

Физико-химические процессы гелеобразования пектинов в пищевых технологиях

Л.М. МАЗУР, канд. хим. наук, И.В. ПОПОВА, канд. техн. наук,

Н.В. СИМУРОВА, канд. хим. наук

Национальный университет пищевых технологий

Ю.В. СЛИВА, канд. техн. наук

Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины

Название «пектин» происходит от греческого слова «пектос», что означает «желированный», «застывший». В свеклосахарном производстве пектиновые углеводы зачастую являются побочными, затрудняющими дальнейшую очистку диффузионного сока. На сегодняшний день известны способы выделения пектина из свекловичной стружки на стадии, предшествующей её обессахариванию (диффузии) [8]. Однако полученный таким способом пектин нельзя в полной мере применять в качестве пищевых волокон (ПВ), что обуславливается его химической структурой. Аспекты модификации и стабилизации высокомолекулярных пектинов мы предлагаем в данной статье.

В списке пищевых добавок пектин обозначен как Е440 и относится к классу улучшителей консистенции: стабилизаторов, загустителей и гелеобразователей. Значит, главной технологической функцией добавок этой группы в пищевых системах является повышение вязкости или формирование гелевой структуры различной прочности. В зависимости от происхождения пектинов (вид фруктов, ягод, растений), степени зрелости плодов, способов переработки сырья, условий хранения могут быть различными их гелеобразующая способность и химический состав.

Анализ литературы [1–3, 5–7, 9] показал, что пектин – один из наиболее ценных гелеобразующих ингредиентов в кондитерской промышленности (зефир, желе, мармелад, желе, желе и фруктово-желе, конфеты). Для технологов очень важно сделать правильный выбор типа пектина, его дозирование; соблюсти порядок технологических операций; кон-

тролировать технологические параметры (рН, присутствие солей, массовую долю растворенных сухих веществ (СВ), температуру розлива (фасования)). Чтобы успешно использовать пектин в кондитерском производстве, необходимо понимать происходящие с пектином в разной среде химические процессы и реакции. Мы рассмотрим основную характеристику пектина – способность к гелеобразованию – и факторы, влияющие на этот процесс.

Фундаментом макромолекул пектиновых веществ являются неразветвленные полимерные блоки полигалактуроновой (пектовой) кислоты (рис. 1) – полисахарида, полученного из звеньев *D*-галактуроновой кислоты в α -пиранозной форме, которые связаны между собой α -1,4-гликозидной связью.

Именно наличие в полимере такой полиуронидной основы является критерием отнесения его к категории пектиновых веществ (в промышленно выпускаемом пектине содержание галактуроновой кислоты должно быть не менее 65%). В цепь полигалактуроновой кислоты неравномерно через 1,2- α -гликозидные связи включаются молекулы *L*-рамнозы (6-дезоксид-*L*-маннопиранозы), что придает полимерной молекуле зигзагообразный характер.

Часть карбоксильных групп полигалактуроновой кислоты обычно этерифицирована метанолом (пектиновая кислота) – происходит замещение групп COOH на COOCH_3 (рис. 2, 2), а часть вторичных спиртовых групп (C_2 и C_3) в отдельных случаях ацетилирована (см. рис. 2, 4). Химической модификацией пектинов аммиаком часть свободных карбоксильных групп COOH замещается группами CONH_2 (см. рис. 2, 3) [1].

Пектины отличаются степенью этерификации (СЭ) – отношением числа этерифицированных групп к общему числу звеньев галактуроновой кислоты. Это одна из основных характеристик пектиновых веществ. Этот показатель лежит в основе их классификации и сильно влияет на свойства пектинов (растворимость, гелеобразование, комплексообразование).

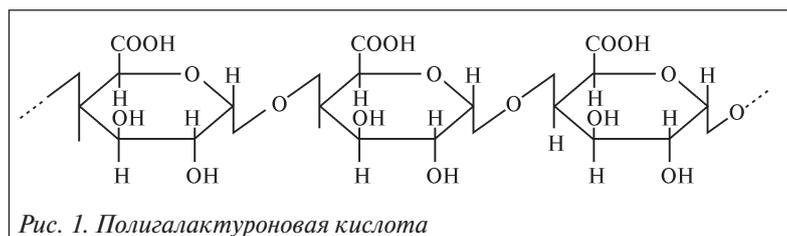


Рис. 1. Полигалактуроновая кислота

Промышленно выпускаемые пектины подразделяются на три группы:

- высокометоксилированный (ВМ) – пектин с СЭ 55–75% (яблочный, цитрусовый);
- низкометоксилированный (НМ) – пектин с СЭ 20–45% (свекловичный, из корзинок подсолнечника);
- амидированный НМ-пектин – СЭ 30%, степень амидирования (СА) (отношение числа групп амидированной галактуроновой кислоты к общему количеству галактуроновых звеньев) – от 15 до 25%.

Важным свойством пектина, которое определяет его применение в пищевой промышленности, является гелеобразование. Понятия «студень» и «гель» в литературе редко разграничиваются. Термины «застудневание» и «гелеобразование» употребляются как равнозначные [4].

Гелеобразование раствора полимера – процесс непрерывного увеличения вязкости, который сопровождается нарастанием свойств твердых тел – эластичности, упругости, прочности, способности сохранять определенную форму.

Из-за частичного уменьшения растворимости полимера (изменение температуры или введение специальных добавок) усиливается взаимодействие между макромолекулами пектина, находящимися в растворе. Это является основной причиной застудневания.

Однако гелеобразование нельзя сводить только к потере растворимости. Его необходимым условием является появление непрерывной пространственной сетки макромолекул пектина, взаимодействующих друг с другом, в результате чего при понижении растворимости происходит именно гелеобразование, а не выпадение осадка. Важное условие – достижение определенной критической концентрации раствора полимера, при которой происходит переход от так называемой «разбавленной области», где молекулы полимера способны независимо перемещаться в растворе без взаимопроникновения, к «полуразбавлен-

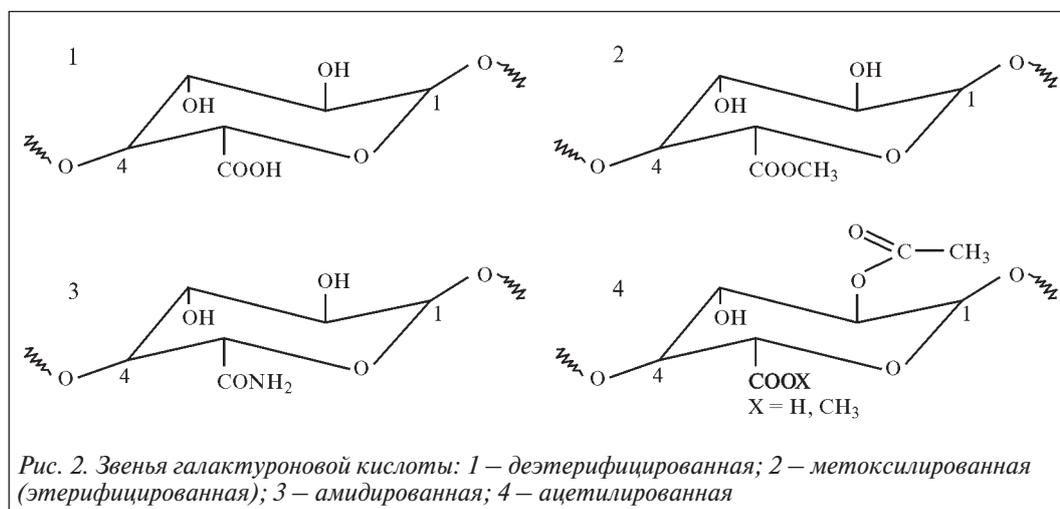
ной области», где концентрация молекул приводит к образованию полимерных клубков за счет взаимного проникновения макромолекул.

В начальной стадии гелеобразования происходит формирование агрегатов, а затем их связывание друг с другом в сплошную пространственную структуру. Связи возникают между группами или участками цепей, которые не взаимодействуют с растворителем (водой). Гидроколлоидные гели пектиновых веществ называются «физическими гелями», так как зоны межмолекулярных стыков образуются за счет физического взаимодействия, например водородные связи (трансрасположение гидроксильных групп C_2 и C_3 в звене *D*-галактуроновой кислоты дает возможность образования межмолекулярных водородных связей), гидрофобные ассоциации, обусловленные присутствием катионов сшивки. Образование геля происходит за счет водородных связей между $COOH$ и вторичными OH -группами, а также гидрофобными взаимодействиями метильных эфирных групп (OCH_3). Для гелеобразования также имеет значение ограниченная гибкость (за счет 1,4-трансдиаксальных связей между звеньями), которая стабилизируется водородными и гидрофобными (между метильными группами) связями и молекулярная масса (ММ) макромолекул пектиновых веществ. Лучшими гелеобразующими свойствами обладают пектины с высокими ММ (величина ММ должна быть не менее 20000) и СЭ (яблочный, цитрусовый). Пектин, полученный из свекловичного жома, практически не желирует, так как содержит ацетильные группы (CH_3CO) в положениях C_2 и C_3 . Известно [3], что пектин с 5%-ным содержанием ацетильных групп в течение нескольких дней практически не образует гелей.

Степень этерификации пектинов определяет тип ассоциации пектиновых молекул.

Гелеобразование высокометоксилированных молекул пектина.

Молекула пектина в водных растворах имеет форму спирали, в которой карбоксильные группы располагаются друг под другом. При диссоциации создаются близко расположенные одноименно заряженные COO^- -центры, между которыми действуют силы электростатического отталкивания. В результате чего, спиральная конформация молекул пектиновых веществ нарушается, молекула стремится к выпрямлению, вязкость растворов повышается.



Гелеобразование высокометоксилированного пектина

Тип пектина	Степень этерификации, %	Температура «садки», °С	Диапазон рН
Быстрая «садка»	70–76	75–85	3,1–3,6
Средняя «садка»	68–70	55–75	3,0–3,3
Медленная «садка»	60–68	45–60	2,8–3,2

Для взаимодействия макромолекул пектина между собой, а не пектина с водой, необходимо уменьшить электрический заряд за счет добавления кислоты (низкие значения рН способствуют уменьшению степени диссоциации карбоксильных групп) и увеличить концентрацию растворимых веществ (добавление сахарозы вызывает дегидратацию пектиновых молекул, способствуя тем самым их сближению и уменьшению активности воды). Это сахарокислотный механизм гелеобразования.

В кондитерском производстве необходимо соблюдать пропорции ингредиентов, особенно важно учитывать кислотность смеси (пектин, вода, сахар, кислота) – рН. Оптимальный диапазон рН для гелеобразования пектина составляет 2,9–3,6. При рН > 3,6 – частичное гелеобразование (пектин будет напрасно пропадать). При рН < 2,9 – происходит синерезис, в результате которого гель постепенно разрушается («плач» студня). Гелеобразование происходит при содержании СВ в среде (в основном, это сахар) 60–80% [5]. Чем выше концентрация сахарозы, тем выше межфазное натяжение на границе молекул пектина с водой, тем больше частицы пектина стремятся к агрегированию [7]. Чем выше СЭ молекулы пектина, тем меньше ее сродство с водой (макромолекулы пектина менее гидрофильны, поэтому в растворе покрыты более тонкими гидратными оболочками) и больше склонность к ассоциации, тем выше температура гелеобразования. Чем выше концентрация сахарозы

в растворе, тем меньше надо добавить кислоты, и наоборот. Количество кислоты зависит от химической природы (наиболее активная из используемых – виннокаменная, наименее активная – лимонная кислоты), степени ее диссоциации. Для предотвращения кристаллизации сахарозы в кондитерских изделиях при высоких значениях СВ в рецептуру включают патоку.

Производители высокометоксилированных пектинов выпускают несколько сортов такого пектина с различной температурой «садки» – это температура, при которой начинается гелеобразование. Следовательно, необходимо формировать или отливать кондитерские изделия при температурах более высоких, чем температура «садки». Условия гелеобразования ВМ-пектинов при одинаковых значениях СВ (60–70 %) представлены в таблице.

Из данной таблицы видно, что пектин быстрой «садки» благодаря высоким значениям СЭ образует гель при больших значениях рН, чем пектин медленной «садки».

Фактором, влияющим на температуру и скорость гелеобразования, является добавление буферных солей (чаще всего используют натриевую соль лимонной кислоты и полифосфаты натрия). При приготовлении джемов или желе из мякоти плодов необходимо помнить, что во многих фруктах уже содержатся буферные соли, которые предотвращают преждевременное гелеобразование.

Гелеобразование низкометоксилированных (НМ) молекул пектина. Гелеобразование НМ-пектина обусловлено появлением химических связей между молекулами полимера за счет химической реакции между СООН-группами пектина и двухвалентными катионами кальция. Данное гелеобразование называют кальциевым. Механизм гелеобразования можно проиллюстрировать с помощью модели «лотка для яиц» (рис. 3).

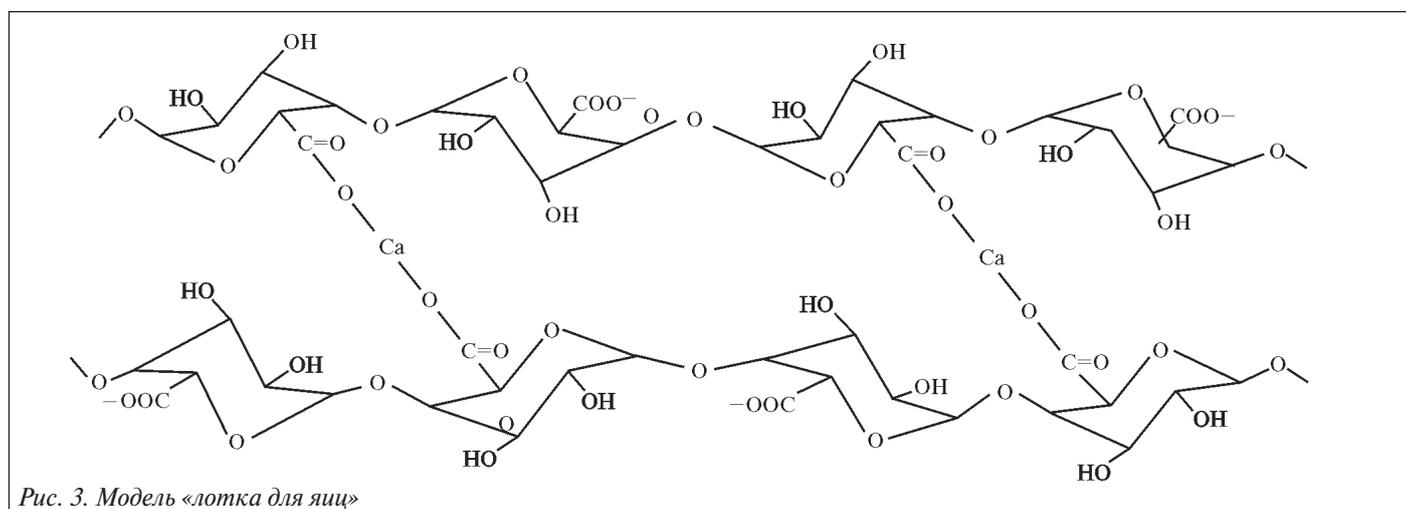


Рис. 3. Модель «лотка для яиц»

Поскольку структура студня образуется благодаря пектинату кальция, содержание сахара (добавление 10–20% сахарозы улучшает текстуру геля – становится менее хрупкой и более эластичной) и кислоты для НМ-пектина не имеет особого значения для гелеобразования (в отличие от ВМ-пектина). Студень образуется при pH 2,8–6,5. На гелеобразование влияет распределение неэтерифицированных карбоксильных групп вдоль цепи полимера (с одинаковой СЭ, но с разным распределением COOH-групп НМ-пектины могут иметь различные температуры гелеобразования). В яблочных пектинах это распределение равномерно, а, например, в цитрусовых – нет. На прочность геля влияют количество (обычно добавляют соли кальция в количестве 0,05–0,1 % масс. готового желе) и вид добавленного катиона. При более высоких концентрациях катионов кальция может происходить тесное сближение пектиновых цепочек, в результате чего пространственная структура не образуется. Кроме того, пектинат кальция может выпасть в осадок. Выпускаемые промышленностью НМ-пектины уже содержат соли кальция и буферные соли (чаще всего применяют дигидрат цитрата натрия и тетранатрийпирофосфат) для предотвращения преждевременного гелеобразования.

Гелеобразование амидированных низкометоксилированных молекул пектина. По сравнению с обычными НМ-пектинами амидированные обладают рядом преимуществ: студень термообратим (при повышении температуры тает, при понижении – снова застывает); тиксотропные свойства амидопектинов (при температуре ниже температуры гелеобразования сохраняет текучесть при перемешивании, а после его прекращения образуется гель); толерантность к гораздо большему диапазону содержания солей кальция (образует гель при более низких концентрациях катионов кальция, а при высоких – менее склонен к образованию осадка); синерезис значительно снижается. Поскольку введение амидных групп в молекулу пектина уменьшает ее гидрофильность, усиливаются гидрофобные взаимодействия. Кроме этого, блоки амидных групп в цепи полимера образуют водородные связи.

Так, можно сделать следующие выводы.

Различные виды пектинов отличаются гелеобразующими свойствами. При выборе пектина, необходимо ориентироваться на такие критерии, как прочность студня, температура «садки», pH раствора, вид сырья. Важны стабильность при производстве, способность выдерживать отклонения температур и сохранять внешний вид и форму изделия на определенный срок годности, обеспечивать конечному продукту необходимые органолептические качества (приятные запах, вкус, консистенцию).

При работе с высокометоксилированными пектинами для приготовления хорошего геля необходимо

строго поддерживать уровень pH среды (оптимальный диапазон – 2,9–3,6), количество сухих веществ должно быть 60–80% (достигается добавлением сахара).

В отличие от высокометоксилированных пектинов, для хорошего гелеобразования низкометоксилированных пектинов содержание сахара и кислоты не имеет особого значения. Для них определяющим фактором является добавление определенного значения солей кальция (0,05–0,1%) и равномерное распределение COOH-групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аймесон А.* Пищевые загустители, стабилизаторы, гелеобразователи. – СПб. : Профессия, 2012. – 408 с.
2. *Донченко Л.В.* Пектин: основные свойства, производство и применение / Л.В. Донченко, Г.Г. Фирсов. – М. : ДеЛипринт, 2007. – 276 с.
3. *Ильина И.А.* Научные основы технологии модифицированных пектинов. – Краснодар, 2001. – 312 с.
4. *Липатов Ю.С.* Коллоидная химия полимеров. – Киев : Наукова думка, 1984. – 344 с.
5. *Минифай Б.У.* Шоколад, конфеты, карамель и другие кондитерские изделия / пер. с англ. под общ. науч. ред. Т.В. Савенковой. – СПб. : Профессия, 2008. – 816 с.
6. *Нечаев А.П.* Пищевая химия / А.П. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова. – СПб. : ГИОРД, 2003. – 640 с.
7. *Олейникова А.Я.* Технология кондитерских изделий / А.Я. Олейникова, Л.М. Аксенова, Г.О. Магомедов. – СПб. : РАПП, 2010. – 672 с.
8. *Способ* производства пектина и пищевых волокон из сахарной свеклы (RU 2261868).
9. *Справочник* по гидроколлоидам / под ред. Г.О. Филлипса, П.А. Вильямса; пер. с англ. под ред. А.А. Кочетковой и Л.А. Сарафановой. – СПб. : ГИОРД, 2006. – 536 с.

Аннотация. Приведены исследования стабилизации физико-химических процессов гелеобразования пектинов, протекающих в условиях пищевых производств.

Ключевые слова: полисахариды, пектин, степень этерификации, гелеобразование.

Summary. Research shows stabilization of physicochemical processes of pectins gelling occurring in conditions of food production.

Keywords: polysaccharides, pectin, esterification degree, gelling.