



НОВІ ВИДИ ГІДРОКОЛОЇДІВ І МОЖЛИВІСТЬ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ У ВИРОБНИЦТВІ КОНДИТЕРСЬКОЇ ПРОДУКЦІЇ

З точки зору технологічних процесів, які використовуються у виробництві різних груп кондитерських виробів, велику роль виконують гідроколоїди. Одні з них використовуються як основна сировина, яка формує структуру виробів, інші – як добавки, які сприяють підтримці необхідних органолептичних і фізико-хімічних властивостей протягом визначеного терміну зберігання готової продукції.

У технології кондитерських виробів гідроколоїди виконують наступні функції: драглеутворювачі у виробництві різних видів мармеладу, цукерок та драже з желейними корпусами, виробів маршмелоу; загусників у виробництві фруктових та желейних начинок для карамелі та борошняних кондитерських виробів з начинками, м'якої карамелі та ірису для забезпечення жувального ефекту, різних кремових мас, тортів та тістечок; додаткових структуроутворювачів у виробництві кремово-збивних цукеркових мас; стабілізаторів структури у виробництві пастили, зефіру, збивних цукерок; вологовтримуючих добавок у виробництві пряників, кексів, бісквітів, цукерок з помадними та молочними корпусами.

Хімічна природа гідроколоїдів дуже різноманітна. Серед них є продукти природного походження й такі, які отримують штучним шляхом, у тому числі за допомогою хімічного синтезу.

Традиційними гідроколоїдами кондитерського виробництва, які знайшли широке використання, є високоетерифікований пектин (ВЕ - пектин), агар – агар, агароїд, желатин, нативний та модифікований крохмаль.

Зараз для виробництва кондитерських виробів різними фірмами пропонується велика кількість гідроколоїдів різного походження – природні та штучні. Безумовно, перевагу треба віддавати природним гідроколоїдам, оскільки завжди треба пам'ятати, що головними споживачами кондитерських виробів є діти.

На нашу думку, заслуговує на увагу карагенан, який отримують з морських водоростей, рослини камеді й ксантан – камідь мікробного походження.

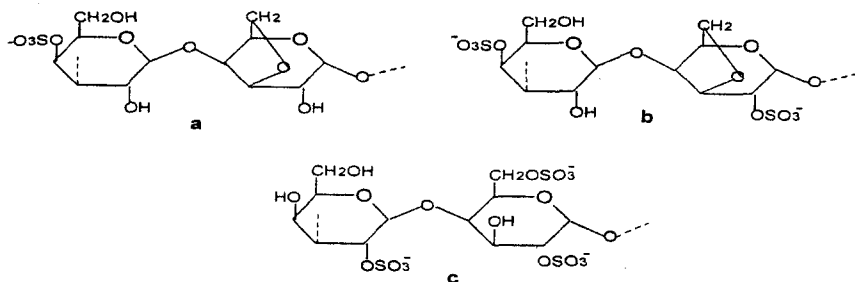
Карагенан – це гідроколоїд, який отримують з багрянних водоростей класу Рододіції, а саме: Хондрус криспус, Гігаритине сителата, Еугема контонії, Еугема спінусом. Ці водорості інакше називають ірландським мохом, вони ростуть біля берегів Атлантичного океану (біля берегів Англії, Ірландії, Франції, США та в інших країнах). Карагенани містять речовину карагенин, яка є сірко-містким ефіром полісахариду, який складається з залишків галактози (тобто карагенан за складом подібний до агару). До складу карагенана входять два компоненти, які позначаються як Х та λ – карагенін. Від вмісту Х карагеніну залежить драглеутворююча здатність карагенана. Існують різні види карагенанів, які мають різні властивості завдяки тому, що до їх складу входять різні фракції драглеутворюючого агента (таблиця 1).

Таблиця 1 - Основні види карагенанів

Типи водоростей	Основні фракції	Розчинність гідроколоїду	Особливості структури
Хондрус криспус	капа	Розчиняється при нагріванні	1 сульфатна група на 2 галактози (утворює сильний драгель)
Еугема колтонії	капа	Розчиняється при нагріванні	
Еугема спінусом	йота	Частково розчиняється при кімнатній температурі	2 сульфатні групи на 2 галактози (утворює слабкий драгель)
Гігаритина	лямбда	Розчиняється при кімнатній температурі	3 сульфатні групи на 2 галактози (не утворює драгель)



Структурні формули капа-, йота- та лямбда-карагенанів наведено на рисунку 1.



a – капа(κ)-карагінан, b – йота (ι)-карагінан, c – лямбда(λ)-карагінан.

Рисунок 1 – Структурні формули фракцій карагенана

Встановлено, що міцність карагенанового драгеля залежить від співвідношення в ньому галактози та сульфатних груп. Чим більше галактози й менше сульфатних груп, тим більша міцність драглів.

Капа-карагенан не розчиняється в холодній воді, але добре розчиняється в гарячій воді при температурі 70-80°C, при кімнатній температурі при наявності Na, Ca, K, NH₄ солей він набухає. Різні капа-карагенани 1,5% концентрації утворюють при температурі 20°C термозворотний драгель з високою драглеутворюючою силою (біля 1000 г/см³). Межа желювання 35-50°C, й вона не залежить від наявності катіонів (Na⁺, Ca⁺, K⁺, NH₄⁺). Від концентрації цих катіонів залежить желуюча сила драглів. Великий вплив справляють іони K⁺, таку ж здатність мають іони Na⁺, Ca⁺, NH₄⁺, але в меншій мірі.

Капа-карагенан дає міцний драгель, але він здатний до синерезису, тому для зменшення синерезису пропонується разом використовувати капа- та йота-карагенани, але тоді міцність значно зменшується.

Йота-карагенани формують драгель слабший, але еластичніший. Ці драглі термозворотні й не виявляють синерезису. Йота-карагенан має більш високу в'язкість, ніж капа-карагенан. Розчини йота-карагенана тиксотропічні. Ця властивість дозволяє розчину йота-карагенану протистояти змінам структури й повертатись до початкового рівня в'язкості навіть після повторних механічних операцій. Йота-карагенан використовується як стабілізатор суспензії.

Лямбда-карагенан не має желуючої здатності, але він забезпечує високу в'язкість, тому його можна використовувати у виробництві піноподібних кондитерських мас, емульсій. Лямбда-карагенан добре розчиняється в холодній воді.

За кордоном у виробництві кондитерських виробів використовуються рослинні камеді. Рослинні камеді - це смолоподібні речовини, які виділяються з рослин у вигляді аморфних мас і які мають здатність до затвердівати на повітрі. За своїм хімічним складом вони посідають проміжне місце між пектиновими речовинами та геміцелюлозами. Рослинні камеді використовуються як драглеутворювачі, загусники, стабілізатори, вологовтримуючі агенти [1, 2].

Рослинні камеді належать до групи галактомананів, вони на 70-80% побудовані з полісахаридів і складаються з двох компонентів: манози та галактози. З точки зору будови галактоманани – це полісахариди, в яких головний ланцюг складається з β- D – манози, які зв'язані 1,4 глікозидним зв'язком, а бокові короткі ланцюги складаються з α- D – галактози й з'єднані з головним ланцюгом за допомогою зв'язку 1,6. Галактоманани різняться між собою співвідношенням галактози та манози.

Рослинні камеді добре розчиняються в холодній воді, утворюючи високов'язкі розчини. При певних концентраціях утворюють драгли, які володіють тиксотропічною властивістю.

Камідь гуара (гуаран) – отримують з рослини цианіс тетрагонолоба, що росте в Індії, Пакистані, США, Австралії.

На рисунку 2 наведено будову камеді гуара. Камідь гуара – це полімер, який складається з манози та окремих ланцюгів галактози в бокових відгалуженнях ланцюга, де співвідношення манози до галактози 2:1. Молекули камеді гуара мають короткі ділянки, які повторюються, зв'язок між ними дуже слабкий, що обумовлює добру розчинність камеді гуара у воді. Камідь гуара має велику здатність до поглинання вологи.

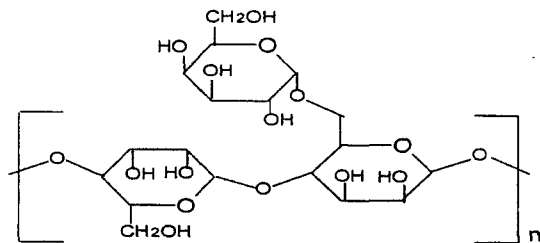


Рисунок 2 – Структурна формула камеді гуара

Камідь гуара зареєстрована як харчова добавка Е412.

Камідь рожкового дерева (карубін) отримують з плодів дерева Кароб, яке росте в країнах Середземномор'я (Італія, Греція, Турція, Кіпр та інші). В насінні плодів міститься полісахарид, який складається з манози та галактози у співвідношенні 4:1 (рисунок 3). Як бачимо, три молекули галактоманану складають головний лінійний ланцюг, який утворюється через β – (1,4) глікозидний зв'язок. Більшість сторін ланцюга складається з одиничної α -(1,6) глікозидов'язаної галактопіранози.

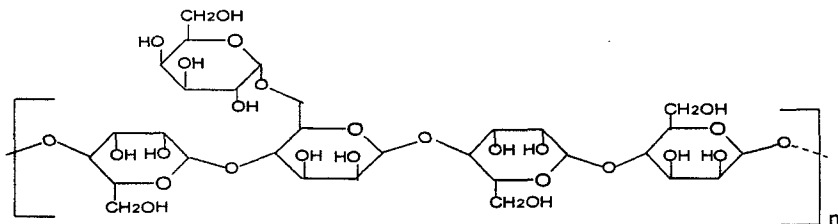


Рисунок 3 – Структурна формула камеді рожкового дерева

Структура молекули карубіну складається з відносно довгого ланцюга груп, що повторюються. Молекулярна маса карубіну становить 300 000

Камідь рожкового дерева як загусник широко використовується за кордоном у виробництві харчових продуктів, як харчова добавка камідь рожкового дерева зареєстрована як Е 410.

Камідь тара отримують з насіння стручків тара. Ця рослина у вигляді кущів росте в тропічних регіонах Перу, Болівії, Північної частини Чілі, Еквадорі та деяких африканських країн. Головною метою вирощування кущів *Cesalpinie Spinosa* або *Cesalpine* є м'якоть плодів, з якої отримують танін. Насіння є ніби побічний продукт і тому переробка



його економічно вигідна. Сам полісахарид називається галактоманан тара та складається з моносахаридів галактози та манози. Як було встановлено дослідженнями, галактоманан тара складається з β 1-4 глікозиднозв'язаних лінійних ланцюгів маноз, до яких через рівні інтервали приєднані бічні ланцюги, що складаються з одиничних залишків α -D-галактози (рисунк 4). Тара галактоманан – це нейтральний полісахарид без іонних властивостей, як і два інших галактомани.

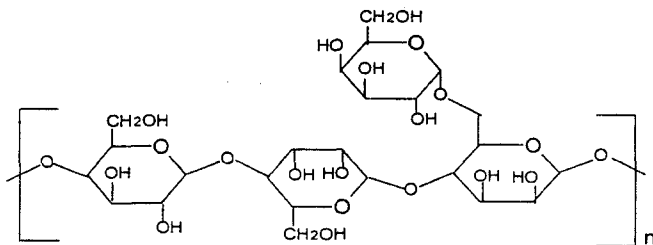


Рисунок 4 – Структурна формула камеді тара

Одним з важливих аспектів є взаємодія з іншими гідроколоїдами. Камідь тара виявляє синергетичний ефект з κ – карагеном, каміддю ксантану та агару. Завдяки хаотичному розташуванню бокових ланцюгів галактози, в молекулі є місця без галактози, які найбільш чутливі, наприклад для утворення чергування з подвійною спіраллю карагенона. Завдяки взаємному використанню можна досягнути наступних показів покращення: зниження синерезису або повної відсутності; підсилення сили драгля; високого ступеня стабільності при заморожуванні та розморожуванні; варіативності за показниками еластичності та консистенції, які залежать від концентрації камеді тара [3].

Розчин камеді тара дуже чутливий до дії кислот та температур. Камідь тара й інші галактомани нейтральні електроліти стабільні в розчинах при $\text{pH} > 4,5$.

Розвиток біотехнології на основі мікроорганізмів дав можливість отримати мікробні екзополісахариди. Виробництво мікробних полісахаридів розвивається випереджувальними темпами порівняно з виробництвом полісахаридів з вищих організмів і для цього є вагомі причини. Мікробні полісахариди більш різноманітні за своїми властивостями, вони легко можуть бути отримані в будь-яку пору року, в необхідній кількості за ціною значно меншою, ніж інші гідроколоїди.

Зараз широкого розповсюдження набув екзополісахарид ксантан.

Ксантан або камідь кукурудзяного цукру (E 415) є сумішню полісахаридів, які утворюються як вторинні метаболіти при аеробній ферментації цукрів (наприклад, кукурудзяного сиропу) бактеріями *Xanthomonas campestris*. За хімічною природою це гетерополісахарид з молекулярною масою від одного до декількох мільйонів, молекули якого формуються з трьох типів моносахаридів: β -D-глюкози, α -D-манози та α -D-глюкуронової кислоти із співвідношенням 2:2:1. Структурною одиницею молекули ксантану є повторюваний пентасхаридний фрагмент, який має наступну будову, що показана на рисунку 5.

Молекули β -D-глюкози, з'єднуються 1,4-глікозидним зв'язком, утворюють основний ланцюг, де кожен другий глюкозний залишок містить короткий бокову ланку з трьох моносахаридних одиниць, в якій залишок глюкуронової кислоти міститься між двома залишками α -D-манози. Кінцевий залишок манози може містити піруватну групу, а маноза, що приєднується до основного ланцюга, – ацетатну групу при шостому вуглецевому атомі. Як правило, кожна друга бокова ланка містить піруватну групу, але співвідношення піруватних та ацетатних груп залежить від виду мікроорганізму та умов отримання.

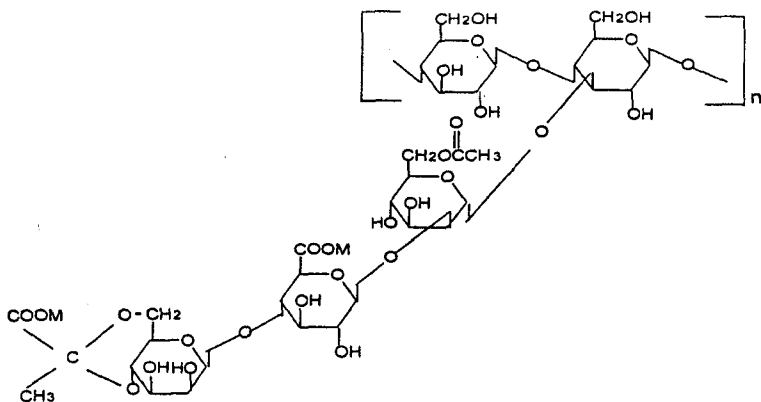


Рисунок 5 – Структурна формула ксантану

Розчинність ксантанів у воді визначається наявністю регулярних бокових ланок з кислотними групуваннями, що викликають взаємне відштовхування окремих молекул, що призводить до збільшення їх гідратації. У зв'язку з цим ксантани розчиняються у воді вже при кімнатній температурі, крім того, гарно розчиняються в гарячому та холодному молоці, в розчинах солі та цукру [4,5].

Камідь ксантану має білий або кремовий колір, виробляється в порошкоподібній формі. Вона розчиняється як у холодній, так і в гарячій воді, але не розчиняється в більшості органічних розчинників. Розчини ксантану навіть при низьких концентраціях мають високу в'язкість і це характеризує ксантан як вискозоефективний загусник.

Розчини ксантану дуже стабільні до дії кислот та лугів, тобто стійкі при різних значеннях рН.

Розчин ксантану виявляє дуже добру сумісність і стабільність при наявності більшої кількості солей. При наявності електролітів, хлориду натрію й калію, збільшується в'язкість та стабільність розчинів. Такий же вплив на в'язкість здійснюють солі кальцію і магнію. Оптимальна в'язкість досягається при концентрації солі 0,1%. При збільшенні концентрації показники стабільності і реології не покращуються. При високих рівнях $pH > 10$ ксантан здатний утворювати гель при наявності двовалентних металів. Трьохвалентні катіони, такі як алюміній, залізо, утворюють гелі в кислому або нейтральному середовищі. Використовуючи високу концентрацію солей металів, можна запобігти утворенню драглі [5].

Зазначені вище гідроколоїди широко використовуються за кордоном, а для кондитерів України це нова сировина.

Мета роботи – вивчити основні технологічні властивості нових видів гідроколоїдів для розробки технологій, їх використання у виробництві вітчизняних кондитерських виробів.

Об'єктами для дослідження були обрані наступні гідроколоїди – капа-карагінан, камеді рожевого дерева, тара, гуара (фірми «Unipektin AG») та ксантану (фірми «Jungbunzlauer»). Досліджували їх основні властивості; а саме: розчинність, в'язкість, поверхневий натяг розчинів, міцність систем з різною концентрацією гідроколоїдів.

Однією із основних умов ефективного застосування гідроколоїдів у певній харчовій системі є їх здатність до розчинення, яка залежить від хімічного складу й особливостей будови молекул кожного гідроколоїду.



При контакті водорозчинних гідроколоїдів з водою, молекули розчинника спочатку проникають в найменш неорганізовані ділянки ланцюжка макромолекул. Така початкова гідратація послаблює зв'язки в ланках, що залишилися, та сприяють проникненню води та сольватації найбільш організованих ділянок ланцюга. Цей процес має перехідну стадію драглеутворення, коли частинки набрякають та збільшуються в розмірах завдяки силам когезії між макромолекулами. Якщо міжмолекулярні зв'язки порівняно слабкі, вони можуть бути достатньо легко зруйновані при механічній дії та при нагріванні. При цьому, біополімер повністю розчиняється. Але, якщо зв'язки між окремими сегментами макромолекул не руйнуються при механічній та тепловій дії, біополімер залишається у вигляді набряклих частинок.

Розчинність зростає при наявності іонізованих груп (сульфатних, карбоксильних), що збільшують гідрофільність, а також при наявності в молекулах гідроколоїдів бічних ланцюгів, що роздвигають головні ланцюги, тим самим покращуючи гідратацію молекули (ксантану). Розчинність знижується за наявності факторів, що сприяють утворенню зв'язків між ланцюгами гідроколоїдів: наявність нерозгалужених ділянок без іонізованих груп (камідь рожкового дерева); наявність іонів кальцію або інших двовалентних катіонів, що викликають поперечне зшивання полісахаридних ланцюжків, що сприяє розчиненню (карагана).

Велике значення має спосіб приготування розчину чи дисперсії: інтенсивність та час перемішування, температура, знічення рН, присутність електролітів, мінеральних речовин та гідротуючих речовин (наприклад, цукру). Є гідроколоїди, які можуть утворювати асоціати з іншими високомолекулярними компонентами харчового продукту, що викликає збільшення в'язкості. Поведінка нейтральних полісахаридів майже не залежить від змін рН середовища.

У таблиці 2 наведені результати дослідів, виконаних авторами, з визначення розчинності, густини, в'язкості та поверхневого натягу водних розчинів гідроколоїдів. Аналіз отриманих даних показав, що камідь тара, гуара, ксантану розчиняються при кімнатній температурі, а камідь рожкового дерева і капа-карагінана розчиняються при нагріванні, при температурі 40-45°C та 70-80°C.

Таблиця 2 – Характеристика основних технологічних властивостей колоїдних розчинів гідроколоїдів

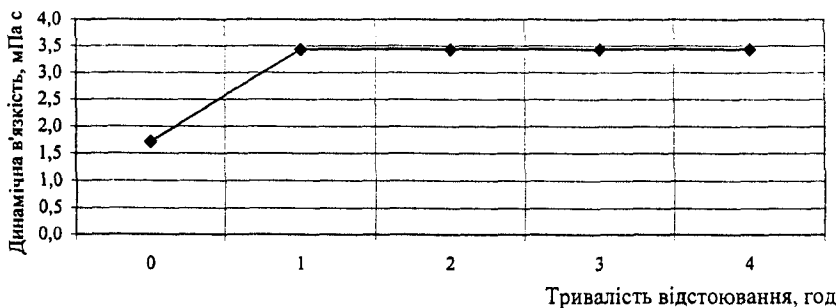
Назва гідроколоїду	Розчинність	Густина 0,5% водного розчину, г/см ³	Динамічна в'язкість 0,5% водного розчину, мПа·с		Поверхневий натяг 0,2% водного розчину, мН/м
			початкова	після 4 год відстоювання	
Камідь рожкового дерева	Розчиняється при нагріванні 40-45 °C	1,023	1,719	3,437	72,75
Камідь тара	Розчиняється при температурі 20-25°C	1,060	2,137	74,790	69,29
Камідь гуара	Розчиняється при температурі 20-25°C	1,044	4,188	4,188	70,98
Ксантан	Розчиняється при температурі 20-25°C	1,063	16,071	887,49	69,29
Капа-карагінан	Розчиняється при нагріванні 70-80 °C	1,049	1,762	1,762	72,75

Динамічну в'язкість 0,5% водних розчинів гідроколоїдів визначали на віскозиметрі, капілярному скляному ВПЖ – 4, при температурі розчину 20 °С. Визначали динамічну в'язкість свіжеприготовленого розчину та в процесі відстоювання протягом 4 годин.

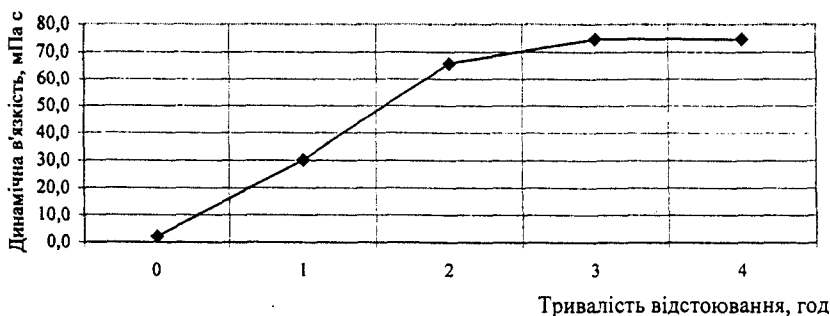
Найменшу початкову в'язкість мали розчини камеді рожевого дерева та капа-карагенана. Камідь тара порівняно попередніми гідроколоїдами має в'язкість в 1,2 разу більшу, камідь гуара – в 2,4 разу, але найбільшу початкову в'язкість мав ксантан, його динамічна в'язкість в 9 разів перевищує в'язкість розчинів камеді рожевого дерева та капа-карагенана.

Картина дещо змінилася після відстоювання розчинів гідроколоїдів протягом 4 годин. В'язкість камеді рожевого дерева збільшилась в 2 рази порівняно з початковою в'язкістю, камеді тара – в 35 разів, ксантану – в 55 разів. Камідь гуара і капа-карагенан в процесі відстоювання не змінюють свої динамічної в'язкості й залишаються на початковому рівні.

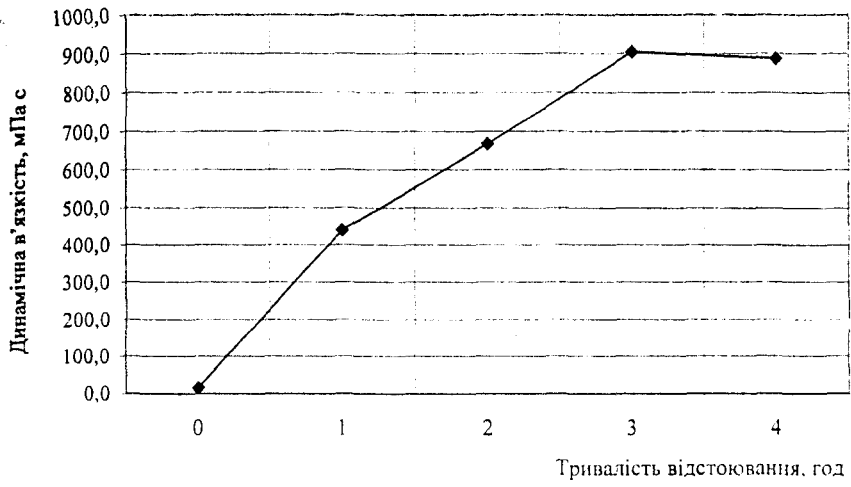
На рисунку 6 показана зміна динамічної в'язкості розчинів гідроколоїдів залежно від часу відстоювання. Водний розчин камеді рожевого дерева змінює в'язкість протягом однієї години за лінійним законом, а після цього в'язкість цього розчину не змінюється, залишаючись на постійному рівні. Динамічна в'язкість розчину камеді тара збільшується за лінійним законом протягом двох годин, а потім незначне зростання в'язкості триває ще протягом години, а після трьох годин відстоювання в'язкість залишається незмінною. Розчин ксантану інтенсивно збільшує динамічну в'язкість протягом 3 годин відстоювання, після чого спостерігається стабілізація цього показника.



а



б



а – камідь рожкового дерева; б - камідь тара; в – ксантан.

Рисунок 6 – Зміна динамічної в'язкості 0,5% водних розчинів при 20°C

Крім цих дослідів, були проведені дослідження впливу температури на процес розчинення гідрокодідів та на зміну в'язкості їх водних розчинів.

Аналіз отриманих даних показав, що при нагріванні динамічна в'язкість розчину тара значно зростає при збільшенні температури з 20 до 30°C, при нагріванні до 80°C вона зменшується й залишається сталою при подальшому зростанні температури. При охолодженні розчину в'язкість поступово збільшується й набуває меншого значення, ніж при температурі 30°C (рисунок 7).

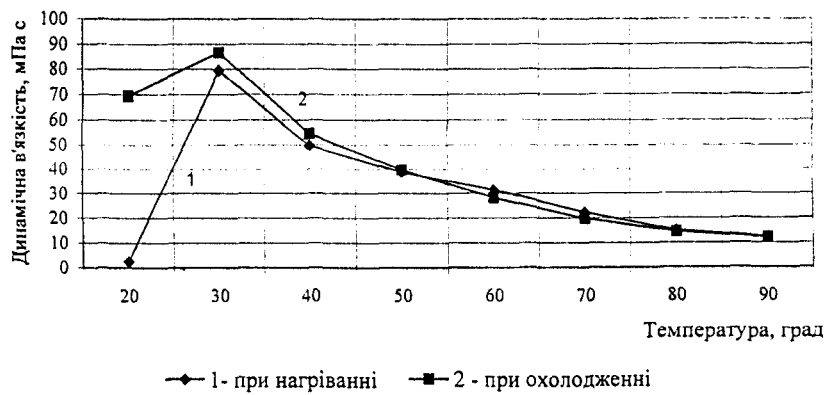


Рисунок 7 – Зміна динамічної в'язкості 0,5% розчину камеді тара



Схожий характер зміни динамічної в'язкості має розчин ксантану, в'язкість якого інтенсивно збільшується на початковому етапі нагрівання, після 30°C в'язкість починає зменшуватися до температури 80°C й залишається незмінною при подальшому нагріванні. У процесі охолодження в'язкість зростає до початкових значень, які мав розчин перед початком нагрівання (рисунк 8).

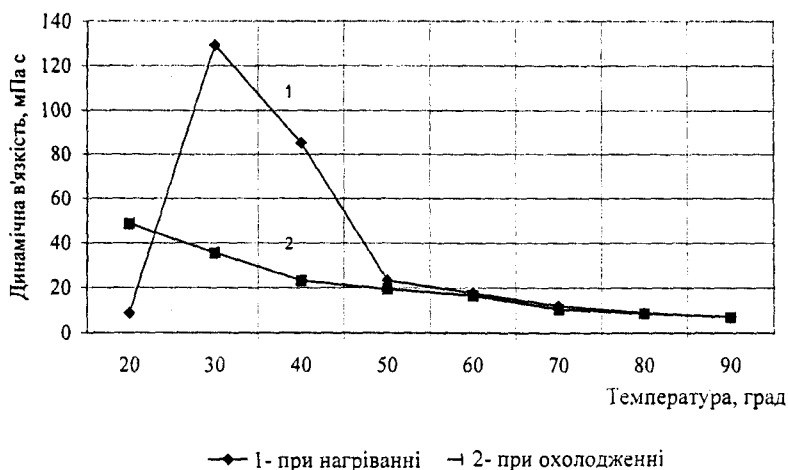


Рисунок 8 – Зміна динамічної в'язкості 0,5% розчину камеді ксантану

Такий характер кривих імовірно зумовлений тим, що при нагріванні до 30°C відбувається не розчинення гідроколоїду, а його інтенсивне набухання, що зумовлює значне зростання динамічної в'язкості, при подальшому збільшенні температури відбувається поступове розчинення гідроколоїдів і зменшення їх в'язкості.

Динамічна в'язкість розчину гуара зменшується при збільшенні температури розчину, а при охолодженні вона відновлюється до початкової (рисунк 9).

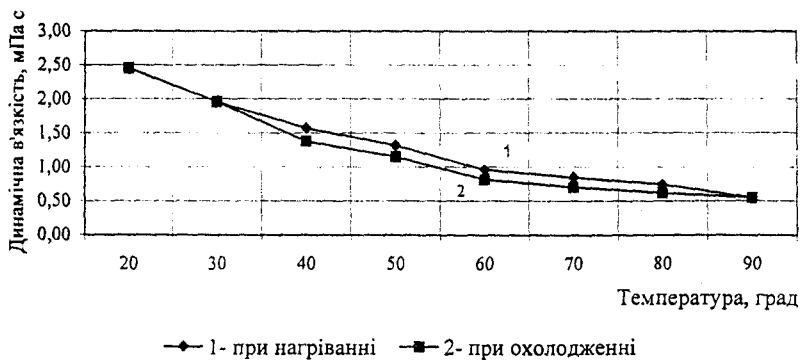


Рисунок 9 – Зміна динамічної в'язкості 0,5% розчину камеді гуара

Камідь рожкового дерева розчиняється при температурі 40-45°C й при подальшому нагріванні динамічна в'язкість цього розчину змінюється не суттєво, а при охолод-



женні спостерігається зростання динамічної в'язкості. Динамічна в'язкість попередньо нагрітого та охолодженого розчину приблизно в 30 разів більша, ніж в'язкість початкового розчину (рисунок 10).

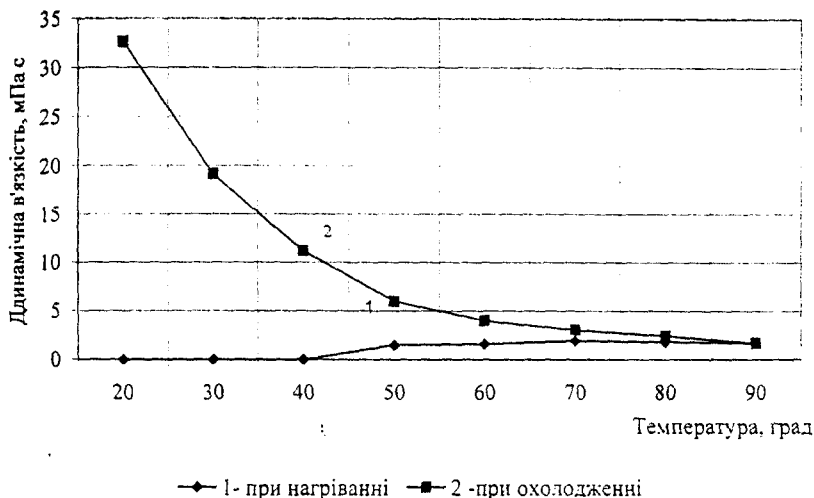


Рисунок 10 – Зміна динамічної в'язкості 0,5% розчину камеди рожевого дерева

Капа-карагенан розчиняється при температурі 70-80°C й при подальшому нагріванні динамічна в'язкість цього розчину змінюється не суттєво, а при охолодженні спостерігається значне зростання динамічної в'язкості при зниженні температури з 30 до 20°C. Динамічна в'язкість попередньо нагрітого та охолодженого розчину приблизно в 35 разів більша, ніж в'язкість початкового розчину та становить 34-35 мПа·с (рисунок 11).

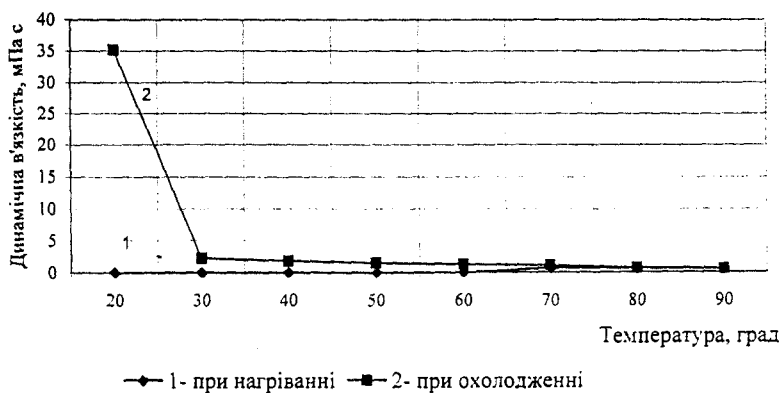


Рисунок 11 – Зміна динамічної в'язкості 0,5% розчину капа-карагенана



Знання про зміни динамічної в'язкості розчинів гідроколоїдів має велике значення для організації технологічних процесів отримання багатокомпонентних структур, якими є кондитерські маси.

На основі проведених досліджень зроблені наступні висновки:

- на зміну гідратаційної здатності та реологічних характеристик розчинів гідроколоїдів впливає як структура, так і технологічні режими: час гідратації, температура;
- комбінації гідроколоїдів у різних співвідношеннях можуть значно змінювати властивості колоїдних систем.
- технологічні функції гідроколоїдних сумішей різноманітні, що робить їх перспективними для застосування в кондитерському виробництві. Дослідження зміни фізико-хімічних і структурно-механічних властивостей гідроколоїдів дає можливість забезпечити їх дозування та співвідношення для найбільш ефективного вирішення певної технологічного завдання.

Виконані дослідження структурно-механічних властивостей гідроколоїдів засвідчили можливість використання гідроколоїдів у виробництві різних груп кондитерських виробів. З метою раціонального використання гідроколоїдів у виробництві різних кондитерських виробів повинен бути виконаний комплекс досліджень. Робота в цьому напрямку проводиться на кафедрі технології хліба, кондитерських, макаронних виробів і харчоконцентратів НУХТ.

Список літератури

1. Thickening and Gelling Agents for Food / Edited by A. Imeson. – UK: Blackie Academic and Professional, 1994.
2. Carbohydrate Chemistry for Food Scientists / By Roy L. Whistler and James N. BeMiller. – USA: Eagan Press, 1997.
3. Базарнова Ю.Г. Гидроколлоидные смеси с заданными свойствами / Ю.Г. Базарнова, Т.В. Шкотова, В.М. Зюканов // Кондитерское производство. – 2003. – №3. – С.38-40.
4. Кочеткова Л.А. Пищевые гидроколлоиды: теоретические заметки // Пищевые ингредиенты. Сырьё и добавки. – 2000. – №1. – С.10-11.
5. Нечаев В.Н. Пищевые добавки / В.Н. Нечаев, А.А. Кочеткова, А.Н. Зайцев. – М.: Колос Пресс, 2002. – 256 с.
6. Сарафонова Л.А. Применение пищевых добавок (технологические рекомендации). – С.Пб.: ГИОРД, 2002. – 160 с.