює неможливість існування цього полімеру як однофазної системи. Особливим чином змінюється хітин під дією ферментів у організмі морських крабів.



Рис. 6.9. Морський краб

У процесі линьки хітин панцира піддається значному руйнуванню, який у подальшому відновлюється. Ферменти сприяють при цьому проходженню процесів



синтезу та деградації хітину. Потрібно зауважити, що ферменти, які беруть участь у вищезгаданих процесах, проявляють свою активність по-різному, залежно від фізіологічного стану ракоподібних. Наприклад, у крабів фермент хітиназа синтезується постійно, в той час, коли синтез хітобіази посилюється перед линькою і зразу ж зменшується після її закінчення. У морських крабів (рис. 6.9.) відразу після линьки панцир м'який, еластичний, складається тільки з хітин-білкового комплексу (ХБК), але з часом відбувається його зміцнення за рахунок мінералізації структури ХБК в основному завдяки карбонату кальцію. Мінералізація ХБК відбувається по-різному, залежно від виду тварин. Панцир краба побудований з трьох основних елементів: хітину, що відіграє роль каркасу мінеральної частини, який надає панциру необхідної міцності та білків, завдяки яким покрив тварини стає живою тканиною (рис. 6.10.). Крім цього, до складу панцира входять ліпіди, меланіни та інші пігменти. Пігментація панцира ракоподібних відбувається завдяки каротиноїдам типу астаксантину, астатину, криптоксантину та інших, які входять до складу зовнішнього покриву тварин.



Рис. 6.10. Камчатський краб

Таблиця 6.2

**Характеристика хімічного складу панцира  
королівського камчатського краба (в %)**

Вміст вологи	Білок	Ліпіди	Мінеральні речовини	Хітин
7–8	21–27	0,2–0,4	34–39	26–32

Хітин нерозчинний у воді, розчинах органічних кислот, лугах, спиртах та інших органічних розчинниках. Він розчинний в концентрованих розчинах  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  та мурашиній кислоті, а також у деяких сольових розчинах в разі нагрівання, але при розчиненні він деполімеризується. У суміші диметилацетаміду, N-метил-2-піролідону і літій хлориду хітин розчиняється без пошкодження полімерної структури. Низька розчинність утруднює переробку та застосування хітину.

Необхідно мати на увазі, під час нагрівання з концентрованими розчинами мінеральних кислот він гідролізується. Як уже було сказано, хітин утворює комплекси з іншими полісахаридами, мінеральними речовинами та утворює ковалентні зв'язки з білком. Залежно від розташування полімерних молекул розрізняють три форми структури хітину –  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .  $\alpha$ -хітин є щільно упакований, кристалічний полімер, в якому ланцюжки розташовуються антипаралельно та є найбільш стабільним (рис. 6.11.). У  $\beta$ -хітині ланцюжки розташовуються паралельно стосовно один одного;  $\gamma$ -хітин – два ланцюжки полімерів спрямовані протилежно, направлені одна щодо іншої.  $\beta$  і  $\gamma$ -хітин

може перетворюватись на  $\alpha$ -хітин. Отже,  $\alpha$ ,  $\beta$ , і  $\gamma$ -хітин – це кристалічні надмолекулярні структури, які відрізняються за ступенем їх упорядкованості та взаємної орієнтації окремих полімерних ланцюгів.

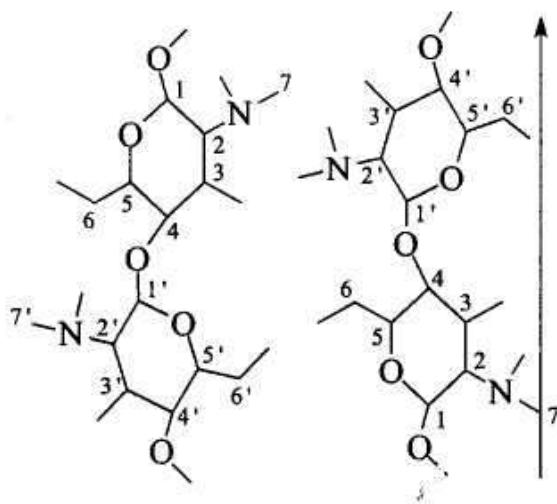


Рис. 6.11.  $\alpha$ -хітин

### 6.1.6. Отримання хітину та хітозану з камчатського краба

Хітин і хітозан утворюють та розкладають живі організми, тому є екологічно чистими високомолекулярними природними сполуками. Шляхи господарського використання хітину та хітозану визначаються їх властивостями. Причому хітин через свою інертність знаходить менш практичне використання, ніж хітозан.

Для отримання хітину з панцирів крабів, омарів, криля (містять 20–25 % хітину і близько 70 %  $CaCO_3$ ) проводять послідовні операції демінералізації і депротеїнізації, що складаються з обробки подрібнених панцирів розчинами  $HCl$  та  $NaOH$  з наступним промиванням водою, видаленням фарбувальних пігментів, обробкою відбілюючими реагентами і ліпофільних речовин – промиванням спиртом і ефіром.

Тривалість, температура, кратність і порядок кислотної та лужної обробки залежить від виду сировини, ступеня її мінералізації, потрібної якості хітину, все це встановлюють конкретно до кожного процесу. Наприклад, на деяких підприємствах панцири промивають у воді, обробляють 5–10 %  $HCl$  за кімнатної температури, перемішуючи суміш протягом декількох годин.

Демінералізовану масу промивають у воді, обробляють 58 % розчином  $NaOH$  під час нагрівання. Отриманий хітин промивають у воді, висушують і подрібнюють. У висушеному вигляді це сухі волокна, пластівці або порошок від білого або світло-рожевого до кремового кольору. Вміст у ньому вологи має бути не більше 10 %, а вміст золи – не більше 2 %,  $pH$  6,5–7,8 (рис. 6.12.).

Стадії деацетилювання хітину (як було зазначено вище) завжди передують процес його виділення з хітиновмісної сировини. Хітин не піддається виділенню з панцира безпосередньо. Для його отримання необхідно послідовно відокремлювати білкову і мінеральну складову панцира, тобто перевести їх у розчинний стан і виділити. Для отримання хітину і його модифікацій з відтвореними характеристиками необхідне видалення білкової та мінеральної

складових панцира.

Способи вилучення хітину поділяють на декілька груп:

- 1) хімічна обробка кислотами, лугами, комплексонами;
- 2) методи біотехнології, застосування ферментних препаратів і протеолітичних бактерій;
- 3) електрохімічний спосіб.

Із хітину одержують хітозан, який розчиняється в розчинах органічних та неорганічних кислот (крім сульфатної). На відміну від практично нерозчинного хітину, хітозан розчинний в органічних кислотах, має широке застосування у харчовій промисловості як структуроутворювач у медицині та сільському господарстві.

Як було вже сказано вище хітозан є  $\beta$ -(1-4)-2аміно-2дезоксид-глікополісахаридом, тобто амінополісахаридом. Отримують його за наявності розчину лугу, що дає змогу замістити ацетиленові групи хітину на аміногрупи (рис. 6.13.).

Залежно від джерела сировини і методу отримання, молекулярна маса хітозану коливається в межах  $3 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5$ .

За зовнішнім виглядом хітозан – це порошок різного помолу білого або кремового кольору, нерідко з жовтуватим, сіруватим або рожевим відтінком, без запаху. Сухий хітозан в'язкий на смак та не електризується.

Хімічна реакційна здатність хітозану зумовлена наявністю в його молекулах вільних аміногруп. Цей полімер характеризується слабколужними і аніонобмінними властивостями, і його можна класифікувати як смолу, що спричиняє утворення хелатних сполук.

З хітину шляхом проведення реакції деацетилювання отримують хітозан з вмістом азоту не більше 1 %. Для проведення реакції деацетилювання хітин обробляють 40–50 % розчином при нагріванні. Використання жорсткого режиму проведення реакції сприяє високому ступеню деацетилювання хітину (до 80–96%). Але деструкція, яка при цьому протікає, призводить до зменшення молекулярної маси полімеру, погіршення його функціональних властивостей як структуроутворювача. Щоб запобігти цьому, проводять деацетилювання хітину в атмосфері азоту за пониженої температури, або обробку гідразингідратом при температурі 120–150 °С протягом 2–42 годин. Після деацетилювання хітозан промивають водою до нейтральної реакції та висушують.

Хітозан ефективний радіопротектор, сорбент токсинів та важких металів в організмі, елемент лікувально-профілактичного лікування, засіб захисту рослин, імуномодулятор у ветеринарії.

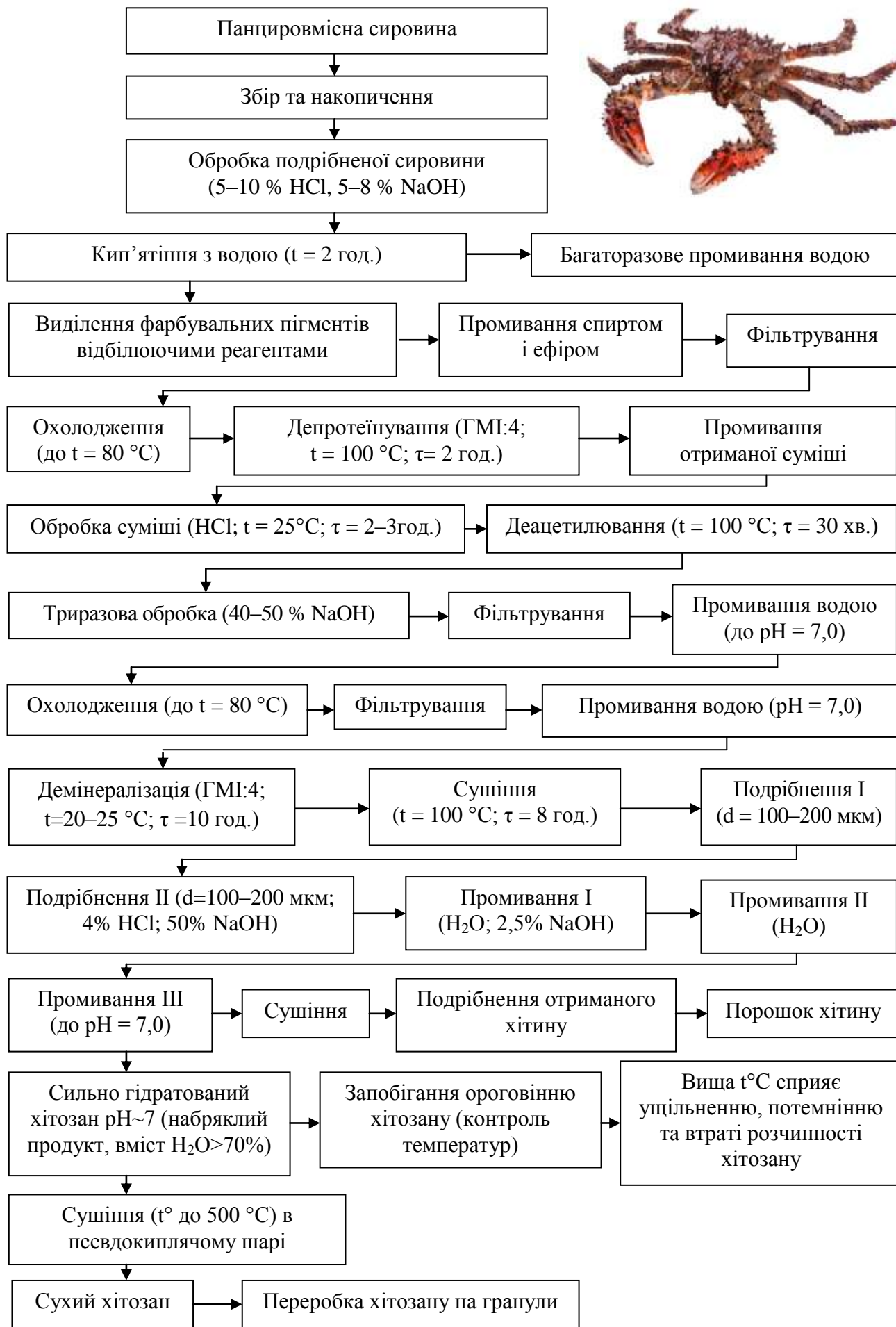


Рис. 6.12. Технологічна схема виробництва хітину та хітозану з камчатського краба

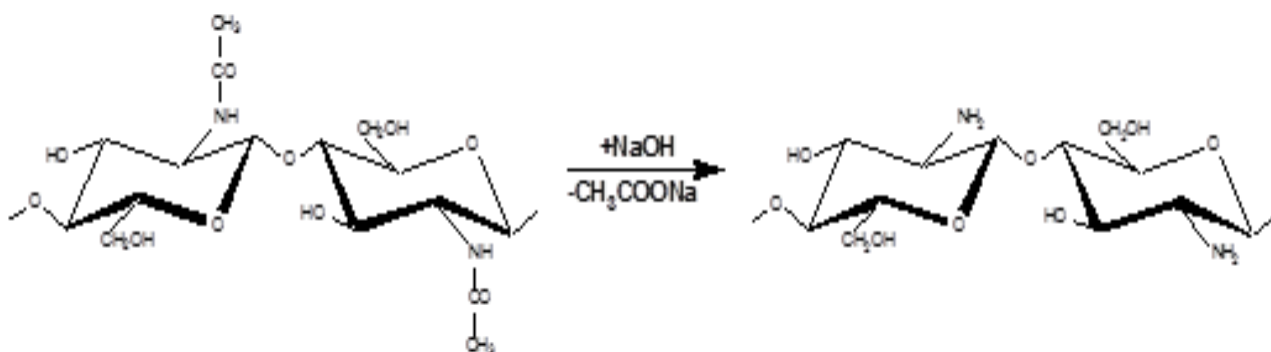


Рис. 6.13. Хітозан

### 6.1.7. Виробництво хітозану за допомогою ферментних препаратів

Для розширення сфери застосування хітозану велике значення має його розчинність при рН~7. Молекулярна маса хітозанів, одержаних із панцира ракоподібних хімічними та ферментативними способами, висока і становить до  $10^3$  кДа. Такі хітозани розчинні тільки у водних розчинах органічних та мінеральних кислот, що не завжди зручно. Для отримання хітозану, розчинного при рН~7, вихідний хітозан піддають гідролізу за допомогою хімічних реагентів або ферментів.

Біологічне розщеплення хітину відбувається за допомогою ферменту хітанази, який виділяє багато бактерій. Ферментативне розкладання хітину призводить до утворення гумінових кислот та аміаку. Кінцевим продуктом розкладання хітину тваринного і рослинного походження є хітозан або d-глюкозамін.

Для деградації хітину та хітохаміну застосовують комплекси ферментів різного походження. Це можуть бути ферментні комплекси гепатопанкреаса краба або криля, а також панкреатин із підшлункової залози великої рогатої худоби. Найбільше для цього застосовують ферментні комплекси з хітинолітичною активністю мікробіологічного походження. Застосування ферментативних препаратів для деградації хітозану дає змогу одержувати низькомолекулярні хітозани, розчинні у воді, та які виявляють високу біологічну активність порівняно з високомолекулярними хітозанами (рис. 6.14.).

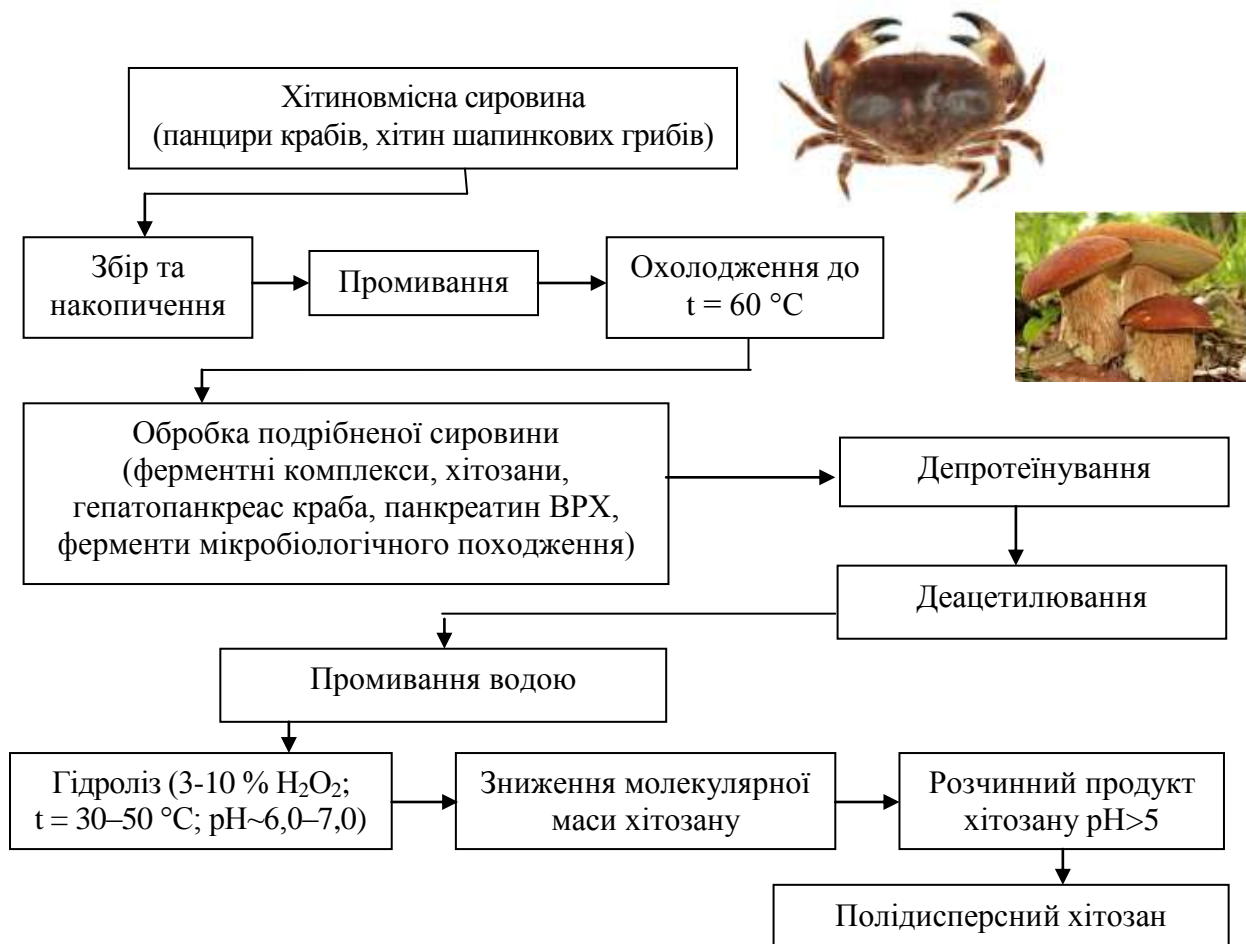


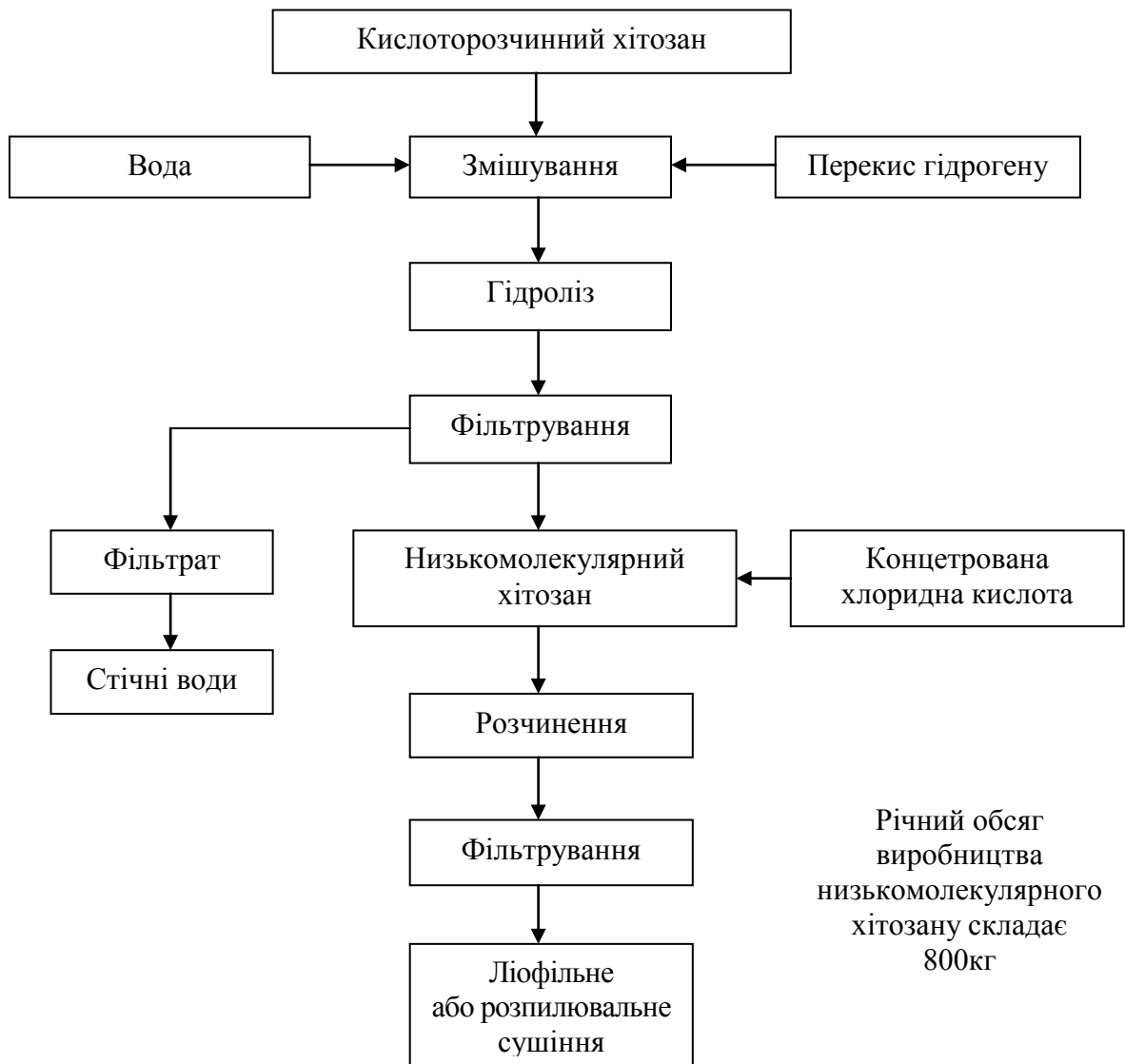
Рис. 6.14. Узагальнена схема виробництва хітозану з панцирів крабів та шапинкових грибів за допомогою ферментних препаратів

### 6.1.8. Одержання низькомолекулярного хітозану за допомогою гідролізу

Як гідролізувальний реагент найчастіше застосовують водний розчин пергідроль 3–10 % та помірне нагрівання до 30–50 °С. Гідроліз знижує молекулярну масу хітозану та покращує його розчинність у слабкокислих водних розчинах. При цьому отримують полідисперсний за молекулярною масою продукт, розчинний у розбавлених розчинах кислот при  $pH > 5$  (рис. 6.15.).

### 6.1.9. Технологічний процес отримання натрієвої солі сукцинату хітозану

Водорозчинні форми хітозану необхідні у ветеринарії, медицині та косметології. Саме натрієву сіль сукцинату хітозану в цих галузях використовують як плівкоутворювач, гідрант або емульгатор.



*Рис. 15. Схема технологічного процесу одержання низькомолекулярного хітозану методом перекисного гідролізу*

Спосіб отримання натрієвої солі сукцинату хітозану включає приготування гомогенного розчину, його виділення шляхом обробки лужним агентом, взаємодія отриманої суспензії хітозану з янтарним ангідридом, нейтралізацію суміші та виділення цільового продукту методом сушіння, процес відрізняється тим, що обробку розчину хітозану проводять до отримання  $pH$  6,9–7,5, здійснюють аморфізацію хітозану у вигляді водної суспензії в кавітаційних або механічних полях зі зсувним впливом, де проходить взаємодія з порошкоподібним янтарним ангідридом з розміром часточок не більше 100 мкм. Крім цього, проводять нейтралізацію водним розчином лугу ( $NaOH$ ), а виділення цільового продукту відбувається шляхом фільтрування без застосування органічних розчинників методом розпилювального або сублімаційного сушіння. Технічний результат – підвищення екологічної чистоти та ефективності способу отримання натрієвої солі сукцинату хітозану без використання органічних розчинників (рис. 6.16.).

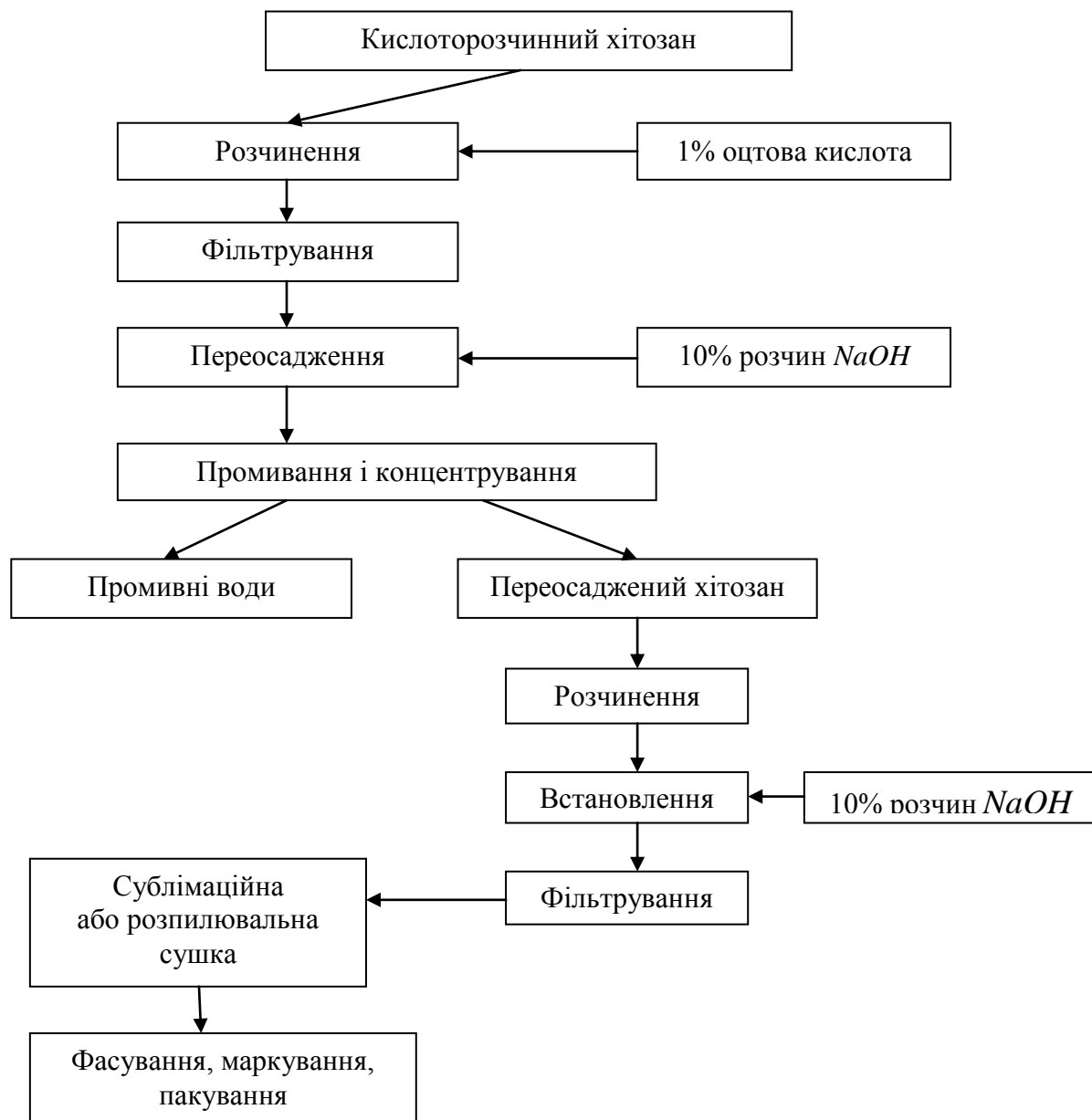


Рис. 6.16. Схема технологічного процесу отримання натрієвої солі сукцинату хітозану

### 6.1.10. Технологія одержання ферментативного препарату трипсин

Отримання ферменту трипсину (рис. 6.17.) з використанням хітозану важливим є для подальшого виробництва вакцин, ветеринарії, медицині та інших галузей господарства. Цей спосіб одержання трипсину передбачає: подвійне заморожування і подвійне розморожування підшлункової залози забійних тварин, подрібнення вихідної сировини з наступним подвійним екстрагуванням з додаванням підкисленої дистильованої води та 1% розчину хітозану. Далі відбувається розділення суспензії на фракції фільтруванням, висолуванням баластних речовин та розподіл на фільтрат, стічні води та концентрат трипсину з наступним висушуванням ферменту і фасуванням цільового продукту. Він відрізняється тим, що подрібнення вихідної сировини проводять до розмірів 7–10 мм, екстрагування проводять при температурі 7–15°C і періодичного перемішування в автоматичному режимі. Поділ суспензії



після екстрагування здійснюють на осаджувально-фільтрувальній центрифугі з автоматичним вивантаженням осаду із застосуванням фільтрувального елемента з розміром пор 1–5 мм. Поділ на фракції після висолювання баластних речовин та виділення концентрату трипсину проводять із використанням фільтрувального елемента з розміром пор 16–20 мкм з наступним сушінням цільового продукту методом розпилення або сублимацією (рис. 6.18.).



Рис. 6.17. Ферментативний препарат трипсину одержаний з використанням хітозану

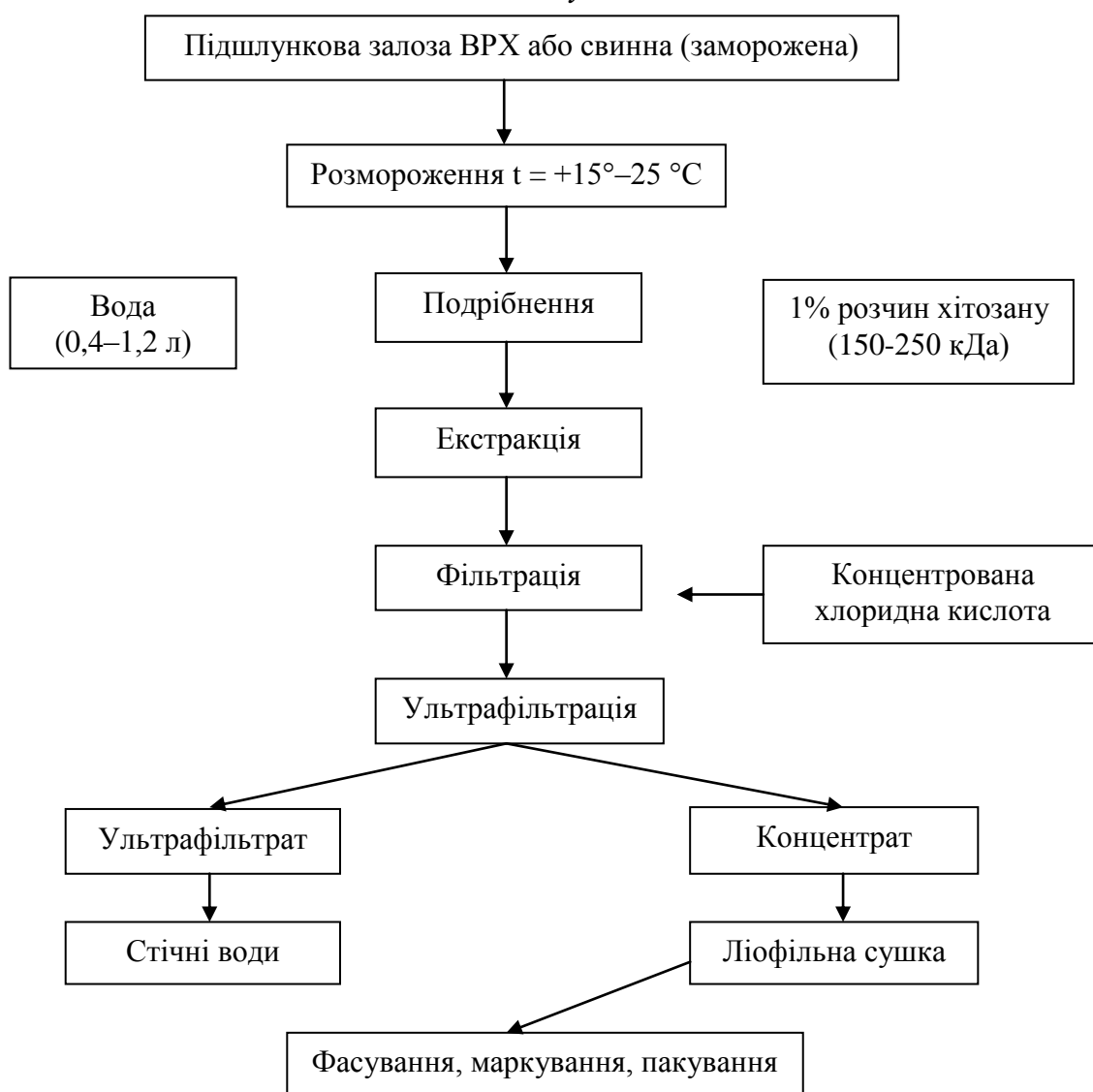


Рис. 6.18. Основні технологічні процеси у технології одержання протолітичного ферментного препарату трипсин

## 6.2. Апізан – низькомолекулярний хітин з підмору бджіл

### 6.2.1. Характеристика апізану

Апізан – біологічно активна речовина, низькомолекулярний хітин виділений із хітинового покриву бджіл (рис. 6.19.).

Для одержання апізану використовують два види сировини:

1) сухий підмор бджіл, зібраний під час весняного оновлення бджолиної сім'ї, представлений робочими бджолами. Сировина – чорно-коричнева маса із специфічним запахом;

2) сухий підмор бджіл після екстракції. Сировина – це маса темно-коричневого кольору, складається в основному із окремих добре помітних сегментів комахи – голова з хоботком, грудні сегменти, черевце з ніжками, крила.



Рис. 6.19. Підмор бджіл – джерело апізану

Апізан – це аморфний, кристалічний полімер, для якого характерне явище поліморфізму. На відміну від хітину, апізан розчиняється в розбавлених органічних кислотах – оцтовій, лимонній, щавелевій і янтарній. Він здатний утримувати у своїй структурі розчинник, а також розчинені та завислі в ньому речовини, тому хітозан володіє більш вираженими сорбційними властивостями в розчиненому вигляді, ніж у нерозчинному. Апізан повністю розчинний в 1 % оцтовій кислоті.

### 6.2.2. Виробництво хітозану (апізану) з підмору бджіл

Виділений із хітинового покриву бджіл хітозан для кращої його розчинності також піддається гідролізу комплексом ферментів мікробного походження. Як результат одержують продукт, який називають *апізаном*. Апізан після ліофільної сушки – це тонкий дисперсний порошок світло-коричневого кольору, розчинний при рН~5,5 та вологості 8–10 %, вміст золи 1–2 %, ступінь деацетилювання – 80–85 % (рис. 6.20, рис. 6.21.).



Рис. 6.20. Апізан

Завдяки бджільництву можна одержувати сировину хітину (підмор бджіл). Щорічна сировинна база підмору бджіл може становити від 6 до 10 тис. т., що дає змогу розглядати це як нове джерело хітозану з комах поряд з традиційними видами сировини.

Апізан здатний зв'язувати велику кількість органічних водорозчинних речовин, серед них бактеріальні токсини, що утворюються у товстому кишківнику в процесі травлення. Цей полісахарид – універсальний сорбент, здатний зв'язувати значну кількість речовин органічної і неорганічної природи, що визначає великі можливості його застосування в житті людини. Одна із основних властивостей апізану – ефективно утримувати вологу. Молекула апізану має позитивний заряд, а ліпіди шкіри – від'ємний, тому він дуже добре утримується на поверхні шкірного покриву, утворюючи дуже тонку, невидиму та невідчутну плівку, яка і зберігає вологу. Також необхідно відмітити бактерицидну дію цього полімеру. Апізан не токсичний, не нагромаджується у верхніх шарах шкіри, безпечний для особливо чутливих її ділянок.



Рис. 6.21. Виробництво хітозану (апізану) з підмору бджіл

## 6.3. Переробка хітозану в гранули

### 6.3.1. Одержання гранул хітозану

Переробка хітозану в гранули може бути здійснена різними способами.

1. Розпилювання висушуванням розчинів хітозану низької в'язкості.
  2. Гранулювання під тиском порошкоподібного полісахариду, що містить пластифікатор.
  3. Осадження хітозану у вигляді крапель з високов'язкого розчину.
  4. Сформування сферичних мікрокрапель з розчину полісахариду шляхом його емульгування у відповідному дисперсному середовищі.
- Розглянемо деякі способи одержання гранул хітозану (рис. 6.22.).



*Рис. 6.22. Гранули хітозану*

Одержання гранул хітозану полягає у використанні методу монодисперсної технології – це технології отримання і використання сферичних частинок сублімаційних розмірів, які мають однорідні за низкою параметрів властивості (наприклад, розміром, швидкістю руху, електричним зарядом та іншим).

Переробку хітозану в гранули принципово можна здійснити різним способом: розпилювальним висушуванням низьков'язких розчинів полімеру, гранулюванням під тиском порошкоподібного полімеру, що містить пластифікатор, осадженням полімеру як крапель із високої в'язкості розчину, формуванням сферичних мікрокрапель із розчину полімеру шляхом його емульгування в дисперсному середовищі.

У літературі розглядають можливість формування гранул кількома способами, один з яких передбачає виготовлення краплинним шляхом пористих, швидко руйнівних, які містять діючу речовину гранул із врахуванням хітозану чи основного похідного хітозану. Отримують водний розчин чи дисперсну систему, в якій міститься хітозан чи похідні хітозану, (кислота до точки кипіння не вище 140 °С). У цьому розчині можуть знаходитись інші допоміжні речовини. Водний чи дисперсний розчин додають краплями у холодну воду з максимальною температурою 5 °С, де він поступово твердне. Затверділі отримані краплі чи гранули сушать, а кислоту видаляють із гранул.

Другий метод отримання гранул особливий тим, що сушіння відділених гранул здійснюють методом сублімації.

Відомий спосіб виготовлення пористих, швидкоруйнівних гранул, які містять діючу речовину, та гранул за будь-яким з попередніх пунктів тим, що охолоджує рідину, є скраплений газ чи газова суміш.

Описаний спосіб отримання пористих гранул хітину, містить отримання розчину хітозану, де хітозан розчинений у водному розчині оцтової кислоти. Хітозан має середню молекулярну масу 100000–400000.

Переробку хітозану в гранули принципово можна здійснити за допомогою способу, який складає приготування розчину хітозану в розведеній соляній чи оцтовій кислоті, видалення нерозчинених частинок хітозану фільтруванням чи осадженням і проведення модифікації хітозану в лужних умовах за  $pH = 7,0-9,0$  з наступним відмиванням отриманого ( $pH \sim 7$ ) продукту. Причому як ацетилюючий агент використовують дихлорангідрид карбонової кислоти, реакцію проводять за нормальної температури  $18-25^{\circ}C$  до желеподібної структури продукту при ваговому співвідношенні дихлорангідрид, дикарбонової кислоти і хітозану в перерахунку 1:5–1:25, а отриманий рН-нейтральний продукт з врахуванням хітозана автоклавують чи сушать.

Відомий спосіб отримання хітозанпохідних біологічно активних композицій, у яких хітозанові гранули мають розмір 1–15 мкм. Їх отримання залежить від змішування твердого хітозану з розчинником, додавання в отриману суміш кислоти чи солі з наступним диспергуванням композиції до отримання хітозанових гранул.

Існує спосіб отримання біологічно активних частинок таких як наногранули чи нановолокна з розміром не менше 4000 нм, де хітозан використовують як катіонний поверхневий стабілізатор, який перешкоджає агрегації частинок. Спосіб залежить від диспергування біологічно активного агента в рідкому середовищі з наступним додаванням поверхневого катіонного модифікатора, який можна використовувати як розчин хітозану. Недоліком цього способу є те, що він не дає змоги отримувати високов'язкого гелю і хітозанові продукти без додаткових біологічно активних речовин. Але створені таким способом наночастки мають основні специфічні біологічно активні речовини, що перешкоджає створенню цим способом хітозанових наночасточок. Їх застосовують у медицині, харчовій промисловості та косметиці.

## **6.4. Функціональні властивості хітину та хітозану**

### **6.4.1. Швидкість розчинення хітозану**

Швидкість розчинення хітозану невелика. Тривалість розчинення порошкоподібного хітозану становить 35–40 хв., а під час перемішування і нагріванні – 15 хв. за температури 80 °С хітозан розчиняється втричі швидше, ніж при 20 °С, що пояснюється збільшенням швидкості дифузійних процесів. Попереднє набрякання хітозану у воді дає змогу скоротити тривалість процесу його розчинення. Водопоглинання 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 частина 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 передусім розчиняється у воді, а отриманий розчин кислоти вже потім взаємодіє з хітозаном і переводить його в сольову форму (відбувається розчинення). За цих обставин 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.

### **6.4.2. Розчинення хітозану**

Мінімальна кількість кислот, введення яких забезпечує розчинення хітозану різна: оцтової кислоти – 0,5 %; лимонної – 2,5 %; щавелевої – 5 %. Це пояснюють 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 % розчин хітозану можна використовуючи розчин 2 % оцтової кислоти. Збільшення вмісту хітозану в розчині змінює *pH* середовища до нейтрального. Це тому, що наявний хітозан має властивості слабкого лугу.

### **6.4.3. Густина розчинів хітозану**

Густина розчинів хітозану зростає із збільшенням у них концентрації полімеру. За концентрації хітозану 0,2–1,0 % густина розчинів збільшується з 1000 до 1006 кг/м<sup>3</sup>.

У процесі зберігання розчинів хітозану відмирають мікробні клітини, що пояснюють наявністю в розчині оцтової кислоти, а також бактерицидною дією самого хітозану.

### **6.4.4. В'язкість розчинів хітозану**

В'язкість розчинів хітозану залежить від типу розчинника, концентрації полімеру і розчинника, температури, молекулярної маси хітозану, *pH*

середовища та наявністю в розчині визначених солей. В'язкість розчинів хітозану, як і більшості високомолекулярних сполук, збільшується із зростанням концентрації полімеру. Це пояснюють тим, що в ділянці низьких концентрацій, макромолекули хітозану переміщуються незалежно одна від однієї. При досягненні визначеної концентрації їх не можна розглядати як незалежні кінетичні одиниці та переміщення в'язкісних характеристик системи. В'язкість розчинів зростає із збільшенням концентрації кислоти (відповідно із зниженням  $pH$ ), що пов'язано з розвертанням хітозанових ланцюгів, зростанням кількості аміногруп (зниження  $pH$ ), внаслідок чого ланцюги подовжуються і випрямляються.

Розчин хітозану завдяки наявним у макромолекулах функціональних аміногруп і гідроксильних груп виявляють високу адгезійну здатність. Липкість розчинів хітозану збільшується із зростанням його концентрації в розчині та залежно від матеріалу, до якого він прилипає.

#### **6.4.5. Реологічні властивості хітозану**

За реологічними властивостями хітозани поділяють на:

- низькоконцентровані, з вмістом хітозану до 2 %;
- середньоконцентровані, з вмістом хітозану від 2 до 5 %;
- висококонцентровані, з вмістом хітозану понад 5 %.

Як структуроутворювачі використовують середньо- і низькоконцентровані розчини хітозану.

Розчини хітозану мають здатність утворювати стійкі гелі. Наприклад, хітозановий гель у водному розчині 10 % щавелевої кислоти прозорий, безбарвний, без запаху, жорсткий, здатний до синерезису. Хітозанові гелі мають схожі властивості (особливо міцність) з кальційальгінатними гелями. Розчинник суттєво впливає на процес утворення хітозанового гелю. Додавання 1 % метанолу або формаліну до 5 % розчину оцтової кислоти забезпечує швидке гомогенне гелеутворення. Варто зазначити, що *n*-бутанол утворює гель у вигляді грудочок, а в разі використання етиленгліколю гель взагалі не утворюється.

#### **6.4.6. Емульгувальна здатність хітину та хітозану**

Варто зазначити, що емульгувальну здатність виявляє лише мікрокристалічний хітин. Така здатність виявляється лише за визначеної його концентрації, температури та  $pH$  середовища. Емульсії з вмістом хітозану не менше 0,5 % стабільні після центрифугування, нагрівання і охолодження, якщо при емульгуванні підтримують температуру 90–100 °С та  $pH$  середовища не вище 4. В'язкісні характеристики емульсій зростають із збільшенням у них концентрації хітозану, що свідчить про його здатність до згущення. Виявлення хітозаном властивостей емульгатора пояснюють наявністю в нього функціональних груп, що взаємодіють з жировою фазою емульсії. Розчини хітозану до того ж виявляють вологоутримувальну здатність.

#### 6.4.7. Фізико-хімічні властивості хітозану

Таблиця 6.3

#### Фізико-хімічні властивості хітозану

Найменування показника	Одиниця виміру	Норма за ТУ
Молекулярна маса	кДа	120
Ступінь деацетилювання	%	87
Масова частка вологи	%	не більше 10,0
Масова частка мінеральних речовин	%	не більше 0,7
pH 1% розчину хітозану в 2% оцтовій кислоті	од pH	не більше 7,5
Масова частка нерозчинних речовин у 3% розчині оцтової кислоти	%	не більше 0,2
<b>Токсичні елементи</b>		
Гідраргіум ( <i>Hg</i> )	мг/кг	не більше 0,03
Арсен ( <i>As</i> )	мг/кг	не більше 0,2
Станум ( <i>Sn</i> )	мг/кг	не більше 1,0
Кадмій ( <i>Cd</i> )	мг/кг	не більше 0,1
<b>Пестициди</b>		
ГХЦГ ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -ізомери)	мг/кг	не більше 0,5
ДДТ і його метаболіти	мг/кг	не більше 0,02
Тептахлор	мг/кг	не допускають
Алдрин	мг/кг	не допускають
<b>Радіологічні показники</b>		
Цезій 137	Бк/кг	200
Стронцій 90	Бк/кг	100
<b>Мікробіологічні показники</b>		
Кількість мезофільних аеробних і факультативно-анаеробних мікроорганізмів КУО/г		Не більше 5,104 КУО/г
БГКП (колі форми)		не допускають у 0,1 г
<i>E.coli</i>		не допускають у 0,1 г
Патогенні, серед них сальмонели		не допускають у 25 г



#### 6.4.8. Показники якості хітозану

Таблиця 6.4

##### 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% розчину хітозану в 1% розчині буювої кислоти	Властивий без стороннього присмаку	–	–
Запах	Властивий без стороннього запаху	Властивий без стороннього запаху	Властивий без стороннього запаху
Прозорість не менше	8,0	5,6	7,0
Вміст (% за масою) не більше вологи	10,0	14,0	14,0
Мінеральних речовин	1,0	1,5	–
Речовин, нерозчинних у 2% розчині оцтової кислоти	0,5	1,0	–
Кінематична в'язкість не менше	800,0	100,0	100,0
Наявність солей важких металів	Не допускається	Не допускається	–

Таблиця 6.5

##### Характеристики типів хітозану, які існують

Характеристики	Хітозан промисловий	Хітозан харчовий
Клас	промисловий	харчовий
Зовнішній вигляд	колір від білого до світло-жовтого, пластівці	чисто білий порошок
Хімічна назва	полі-D-глюкозамін	полі-D-глюкозамін
В'язкість	200–1000 cps	більше 100 cps
Деацетилювання	більше 78%	більше 90%
Зола	менше 1,5%	менше 0,8%
Втрати від висихання	менше 10%	менше 8%
Упаковка	10 кг нетто в пластикових мішках або тканих, гофрованого картону або паперу з пластиковими вкладками	
Країна-виробник	Китай	

## 6.5. Зберігання, застосування хітину та хітозану

### 6.5.1. Вимоги до зберігання хітину та хітозану

У процесі зберігання хітозану на світлі спостерігають його потемніння до коричневого кольору, зниження розчинності. Особливо це стосується тонко подрібненого та висушеного хітозану. Хітозан є гігроскопічний матеріал, порошковий хітозан може злежуватися в разі зберігання в приміщеннях з підвищеною вологістю за перепадів температур. Тому хітозан зберігають у герметично закупореній, світлонепроникній упаковці (банки, пакети, мішки) в сухих закритих приміщеннях за кімнатної температури (рис. 6.23.).



Рис. 6.23. Хітин та хітозан як готовий продукт

Під час зберігання розчинів хітозану їх в'язкість зменшується (особливо інтенсивно за температури 20–30 °С). Це пояснюють тим, що кінетична енергія розчинника і розчиненої речовини зростає, внаслідок чого збільшується гнучкість ланцюгів і відстань між їх кінцями. Розчини знову набувають вихідної в'язкості після їх поступового охолодження до початкової температури.

Здатність хітозану до освітлення технологічних розчинів, які використовують у виробництві соків, пива, вин, при виготовленні м'ясних та рибних фаршів. Його використовують у виробництві пресованих концентратів, наприклад, бульйонів, а також в освітленні інших рідин, які містять дрібнодисперсні частинки органічних сполук різної природи. Атозан може частково виконувати роль сорбенту або емульгатора у харчових продуктах. Крім цього, хітозан використовують як структуроутворюючий агент, що підвищує значення реологічних характеристик продуктів, які мають консистенції маси. Він має властивості з'єднувати в упорядковану структуру інгредієнти з різною вологовмісністю – сухі, з проміжною та високою вологістю. Бактерицидна здатність хітозану дає змогу використовувати його під час зберігання різних видів харчової продукції. Зокрема, широко застосовують захисну дію плівок з хітозану, нанесених на поверхню плодів і овочів – яблук, апельсинів, суниці, томатів, перцю тощо (рис. 6.24.).

Однорідні гнучкі хітозанові захисні плівки на овочах або фруктах не дають тріщин, мають вибіркочув проникність.

На поверхні вони відіграють роль мікробного фільтра та/або регулюють склад газів на поверхні/товщі тканин, впливаючи тим самим на зменшення активності мікроорганізмів та сприяють подовженню термінів зберігання

сировини. Також покриття з хітозану викликає деякі морфологічні зміни в збудниках псування томатів і перцю. Плівка хітозану сприяє продовженню терміну зберігання замороженої рибної продукції, найімовірніше, відіграє роль бар'єра, який регулює проникнення кисню повітря і випаровування води. Також цей полісахарид позитивно впливає на біологічну цінність харчових продуктів.



*Рис. 6.24. Овочі та фрукти з захисною плівкою з хітозану*

### **6.5.2. Застосування хітозану**

Відносно недавно хітозан почали застосовувати для виготовлення харчових плівок (рис. 6.25-6.26.). Плівки із хітозану було розроблено для запобігання сирості, зменшення утворення бактерій та продовження терміну придатності під час зберігання продуктів швидкого псування. Це – свіжі фрукти та овочі (рис. 6.25.). У разі покривання свіжої полуниці хітозановою плівкою термін зберігання ягід збільшився від одного до п'яти днів і більше. Огірки, дині, помідори, чутливі до плісняви також можна зберігати за допомогою покриття їх плівкою із хітозану. Яблука, покриті хітозановою плівкою та поміщені в холодне сховище, залишаються свіжими більш як шість місяців, оскільки таке покриття попереджує окиснення та потемніння цих фруктів.



*Рис. 6.25. Хітозанова плівка. Яблука покриті хітозановою плівкою*

В Аргентині використовують такі плівки для зберігання тіста, яке пройшло попередню кулінарну обробку. В університеті Айдахо дослідники сумістили картопляний крохмаль з хітозаном для отримання харчових плівок, що можуть нейтралізувати ті мікроби, які псують продукти харчування. У плівки із хітозану можна загортати і зберігати готові страви (польове харчування для солдатів), хліб, піцу, конусні вафельні стаканчики для морозива, щоб запобігти зменшенню вологи (рис. 6.26.).



*Рис. 6.26. Основа для піци, хліб, упаковані в хітозанову плівку*

Хітозан використовують як консервант для збереження запаху та смаку яловичини і тим самим продовження терміну зберігання м'яса (рис. 6.27.). Цей полісахарид можна застосовувати для зберігання морських і молочних продуктів.

Хітин здатний інтенсифікувати смак і запах продуктів. Впродовж багатьох тисячоліть для надання смаку використовували гриби як джерело хітину. В наш час як засіб для надання м'ясного смаку продуктів, які піддавались термічній обробці, додають мікрокристалічний хітин. Коли мікрокристалічний хітин нагрівають до звичайних температур кулінарної обробки, він утворює речовини, які формують смак підсмаженої їжі та аромат багатьох харчових продуктів.



*Рис. 6.27. М'ясні вироби, оброблені хітозаном для збереження смаку та запаху*

Д-р Том Уоткінс, директор лабораторії в Фонді досліджень серця К.І. Джордана в Монтоклері (штат Нью-Джерсі) та експерт у галузі дієтології, говорить, що хітин, у сирому чи підсмаженому вигляді, був би ідеальним інтенсифікатором смаку і запаху. Він вважає, що хітинові матеріали знаходять широке застосування в продуктах харчування, особливо у напівфабрикатах або готових продуктах із низьким вмістом жирів, які потребують мінімальної обробки перед споживанням. Хітин та його похідні можуть скоро стати важливими смаковими складовими в готових і делікатесних харчових продуктах та ароматизаторах, особливо у вегетаріанських стравах.

Хітин має сильний позитивний заряд, який дає йому змогу зв'язуватись з від'ємно зарядженими поверхнями, такими як волосся та шкіра. Це робить його корисним інгредієнтом, який входить до складу продуктів (шампунів, бальзамів, мила, масок) для догляду за шкірою та волоссям (рис. 6.28.).

Хітозан, крім того, зарекомендував себе, як речовина, яка здатна зв'язувати та виводити із організму надлишок харчових жирів, а також впливати на рівень холестерину в крові. Можливо, що використання хітозану як додаткового лікарського засобу позитивно відображається на здоров'ї людей, які страждають на спадкову гіперхолестеринемію та в разі порушень ліпідного обміну (рис. 6.29.).



*Рис. 6.28. Використання хітозану у косметиці:  
а) шампуні; б) пудра; в) маски; г) креми; д) бальзами*

Хітин і хітозан можна використовувати як харчові компоненти декількома способами: у вигляді добавок до їжі, харчових плівок, консервантів, інтенсифікаторів смаку та ароматів, а також засобів, які покращують структуру їжі.



*Рис. 6.29. Хітозан як дієтичний продукт*

Таким чином, хітин і хітозан як харчові добавки класифікують як речовину, яку вважають харчовим продуктом або частиною харчового продукту з медичними або корисними для здоров'я перевагами, включно з профілактикою, терапією або лікуванням захворювання (табл. 6.6).

*Таблиця 6*

**Перелік властивостей хітину/хітозану**

Попередження дегідратації шкіри (підтримує рівень вологості)	Активізація клітин організму
Активне виведення важких металів	Поглинання та виведення радіоактивних речовин
Зниження кров'яного тиску	Розкладення на простіші складові
Антимікробна активність	Пригнічення росту бактерій
Імуностимулювальна та імуномодельовальна дія	Зниження рівня холестерину
Повільна протибольова дія	Стимуляція виділення лізоциму
Кровоспинний засіб	Сприяння швидкому загоюванню ран
Абсорбція солей	Сповільнення адсорбції жирів
Прискорення регенерації тканин шкірного покриву	Здатність до повного біологічного розкладу
Тонкий нетканый матеріал, з успіхом використовують для загоювання опіків	Сприяння повільному та поступовому виведенню ліків з організму з максимілізацією ефекту



### 6.5.3. Сфери використання апізану

Апізан можна використовувати як харчовий компонент у вигляді нутрацевтичних речовин, харчових плівок, консерванта та підсилювача смаку та аромату, покращувати структури речовин. Збагачені апізаном продукти харчування можна використовувати з метою зниження рівня холестерину в крові, фактору ризику в разі захворювань серцево-судинної системи.

Крім цього, варто зазначити ще такі властивості апізану – зменшення проявів артриту, алергій, покращення стану шкіри, волосся, нігтів, стимуляція росту біфідобактерій, прекрасний ентеросорбент, прояв кровоспинного та знеболювального ефекту, незамінний засіб проти авітамінозу, хронічної втоми тощо (рис. 6.30.).

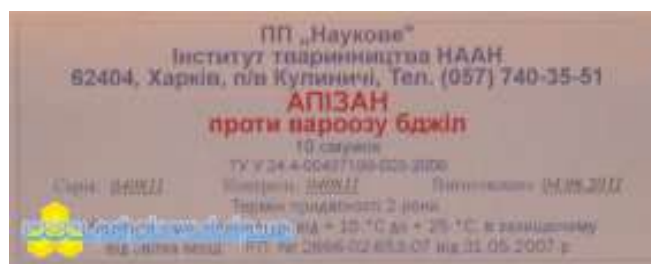


Рис. 6.30. Продукти з апізаном – засоби профілактики захворювань

### 6.5.4. Основні властивості хітозану, необхідні для використання

Корисні властивості хітозану:

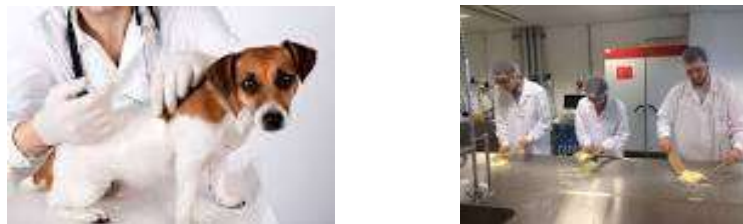
- імуномодельовальна дія;
- протимікробна дія;
- протигрибкова дія;
- протипухлинна дія;
- ранозагоювальна дія;
- невелика токсичність;
- здатність сорбувати (поглинати) йони важких металів;
- ліпотронна дія (здатність зменшення нагромадження жиру в печінці);
- захист від шкідливих променів.

Натрієву сіль сукцинату хітозану косметичні фірми застосовують як біологічно активний компонент під час виготовлення кремів, гелів, шампунів, бальзамів, ополіскувачів тощо (рис. 6.31.).



Рис. 6. 31. Натрієва сіль сукцинату хітозану в кремах, гелях, бальзамах

Також встановлено, що максимальна доза хітозану складає 1600 мг/кг, профілактична – 70 мг/кг, а терапевтичний індекс (співвідношення цих доз) – 22,8, що вказує на достатню межу безпечного застосування препарату у ветеринарній практиці. Препарат трипсин використовують у медицині та лабораторній практиці (рис. 6.32.).



*Рис. 32. Використання хітозану:  
а) у ветеринарній медицині; б) у лабораторній практиці*

Крім цього, хітозан разом з харчовими волокнами (пектиновими речовинами) організмом людини не засвоюється, але в кислому середовищі шлунку вони дають розчин високої в'язкості. Як компонент їжі або як лікувально-профілактичний препарат хітозан проявляє властивості ентеросорбенту, імуномодулятора, антисклеротичного і антиартрозного чинника, регулятора кислотності шлункового соку, інгібітора пепсину тощо.

Хітозан виробники застосовують у косметиці під час розробки засобів догляду за шкірою, волоссям, використовуючи його здатність утворювати прозору захисну плівку, яка захищає шкіру від втрати вологи, а також підсилює зволожуючі властивості косметичних кремів (рис. 6.33.).



*Рис. 6.33. Косметичні засоби*

### **6.5.5. Перспективні напрями використання хітину і хітозану**

Використання хітину і хітозану:

- як структуроутворювач у технології виробництва сировини водного походження;
- як емульгатор простих (олія/вода) і складних (томатно-олійна заливка тощо) емульсій;
- як згущувач соусів, приправ, паштетів, паст;
- як харчовий клей для надання продуктам з широким діапазоном вологості (10–80 %) визначеної форми і заданої структури;
- як добавка, яка підвищує водостійкість і міцність гранульованих продуктів тощо;
- як компонент до їжі лікувально-профілактичного значення;

- як регулятор кислотності шлункового соку, імуностимулятор, сорбент, антиоксидант тощо;
- як утворювач прозорої плівки, зволожувач у виробництві косметичної продукції;
- як складова фармацевтичних препаратів та різних лікарських засобів;
- як перспективна добавка до реагентів, які використовують у хроматографії, очищенні біологічно активних сполук (нуклеїнових кислот і продуктів гідролізу, стероїдів, амінокислот) (рис. 6.34.).



*Рис.6. 34. Використання хітину та хітозану:  
 а) хітин як регулятор кислотності; б) як сорбент та оксидант продуктів; в) хітин як добавка до реагентів у хроматографії та лабораторних дослідженнях*



## Контрольні питання

1. Характеристика хітину.
2. Поширення хітину в природі.
3. Хітин-глюкановий комплекс та його характеристика.
4. Використання хітину нижчих грибів.
5. Гідроліз хітин-глюканового комплексу гриба *Aspergillums niger*.
6. Джерела хітину та кількість водоростей та грибів.
7. Склад зовнішнього шару стінки бактерій.
8. Склад кутикули комах.
9. Вміст хітину в представників різних класів тварин.
10. Особливості панцира ракоподібних.
11. Характеристика хітинного складу панцира королівського камчатського краба.
12. Розчинність хітину.
13. Загальна характеристика форм структури хітину.
14. Шляхи господарського використання хітину та хітозану.
15. Отримання хітину з панцирів крабів.
16. Способи вилучення хітину.
17. Виробництво хітину та хітозану з камчатського краба.
18. Характеристика зовнішнього вигляду хітозану.
19. Хітозан як радіопротектор.
20. Умови застосування хітозану.
21. Виробництво хітозану за допомогою ферментних препаратів.
22. Біологічне розщеплення хітину.
23. Технологічний процес одержання низькомолекулярного хітозану методом перекисного гідролізу.
24. Технологічний процес отримання натрієвої солі сукцинату хітозану.
25. Одержання протеолітичного ферментного препарату трипсин.
26. Характеристики джерел отримання апізану.
27. Характеристика апізану.
28. Виробництво хітозану (апізану) з підмору бджіл.
29. Основні властивості апізану.
30. Способи переробки хітозану в гранули.
31. Метод монодисперсної технології одержання гранул хітозану.
32. Метод сублимації отримання гранул хітозану.
33. Способи формування гранул хітозану.
34. Загальна характеристика способів отримання хітозанпохідних біологічно активних композицій.
35. Функціональні властивості хітину та хітозану.
36. Швидкість розчинення хітозану.
37. Розчинність хітозану.
38. Густина розчинів хітозану.
39. В'язкість розчинів хітозану.
40. Реологічні властивості хітозану.
41. Емульгувальна здатність хітину та хітозану.

42. Вологоутримувальна здатність хітозану.
43. Фізико-хімічні властивості хітозану.
44. Загальна характеристика якості хітозану.
45. Характеристика типів хітозану, що існують.
46. Вимоги до зберігання хітину та хітозану.
47. Бактерицидна здатність хітину при зберіганні різних видів харчової продукції.
48. Застосування хітозану.
49. Застосування хітозану в різних країнах.
50. Хітозан як консервант для зберігання запаху і смаку м'ясних продуктів.
51. Використання хітозану при виготовленні харчових плівок.
52. Хітозан та його роль для організму.
53. Хітозан як інгредієнт косметичних продуктів.
54. Способи використання хітину та хітозану.
55. Хітин і хітозан у лікуванні різних захворювань.
56. Перелік властивостей хітину та хітозану.
57. Використання апізану.
58. Перспективні джерела отримання апізану.
59. Корисні властивості хітозану.
60. Застосування натрієвої солі сукцинату хітозану.
61. Використання трипсину.
62. Застосування хітозану в косметичці.
63. Використання хітину та хітозану в харчових технологіях.
64. Використання хітозану в екології, очищенні біологічно активних сполук.

## Література

1. Бритон Г. Биохимия природных пигментов. – М.: Мир, 1986. – С. 259-279.
2. Гальбрайт Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение / Л.С. Гальбрайт // Соросовский обзорный журнал. – 2001. – Т. 7 №1. – С. 54–56.
3. Гартман О.Р., Воробьева В.М. Технология и свойства хитозана из рачка гаммарус // Фундаментальные исследования. – 2013. – №5-6. – С. 1188-1192.
4. Куликов С.Н., Тюрин Ю.А., Долбин Д.А., Хайруллин Р.З. Роль структуры и биологической активности хитозана // Вестник Казанского технологического у-та. – 2007. – № 6. – С. 10–15.
5. Немцев С.В., Зуева О.Ю., Хисматуллин Р.Г., Хисматуллин М.Р., Ларионов В.В., Варламов В.П. // Пчела как потенциальный источник хитозана. – М.: Изд. ВНИИРО, 2001. – С. 39–42.
6. Немцев С.В. Комплексная технология хитина и хитозана из панциря ракообразных. – М., ВНИРО, 2006. – 134 с.
7. Общая химическая технология / под. ред. И.П. Мухленова. – М.: Высшая школа. – том 1. – 1984. – 255 с.
8. Скрыбин К.Г., Вихорева Г.А., Варламов В.П. Хитин и хитозаны: Получение. Свойства и применение. – М.: Наука, 2002. – 360 с.
9. Хитин и хитозан. Природа, получение и применение. – М.: Изд. Российское хитиновое общество. – 2004.
10. Хитозан. – М.: Центр Биоинженерия РАН., 2013.
11. Технический регламент Таможенного Союза ТРТС 029/20/2 / Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств от 20 июля 2012 г., № 58, 305 с.
12. [www.46.ua-ru.net/diss/cont/51779.html](http://www.46.ua-ru.net/diss/cont/51779.html)
13. [www.irbis.nauk.gov.ua/.../cgirbis\\_64.exe?...](http://www.irbis.nauk.gov.ua/.../cgirbis_64.exe?...)
14. <https://uk.wikipedia.org/wiki/хитин>
15. [www.findpatent.ru/patent/240/2408618.html](http://www.findpatent.ru/patent/240/2408618.html)
16. [safeyourhealth.ru/inulin-polza-i-vred/](http://safeyourhealth.ru/inulin-polza-i-vred/)
17. [newchemistry.ru/letter.php?in\\_id=6620](http://newchemistry.ru/letter.php?in_id=6620)
18. [ukrefs.com.ua/page.4.91075-Tehnologiya-polu...](http://ukrefs.com.ua/page.4.91075-Tehnologiya-polu...)
19. muzzarelli R.A.A. Chitin. Oxford: Pergamon Press, 1977.
20. [refs.co.ua/799990\\_Hitin\\_glyukanovyy\\_kompleks\\_gribnoga\\_praishozhde](http://refs.co.ua/799990_Hitin_glyukanovyy_kompleks_gribnoga_praishozhde)
21. [ua-referat.com/технологія\\_отримання\\_полісахариду\\_хітозану](http://ua-referat.com/технологія_отримання_полісахариду_хітозану)
22. [medolub.kiev.ua/pidmor.html](http://medolub.kiev.ua/pidmor.html).Бджолиний підмор. Вживання підмору бджіл
23. [ukrref.com.ua/page.3.91075-Tehnologia-polucheniya-polisaharida-hitozanu](http://ukrref.com.ua/page.3.91075-Tehnologia-polucheniya-polisaharida-hitozanu)

## ПІСЛЯМОВА

Одним із основних завдань технології полісахаридів у системі балансу очікування якості і його реального наповнення, є розробка і реалізація продукції, яка не тільки поживна, але і відповідає високим вимогам до зовнішнього виду та органолептичних характеристик. Тому така продукція задовольняє всі смаки споживачів, і тим самим, є конкурентноздатною. Отже, додавання до продуктів полісахаридів, зокрема, клітковини, харчових волокон, декстринів, глікогену та інших, дасть змогу скорегувати у продуктах необхідні лікувально-профілактичні властивості та розширити асортимент виробів у харчовій, фармацевтичній та інших галузях промисловості.

Останнім часом все більшої актуальності набуває виробництво продукції харчовою та біологічною цінністю оздоровчого і профілактичного значення, також сумішей для виробів швидкого приготування із збалансованою харчовою цінністю та тривалим терміном зберігання.

Таким чином, застосування полісахаридів у виробництві харчових продуктів дозволить створити нові зразки продукції з покращеними властивостями, тим самим задовольнити та розширити ринок для споживача.

Крохмаль цінна сировина для виробництва різних продуктів з поліпшеними споживними властивостями. Серед них важливе місце посідають модифіковані види крохмалю, патока, різні підсолоджувачі.

Крохмаль широко застосовують у харчовій галузі як загущувач, при виробництві патоки різного вуглеводного складу, для одержання декстринів, глюкози (кристалічної глюкози, глюкозного концентрату, глюкозно-фруктозного сиропу), етанолу та інших продуктів.

Крохмаль використовують у кулінарії, для виготовлення кондитерських виробів, окремих видів ковбас, концентратів, у побуті, в харчовій, фармацевтичній, текстильній, паперовій, шкіряній та інших галузях промисловості. З крохмалю одержують різні види модифікованого крохмалю, саго, патоку, глюкозу, глюкозо-фруктозний сироп.

Модифікований – це крохмаль зі спрямовано зміненими властивостями внаслідок фізичної, хімічної, біохімічної або комбінованої обробки. У результаті цього суттєво змінюються природні особливості, часом усувають або зменшуються дії небажаних властивостей поліцукридів і підсилюються їх потрібні цінні властивості. Ці продукти належать до харчових добавок.

Пектин застосовують у різних галузях господарства: в консервній і кондитерській промисловостях для отримання желе, мармеладу, джемів, соусів, йогуртів, сирів та багатьох інших продуктів. Цей полісахарид використовують у виробництві морозива як емульгатор та стабілізатор піни; в хімічній, фармацевтичній промисловостях. Він виявляє добрий очищувальний ефект від радіонуклідів та важких металів, утворюючи комплекси, які легко виводяться з організму. Тому всебічне застосування пектинів у харчовій промисловості та медицині є надзвичайно перспективним.

Інулін – це надзвичайно корисний резервний полісахарид рослин. Він має поширення як в харчовій промисловості, так і в медицині. Інулін підвищує опірність організму деяким захворюванням кишково-шлункового тракту, тобто

нормалізує травлення. Унікальні властивості інуліну (пробіотичні, ліпидоутворювальні та цукрознижувальні) можна з успіхом використовувати у харчовій промисловості для створення нових продуктів дитячого, дієтичного та лікувально-профілактичного значення.

Полісахариди, а саме камеді, різного походження (з наземних рослин, насіння, водоростей, мікроорганізмів) використовуються для загущення або стабілізації водних колоїдних систем у харчовій та інших галузях промисловості. За допомогою камедей при певних умовах можуть утворювати просторові структури, тобто їх використання дозволяє змінювати та керувати реологічними властивостями водних систем. До цих полісахаридів відносяться камедь ксантану, рожкового дерева, гуари та інші.

На даний час цікавість до камедей зростає.

У сучасних технологіях виготовлення продуктів харчування більш перспективно використовувати камеді, які можуть виконувати роль структуроутворювачів при виробництві емульсійних продуктів, наприклад майонезів, морозива, солодоців, сирів тощо.

Використання камедей рослинного та мікробного походження при виготовленні продуктів харчування покращують консистенцію та еластичність, підтверджуючи синергічний ефект сумісного використання.

Удосконалення споживчих характеристик сучасних функціональних сумішей неможливе без впровадження нових композицій згущувачів, які, зокрема, передбачають застосування таких універсальних гідроколоїдів наприклад, камедь тари та камедь рожкового дерева. Ці згущувачі є чудовими синергетиками та особливо у поєднанні з каррагінаном, дають змогу одержати функціональні суміші з набагато кращими характеристиками.

За теперішніх ринкових умов, камеді різного походження є найкращими додатками до різної продукції, яку використовують у промисловості. Їх універсальні властивості дають змогу втілити багато ефективних технологічних рішень на сучасних харчових, фармацевтичній та інших галузях виробництва.

Унікальні властивості хітину, хітозану та апізану привертають увагу фахівців найрізноманітніших галузей промисловості. Сучасні технології одержання цих полісахаридів природного походження (ракоподібних, грибів, підмору бджіл) забезпечують високу їх якість. Інтенсивна розробка методів і технологій апізану сприяє застосуванню цього продукту в косметичі та медицині. Також важливим є те, що за допомогою низькокіслотного хітозану можна отримувати фермент трипсин, який необхідний у лікуванні захворювань.

Виробництво гранул хітозану – це новий напрямок у застосуванні хітозану. Такі гранули можна використовувати під час очищення води, вони можуть виконувати роль сорбентів і флокулянтів.

Розробка та використання полісахаридів – найперспективніший напрямок у харчовій промисловості, медицині, екології та інших сферах народного господарства.