

**И. И. Осовская, А. П. Васильева,
А. М. Бородина**

**ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ГЛАВЫ
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2022**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«Санкт-петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»**
Высшая школа технологии и энергетики

**И. И. Осовская, А. П. Васильева,
А. М. Бородина**

**ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ГЛАВЫ
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Учебное пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2022

УДК 541.64
ББК 24.5я7
О 352

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, доктор химических наук,
профессор кафедры общей химии ВМА им. С. М. Кирова,
Н. Н. Химич;

кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой
материаловедения и технологии машиностроения

Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна
А. Н. Евдокимов

Осовская, И. И., Васильева, А. П., Бородина, А. М.

О 352 Дополнительные главы технологии поли-мерных материалов
Водорастворимые полимеры.: учебное пособие / И. И. Осовская, А. П.
Васильева, А. М. Бородина. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. — 63 с.

ISBN 978-5-91646-290-6

Учебное пособие соответствует программам и учебным планам дисциплины «Дополнительные главы технологии полимерных материалов» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология». Учебное пособие содержит сведения о природных полимерах растительного происхождения с акцентом на свойства камедей, агар-агара, крахмала и декстрина. Рассмотрены возможности их применения в медицине, в фармацевтике, в промышленной биотехнологии.

Пособие предназначено для подготовки бакалавров и магистров очной формы обучения.

УДК 541.64
ББК 24.5я7

ISBN 978-5-91646-290-6

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2022
© Осовская И. И., Васильева А. П.,
Бородина А. М. 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
РАЗДЕЛ 1. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	8
1.1. Гуаровая камедь.....	8
1.1.1. Технология производства и применение	10
1.1.2. Влияние гуаровой камеди на организм человека	14
1.2. Камедь рожкового дерева.....	14
1.2.1. Получение, свойства, применение камеди рожкового дерева.....	15
1.2.2. Камедь рожкового дерева в композиции с гуаровой камедью.....	17
1.3. Другие разновидности камедей природного происхождения	20
1.4. Декстрин – полисахарид растительного происхождения	22
1.4.1. Получение, свойства, применение декстрина	22
1.5. Полисахариды морских водорослей.....	27
1.5.1. Агар – полисахарид из красных морских водорослей	28
1.5.2. Получение, свойства, применение агара	29
1.5.3. Агар – полисахарид из бурых морских водорослей	33
1.5.4. Получение, свойства, применение бурых водорослей	33
Библиографический список к разделу 1	36
РАЗДЕЛ 2. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ БИОСИНТЕТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	40
2.1. Ксантановая камедь.....	40
2.1.1. Получение, свойства, применение ксантановой камеди.....	41
2.2. Пуллулан – полисахарид биосинтетического происхождения	43
2.2.1. Промышленное получение, свойства, применение пуллулана	44
2.3. Геллановая камедь – бактериальный полисахарид.....	47
2.3.1. Промышленное получение, свойства, применение геллановой камеди	48
Библиографический список к разделу 2	51
РАЗДЕЛ 3. ЖЕЛАТИН – ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ПОЛИМЕР ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ.....	53
3.1. Виды желатина	53
3.2. Получение желатина	54
3.3. Свойства желатина	57
3.4. Применение желатина.....	58
Библиографический список к разделу 3	61
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	62

ВВЕДЕНИЕ

Классификация полимеров по их растворимости в воде включает 4 группы полимеров. К первой группе принадлежат неионогенные водорастворимые полимеры с атомами кислорода или азота в составе основной цепи. Среди полиалкеноксидов лишь полиэтиленоксид растворим в воде. В свою очередь, полиметиленоксид не растворим в воде, даже несмотря на то, что он содержит в своем составе более высокую концентрацию кислорода, чем полиэтиленоксид. Этот полимер может быть синтезирован с различной молекулярной массой, вплоть до нескольких миллионов. Такие полимеры активно используются в косметических и фармацевтических композициях, в производстве керамики в качестве связующего и т.д. В случае полипропиленоксида в воде растворимы только олигомеры, а полимеры с более длинными цепями используются в качестве гидрофобных составных частей для получения поверхностно-активных веществ (ПАВ). В результате адсорбции полимеров на частицах система ведет себя в растворе подобно полимеру с бесконечно большой молекулярной массой.

В следующую – вторую группу водорастворимых полимеров входят полимеры, содержащие группы акриловой кислоты. Прежде всего это полиакриловая и полиметакриловая кислоты. Интересен тот факт, что растворимость в воде ПМАК выше, чем у ПАК. Это связано с тем, что полиметакриловая кислота образует спирали таким образом, что гидрофобные группы оказываются внутри них. Полиакриловая кислота и полиэтиленоксид в водном растворе образуют комплексы, в которых атомы водорода ПАК присоединяются к кислороду ПЭО. Также примером водорастворимого полимера с акриловой группой может послужить полиакриламид. Это очень гидрофильный полимер, он не чувствителен к добавкам солей, а также часто используется в качестве флокулянта, так как обладает высоким сродством к поверхностям из-за катионной природы при низких показателях pH.

В третьей группе водорастворимых неионных полимеров находятся виниловые группы. При проведении гидролиза поливинилацетата получают водорастворимый поливиниловый спирт, при условии, что степень гидролиза выше 86 %, так как стоит учесть, что при степени гидролиза выше 90 % для полного растворения продукта требуется нагревание. Будучи растворенным в горячей воде, ПВС остается в растворе и при охлаждении. Это происходит из-за образования внутримолекулярных водородных связей в твердом полимере. Еще одним хорошо растворимым полимером в воде является поливинилпирролидон. Этот полимер имеет слабоосновный характер и легко ассоциируется в водном растворе с анионными поверхностно-активными веществами, таким как додецилсульфатом натрия. Водные растворы ПВП используются в фармакологии, косметической промышленности и медицине, поскольку он малотоксичен и хорошо растворим в воде. Поливинилпирролидон применим также в составе моющих средств, в которых он несет одну из важнейших ролей, а именно предотвращает повторное осаждение загрязнений на очищаемую поверхность.

Четвертую, завершающую, группу водорастворимых полимеров составляют высокомолекулярные соединения природного происхождения, (олисахариды) – это линейные или разветвленные полимеры, построенные из углеводных мономеров. Среди перспективных соединений, рассматриваемых в качестве противотурбулентных агентов последние десятилетия, эффективными себя показали водорастворимые макромолекулы как природных, так и синтетических полимеров, такие как полиэтиленоксид, полиакриловая кислота, полиакриламид и поли-N-винилформамид. В зависимости от молекулярного веса отдельно взятого полимера можно судить о перспективности его применения в той или иной сфере для снижения гидравлического сопротивления. Важным условием проявления эффекта в данном случае становится эффективное смешение компонентов раствора высокомолекулярного полимера. Помимо прочего водорастворимые полимеры активно используются в медицине, в пищевой промышленности, в строительстве, при производстве косметической продукции и др.

Свойства растворов полисахаридов сильно зависят от степени замещения, степени разветвления и молекулярной массы. Полисахариды широко используются в пищевой промышленности в качестве гелеобразующих агентов. Прежде всего – это производные целлюлозы. Целлюлозу можно сделать водорастворимой за счет химического модифицирования. Обычно три гидроксильные группы в-ангидроглюкозы, из которой состоит полимерная цепь целлюлозы, служат местами модифицирования на начальных стадиях процесса. Глубина реакции с участием этих гидроксильных групп определяется средним числом прореагировавших групп. Карбоксиметилцеллюлозу получают путём реакции гидроксогрупп целлюлозы с монохлорацетатом. В результате этой реакции получается натриевая соль карбоновой кислоты с СЗ от 0,4 до 1,4 КМЦ производится обычно в виде соли; pK_a полимера – 4,4 и слабо зависит от СЗ. При нейтральных показателях pH большинство карбоксильных групп находится в диссоциированном состоянии, и КМЦ не проявляет поверхностной активности. Основным использованием КМЦ считается нахождение ее в составе моющих средств, в которых она предотвращает последующее осаждение уже адсорбированных от очищаемой поверхности частиц. Стоит заметить, что КМЦ также играет роль диспергатора в водоосновных красках и в составах для бумажных покрытий.

Гидроксиэтилцеллюлозу получают по реакции целлюлозы, которая изначально была погружена в щелочь для набухания, с этиленоксидом. Получившееся сырье является многофункциональным водорастворимым полимером, находящим массовое использование в роли загустителя, защитного коллоида, связующего и т.п. Молярное замещение выражается молярным соотношением этиленоксидных групп к гидроксильным группам целлюлозы. Свойства водных растворов гидроксиэтилцеллюлозы зависят как от СЗ, так и МЗ. Для хорошей растворимости в воде нужно проводить процесс так, чтобы степень замещения равнялась 0,65, а молярное замещение было равным 1,0.

К водорастворимым полисахаридам относятся камеди растительного происхождения и камеди, продуцируемые бактериями. Камеди являются

сложными органическими соединениями, образующимися в местах различных повреждений коры деревьев (насекомыми, а также в естественных трещинах) или при искусственных воздействиях на растение. Натеки камеди на воздухе постепенно твердеют, приобретая разнообразные формы, величину и окраску. Камедь продуцируют почти все органы растения, включая ствол, корни, ветви, листья и плоды. Таким образом, получается, что камедь – продукт естественного происхождения, а не созданная в научно-исследовательской лаборатории химическая добавка. Камедями являются содержащее, которое выделяют из надрезов растений и трещин растений или получают при переработке этих растений, а также к ним относятся препараты на основе полисахаридов, продуцируемых некоторыми видами микроорганизмов. Исходя из этого камеди делятся на ботанические и микробные. Существует следующая классификация камедей в зависимости от растений, из которых они вытекают: экссудаты (камеди акаций, камеди водорослей и мхов); гидроколлоиды (камеди семян). Ботаническими камедями являются: камедь карайи, гхатти, гуаровая камедь, камедь рожкового дерева, аравийская камедь (гуммиарабик) и др.

В последние годы полисахариды, продуцируемые бактериями, получили особое внимание, основанное на их широкой области применения не только в качестве наполнителя, но и в качестве функциональной молекулы со многими необходимыми фармацевтическими и терапевтическими свойствами. К биосинтетическим (микробным) относят ксантановую и геллановую камеди, пуллулан. Камеди представляют собой набухающие в воде или растворимые в ней полимеры моносахаридов – арабинозы, глюкозы, рамнозы, галактозы, уроновых кислот.

По химическим показателям камеди представляют собой либо кислые полисахариды с присутствием глюкуроновой и галактоуроновой кислот, либо кислые полисахариды с присутствием сульфатных групп или нейтральные полисахариды, чаще всего они встречаются в семенах. Полисахариды состоят из многих моносахаридных остатков, которые соединены друг с другом О-гликозидными связями. Большое разнообразие структурных особенностей полисахаридов, которое происходит из различий в моносахаридном составе, типах и узорах связей, формах цепей и степени полимеризации, диктует их физические свойства, включая растворимость, поведение потока, потенциал гелеобразования и/или поверхностные и межфазные свойства. По растворимости в воде камеди бывают: арабиновые (растворимые в воде), бассориновые (частично растворимые, а частично набухающие в воде) и церазиновые (нерастворимые в воде). Камеди нерастворимы в органических растворителях (спирты, различные эфиры), не горючи, осаждаются из водных растворов спиртов. Тем самым они отличаются от натеков смол и веществ каучуковой природы. В высушенном состоянии камеди – стеклообразные аморфные массы, с водой дают вязкие растворы, иногда употребляемые как загустители красок. Камеди не кристаллизуются, с водой дают вязкие растворы, а при кипячении с кислотами распадаются на сахаристые вещества. Химическая модификация обеспечивает дополнительные источники гидроколлоидов или камедей с улучшенной функциональностью.

Структурное разнообразие также диктует уникальные функциональные свойства, проявляемые каждым полисахаридом. Полисахариды, которые доступны для использования в пищевой и не пищевой промышленности в качестве стабилизаторов, загустителей и гелеобразователей, ингибиторов кристаллизации, инкапсулирующих агентов, также называются гидроколлоидами или камедями. Рассмотрению этой четвёртой группы полимеров посвящены следующие разделы данного пособия.

РАЗДЕЛ 1. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Водорастворимые полимеры являются одним из наиболее перспективных классов высокомолекулярных соединений и находят все более широкое применение. Основным преимуществом природных растительных полисахаридов является низкая стоимость, однако их технологические показатели невысоки, что сужает область применения [1]. Поэтому используют химически модифицированные производные целлюлозы, крахмала и гуара, обладающие комплексом необходимых технологических свойств. Применение водорастворимых полимеров в качестве клеев, адгезивов, связующих, а также упаковочных материалов связано с потерей растворимости в процессе переработки. Эффективность применения водорастворимых полимеров для снижения турбулентности потока, а следовательно, и затрат на перекачку жидкости по трубопроводу или повышения давления на выходе из него тесно связана с условиями транспортировки жидкости реологией, физическими и химическими характеристиками добавок. Различные полимерные добавки могут быть использованы в промышленности и народном хозяйстве, начиная от тушения пожаров и заканчивая агропромышленным комплексом и медициной, потенциал их применения сложно переоценить. Водорастворимые полимеры активно используются, в пищевой промышленности, в строительстве, при производстве косметической продукции и др.

1.1. Гуаровая камедь

Гуаровую камедь производят в виде порошка из семян растения, которое называется гуар (рис.1).



Cyamopsis tetragonoloba

Рисунок 1. *Cyamopsis tetragonoloba*

С 1907 года из гуарового дерева промышленно начали извлекать растительное сырье. В 1957 г. гуаровая камедь была внедрена на международный рынок. На сегодняшний день 80 % гуаровой камеди поставляется из Индии. Также гуаровую камедь производят в США, Африке, Канаде и Австралии.

По химическому строению гуаровая камедь представляет собой

полисахарид растительного происхождения [2]. Молекулярная структура представляет собой прямую цепь, образованную галактозой и маннозой, остаток галактозы – 1,6 присоединен к каждому второму β 1,4-связанного остатка маннозы (рис. 2).

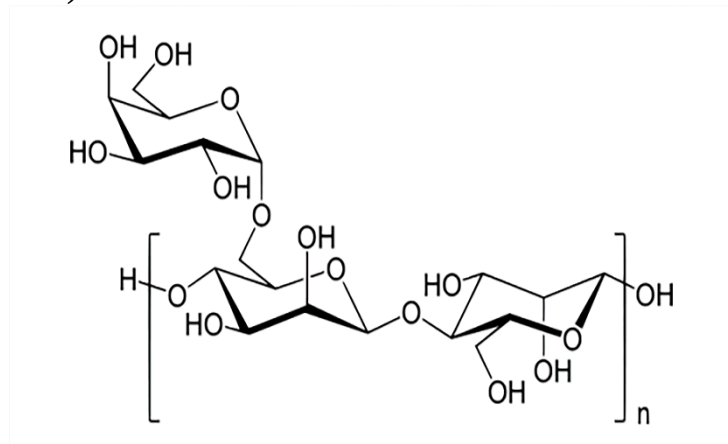


Рисунок 2. Структурная формула гуаровой камеди

Гуаровая камедь благодаря высокой степени разветвленности хорошо растворяется в холодной и горячей воде, образуя вязкие жидкости без вкуса и запаха. Вязкость зависит от температуры, времени и концентрации. Сильные кислоты и щелочи приводят к уменьшению вязкости из-за разрушения белка. Сильные кислоты провоцируют гидролиз. Растворы гуаровой камеди стабильны при температуре не выше 80 °С и рН 4 – 10,5. Из литературы не ясно, что происходит с гуаровой камедью при РН выше 10,5 и ниже 3. Гуаровая камедь не растворима в углеводородах, жирах, спиртах. Недостаток гуаровой камеди – это неустойчивость структуры в кислых средах. Для применения в продуктах, имеющих значение рН до 3,5, разработаны марки модифицированной гуаровой камеди. Основные функциональные свойства модифицированной гуаровой камеди в этих продуктах – обеспечение водосвязывания, придание ощущения однородности [3–5].

Камедь является соедержимым, которое выделяют из надрезов растений и их трещинок или же получают при переработке данных растений, а также к ним относятся препараты на основе полисахаридов, продуцируемых некоторыми видами микроорганизмов. Исходя из этого камеди делятся на ботанические и микробные. Гуаровая камедь относится к ботаническим. Ботанические камеди разделяются на экссудаты (смолы, выделяемые растениями) и гидроколлоиды (получаемые из семян). Ботаническими камедями являются: камедь карайи, гхатти, гуаровая камедь, камедь аравийская и рожкового дерева, гуммиарабик. Гуаровая камедь, или же гуаран — это растительный продукт, польза которого как стабилизатора, загустителя применяется в пищевой промышленности, как добавка Е 412, без вреда для организма. Гуаровая камедь имеет большое количество полезных жирных кислот (табл. 1).

Камедь производится в виде белого или желтоватого порошка, который хорошо растворяется в воде и имеет специфический запах. Гуар получают из экстракции семян гуаровых бобов – плодов индийской акации. В каждом таком

15-сантиметровом бобе находится до трех маленьких семян, которые богаты высшим полисахаридом – галактомином, или же камедью. Камедь – это выступающий на поверхности растения густой древесный сок или смола [6, 7].

Гуаровая камедь как растительный полимер, имеющий простые сахара (галактозу), является гидроколлоидом – веществом, которое при растворении в воде и иных жидкостях способно образовывать гелеобразные консистенции, устойчивые к замораживанию. Такое свойство имеет высокую пользу для пищевой промышленности и активно применяется для сгущения различных продуктов. Характерно, что добавление кислот или солей не меняет вязкость раствора гуаровой камеди.

Таблица 1 – Состав гуаровой камеди

Галактоманнан	85 %
Белок	5 %
Вода	12 %
Нерастворимый в кислоте осадок или сырые волокна	2 %
Жир	0,7 %
Зольность	0,7 %

Гуаровая смола имеет хорошую совместимость с другими растительными гидроколлоидами: агаром, камедью рожкового дерева, пектином, метилцеллюлозой.

По химическим показателям камедь представляет собой кислые полисахариды с присутствием глюкуроновой и галактоуроновой кислот. По растворимости в воде камедь полностью арабиновая, т.е. растворимая в воде.

1.1.1. Технология производства и применение

Современное производство гуаровой камеди осуществляется в масштабах промышленного производства. В природе гуаровая камедь содержится в зернах однолетнего стручкового растения, произрастающего в Индии. Для получения смолы перемалывают семена *Cyamopsis tetragonoloba* L [8, 9]. Эндосперм семян гуара перемалывается в порошок с использованием механического воздействия. Далее неоднородный порошок просеивают и доводят компонент до мелкодисперсного порошкового состояния. Химические реагенты в данной технологии не используются [10]. После проведения многоэтапной очистки можно получить компонент, для которого характерен тонкий помол и высокая вязкость. Это определяется увеличением галактоманнана в гуаровой камеди.

На предприятия камедь поставляют в виде порошка с бледно-белым оттенком. Ведущими производителями и экспортёрами считаются Индия и Пакистан. Но, кроме этого, дерево, семена которого служат источником гуара, растет также в США, Австралии, странах Африки, в Канаде – в данных регионах налажено производство гуаровой камеди.

Широкое применение гуаровой камеди обусловлено ее растительным происхождением, нетоксичностью и биоразлагаемостью [11, 12]. Сферы использования гуаровой камеди:

- пищевая промышленность – с помощью гуара достигается необходимая вязкость блюд, формируют всевозможные желе, стабилизируют эмульсии. Использование желатина, как загустителя в блюдах, часто ограничено вследствие его животного происхождения, этот фактор неприемлем по религиозным основаниям и диетическим предпочтениям. Для замены желатина предпринимались попытки применить полисахариды, главным образом, йота-каррагинан, впрочем, его практическая ценность лимитирована высокой стоимостью;
- текстильная промышленность – проклейка, отделка и полиграфия;
- бумажная промышленность – улучшенное формирование листа, сгибание и более плотная поверхность для печати;
- производство взрывчатых веществ – в качестве гидроизоляционного агента в смеси с нитратом аммония, нитроглицерином;
- косметическая промышленность – загуститель в зубных пастах, кондиционер в шампунях (обычно в химически модифицированной версии);
- фармацевтическая промышленность – в качестве связующего или дезинтегратора в таблетках; основной ингредиент в некоторых слабительных;
- нефтебуровая промышленность.

В большинстве продуктов она применяется в концентрации 0,5 %, но может быть использована и в более низких концентрациях [13]. Считается, что гуаровая камедь практически не всасывается в кишечном тракте и содействует уменьшению аппетита, а также довольно действенно снижает уровень холестерина и насыщенных жиров в организме.

Применение гуаровой камеди в нефтебуровой промышленности

В нефтяной промышленности, работах по повышению нефтеотдачи пластов в виде раствора, обладающего высокой пластической вязкостью, образующего прочные связанные гели (при нетрудном сшивании соединениями бивалентных металлов, например, боратами) с 3–4-кратным увеличением вязкости. Гуаровая камедь предотвращает потерю воды из вязкого бурового раствора при использовании во время бурения нефтяных скважин и хорошо суспензирует бентонитовую глину, применяемую в буровом растворе. Гуаровая камедь хорошо выполняет эти функции [14, 15]. В это же время является дешевой, а значит доступной, по сравнению с другими загустителями, которые используются для бурового раствора. Однако гуаровая камедь имеет один недостаток для этой отрасли – она является менее термостабильной при температуре выше 90 °С. Чтобы устранить этот недостаток, используют ее гидроксипропильные производные, которые более термостабильны. Для повышения добычи нефти посредством гидравлического разрыва пласта, в скважину под давлением закачивают расклинивающее средство, например, песок, суспензированный в загущенном гуаром или гидроксипропилгуаром

растворе, с целью создания и расширения трещин в горных породах и обеспечения просачивания нефти/газа в скважину. За счет образования поперечных связей с боратом или ионами переходных металлов, Zr и Ti, часто происходит желатинизация инъецированной гуаровой камеди. После завершения гидравлического разрыва гель разрушают и вымывают, причем после разрушения остается минимальное его количество.

В России нет собственного гуара, и это волнует нефтяников. Дело в том, что гуаровая камедь нашла применение не только в пищевой, но и в нефтегазовой отрасли – при разработке жидкостей для гидравлического разрыва пласта (ГРП). В этих отраслях промышленности она также играет роль загустителя – придает жидкости необходимую вязкость [16–18]. Заменить ее практически нечем: химические аналоги стоят значительно дороже. Между тем потребность в гуаровой камеди станет возрастать, так как ГРП сегодня проводится на значительной части новых скважин, которые строятся на активах «Газпром нефти».

В «Газпром нефти» был запущен партнерский технологический проект, чтобы снизить зависимость от импортного гуара. Проект ориентирован на создание комплекса новых технологий, которые позволят выращивать на территории России эту культуру, эффективно собирать и перерабатывать ее, получая вещество с нужными для изготовления гелей ГРП характеристиками и по конкурентоспособной на российском рынке стоимости.

Климат даже в южных регионах России значительно отличается от индийского, и это не позволяет просто посадить семена и ждать урожая: требуется серьезная работа по подбору наиболее подходящих сортов. Есть свои трудности, связанные и с организацией сбора гуаровой камеди, который в Индии проводится вручную. В России предполагается для этого использовать новые механизмы и инструменты, механизированную уборочную технику, работающую от автономных источников энергии (например, солнечных батарей). Наконец, понадобится создать технологию и организовать производство конечного продукта. По данным направления с партнерскими организациями «Газпром нефть» уже ведет работу. Предполагается, что опытная партия гуаровой камеди для испытаний на активах компании будет получена осенью 2020 года.

Гуаровую камедь начали производить в западных регионах Индии и Пакистана, откуда идет до 80 % её поставок на мировой рынок. С начала XX века её признали растением, пригодным для использования человеком, а в производственных масштабах её стали производить после Второй мировой войны, в основном, в качестве загустителя: в начале для изготовления бумаги и тканей, зубной пасты, шампуней, а позднее – в производстве пищевых продуктов.

Гуаровую камедь чаще всего применяют в пищевой промышленности в качестве загустителя [22–25]. С помощью гуара достигается необходимая вязкость блюд, формируются всевозможные желе, стабилизируют эмульсии. Чтобы получить желаемый результат, необходимо принимать во внимание температуру, правильно рассчитать время, найти нужную концентрацию и

определился со скоростью перемешивания. Загуститель – гуаровая камедь способен придать вязкость продукту, в том числе и при растворении в холодной воде. Но в этом случае время ожидания эффекта может достигать четырех часов. В косметологии применяется в качестве пленкообразующего агента в производстве шампуней, кремов и в других косметологических средствах.

Применение гуаровой камеди связано с созданием структурированных гелей. Во взаимодействие с порошком могут вступать такие компоненты, как агар-агар, каррагинаны, пектины, метилцеллюлоза. В соединении с ксантановой камедью проявляет синергизм:

- регулирует вязкость;
- стабилизирует эмульсии;
- придает кремообразную консистенцию эмульсионным продуктам;
- стабилизирует взбитость;
- повышает эластичность эмульсионных смесей.

Гуаровая камедь применяется в пищевой промышленности как модулятор вязко-упругих свойств. Было изучено воздействие регулятора консистенции – гуаровой камеди на реологические свойства кетчупа. Установлено, что камедь при эквивалентных концентрациях создаёт более вязкую смесь, чем крахмал. Установлено в итоге сравнения, что необходимая концентрация камеди для применения в кетчупе в 10 раз меньше, чем крахмала, необходимая концентрация составляет 0,6 % - 0,8 %. Было изучено воздействие регуляторов консистенции: крахмала, ксантановой, гуаровой камеди и камеди рожкового дерева, альгината натрия, пектина на реологические свойства мороженого [19]. Установлено, что при эквивалентных концентрациях камеди создают более вязкие растворы, чем крахмал. В результате сравнения камедей установлено, что гуаровая камедь способствует созданию более вязких растворов мороженого. При использовании камеди во время оценки от стандартного вкуса отличия не установлены. Использование желатина часто ограничено вследствие его животного происхождения, этот фактор неприемлем по религиозным основаниям и диетическим предпочтениям. Для замены желатина предпринимались попытки применить полисахариды, главным образом йота-каррагинан, впрочем, его практическая ценность лимитирована высокой стоимостью. Методом применения бинарных систем исследовалась вероятность получения экономически действенных заменителей желатина в маршмеллоу, состоящих из полисахаридов растительного и микробного происхождения. В исследовании применялись камеди гуаровая и рожкового дерева в качестве структурообразующих полисахаридов. Экспериментальные образцы были подвергнуты органолептической оценке, и в последующем более перспективные из них были исследованы в сравнении с традиционным маршмеллоу методом инструментального измерения анализа текстуры, содержания и активности воды. При использовании синергетических комбинаций 0,8 % ксантана с 0,7 % гуаровой камеди и 0,64 % сывороточного или же яичного белка были получены наилучшие результаты. В вегетарианских системах питания могут применяться конечные продукты, они сравнимы по качеству и текстуре с классическим маршмеллоу на основе желатина.

1.1.2. Влияние гуаровой камеди на организм человека

Многие беспокоятся за состояние своего здоровья, поэтому не спешат добавлять в рацион новые ингредиенты. Научным методом подтверждено нейтральное воздействие на организм человека [20, 21]. С помощью гуаровой камеди возможно избавиться от лишних насыщенных жиров, смола способна снизить аппетит и уровень холестерина в крови, содействует очищению организма от токсичных веществ. Во многих европейских странах камедь применяется в том числе и для приготовления продуктов для детей. Порошок гуаровой камеди добавляют в средства, служащие для профилактических мероприятий атеросклероза.

Использование в пищу добавки Е 412 ведет к снижению веса. Продукты с гуаровой камедью быстрее вызывают ощущения насыщения. Кроме того, добавка уменьшает аппетит, выводит из организма избыток жидкости, запускает обмен веществ. Легкий слабительный эффект, который оказывает камедь, решает проблему запоров.

И все же гуаровая камедь несет больше вреда или пользы? Главный секрет в пропорциях, не рекомендовано принимать гуаровую камедь в больших количествах, так как это может вызвать аллергию и нарушение работы желудочно-кишечного тракта. В блюда гуаровая камедь добавляется по несколько граммов, так, что переживать за передозировку не приходится. Гуаровая камедь – полезная альтернатива глютену. В случае если же вещества нет под рукой, заменить его можно другими текстурами со схожими качествами. Продукт хранят в сухих и прохладных местах, в герметичных пакетах и контейнерах. Попадание прямого солнечного света на упаковку нежелательно для камеди. При соблюдении условий добавка сохраняет полезные свойства в течение 12–18 месяцев.

1.2. Камедь рожкового дерева

Камедь рожкового дерева, известная многим также как Е 410 – соединение, используемое в роли эмульгирующего либо стабилизирующего компонента. Химическое строение камеди плодов рожкового дерева состоит из разветвленных р-1,4-D-галактоманнанных единиц (рис. 3), сходно с гуаровой камедью – стабилизатора, получаемого из семян горохового дерева, произрастающего в Пакистане и Индии, и представляет собой полимер, состоящий из неионных молекул остатков более чем 2000 простых и сложных моносахаридов [22]. В итоге остается уже полностью готовая продукция — порошкообразный элемент желтовато-белого окраса без характерного запаха.

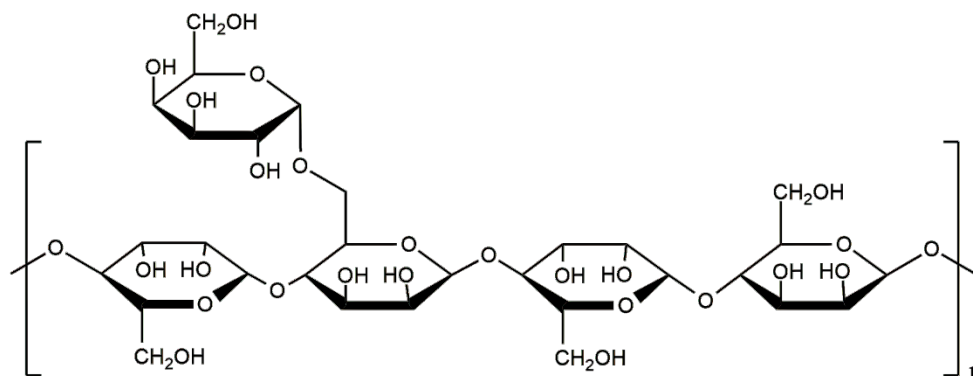


Рисунок 3. Химическое строение камеди плодов рожкового дерева

Бобы содержат полисахарид в своей структуре. Речь идет о полигалактоманнанах. Именно благодаря данной субстанции они отличаются своей твердостью и постоянством массы (0,2 г). Впервые подобная закономерность была замечена ещё в Риме. Жители быстро придумали точку использования данной особенности. Каждое зернышко считалось единицей веса – карат. Они успешно применялись в торговле. Поскольку растительное сырьё невозможно получить везде, появились целые корпорации, занимающиеся разведением, обработкой и доставкой сырья по всей планете.

1.2.1. Получение, свойства, применение камеди рожкового дерева

Получение. Получение вещества происходит из бобов стручков рожкового дерева цератонии – средиземноморской акации, название которой на латыни звучит как *Ceratonia siliqua* (рис. 4), сем. *Caesalpinaceae*. Длина плодовой части составляет около 10–25 см, а ширина – до 4 см. Для получения готового продукта потребуется сделать некоторые обработки. Зачастую речь идет о механической и просеивательной процедуре [23]. Бобы растения, произрастающего на побережье Средиземного моря, измельчаются на шелуху (30–35 %), эндосперм (40–45 %) и ростки (20–25 %). Измельченные частички эндосперма представляются в качестве так называемой камеди рожкового дерева.



Ceratonia siliqua

Рисунок 4. *Ceratonia siliqua*

Крупнейшими экспортерами камеди рожкового дерева является тройка стран: Италия, Испания, Марокко. Производство вывело данный ряд государств на новый уровень экономического развития.

Свойства. По химическому составу добавка сходна с гуаровой камедью [23]. Камедь рожкового дерева отличается тем, что сохраняет свои свойства как в кислой и соленой средах, так и при нагревании.

Стабилизатор обладает такими характеристиками, как:

- высокая вязкость (3100). Растворяется полностью только в горячей воде при температуре не менее 85 °С. Существуют модификации вещества, обладающие способностью растворения и в холодной воде;
- является сильным синергистом, оказывающим влияние на свойства иных коллоидов;
- сохраняет и усиливает вкус различных ароматов продуктов.

Применение. При использовании пищевой добавки в процессе охлаждения продукта происходит замедление образования ледяных кристаллов, в результате чего образуется однородный структурированный гель. Смешиваясь с ксантаном, альгинатом и другими эмульгаторами, камедь плодов рожкового дерева усиливает их желирующие свойства, благодаря чему добавка Е 410 нашла широкое применение в производстве молочных продуктов, мороженого, плавленых сыров. Камедь рожкового дерева практически нерастворима в холодной воде. Для гидратации и восстановления максимальной вязкости камедь необходимо разогреть.

Полисахарид должен в разы усиливать вкус и послевкусие продукции питания, придавать особый аромат [24]. Это ценится в мясной и перерабатывающей промышленности (изготовление колбасных изделий). Важно отметить, что благодаря достижениям современной науки и техники удалось синтезировать новые подвиды природного элемента. Аналоги вещества легко растворяются в любых жидкостях разной температуры.

Стабилизатор обладает рядом ценных, уникальных характеристик. Главные свойства камеди: сильная синергия – активно влияет на свойства других коллоидных элементов; длительно хранит аромат и вкус разнообразной продукции. Добавляя пищевой элемент в готовый продукт, при охлаждении в нем замедляются все процессы образования ледяных кристаллов. Таким образом на производстве достигают образования однородного геля, который имеет упорядоченную структуру. При смешивании элемента с ксантановой камедью, альгинатом, камедь рожкового дерева в разы усиливает их качества. Примечательно, что при охлаждении элемент Е 410 резко и кардинально меняет свое состояние, превращаясь в кристаллический лед либо гель. Главный плюс стабилизатора – соединение и влияние на другие вещества. К примеру, нерастворимые компоненты после взаимодействия с камедью превращаются в растворимые элементы.

Камедь рожкового дерева известна как пищевой и косметический ингредиент со стабилизирующими, эмульгирующими, загущающими, слабо гелеобразующими свойствами, является веществом для капсулирования [25]. Добавка Е 410 нередко применяется в производстве молочных продуктов,

мороженого, сырной и кисломолочной продукции. Камедь рожкового дерева нередко используется в производстве овощных и фруктовых консервов, к примеру, консервированной моркови и соленых огурцов; консервированной скумбрии, сардин, маргарина с пониженной жирностью (до 10 г/кг), сыра, творога, ароматизированных йогуртов, сливок, бульонных кубиков, майонеза и кетчупа. Также пищевая добавка может включаться в состав теста для изготовления хлебобулочных изделий с целью сохранения их свежести, а также джемов, мармеладов, желе и других подобных продуктов. Камедь – стабилизатор, обеспечивает прочность консистенции, увеличивает вязкость. Камедь рожкового дерева подчеркивает вкусовую уникальность. В случае добавления совместно с ксантановой камедью, каррагинаном усиливает их загущающее влияние. Камедь разрешена в качестве добавки к детскому питанию. Применяется для прикорма грудничков. Камедь нельзя назвать аллергенным агентом. При непосредственном контактировании он никогда не вызывает раздражения либо другие изменения покровов, более того, осуществляет благоприятную роль. Попадая в кровь, способствует снижению концентрации холестерина, дает чувство полного насыщения.

1.2.2. Камедь рожкового дерева в композиции с гуаровой камедью

Камеди гуара и рожкового дерева сходны в том, что полуацетальные связи, которые объединяют остатки моносахаридов, относительно нестойки. Присоединяя воду, галактоманнаны способны гидролизироваться. Процесс катализируют ионы водорода. Поэтому в кислых средах (при pH меньше 3.2) гуар и камедь рожкового дерева не способны образовывать долговременно стабильные растворы. Заметное влияние на процесс гидратации оказывают слабодиссоциированные органические кислоты (уксусная, лимонная, винная, молочная). Внесение такой кислоты вначале гидратации приводит к потере системой 10–20 % вязкости [26].

Таким образом, индивидуальное использование камедей гуара, рожкового дерева и тары ограничено большим количеством дестабилизирующих факторов. В большинстве случаев их используют в сочетании с другими гидроколлоидами, в так называемых стабилизационных композициях.

Одно из основных условий эффективного использования гидроколлоидов в конкретной пищевой системе – полное их растворение, которое зависит от химической природы. Растворимость повышается в присутствии в гидроколлоидах ионизированных групп (сульфатных и гидроксильных), которые повышают гидрофильность (каррагинаны), а также при наличии в молекулах полисахаридов боковых цепей, что улучшает гидратацию (ксантан).

Растворимость снижается в присутствии факторов, которые способствуют образованию связей между полисахаридными цепями: наличие неразветвленных зон и участков без ионизированных групп (камедь рожкового дерева); присутствие ионов кальция или других поливалентных катионов, которые вызывают сильное взаимодействие полисахаридных цепей, что препятствует растворению (пектины). Растворы камеди ксантана высоко

псевдопластичны. При увеличении сдвигового усилия резко понижается вязкость. После снятия усилия начальная вязкость восстанавливается почти мгновенно. Вязкость растворов камеди ксантана относительно нечувствительна к температурным изменениям. Пектин растворим при комнатной температуре, а камеди проявляют разную способность к растворению, которая зависит от температуры. Камедь гуара растворима при комнатной температуре. Камедь рожкового дерева растворима только при нагревании. Камедь ксантана растворима при комнатной температуре.

Важное свойство некоторых полисахаридов – способность образовывать гели. Свойства гелей существенно зависят от природы гидроколлоида. Упругие, когезивные гели формируются соединением молекул камеди рожкового дерева и камеди ксантана при нагревании и последующем охлаждении. Сила геля камедь ксантана/камедь рожкового дерева зависит от соотношения камедей в растворе и pH системы. Смеси камеди ксантана и рожкового дерева могут эффективно использоваться для изменения текстуры гелей на основе агара и каппа-каррагинана. Камедь гуара не образует гель с ксантаном, но дает синергетическое увеличение вязкости, которое зависит от pH и концентрации ионов. Целенаправленное использование различных гидроколлоидов позволит регулировать ход технологического процесса и улучшить качество готовых изделий. Наиболее эффективным является одновременное использование нескольких гидроколлоидов в составе стабилизационных смесей. Известно, что ксантановая камедь вступает в синергетическое взаимодействие с галактоманнанами, результатом такого взаимодействия является повышение вязкости или гелеобразование. Взаимодействие ксантан-галактоманн включает упорядоченную конформацию ксантана. В отсутствие электролита ксантан может самоассоциировать, но в присутствии галактоманнана имеет место конкуренция самоассоциации ксантана и ассоциации ксантан-галактоманнан, причём последняя предпочтительнее, так как галактоманнан не несёт электрического заряда. При наличии электролита макромолекулы ксантана могут находиться в упорядоченной конформации при относительно высоких температурах, но самоассоциация или ассоциация с галактоманнаном с повышением температуры ингибируется. При низких температурах, вследствие экранирования заряда, самоассоциация предпочтительнее ассоциации с галактоманнаном, в результате чего возникает более слабая структура геля (рис. 5). Предложенная модель (рис. 5 а) включает переход клубок-спираль типа ER для ксантана и её кооперативную ассоциацию с «гладкой» областью цепи галактоманнана. МкКлири несколько модифицировал эту модель, отметив, что ксантан может взаимодействовать и с «ворсистой» областью макромолекулы галактоманнана при условии, что боковые цепи направлены в сторону, противоположную ксантану.

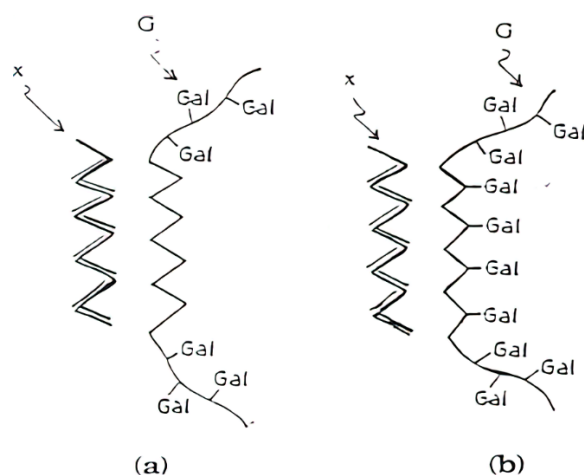


Рисунок 5. Молекулярная модель взаимодействия ксантана с галактоманнанами (x – ксантан, G – галактоманнан): (a) модель Ди, (b) модель МкКлири

Синергетический эффект в смесях ВЭП и альгината натрия, как показано в работах многих исследователей, формируется с получением систем типа «egg-box model». Теоретически и экспериментально изучена возможность комбинирования НПС в системах с сывороточным белком. Экспериментальные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики тройных систем гидроколлоидов

Тройная система гидроколлоидов	Концентрация, % (соответственно)	Текстурные свойства системы
ВЭП – альгинат натрия – СБ	0,1 – 0,1 – 0,4	Система вязкая, однородная
ВЭП – альгинат натрия – СБ	0,2 – 0,1 – 0,4	Система вязкая, однородная
ВЭП – альгинат натрия – СБ	0,2 – 0,3 – 0,4	Эластичный гель
Ксантановая камедь – камедь конжака – СБ	0,1 – 0,1 – 0,4	Система вязкая, однородная
Ксантановая камедь – камедь конжака – СБ	0,2 – 0,2 – 0,4	Система вязкая, однородная
Ксантановая камедь – камедь конжака – СБ	0,5 – 0,2 – 0,4	Эластичный гель
Ксантановая камедь – КРД – СБ	0,1 – 0,1 – 0,4	Система вязкая, однородная
Ксантановая камедь – КРД – СБ	0,2 – 0,2 – 0,4	Эластичный гель
Ксантановая камедь – КРД – СБ	0,5 – 0,3 – 0,4	Эластичный гель
Ксантановая камедь – гуаровая камедь – СБ	0,1 – 0,1 – 0,4	Система вязкая, однородная
Ксантановая камедь – гуаровая камедь – СБ	0,1 – 0,2 – 0,4	Система вязкая, однородная
Ксантановая камедь – гуаровая камедь – СБ	0,5 – 0,3 – 0,4	Эластичный гель

Экспериментально установлены концентрации ВЭП – альгинат натрия – СБ (0,2–0,3–0,4 %), способствующие получению эластичного геля в условиях, при которых ни один из полисахаридов не желирует, т.е. в отсутствии сахара,

который необходим для застудневания растворов пектина, и в отсутствии ионов кальция, необходимых для желирования альгината. В данном случае следует отметить, что формирование мягкого геля происходит еще и благодаря наличию в системе сывороточного белка. Связано это с тем, что альгинат натрия является полиэлектролитом и в смешанной системе электростатически взаимодействует с другими гидроколлоидами (в конкретном случае – с сывороточными белками и ВЭП).

Камедь конжака (0,2 %) проявляет синергетическое взаимодействие с ксантановой камедью (0,5 %) и СБ (0,4 %) с образованием эластичного геля. Хотя природа этого взаимодействия по-прежнему вызывает много споров. Общепринято считать, что ксантановая камедь взаимодействует с незамещенными («гладкими») участками молекул камеди конжака. Данный процесс усиливается за счет сшивания полимерных цепей молекулами сывороточного белка.

Синергизм гелеобразования с получением эластичных и термообратимых гелей наблюдается также в системах СБ (0,4 %) с ксантановой камедью (0,2–0,5 %) и камедью рожкового дерева (0,2–0,3 %), и/или гуаровой камедью (0,3 %) (табл. 2). Этот синергизм можно объяснить межмолекулярным взаимодействием упорядоченных спиралей ксантановой камеди и открытых областей маннана вдоль молекул полимеров галактоманнанов и сывороточных белков.

Таким образом, используя смеси пищевых гидроколлоидов, можно регулировать текстуру пищевых систем с получением новых улучшенных реологических, структурно-механических, органолептических и функциональных свойств готовых продуктов [27]. В работе теоретически и экспериментально обоснован выбор пищевых волокон и их бинарных композиций; проведена комплексная оценка технологической эффективности пищевых волокон в различных пищевых системах для возможного применения в технологиях продуктов на молочной основе. Изучены ассоциативные взаимодействия в системах различных НПС и СБ с целью расширения их функционально-технологических свойств и получения продуктов с улучшенными технологическими свойствами.

1.3. Другие разновидности камедей природного происхождения

Аравийская камедь (гуммиарабик). Аравийскую камедь извлекают из трещин стволов сенегальской акации (*acacia seyal*). Эта смола также носит название гуммиарабик (*Gummi arabicum*). Камедь представляет собой высохший сок из коры акации, разновидности которой произрастают в Судане и других областях Северной Африки и Ближнего Востока. Гуммиарабик является одним из давно известных связующих веществ и загустителей, и его значение почти не уменьшилось, несмотря на применение в настоящее время других природных и синтетических высокомолекулярных веществ [17].

Согласно Херсту, макромолекулы гуммиарабика разветвлены, и различные ангидромонозы (арабиноза, галактоза, глюкоза, рамноза, глюкуроновая кислота) связаны 1,3-, 1,4- и 1,6-глюкозидными связями (рис. 6).

Клеящие свойства гуммиарабика указывают на разветвленную структуру макромолекул, что справедливо также для разветвленного амилопектина. Молекулярные массы гуммиарабика составляют 200000–250000.

Гуммиарабик является полностью аморфным полимером. Его макромолекула, по данным светорассеяния, представляет собой жесткую спираль.

По составу гуммиарабик – это смесь сложных органических соединений, состоящих большей частью из глюкозидо-гуммикислот, например, арабиновой кислоты и ее кальциевых, магниевых и калиевых солей.

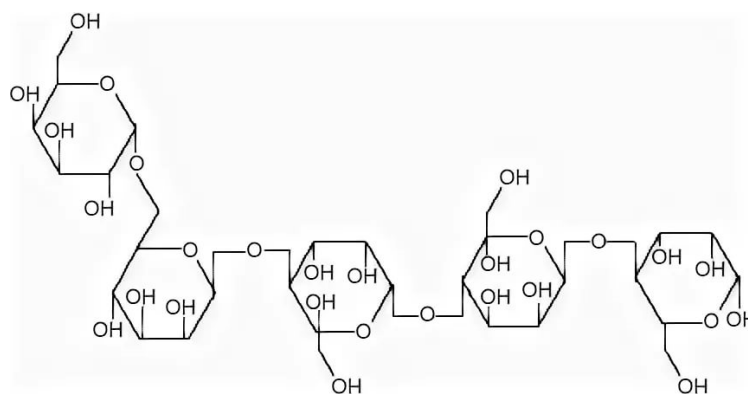


Рисунок 6. Структурная формула гуммиарабик

Полученное вещество нетоксично, легко растворимо в воде, бесцветно, без запаха и вкуса. Данное вещество является пищевой добавкой Е 414. Благодаря своим свойствам гуммиарабик применяется в таких областях как живопись, керамика, печатная графика. В живописи его применяют в роли связующего клеевых красок акварельной живописи. Для получения акварельной краски гуммиарабик растворяют в дистиллированной воде, получают клеевой раствор и смешивают с пигментами. Также гуммиарабик входит в состав некоторых гуашей. Но у гуммиарабика есть большой минус – это его высокая стоимость, поэтому его обычно заменяют более дешевыми веществами. Производство гуммиарабика составляет 22700 т/год.

Камедь карайи. Камедь карайи извлекают из надрезов тропических деревьев семейства *Sterculiaceae*, прорастающих в Индии. Производится в основном в Индии и Пакистане. Камедь карайи часто применяют вместо трагаканта, ввиду ее более низкой стоимости. Данная смола обладает рядом свойств: набухает при низких температурах; способствует образованию пены; плохо растворима в холодной воде; растворы имеют слабокислый запах. Камедь карайи нашла свое применение в пищевой промышленности (пищевая добавка Е 416) [21]. Так как она является вредным пищевым стабилизатором, ее запрещено использовать в производстве продуктов для детей.

Трагакант. Трагакант – камедь, которая вытекает из трещин ветвей некоторых растений рода Астрагал (*Astragalus*) семейства Бобовые (*Fabaceae*).

Является одним из первых природных полимеров, который применялся раньше в технологии и фармакологии. Трагакант – это роговой, слегка окрашенный материал, который разбухает и частично растворяется в воде. Его растворимая часть называется трагакантином, или трагакантиновой кислотой, а нерастворимая – бассорином. Трагакантин является полиэлектролитом, обладающим высокой вязкостью, которая зависит от pH и ионной силы [25]. Молекулярная масса растворимого трагакантина составляет 840000. Растворимый трагакантин состоит главным образом из глюкуроновой кислоты и L-арабинозы. Кислая часть, по-видимому, построена из цепей, состоящих из остатков D-галактурановой кислоты. Некоторые карбоксильные группы метилированы, а несколько L-фукопиранозных и D-ксилопиранозных остатков прикреплены к главной цепи. В продуктах гидролитического расщепления полисахарида, помимо галактурановой кислоты, найдены D-ксилоза, L-фукоза, D-галактоза и L-арабиноза.

Свойства камеди трагакант: запах отсутствует, хорошо растворим в горячей воде, не растворяется в холодной воде, слабо растворим в органических растворителях, на вкус пресноватый, повышается вязкость при долгом хранении. Трагакант используют в пищевой (добавка Е 413), лакокрасочной отраслях. В фармацевтической промышленности используется вместо гуммиарабика как связующий компонент.

Камедь Гхати. Камедь Гхати выделяется из надрезов деревьев вида *Anogeissus latifolia*. Камедь гхати хорошо растворима в холодной воде, применяется в качестве стабилизатора вместе гуммиарабиком или заменяет его, так как из нее получают более вязкие растворы [26]. Является пищевой добавкой Е 419, на данный момент запрещена для применения в РФ.

1.4. Декстрин – полисахарид растительного происхождения

1.4.1. Получение, свойства, применение декстрина

Техническое производство. Декстрин, или искусственная камедь, готовится из крахмала, преимущественно картофельного, как более дешевого, иногда пшеничного (чаще – более низкие сорта). При заводском получении декстрина пользуются или непосредственным нагреванием крахмала, или нагреванием его с весьма небольшими количествами кислот. Получение декстрина действием на крахмал диастаза, а также обработкой водными растворами кислот при кипячении не применяется, так как при этих реакциях значительная часть декстрина переходит в мальтозу и в глюкозу (при действии кислот). Декстрин, получаемый на заводах, в торговле носит различные названия. Декстрин, получаемый нагреванием картофельного крахмала, называют лейокомом (*Leiosomme*, *Leiogomme*), светлые сорта – также французской камедью; декстрин из пшеничного крахмала – жженым пшеничным крахмалом (*amidou grillé*). Декстрин, приготовляемый нагреванием крахмала с кислотами, чаще всего называют гоммелином (*gommeline blanche, jaune, brune; adragantine, gomme d'Alsace* и другие); декстрин из предварительно превращенного в клейстер крахмала – кристаллической камедью

(Krystallgummi. Почти все сорта продажного декстрина имеют вид тонкой муки, при рассматривании которой в глицерине под микроскопом можно заметить неизменившееся строение крахмальных зерен. Цвет продажного декстрина различен: от белого, желтого до бурого. Продукты, приготовляемые с помощью кислот, – белого или светло-желтого цвета; получаемые нагреванием крахмала – желтого до бурого цвета с сероватым оттенком. Все сорта заводского декстрина при обработке холодной водой дают значительный нерастворимый остаток; в горячей воде обыкновенно растворяются почти вполне и дают опализирующие растворы.

По химическому составу заводской декстрин представляет смесь изомерных соединений декстрина ($C_6H_{10}O_5$) и крахмала и содержит небольшие количества сахара, пригорелых веществ и кислот [27]. Непосредственным нагреванием крахмала получают следующие сорта декстрина: 1) светлый лейкоком из первого сорта картофельного крахмала при 170–180° С.; 2) темный лейкоком – из второго сорта картофельного крахмала при 190–210 °С; 3) жженный пшеничный крахмал из первого и из второго сорта пшеничного крахмала при температурах от 160 до 200 °С, смотря по желаемой окраске продукта (более светлые сорта получаются при менее высоких температурах).

Физико-химические показатели: массовая доля влаги – 11,79 %; содержание растворимых веществ – 1,2 %; содержание редуцирующих – 0,2 %; массовая доля белка – 0,54 %; титруемая кислот – 18,4 см' 0,1 NaOH.

Заводские приемы для приготовления декстрина посредством нагревания крахмала должны удовлетворять следующим условиям, вытекающим из свойств крахмала и декстрина, и из требований, предъявляемых к продажным сортам декстрина: перерабатываемый крахмал должен быть предварительно хорошо высушен, чтобы избежать превращения его в клейстер и образования комков; нагревание крахмала должно быть производимо равномерно, при постоянном перемешивании, устраняя перегревание его; температура нагревания не должна превосходить известных пределов, ни в каком случае не должна превышать 220 °С. Нагревание не должно быть слишком продолжительно, так как иначе получают сильно окрашенные продукты. Из употребляемых для приготовления декстрина аппаратов наиболее легко достигнуть равномерного нагревания и надлежащего регулирования температуры в аппаратах, представляющих или металлические барабаны, в которых нагревание крахмала производится в воздушной или масляной бане, или сковороды, нагреваемые перегретым паром или паром высокого давления. Аппарат, в котором нагревание крахмала производится в воздушной бане, представляет железный барабан, оба дна которого медные. Внутри барабана параллельно оси помещены открытые медные трубки, расположенные в пространстве барабана симметрично, но неравномерно, а ближе к поверхности барабана; открытые концы этих трубок пропущены через оба медных дна барабана. По обоим концам барабана для устранения потерь перерабатываемого материала имеются закраины, которые на одном (приемном) конце загнуты по направлению к оси, на другом (выпускном) отогнуты в противоположном направлении. У приемного конца барабана находится приемная воронка для крахмала. Барабан располагается над топкой в наклонном положении и приводится в медленное вращательное движение.

Хорошо высушенный крахмал засыпается в воронку, из нее поступает в барабан, передвигается по медным трубкам к другому концу барабана, нагреваясь по пути до 180–210 °С, и выходит из него в виде готового продукта (декстрина). Скорость передвижения крахмала зависит от скорости вращения барабана и от его наклона и регулируется обыкновенно изменением последнего; количество вводимого в барабан крахмала регулируют с помощью особого клапана в приемной воронке.

Свойства. В соответствии с ГОСТ 6034–74 декстрины, по физико-химическим показателям должны соответствовать следующим нормам [28].

Таблица 3 – Физико-химические показатели декстрина

Наименование показателя	Нормы для сорта								
	Белый			Палевый			Желтый		
	Высший	1-й	2-й	Высший	1-й	2-й	Высший	1-й	2-й
1. Влажность, %, не более	5	5	5	5	5	5	5	5	5
2. Массовая доля общей золы в пересчете на абсолютное вещество, %, не более:									
декстрин кукурузный	0.22	0.35	-	0.22	0.35	-	0.22	0.35	-
декстрин картофельный	0.4	0.6	-	0.4	0.6	-	0.4	0.6	-
3. Кислотность, см ³ , раствора гидроокиси натрия с молярной концентрацией 0.1 моль/дм ³ на 100 г абсолютно сухого декстрина, не более:									
декстрин кукурузный	50	50	50	50	50	50	50	50	50
декстрин картофельный	50	50	50	50	50	50	50	50	50
4. Степень растворимости декстрина в пересчете на абсолютно сухое вещество при 20 °С, %, не менее	62	62	62	78	78	78	95	95	95
5. Количество крапин на 1 дм ² поверхности декстрина при рассмотрении невооруженным глазом, шт., не более:									
декстрин кукурузный	300	700	-	300	700	-	300	700	-
декстрин картофельный	500	1000	-	500	1000	-	500	1000	-

Многие из декстриновых клеев содержат добавки, изменяющие свойства растворов и пленок декстрина.

Клей (если потребитель для своих специальных целей не применяет каких-либо добавок) в чистом виде готовится так:

1. Смешать в определенных весовых соотношениях декстрина и воду. При приготовлении клея из декстрина берут 1 весовую часть декстрина и 1 весовую часть воды. Количество воды может быть изменено +30 % в зависимости от декстрина или вида клея [28].

2. Смесь при непрерывном перемешивании нагреть до температуры 65–95 °С до образования совершенно однородной массы клея.

3. Клей охладить до температуры помещения, желательно не прекращая перемешивания.

4. Существует такое понятие, как «время созревания», необходимое для проявления лучших свойств, и хотя клей готов к применению сразу же, рекомендуется настоять клей около суток.

5. Для придания клею других свойств возможно применение добавок, например:

- для придания быстрой высыхаемости и стойкости против влаги – буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$);

- для придания пленке клея эластичности – хлористого кальция (CaCl_2) и мочевины;

- для придания повышенной клейкости – растворимого стекла.

Сахар, кукурузная патока, глицерин и другие полигидроксильные соединения используют в декстриновых клеях для увеличения пластических свойств пленок и уменьшения их хрупкости при низкой влажности. Для уменьшения вязкости и устойчивости растворов декстринов иногда используют мочевины и дициандиамины.

Возможно применение и других добавок, состав и количество которых определяется экспериментально.

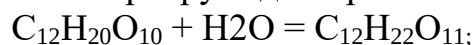
Идентификационный номер – Е 1400.

Порошкообразный крахмал перемешивается с небольшим количеством концентрированной (дымящейся) соляной кислоты до увлажнения. Затем выдерживается 6 часов в завернутом полиэтиленовом пакете, подсушивается и прожаривается в духовке при температуре 120–200 °С от 2,5 до 5 часов. Степень декстринизации устанавливается по цвету продукта: слабо-жёлтый декстрин растворим на 86 %, а вполне растворимый продукт имеет жёлтый цвет [29].

Степень растворимости вещества в воде зависит от цвета продукта: едва желтый декстрин растворим на 87 %, а практически полностью растворимый (на 95 %) имеет яркий желто-коричневый оттенок. Желтый декстрин легко растворяется в воде и образует густые клейкие растворы [30]. После высыхания пленка декстрина мутнеет, становится гигроскопичной, поэтому декстрин применяется только в качестве добавки к основному связующему веществу. Акварельные краски на декстрине ровнее ложатся на бумагу, чем такие же краски на гуммиарабике. Белые декстрины, представляющие собой белый

порошок, произведенный путем расщепления влажного крахмала. Желтые декстрины, иначе называемые «жжеными», представляют собой порошок желто-коричневого оттенка, полученный путем нагревания сухого крахмала.

Декстрин не способен кристаллизоваться; высушенный полимер представляет собой стекловидное бесцветное вещество, способное при растирании давать белый порошок. Он не имеет никакого характерного вкуса и бесцветен. Его растворы нейтральны. Он легко растворим в воде; причем растворы, содержащие до 80 %, хотя и сиропообразны, но еще легкоподвижны. Декстрин совершенно нерастворим уже в 60 % спирте. Декстрин не окрашивается йодом. Будучи оставлен на сыром воздухе, а затем над серной кислотой до постоянного веса, декстрин удерживает от 9,5 до 10 % воды, которая совершенно теряется в токе сухого воздуха. Количество ее отвечает формуле $n(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot 2H_2O)$, а числа для углерода и водорода, получаемые при анализе сухого вещества, вполне отвечают формуле $C_{12}H_{20}O_{10}$. Декстрин не осаждается ни известковой, ни баритовой водой, но образует с известью и баритом соединения, не растворимые в спирте. Декстрин осаждается раствором свинцового сахара, но только в присутствии аммиака. Разведенная серная кислота инвертирует декстрин в мальтозу и далее в декстрозу по уравнениям:



Все фазы этой реакции еще не вполне выработаны. Диастаз превращает декстрин медленно в мальтозу. Азотная кислота окисляет декстрин в сахарную и щавелевую кислоты. Со смесью серной и азотной кислот декстрин дает нитропродукт $C_6H_8(NO_2)_2O_5$, двунитропроизводное [31]. При растворении декстрина в уксусном ангидриде и нагревании до 160° получается триацетилдекстрин. Но индивидуальность этих веществ еще не вполне установлена. Раствор 10 г сухого декстрина в 100 куб. см воды имеет уд. в. 1,0396 и его оптическая деятельность $[\alpha]_D^{22} = 222^\circ = [\alpha]_D^{20} = 200.4^\circ$. Желательна, впрочем, проверка этих данных. Под действием обыкновенных дрожжевых грибов (*Saccharomyces*) декстрин начинает бродить не сразу; но брожение облегчается, если присутствует диастаз.

Применение. Свойства этого вещества широко известны и применяются во многих областях промышленности, таких как: пищевая промышленность в качестве загустителя и связующего компонента, литейное производство, в текстильной промышленности для стабилизации волокна, применяется в изготовлении цемента в качестве добавки с пластифицирующим эффектом, в медицине и многих других отраслях промышленности не обойтись без декстрина. Декстрины применяют для приготовления клеящих средств в текстильной, полиграфической, обувной, спичечной промышленности (например, для склеивания пакетов, для наклейки этикеток на стеклянную тару, изготовления клеящей бумажной ленты, при изготовлении тары для пищевых изделий, в качестве клея для марок и конвертов).

Благодаря наличию уникальных свойств, декстрин нашел обширное применение в пищевой промышленности. Во всем мире это вещество известно, как пищевая добавка Е 1400, которая абсолютно безвредна для организма. Так

как декстрин занимает промежуточное положение между крахмалом и глюкозой, он является очень ценным питательным углеводом.

Добавку Е 1400 официально можно применять в пищевой промышленности в таких странах, как Россия, Украина, США и во всех странах Европы. Согласно недавним исследованиям ученых, декстрины, изготовленные на основе генномодифицированных видов кукурузы и картофеля, абсолютно не содержат ГМ. В современной пищевой промышленности применяют кислотный кукурузный декстрин высшего сорта. Он наиболее актуален в хлебопечении и во время приготовления разнообразных кондитерских изделий, таких как мармелад и мороженое. Очень часто кукурузный декстрин входит в состав пищевых концентратов и порошков (киселей-полуфабрикатов, загустителей и аналогичных продуктов). При изготовлении многих видов колбасы тоже используют кукурузный декстрин. А так как данное вещество безвредно, в некоторых случаях его добавляют и в детское питание. А еще Е 1400 используется для производства пищевых красителей и клеев. Например, клей на почтовых конвертах изготавливается на основе кукурузного декстрина.

Кукурузный декстрин может использоваться в качестве сахарозаменителя, при изготовлении домашних фруктовых консервов и вин. В настоящее время на предприятиях крахмалопаточной отрасли производят узкий ассортимент декстринов термохимическим методом, в основном кукурузные кислотные декстрины. В качестве катализатора используют соляную кислоту. Полученные по данному способу декстрины имеют низкий показатель вязкости клейстера. Как клей, декстрин приобрел широкое применение в различных отраслях, в том числе и в полиграфии. Стоит отметить и высокую устойчивость водного раствора клея из декстрина по сравнению с крахмалом. А повышенная растворимость декстрина кукурузного в холодной воде позволяет использовать клей как полностью или частично растворимое связующее вещество [32].

С добавлением глицерина в клеящий состав из декстрина это вещество становится эластичным, делая более прочными пластиковую посуду, металлопластиковые трубы и т.п.

Также декстрины успешно использовались в качестве единственного стабилизатора при эмульсионной полимеризации до содержания твердого вещества 55 мас. %.

1.5. Полисахариды морских водорослей

Важнейшим представителем полисахаридов в морских водорослях является агар-агар [33].

Агар-агар – сухой гидрофильный коллоидный полисахаридный комплекс. В природе он встречается в составе водорослей. В промышленности агар-агар получают из водорослей вида *Gelimumidium*, *Gracilaria*, *Pterocladia*, *Ahnfeltia* экстрагированием горячей водой, предварительно обработанного щелочами сырья, с последующей очисткой полученной вытяжки. Агар содержит 50–80 % агарозы и агаропектины (кислые полисахариды). При необходимости возможно разделение агара на эти два компонента. В фармацевтической промышленности

агар используют не как основное вещество, а как вспомогательное при создании фармацевтических препаратов для употребления. Как пролонгатор агар входит в состав препаратов в виде геля, микрокапсул, гранул и таблеток. В состав таблеток агар может добавляться также в сухой форме в количестве 3–5 % как разрыхлитель, а в составе растительных гранулятов исполняет роль наполнителя. Благодаря своей способности образовывать гели агар-агар используется в гидрофильных системах в качестве регулятора вязкости, а в суспензиях и эмульсиях – как диспергатор и стабилизатор. Эмульгирующее действие агара незначительно, но он стабилизирует эмульсии благодаря своей высокой вязкости. По причине того, что гель образуется при температуре более 40 °С, фармацевтические эмульсии готовят при температуре 60 °С. Способ получения агара включает в себя его экстракцию из водорослей ионной жидкостью, в качестве которой используют глубокий эвтектик с температурой плавления ниже 100 °С. По окончании процесса экстракции полученный раствор разделяют на водорослевый остаток и раствор агара в глубоком эвтектике, причем в последний добавляют спирт. После чего горячий раствор фильтруют и разделяют его на агар и спиртосодержащий раствор глубокого эвтектика, из которого последний регенерируют и повторно используют. В качестве водоросли используют анфельцию, предварительно очищенную от загрязнений, электрогидравлической обработкой в слабом растворе щелочи, далее осуществляют внутреннюю паровую деструкцию талломов водоросли, после чего обработанные водоросли подвергают экстракции глубоким эвтектикам при температуре 42 °С [34–37].

Агар устойчив в нейтральных растворах, при нагревании в водном растворе щелочи может происходить элиминирование H_2SO_4 из остатков 6-сульфата α -L-галактопиранозы с образованием остатков 3,6-ангидро α -L-галактопиранозы, что приводит к увеличению гелеобразующей способности агара. Предполагается, что аналогичная ферментативная реакция является заключительной стадией биосинтеза агарозы. В кислых средах агар менее устойчив, чем большинство полисахаридов, т.к. 3,6-ангидро α -L-галактозидные связи расщепляются кислотами примерно в 100 раз легче β -галактозидных. При полном кислотном гидролизе агара расщепляются β -галактозидные связи и остатки 3,6-ангидро-L-галактозы подвергаются практически полной деградации. Ферменты, расщепляющие β -галактозидные связи в агаре, обнаружены в некоторых морских бактериях и моллюсках; α -агаразы, расщепляющие гликозидные связи остатков 3,6-ангидро-L-галактозы, встречаются гораздо реже.

1.5.1. Агар – полисахарид из красных морских водорослей

Красные морские водоросли – важное сырье для получения природных гелеобразующих веществ, загустителей и стабилизаторов – агара и каррагинанов. Наиболее ценными считаются виды красных водорослей, из которых добывают агары и каррагинаны в промышленном масштабе. Красные водоросли, источники агара, называют агарофитами, источники каррагинанов – каррагинофиты.

1.5.2. Получение, свойства, применение агара

Ресурсы агарофитов, особенно содержащих высококачественные фитоколлоиды, ограничены, так как они не образуют в природе больших зарослей, подобно бурым водорослям. Поэтому целесообразность развития марикультуры красных водорослей определяется возможностью получения объемов сырья, необходимого для переработки, и его технологической ценностью [38].

Большинство красных водорослей растут медленно. Следовательно, неуклонно увеличивающийся спрос на агар, агарозу и каррагинан невозможно удовлетворить за счет их производства из сырья естественных популяций. Поэтому долгое время промышленность во всем мире, производящая агар и каррагинан, испытывала постоянный дефицит сырья, и только с введением в марикультуру наиболее продуктивных видов красных водорослей удалось решить проблему обеспечения сырьем производителей фикоколлоидов.

В практике марикультуры красных водорослей используют продуктивные быстрорастущие виды – грацилярию, гелидиум, эухеуму, порфиру, хондрус, каппафикус. Значительных успехов в культивировании красных водорослей добились в странах с теплым климатом – Чили, Вьетнаме, Китае, Тайване, Республике Филиппины, Японии и др., где выращивают несколько видов красных водорослей для промышленного использования. В Японии в основном культивируют гилидиум, эухеуму и грацилярию. С 1 га плантации собирают до 10 тонн сырого гелидиума. На Филиппинах в больших объемах выращивают *Euchema cottonii*, несколько видов грацилярии и эухеуму, собирая с 1 га от 13 - 30 тонн сырой водоросли 4–5 раз в год.

В морях РФ эти водоросли не образуют значительных скоплений, за исключением *Phyllophora neruosa*, промысловые запасы которой сосредоточены в Черном море. Водоросли рода *Chondrus* произрастают в дальневосточных морях, где они представлены 4 видами: *Chondrus pinnulatus*, *C.armatus*, *C.yendoii*, *C.platynus*. По экспертной оценке общие запасы красных водорослей только рода хондрус в этих акваториях составляют 60–80 тыс. тонн. Мировое производство культивируемых красных водорослей родов *Carpathyphycus* и *Eucheuma* видов эухемы к 2010 г. достигло 5,6 млн тонн, а *Gracilaria* – 1,7 млн тонн их сырой массы.

Содержание агара, каррагинана, их технологический выход из грацилярии, эухеуму и др. видов культивируемых и естественно растущих красных водорослей, а также физико-химические свойства полисахаридов зависят от многих факторов, главным из которых являются условия среды обитания [39].

В мировой практике для сбора красных водорослей применяют ручной сбор: при искусственном разведении водорослей отрывание от латерали, обнажающейся во время отлива; срезание или соскребание дикорастущих водорослей с субстрата при помощи насаженных на шест скребков или грабель с сетными мешками с лодок; вылавливание водорослей, не связанных с грунтом драгами и тралами.

Применение того или иного способа добычи различных видов красных водорослей определяется глубиной их произрастания, характером грунта, формой и размерами слоевища и прочностью прикрепления растений к субстрату.

На материковом побережье залива Петра Великого (Приморский край), побережье островов Сахалина и Кунашир, а также в других местах во время штормов периодически появляются огромные массы анфельции (штормовые выбросы). Выброшенные водоросли образуют вал на берегу, часть их остается в воде у береговой кромки, загрязняясь посторонними примесями и песком. Своевременно извлеченные из прибойной зоны водоросли – полноценное сырье для производства агара.

Первичная обработка. Во избежание бактериальной порчи водорослей необходимо консервировать сразу после сбора. Для повышения устойчивости при хранении их промывают в морской или пресной воде, освобождая таким образом от механических загрязнений и удаляя с поверхности растений животных и бактерий, разрушающих агар.

Сушка. Завершающим этапом заготовки водорослей является сушка, которая может происходить как в естественных условиях (под солнцем), так и в сушилках.

Продолжительность сушки, например анфельции, промытой в морской воде, составляет 14–18 ч, в пресной – 10–12 ч. Окончание сушки определяют по внешнему виду водорослей. У высушенного растения веточки или слоевища целые, поверхность чистая и сухая, непросушенные слои на изломе наиболее толстых веточек отсутствуют, их окраска изменяется от светло-красно-фиолетовой до коричнево-черной. Конечное содержание воды в высушенной водоросли зависит от температуры и относительной влажности воздуха. При этом равновесная влажность водоросли, промытой до сушки в морской воде, составляет 20–22 %, промытой в пресной воде – 10–12 %.

Хранение. Для удобства хранения в складских помещениях и транспортировки высушенную водоросль прессуют в тюки или упаковывают в мешки весом 45–60 кг.

Химический состав красных водорослей. Красные водоросли, извлеченные из воды, содержат от 13 до 23 % сухих веществ. У большинства видов содержание сухих веществ достигает максимума в июле-августе. Химический состав одного и того же вида красных водорослей непостоянен и зависит от возраста растения, района обитания, периода сбора; элементами состава являются органические и минеральные вещества.

Минеральные вещества. Суммарное содержание минеральных компонентов в сухом веществе красных водорослей сильно изменяется в зависимости от вида, условий произрастания, сезона добычи и проч. В составе минеральных веществ разных видов красных водорослей обнаружено высокое содержание калия, особенно в каррагинофитах, а также натрия, кальция и магния.

Органические вещества. Органические соединения красных водорослей представляют собой сложный комплекс углеводов, каротиноидов, азотистых

соединений и липидов, состав которых видоспецифичен и зависит от стадии развития растений и условий произрастания [39].

Азотсодержащие вещества. В сухом веществе разных видов красных водорослей концентрация азотсодержащих соединений изменяется от 1,2 до 36,8 % и определяется видом водоросли. В холодный период года (зима, ранняя весна) содержание общего азота в растении максимально, в июне-июле оно заметно снижается. Аминокислотный состав белков различных видов красных водорослей представлен 16 аминокислотами.

Липиды. Общее содержание липидов в красных водорослях также существенно колеблется от 2,6 до 39,4 мг/г сухой массы. Например, в *Palmaria palmata* липидов содержится 0,3–3,8 %, в водорослях рода *Porphyra* – 0,7–2,5 %, *Gracilaria* – 1,5–2,6 % от массы сухих веществ. Жирнокислотный состав липидов красных водорослей приблизительно одинаков, в них обязательно присутствуют насыщенные жирные кислоты – миристиновая, пальмитиновая и, в большей степени, стеариновая.

Пигменты. По химическому составу комплекс пигментов красных водорослей существенно отличается от набора окрашенных соединений зеленых и бурых водорослей. Пигменты представлены смесью хлорофиллов, α – и β – каротинами и ксантофиллами. В хлоропластах красных водорослей присутствуют специфические пигменты-фикобилипротеины, которые не содержат в молекуле иона Mg, как обычный хлорофилл, и легко образуют комплексы с особыми белками – фикоэритрином (красный) и фикоцианином (синий).

Витамины. Красные водоросли богаты витаминами группы В и превосходят по их содержанию бурые и зеленые водоросли.

Углеводы. Красные водоросли содержат много разнообразных по структуре и свойствам углеводов (общее содержание достигает 70 %). В их состав входят низкомолекулярные низшие углеводы и полисахариды. Количество сахарозы изменяется от 0,003 до 2 % в зависимости от вида водоросли, ее возраста и условий произрастания. В красных водорослях также находятся сахароспирты – дульцит и сорбит. В составе углеводов грацилярии обнаружены моносахариды – галактоза, глюкоза, арабиноза и ксилоза. Основным моносахаридом является галактоза, ее содержание достигает 17,4–20,0 %.

Главные полисахариды большинства красных водорослей принадлежат к сульфатированным галактанам, уникальным по своему моносахаридному составу, так как только в их молекулах встречается моносахарид 3,6-ангидрогалактоза. В этих растениях сульфатированные галактаны заполняют межклеточное пространство, входят в состав клеточных стенок и обладают выраженными гидрофильными свойствами. Многие из них способны образовывать прочные гели, поэтому красные водоросли представляют собой уникальное сырье для производства гелеобразующих полисахаридов – агара и каррагинанов [39].

Помимо перечисленных полисахаридов, в красных водорослях содержится от 1 до 17% (в зависимости от вида и периода сбора) целлюлозы. (Такую целлюлозу называют альгулезой).

Свойства агар-агара – гидрофильный, ограниченно набухающий, гелеобразующий полисахарид нерегулярного строения. Агар включает два компонента – агарозу (содержание 50–80 % для различных образцов) и агаропектин.

Макромолекулу агарозы составляют в основном чередующиеся звенья двух типов: $\beta - D$ – галактопиранозы, включенной в цепь по положениям 1 и 3 (а), и 4-3,6-ангидро- $\alpha - L$ – галактопиранозы (б) в положениях 1 и 4.

В макромолекуле агарозы могут содержаться также незначительные количества звеньев 6-О-метил- $\beta - D$ – галактопиранозы. Макромолекула агаропектина более сложная и отличается содержанием сульфозфирных групп. Помимо основных звеньев, характерных для агарозы, где часть ОН-групп находится в виде кислоты с частично ангидризованными ОН-группами остатков в положениях 4 и 6- $\beta - D$ – галактопиранозы. Часть ОН-групп агаропектина представлена простыми метиловыми эфирами.

Применение. Агар используется в пищевой, медицинской и микробиологической промышленности.

В пищевой промышленности агар применяют при изготовлении желе, соусов, глауэри, кондитерских изделий и заливных, которые желируют при комнатной температуре. Агар – вещество, улучшающее текстуру, замедляющее старение и потерю первоначального вкуса хлебобулочных изделий. Им стабилизируют консервы, сиропы, майонез, начинки и покрытия кондитерских изделий. Население южных стран при консервировании многих продуктов варит их в растворе агара. Применение агара для изготовления консервов обусловлено отсутствием потерь его желирующей способности после стерилизации.

Так же как и альгинат, агар используют еще в текстильной, бумажной и кожевенной промышленности. Кожа, бумага, ткань, пропитанные раствором агара, становятся прочнее, приобретают приятный блеск и эластичность. В парфюмерии агар служит для закрепления эмульсий и суспензий; в фармакологии – желирующим веществом, адсорбентом и инертным носителем при производстве и таблетированных, и капсулированных лекарственных препаратов.

Агаровый гель устойчив при хранении, нечувствителен к изменению температуры в интервале +1 до +90 °С и воздействию большинства бактерий. Значительная разница между температурами плавления и гелеобразования в сочетании с микробиологической устойчивостью сделали агаровый гель незаменимым средством для приготовления питательных бактериологических сред с момента опубликования первого сообщения о его применении в бактериологии в 1882 г. Робертом Кохом [39].

Около 1 % промышленного агара используют как сырье для получения агарозы. Агароза – известный термообратимый гелеобразователь, применяемый в биохимической лабораторной технике. На ее основе получают разнообразные носители для гель-проникающей, ионообменной, афинной, ионной хроматографии. Гели агарозы также используют для иммобилизации клеток и ферментов.

1.5.3. Агар – полисахарид из бурых морских водорослей

Бурые водоросли – это сложные многоклеточные растения. Они включают 1500 видов, которые объединены в 265 родов, из которых известны и используются человеком:

- Ламинария (*Laminaria*);
- Саргасс (*Sargassum*);
- Цистозейра (*Cystoseira*);
- Фукус пузырчатый (*Fucus vesiculosus*).

У бурых водорослей размер таллома (слоевища – ствола) колеблется от 1 микрона до нескольких десятков метров (до 40 м, например, у *Macrocystis*, *Nereocystis*). Форма таллома разнообразная: стелющиеся или вертикально стоящие нити, корочки, пластинки, мешки, кустики [40]. Для удержания в вертикальном положении у ряда бурых водорослей в структуре слоевища образуются воздушные пузыри, заполненные газом. Некоторые бурые водоросли: ламинария сахаристая или морская капуста, фукус употребляются в пищу. Бурые водоросли многократно превосходят наземные растения по содержанию витаминов и микроэлементов, а ряд биологически активных веществ содержатся только в водорослях:

- альгинаты,
- фукоидан,
- маннит,
- каррагинан,
- агар-агар.

Бурые морские водоросли – источник жизненно важных питательных веществ, витаминов, макро- и микроэлементов.

1.5.4. Получение, свойства, применение бурых водорослей

Сбор водорослей и их первичная обработка. Бурые водоросли имеют разные жизненные циклы. Например, костария ребристая (*Costaria costata*) имеет однолетний цикл развития; ламинария японская (*Laminaria japonica*) – двухлетний; алария (*Alaria angusta*, *A. marginata*, *A. fistulosa*) – многолетний.

Для производства альгинатов заготавливают водоросли естественных популяций второго года развития, имеющие двухлетний жизненный цикл, и многолетние водоросли, а также водоросли, живущие один год [41]. *Costaria costata*, однолетняя бурая водоросль семейства ламинариевых, в больших количествах произрастающая в Японском море у побережья Приморского края, у юго-западного побережья о. Сахалин, у Курильских островов (от островов Малой Курильской гряды до о. Уруп) — полноценное сырье для получения высококачественных альгинатов. Добывают водоросли на мелководье (глубина 3–6 м) и на глубинах более 10 м. При сборе водорослей широко используется труд водолазов. Ламинарию, собранную в естественных зарослях, доставляют наземным транспортом к месту переработки и изготовлению мороженой, соленой и сушеной продукции.

В процессе заготовки водоросли сортируют. От слоевищ отделяют черешки и ризоиды, откладывая их для получения альгинатов с повышенным содержанием гулуруновой кислоты [42]. Эти соединения используют для синтеза высокоактивных сорбентов радионуклидов и тяжелых металлов. Зрелая, двухлетняя пластина ламинарии достигает в длину 2,5–4,0 м, имеет ширину в нижней части слоевища 20–25 см; края слоевища слегка волнистые, срединная полоса утолщенная: ширина – 10–12 см, толщина – 3–5 мм. Масса слоевищ составляет 1,5–2,0 кг. Коэффициент пересчета выхода сушеной продукции из сырья (степень уменьшения массы после высушивания) — не более 7. Поверхность зрелой пластины блестящая, без обрастаний, цвет темно-оливковый, консистенция упруго-жесткая (после высушивания она становится жесткой и приобретает буро-оливковый цвет).

Состав заготовленных водорослей: вода – 80–85 %, минеральные вещества, определяемые в виде золы – 20–25 %; органические вещества – 75–80 %, в том числе альгиновая кислота – 35–38 %, маннит – 14–18 %, белок – 10–16 %.

Периоды сбора двухлетних водорослей, применяемых для производства пищевых продуктов и альгинатов или других биологически активных веществ, различны. Для производства пищевых продуктов наилучшее время сбора урожая – конец мая или июня, для получения альгинатов, маннита и других биологически активных веществ – июль-сентябрь.

Свойства. Существует некоторая разница в микроэлементах и витаминах, содержащихся в разных видах бурых водорослей, но примерное представление о них можно получить на примере самой известной нам водоросли – ламинарии (морской капусты). В ней содержатся белки (до 13 %), жиры (до 2 %), клетчатка (до 11 %), минеральные соли (до 3 %), вода (до 12 %), углеводы (до 11 %), витамины группы В, а также витамины С, D, Е, РР, провитамин А. Богатый состав этих водорослей предполагает следующее воздействие на организм [43]: укрепляют иммунную систему; поддерживают эндокринную систему; «запускают» обмен веществ, замедляют процесс метаболического синдрома; укрепляют нервную систему; действуют как профилактика рахита, остеопороза, укрепляют зубы, волосы и ногти; стабилизируют пищеварение и самочувствие. Антиоксиданты в составе этих водорослей нейтрализуют негативное влияние свободных радикалов. А содержащиеся в них селен и цинк – мощные антиоксиданты, борются с возникновением злокачественных новообразований. Селен помогает секреции гормонов для здорового функционирования иммунной системы. Без цинка невозможен здоровый обмен веществ. Цинк принимает участие в синтезе молекул ДНК, в механизмах кроветворения. Бурые водоросли замедляют процессы старения. Причиной японского долголетия является правильное питание, богатое морепродуктами, в том числе водорослями. Фукоидан, содержащийся в морских растениях, способствует регенерации клеток [44, 45]. Бурые водоросли и сердце снижают риски возникновения атеросклероза, тромбоза. В составе водорослей ряд биологически активных веществ, обладающих антиатеросклеротическим (замедляют развитие атеросклероза) и антикоагулянтным (препятствуют

образованию тромбов) действием – это полиненасыщенные жирные кислоты, в том числе Омега-3, фукоидан, органический йод, альгинаты, ламинин и другие. Водоросли без воды способны оставаться влажными до нескольких дней. Так работает альгиновая кислота, она удерживает влагу и предохраняет водоросль от высыхания. Аналогичное действие альгинатов и на кожу человека. Кожа, подобно спелому фрукту, остается свежей, упругой и молодой до тех пор, пока полна влаги. Кожа человека с возрастом утрачивает способность удерживать влагу и покрывается морщинами. Масло фукуса для лица и тела благодаря альгинатам разглаживает кожу и замедляет процесс старения [46]. Эффективно масло фукуса в комплексе с бадами, при избавлении от целлюлита. Стимулирует местное кровообращение и обменные процессы в клетках. Антицеллюлитные обёртывания с водорослями – одна из самых востребованных процедур в косметологических центрах и салонах красоты.

Библиографический список к разделу 1

1. Золотарева, В. В. Исторический опыт и перспективы использования камедей в медицине // Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации / В. В. Золотарева. – Пенза: Наука и Просвещение, 2018. – С. 215-214.
2. Mudgil, D. Guar gum: processing, properties and food applications // Food Science and Technology / D. Mudgil, S. Barak, B. S. Khatkar. – 2014. – №3. – P. 409-418.
3. Гуровая камедь, гуар – Текст: электронный. – URL: <https://agroserver.ru/b/guarovaya-kamed-guar-491048.htm> (дата обращения: 29.01.2020).
4. Nemade, S. Recovery and Synthesis of Guar Gum and its Derivatives / Sawarkar B. // International Journal of Advanced Research in Chemical Science / S. Nemade. – 2015. – P. 33-40.
5. Технология будущего – Текст: электронный. – URL: <https://www.gazprom-neft.ru/press-center/sibneft-online/archive/2019-november/3914082/> (дата обращения: 29.01.2020).
6. Гуаровая камедь пищевая добавка E412 – Текст: электронный. – URL: <https://molecularmeal.ru/molekulyarnaya-kukhnya/guarovaja-kamed/> (дата обращения: 29.01.2020).
7. Грубник, И. М. Функциональные свойства водно-спиртовых комбинированных гелей // Вестник Казахского Национального медицинского университета / И. М. Грубник, Е. В. Гладох. – Алматы: Казахский Национальный медицинский университет, 2013. – №5. – С. 89-90.
8. Brennan, C. S. Effects of guar galactomannan on wheat bread microstructure and on the in vitro and in vivo digestibility of starch in bread // Journal of Cereal Science / C. S. Brennan, D. E. Blake, P. R. Ellis, J. D. Schofield. – 1996, V. 24, Is. 2, pp. 151–160.
9. Производство гуаровой камеди – Текст: электронный. – URL: <http://www.agrigum.ru/proguarkam.htm> (дата обращения: 29.01.2020).
10. Кулигин, М. Л. Исследование влияния камедей на реологические свойства кетчупа // Вестник Херсонского национального технического университета / М. Л. Кулигин, Ю. В. Чмиленко. – Херсон: Херсонский национальный технический университет, 2017. – №2. – С. 160-166.
11. Кодацкий, Ю. А. Изучение вязко-упругих свойств и активности воды в маршмеллоу на основе полисахаридов растительного и микробного происхождения [Текст] // журнал «Пищевая и перерабатывающая промышленность» / Ю. А. Кодацкий, О. Н. Клюкина, Н. В. Неповинных / учредитель издательство «Пищевая промышленность». – М.: Пищевая промышленность, 2018. – №1. – С. 30-34.
12. Бородина, А. М. Влияние pH среды на вязкость и поверхностную активность модифицированных форм гуаровой камеди – материала для оболочек капсул // XXV Каргинские чтения: тезисы докладов / А. М. Бородина, А. П. Васильева. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – С. 101.

13. Малютенкова, С. Товароведение и экспертиза кондитерских товаров [Текст] / С. Малютенкова. – СПб: Питер, 2004. – 480 с.
14. Базарнова, Ю. Г. Применение натуральных гидроколлоидов для стабилизации пищевых продуктов // Пищевые ингредиенты: сырье и добавки / Ю. Г. Базарнова. – 2005. – № 2. – С. 84–87.
15. Кочеткова, А. А. Пищевые гидроколлоиды: теоретические основы [Текст] : Пищевые ингредиенты: сырье и добавки / А. А. Кочеткова. – 2000. – № 1. – С. 23–24.
16. Андреев, А. Н. Использование растительных гидроколлоидов в технологии приготовления хлеба из быстрозамороженного теста [Текст] : Хлебопекарный и кондитерский форум / А. Н. Андреев. – 2013. – № 6(18). – С. 50–51.
17. Булатов, М. А., Гуммиарабик – источник здорового питания [Текст] : Пищевые ингредиенты, сырье и добавки / М. А. Булатов, Л. Ф. Копылова. – 2005. – №1. – С. 17-19
18. Андреев, А. Н., Влияние гидратации гуаровой камеди на органолептические показатели полуфабрикатов и текстуру булочных изделий [Текст] : Процессы и аппараты пищевых производств / А. Н. Андреев, Ю. В. Дмитриева. – 2012. – № 2.
19. Дзюбенко, Н. И. Гуар *Cyamopsis tetragonoloba* (L.) Taub.: характеристика, применение, генетические ресурсы и возможность интродукции в России [Текст] : Сельскохозяйственная биология / Н. И. Дзюбенко, Е. А. Дзюбенко, Е. К. Потокина, С. В. Булынцев. – 2017. – №6. – С. 1116-1128.
20. Phillips, G.O. (eds.) Handbook of hydrocolloids / G. O. Phillips, P. A. Williams. – 2nd ed. – CRC Press. – 2009. – 1003 p.
21. Сарафанова, Л. А. Пищевые добавки [Текст] : энциклопедия / Л. А. М. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб: ГИОРД, 2004. – 808 с.
22. Ластухин, Ю. А. Пищевые добавки. Е-коды. Строение. Получения. Свойства [Текст] : учеб. пособие / Ю. А. Ластухин. – Львов: Центр Европы, 2009. – 836 с.
23. Health Canada. List of Permitted Preservatives (Lists of Permitted Food Additives); Supersedes: – 2012-12-20; Date issued: 2013-05-22.
24. Кирьянова, А. А. Использование гидроколлоидов в производстве кондитерских изделий [Текст] : Хлебопекарское и кондитерское Дело / А. А. Кирьянова, И. Л. Корецкая. – Киев: Национальный университет пищевых технологий, 2009. – №4.– С. 38-40.
25. Izydorczyk, M., W.. Polysaccharide Gums: Structures, Functional Properties, and Applications / M. Izydorczyk, W. Steve, Cui, and Qi Wang. –Taylor & Francis Group, LLC. – 2005. – 46 p.
26. Polysaccharides: structural diversity and functional versatility / ed. by S. Dumitriu. – New York: Marcel Dekker. – 2005. – 1224 p.
27. Whilster, R. L. Starch chemistry and technology /R. L. Whilster, J. B. Be Miller / 3 Ed/ – New York: Academic Press, – 2009. – 894 p.
28. ГОСТ 6034-2014 (ISO 3166) 004-97: 2016) Межгосударственный

стандарт Декстрины. Технические условия [Текст] – Введ. 2016–01–01.

29. Акрамов, А. А. Доклады академии наук республики Таджикистан / А. А. Акрамов, А. Шарифов, Я. Г. Назиров, А. К. Муминов. – Душанбе, 2013. – 56 т. – №11.

30. Bavieh, M. A. Selective cationic dye sorption in water by a two-dimensional zinc-carboxylate coordination polymer and its melamine-formaldehyde foam composite // Journal of Solid State Chemistry / M. A. Bavieh, V. Nobakht, T. Sedaghat, L. Carlucci, P. Mercandelli, M. Taghavi. – 2020.

31. El-Abboubi, M. N. Taoufik, F. Z. Mahjoubi, A. Oussama and F. Kzaiber, 2020. Sorption of methyl orange dye by dodecyl-sulfate intercalated Mg-Al layered double hydroxides // Materials Today: Proceedings, 602. Date Views 22.05.2021

32. Tikhomirova, T. I. Effect of nature and structure of synthetic anionic food dyes on their sorption onto different sorbents: Peculiarities and prospects / T. I. Tikhomirova, G. R. Ramazanova, V. V. Apyari. Microsc – 2018.

33. Кочетков, Н. К. Химия природных соединений [Текст] / Н. К. Кочетков, И. В. Торгов, М. М. Ботвиник. – Киев: Наука, 1960. – 561 с.

34. Горленко, М. В. Курс низших растений [Текст] / М. В. Горленко. – М.: Высшая школа, 1981. – 520 с.

35. Рейвн, П. Современная ботаника [Текст] : в 2 т. Т.1. / П. Рейвн, Р. Эверт, С. Айкхорн. – М.: Мир, 1990. – 348.

36. Тейлор Д. Биология [Текст] : в 3 т. / Д. Тейлор, Н. Грин, У. Стаут ; под ред. Р. Сопера. – М.: Мир, 2005.

37. Охалкин, А. Г. Основы альгологии [Текст] / А. Г. Охалкин, Г. А. Юлова. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского, 2010. – 340 с.

38. Frei, E., Configuration of alginic acid in marine brown algae / E. Frei R. D. – Preston Nature. – 1962. – Vol. 196, № 1. – P. 130–134.

39. Shibata, T. Local and chemical distribution of phlorotannins in brown algae / T. Shibata. // Journal of Applied Phycology. – 2004. – Vol. 16, № 4. – P. 291–296.

40. Shibata, T., Antioxidant activities of phlorotannins isolated from Japanese Laminariaceae / T. Shibata. // Journal of Applied Phycology. – 2008. – Vol. 20, № 5. – P. 705–711.

41. Fairhead, V. A. Variation in phlorotannin content within two species of brown macroalgae (*Desmarestia anceps* and *D. menziesii*) from the Western Antarctic Peninsula / V. A. Fairhead. – Polar Biology. – 2005. – Vol. 28, № 9. – P. 680–686.

42. Nagayama, K. Algicidal effect of phlorotannins from the brown alga *Ecklonia kurome* on red tide microalgae / K. Nagayama et al. – Aquaculture. – 2003. – Vol. 218, № 1-4. – P. 601–611.

43. Клиндух, М. П. Сравнительное исследование химического состава бурых водорослей *Fucus vesiculosus* и *Ascophyllum nodosum* // Вестник МГТУ. / М. П. Клиндух, Е. Д. Облучинская. – 2013. – Т. 16, № 3. – С. 466–471.

44. Лемешева, В. С. Содержание и HPLC-MS – анализ растворимых и связанных с клеточной стенкой флоротаннинов в разных зонах таллома бурых

водорослей пор. Fucales : Материалы X Международного симпозиума «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты» / В. С. Лемешева. – М.: Издательство "PRESS-BOOK.RU", 2018. – Т. 2. – Р. 253–257.

45. Padua, D. Bioactive compounds from brown seaweeds: Phloroglucinol, fucoxanthin and fucoidan as promising therapeutic agents against breast cancer / D. Padua et al. – *Phytochemistry Letters*. – 2015. – Vol. 14. – P. 91–98.

46. Liu, H. Phlorotannins from brown algae (*Fucus vesiculosus*) inhibited the formation of advanced glycation end products by scavenging reactive carbonyls / H. Liu, L. Gu. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2012. – Vol. 60, № 5. – P. 1326–1334.

РАЗДЕЛ 2. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ БИОСИНТЕТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

2.1. Ксантановая камедь

Основная цепь ксантановой камеди состоит из единиц глюкозы, основная цепь идентична целлюлозе и имеет трисахаридные боковые цепи. Молекулы камеди имеют спиральную структуру в их стабильном состоянии. Стороны концевой цепи состоят из альфа-D-маннозы, которая содержит группу ацетил, бета-D-глюкуроникацид и единицу бета-D-маннозы, соединенную с группой пируватов (рис. 7). Моносахарид (бета-D-глюкоза, альфа-D-манноза и альфа-D-глюкуроновая кислота), присутствующий в ксантановой камеди, можно найти в соотношении 2:2:1. Бета-D-глюкоза связана с целлюлозоподобной основной цепью. Короткая сахарная ветвь, состоящая из глюкуроновой кислоты, помещенной между двумя единицами, содержит чередующуюся глюкозу [1]. Поэтому пентасахарид является конечной повторяющейся структурой.

Ксантановая камедь представляет собой полисахарид, главная цепь которого состоит из остатков β -D-глюкопиранозы, соединенных между собой 1,4-гликозидной связью, трисахаридные боковые цепи присоединены к С-3 атому каждого второго глюкозного остатка (рис. 7). Боковая цепь включает остаток глюкуроновой кислоты, соединенный 1,4-связью с концевым остатком маннозы и 1,2-связью со другим остатком маннозы, связанным с основной цепью. Примерно половина концевых остатков содержит пируватную группу, а у неконцевых маннозных остатков гидроксил у С-6 атома замещен ацетильной группой. Число пируватных групп определяет вязкость водных растворов ксантана [2].

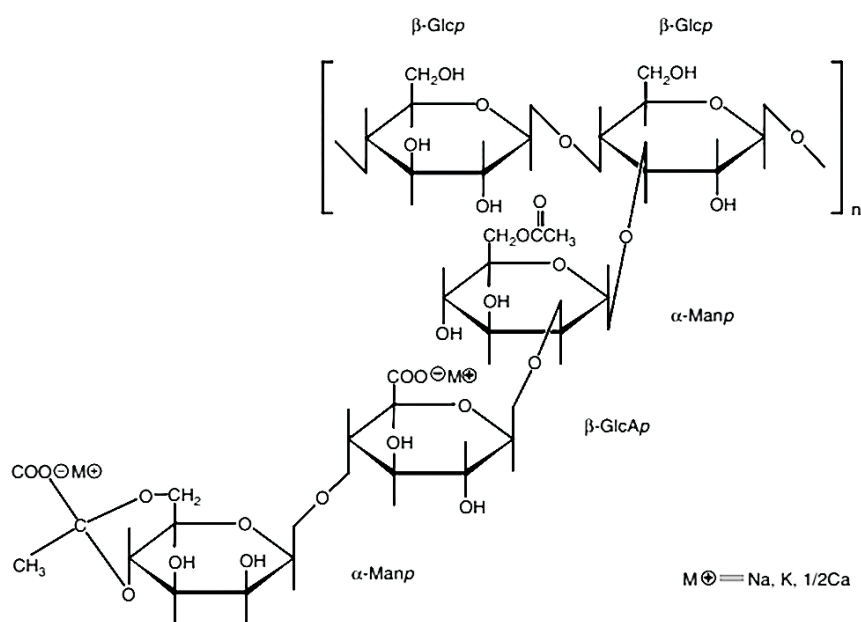


Рисунок 7. Структурная формула ксантановой камеди

Бактерии *Xanthomonas* выбирают из группы: *Xanthomonas campestris*, *Xanthomonas axonopodis*, *Xanthomonas* sp., *Xanthomonas cynarae*, *Xanthomonas citri*, *Xanthomonas euversicatoria*, *Xanthomonas perforans*, *Xanthomonas gardneri*, *Xanthomonas fuscans* и *Xanthobacter viscosus* [3].

Содержание пировиноградной кислоты в ксантане может существенно изменяться в зависимости от штамма *X. campestris*, что приводит к различным вязкостям растворов ксантана. Ксантановая камедь является высокомолекулярным полисахаридом (от 3×10^5 до 8×10^6 Да). Исследования молекулярного моделирования показывают, что ксантановая камедь может принимать спиральную структуру с боковыми ветвями, расположенными почти параллельно оси спирали и стабилизирующими структуру [4].

2.1.1. Получение, свойства, применение ксантановой камеди

Получение. Ксантановую камедь (ксантан) получают ферментацией глюкозы, сахарозы или лактозы с использованием бактерий *Xanthomonas campestris*. Впервые он был произведен Kelco-AIL, а после тщательных токсикологических и безопасных испытаний получил одобрение FDA в 1969 году для применения в пищевой промышленности в США. Способ получения ксантановой камеди включает культивирование бактерий *Xanthomonas* в питательной среде, содержащей источники углерода, азота, минеральные соли, с отделением после завершения ферментации ксантановой камеди. Культивирование проводят в две стадии. На первой стадии выращивают посевной материал, причём для приготовления питательной среды используют воду с пониженным содержанием дейтерия. На второй стадии осуществляют ферментацию с получением культуральной жидкости, содержащей ксантановую камедь. Отделение ксантановой камеди от культуральной жидкости можно проводить двухступенчатой фильтрацией. Сначала фильтрацией на полых волокнах с отделением осадка с молекулярной массой больше или равно 300 кДа. Затем ультрафильтрацией фильтрата, полученного на предыдущей стадии, с концентрированием ксантановой камеди на полых волокнах с пределом отсекаемого меньше или равно 100 кДа. В результате на первой стадии отделяют от культуральной жидкости бактерии, на второй – ксантановую камедь [1, 2].

Свойства. Ксантановая камедь (E 415) – природное соединение, которое относится к группе стабилизаторов. По своим свойствам она идентична гуаровой камеди, но еще может использоваться в косметической промышленности, так как способна удерживать влагу в коже [5, 6]. Она сохраняет стабильную структуру готового продукта при температурном воздействии (заморозка и разморозка), при добавлении солей и кислот вязкость ее раствора остается постоянной [7].

Ксантановая камедь образует очень вязкие растворы, и при достаточно высокой концентрации полимера проявляет слабые гелеобразные свойства. Она может образовывать термообратимые гели при смешивании с определенными галактоманнанами (например, камедью из бобов саранчи) [7]. Ксантан широко

используется в пищевых продуктах из-за его хорошей растворимости в горячих или холодных растворах, высокой вязкости даже при очень низкой концентрации и превосходной термостабильности. Для пищевых целей используют калиевые, натриевые или кальциевые соли ксантана, образованные за счет карбоксильных групп глюкуроновой кислоты и пируватной группы [8].

Камеди обычно не всасываются в кишечник, поэтому способствуют уменьшению аппетита. Они также эффективно снижают уровень холестерина и насыщенных жиров, что свидетельствует об их пользе при умеренном потреблении. Стоит отметить, что камедь – это вещество растительного происхождения и химией не является, но при чрезмерном ее употреблении возможны тошнота, боли в желудке и другие симптомы, свойственные организму при переедании любого другого продукта [9].

По своему химическому составу камеди относятся к пищевым волокнам, которые признаны необходимым компонентом полноценного питания человека. Применение пищевых волокон в производстве продуктов питания одобрено организациями здравоохранения многих стран, в том числе в Российской Федерации вопрос использования пищевых волокон контролирует Роспотребнадзор.

Применение. В последние годы полисахариды, продуцируемые бактериями, получили особое внимание, основанное на их широкой области применения не только в качестве наполнителя, но и в качестве функциональной молекулы со многими необходимыми фармацевтическими и терапевтическими свойствами.

Ксантановая камедь с молекулярной формулой $(C_{35}H_{49}O_{29})_n$ была открыта в начале 1960-х годов Министерством сельского хозяйства под торговым названием Kelzan и введена в коммерческое производство. В настоящее время в США, Канаде, европейских странах и многих других ксантановая камедь одобрена в качестве безопасной пищевой добавки. Ксантановая камедь представляет собой полисахарид, образованный бактериями *Xanthomonas campestris* путем ферментации глюкозы, сахарозы или лактозы.

Было проведено множество исследований по вопросам производства ксантановых камедей и их характеристики, в связи с высоким промышленным спросом на ксантановую камедь, которая в основном потребляется в качестве загустителей, стабилизаторов и эмульгаторов в косметике, фармацевтике, текстиле, петролеуме и особенно в пищевой промышленности.

Ее безопасное применение в пищевых продуктах основано главным образом на ее нетоксичности и на уникальных реологических свойствах, которые позволяют образовывать вязкие растворы при низких концентрациях.

Ксантановую камедь можно использовать во всем – от чистящих средств до масок, от сывороток до пилюль.

Высокая упругость и стабильность ксантановой камеди в присутствии солей, а также устойчивость к ферментам делают ксантановую камедь одним из основных полимеров, используемых в пищевой промышленности (такие свойства приводят к применениям ксантана в различных отраслях промышленности, начиная от пищевой промышленности и заканчивая

улучшенной добычей нефти на нефтяных месторождениях) [8–10].

Ксантан также используется в гербицидах и удобрениях, косметике и сельскохозяйственных продуктах. Ксантан считается наиболее широко используемым биополимером в нефтяной промышленности и используется не только в качестве агента контроля подвижности для повышения нефтеотдачи пластов, но также для контроля реологических свойств бурового раствора нефтяных скважин и для обеспечения высокой вязкости жидкости для разрыва при низких концентрациях. Как и все гидроколлоиды, ксантановая камедь связывает воду.

Синтез новых производных полисахаридов, проявляющих биологическую активность, является одним из основных направлений в химии полимеров. Проведенные фармакологические и клинические исследования подтверждают перспективность применения физиологически активных соединений, полученных на основе природных полимеров в качестве замены лекарственным препаратам низкомолекулярной природы. В настоящее время получен широкий ассортимент изделий медицинского назначения и биологически активных соединений на основе таких полисахаридов, как целлюлоза, хитозан и декстран [11].

В последнее время широкое применение получил гель на основе ксантановой и гуаровой камедей. Исследованы структурно-механические свойства для комбинированной гелевой основы. Было обнаружено, что такая основа является структурированной системой с неньютоновским типом течения и имеет тиксотропичность. Исследовали комбинированный гель на основе гуаровой камеди и ксантановой камеди (табл. 4). Обнаружено, что структурная вязкость гелевой композиции возрастает за счет синергизма [9].

Таблица 4 – Сравнительная характеристика структурной вязкости комплексной гелевой основы

Гелеобразователь	Значения структурной вязкости, мПа*с							
	1,5/0		1/0,5		0,5/1		0/1,5	
Соотношение гелеобразователей								
Растворитель	Вода	Водно-спиртовой р-р	Вода	Водно-спиртовой р-р	Вода	Водно-спиртовой р-р	Вода	Водно-спиртовой р-р
Гуар: ксантан	1300	520	600	500	840	800	1300	1200

2.2. Пуллулан – полисахарид биосинтетического происхождения

Пуллулан – линейный водорастворимый полисахарид, в основном содержащий мальтотриозные звенья, связанные α -1, 6-гликозидной связью. Пуллулан был впервые открыт Бернье в 1958 году из *Aureobasidium pullulans*. В 1960-х годах основная структура пуллулана была определена. Он состоит из мальтотриозных звеньев, связанных α (1–4)-гликозидной связью, тогда как последовательные мальтотриозные звенья связаны друг с другом α (1–6)-

гликозидными связями (рис. 8). Позже было обнаружено, что фермент пуллуланаза гидролизует α (1–6) связи и превращает их в мальтотриозу. Пуллулан получают простым методом ферментации с использованием ряда исходных материалов, состоящих из простых сахаров. Он быстро превращается в индустриально важный источник полимерных материалов, которые постепенно становятся экономически конкурирующими с природными камедями, изготовленными из морских водорослей и других растений [12].

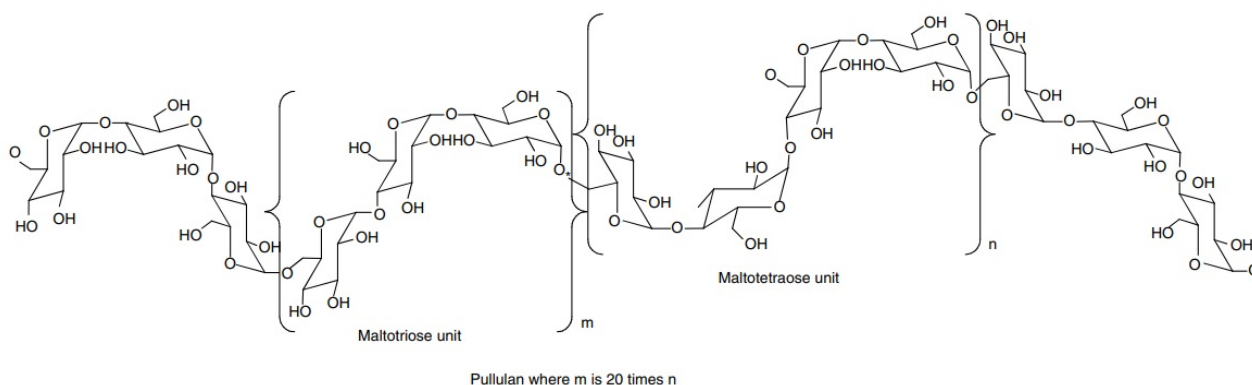


Рисунок 8. Структурная формула пуллулана

2.2.1. Промышленное получение, свойства, применение пуллулана

Получение. Пуллулан – резервный (внеклеточный) полисахарид дрожжей *Aureobasidium pullulans*. Вид *Aureobasidium pullulans* – широко распространен в природе как сапротроф или умеренный паразит на растениях, на растительных остатках. Часто выделяется с кожи млекопитающих и относится к условно-патогенным видам.

Пуллулан получается в микробиологической промышленности. Технология получения пуллулана достаточно проста и сводится к выделению полисахарида из культуральной жидкости дрожжей *Aureobasidium pullulans*, *Pullularia (Dematium) pullulans*. В качестве субстрата для роста и размножения микроорганизмов используют среды, содержащие глюкозу или сахарозу. Например, известна технология выделения пуллулана, продуцируемого дрожжеподобным грибом *Aureobasidium pullulans* ВКПМ F-571, в которой в качестве субстрата используют мелассу – отходы переработки сахарной свеклы [13].

Свойства. Пуллулан – разветвленный полисахарид. Главная и боковые цепи построены из звеньев остатков α -D-глюкозы, связанных α -(1→4)-гликозидными связями (рис. 9). Боковые цепи присоединены к главной цепи α -(2→6)-гликозидными связями. Некоторые звенья макромолекулы пуллулана могут быть соединены α -(1→6)-гликозидными связями.

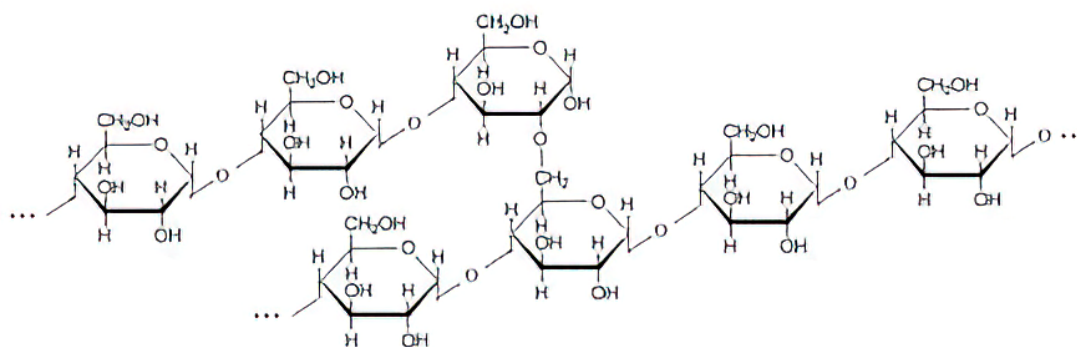


Рисунок 9. Структурная формула пуллулана

Поллулан – белый мелкодисперсный порошок. Обладает хорошими пленкообразующими свойствами. Не токсичный и не канцерогенный полимер, обладающий свойством биodeградировать под действием микроорганизмов [14].

Молекулярная масса пуллулана, синтезируемого *Auerobasidium pullulans*, может варьироваться в пределах $\bar{M} = 50\text{--}75$ кДа.

Пуллулан гидролизруется под действием ферментов пуллуланаз с образованием олигомеров пуллулана, мальтотриозы и мальтозы. Под действием ферментов амилаз пуллулан не гидролизруется. Термостабильная пуллуланаза I гидролизует в макромолекулах пуллулана только $\alpha\text{-(1}\rightarrow\text{6)}$ -гликозидные связи [14].

Применение. Пуллулан применяется в пищевой промышленности в качестве упаковочного материала, пленочного покрытия пищевых продуктов (например, сыров или колбас) для их защиты от высыхания и порчи. Перспективность применения материалов на основе пуллулана связана с его биоразрушаемостью микроорганизмами, что значительно облегчает утилизацию отходов использованной продукции из пуллулана в сравнении с синтетическими и некоторыми искусственными материалами [14, 15].

Апирогенный 6 %-ный раствор модифицированного ферментативно расщепляемого полисахарида пуллулана, синтезируемого *Auerobasidium pullulans* (штамм БМП 97) с $\bar{M} = 60\text{--}76$ кДа, в изотоническом растворе натрия хлорида применяется в качестве плазмозамещающего противошокового препарата комплексного гемодинамического действия. Торговое название препарата: Ладпулин (раствор для инфузий) (Solutio pro infusia «Ladpulinum»).

Для ферментации пуллулана можно использовать крахмал, полученный из различных источников: кукурузы, пшеницы, картофеля и др. Если используемое сырье только частично состоит из крахмала, например, рисовая мука, рисовые, отруби, овсяная крупа, его обрабатывают α -амилазой при $50\text{--}70^\circ\text{C}$ и отфильтровывают полученный водный раствор для удаления нерастворимого материала [12].

Сироп гидролизованного крахмала, необходимый для ферментации, можно получить с помощью кислотного или ферментативного гидролиза. Гидролиз необходимо проводить таким образом, чтобы избежать образование

продукта, имеющего ДЭ ниже 20, который может содержать непрореагировавший декстрин. Для проведения кислотного гидролиза к взвеси крахмала в воде добавляют щавелевую или соляную кислоту до pH 2 или ниже, смесь выдерживают при 120 °С до тех пор, пока не получают требуемый ДЭ. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры, нейтрализуют карбонатом кальция и/или натрия, обесцвечивают активированным углем и очищают от посторонних ионов с помощью ионообменной смолы. Обесцвеченную жидкость можно использовать для приготовления питательной среды [12].

Питательная среда должна содержать другие вещества, необходимые для роста микроорганизмов, такие как органические и неорганические источники азота, неорганические соли, например, фосфат калия, натрий хлористый, магний сернокислый, железо сернокислое и т.д. Начальный pH культуральной среды должен быть 5–7,5, температура ферментации 27–30 °С. Самая высокая концентрация пуллулана обычно достигается через 3–8 суток, когда в среде не остается остаточного сахара.

Степень полимеризации пуллулана имеет тенденцию к уменьшению с увеличением времени ферментации, поэтому если требуется продукт с высоким молекулярным весом, ферментацию прерывают до достижения более высокого выхода продукта.

После окончания ферментации культуральную жидкость прогревают, чтобы инактивировать содержащийся в ней фермент. Микробные клетки удаляют центрифугированием. К жидкости, освобожденной от клеток, добавляют метанол или другой органический растворитель, хорошо растворимый в воде и не растворяющий пуллулан, в количестве, достаточном для осаждения полисахарида [12, 14].

Очищенный пуллулан представляет собой беловатый порошок, который очень легко растворяется в воде с образованием вязкого раствора. Пуллулан может быть химически превращен для создания полимера, который либо частично растворим, либо полностью нерастворим в воде. Характерные особенности этого полисахарида обусловлены его уникальным гликозидным связыванием. Пуллулан может быть легко изменен химически для снижения растворимости в воде или для получения чувствительности к pH, путем проявления функциональных реакционноспособных групп и т.д. Благодаря своей более высокой растворимости в воде и низкой вязкости пуллулан имеет бесчисленное количество промышленных применений, включая применение в качестве пищевой добавки, заменителя плазмы крови, флокулянта, клея и пленки. Пуллулан может быть превращен в формовочные изделия, которые могут быть подобны обычным полимерам, таким как полистирол, по их прочности, прозрачности и жесткости [15].

Пуллулан широко используется в пищевой промышленности. Является низкокалорийным, безвкусным, а также без запаха, следовательно, его применяют в качестве пищевой добавки, обеспечивающей объем и текстуру. Пуллулан обладает свойством кислородного барьера, превосходным удерживанием влаги, а также предотвращает рост грибков. Эти свойства

делают его очень хорошим веществом для консервирования пищи и широко используют в пищевой промышленности.

Ладпулин применяют в качестве лечебного и профилактического средства для устранения нарушений параметров макро- и микрогемодинамики при шоковых состояниях, явившихся следствием острой кровопотери, травмы, ожога, комбинированных поражений, интоксикаций, сепсиса и др. причин; в пред- и послеоперационном периодах с целью профилактики шока, а также улучшения гемореологических показателей крови, микроциркуляции и снижения склонности к тромбозам; при консервативном лечении состояний, сопровождающихся гипервязкостным синдромом и сгущением крови. Раствор пуллулана вследствие высокого онкотического давления медленно проходит через сосудистую стенку и длительно циркулирует в сосудистом русле. Вызывает активное привлечение тканевой жидкости в системный кровоток и удержание ее в сосудистом русле на длительный период, в результате чего быстро повышается и длительно удерживается на высоком уровне артериальное давление, уменьшается отек тканей [16].

Пуллулан обладает свойством пребиотика – вещества, стимулирующего рост и развитие микроорганизмов нормофлоры кишечника. Используется для селективной стимуляции роста нормальной микрофлоры кишечника. В последнее время полисахарид пуллулан стал широко использоваться в косметологической промышленности.

В 2006 г. пуллулан был включен в список пищевых добавок. Применяется также в нефтеперерабатывающей промышленности для увеличения нефтеотдачи пластов [16].

2.3. Геллановая камедь – бактериальный полисахарид

Геллановая камедь является деацетилированной формой внеклеточного бактериального полисахарида из *Auromonas elodea*. Геллановая камедь была обнаружена в 1977 году, и она в настоящее время одобрена для использования во многих странах, включая Австралию, Канаду, США, Мексику, Чили, Японию, Южную Корею и Филиппины. В нативной форме геллан имеет L-глицерилловый заместитель на О-2-связанной глюкозы и ацетильной группы на некоторых атомах О-6 одного и того же остатка; обе группы обычно теряются при промышленной добыче. Несколько других полисахаридов, происходящих из различных видов бактерий, имеют один и тот же линейный остов и может быть сгруппирован в семейство геллановых камедей. Welan, S-657 и rhamsan, еще не одобренные для использования в пище, отличаются от геллана наличием боковых ветвей. При охлаждении геллановых растворов полисахаридные цепи могут предполагать двойные спирали, которые объединяются в слабые гелевые структуры (поддерживаются Ван-дер-Ваальсовыми силами). В присутствии соответствующих катионов (Na^+ или Ca^{2+}) двойные спирали образуют катион-опосредованные агрегаты, что приводит к образованию прочных гелевых сетей. Ацильные заместители, присутствующие в природном геллане, мешают с процессом агрегации, образуя гораздо более слабые гели. В разветвленных

вариантах геллана боковые цепи также мешают агрегации и позволяют только образование «слабого геля» [17].

Геллановая камедь – базовое наименование пищевого дополнения, фиксированное ГОСТ 33310–2015. Межнациональное название – Gellan gum. В составе провизии китайского изготовителя пищевая добавка может часто указываться как «грибная камедь».

Геллановая камедь представляет собой водорастворимый анионный полисахарид, продуцируемый бактерией *Sphingomonas elodea*. Бактерия, продуцирующая геллан, была обнаружена и изолирована бывшим подразделением Kelco компании Merck & Company, Inc. в 1978 году из ткани растения лилии из естественного пруда в Пенсильвании [17].

2.3.1. Промышленное получение, свойства, применение геллановой камеди

Получение. Геллановая камедь является результатом метаболизма специфических бактерий *Sphingomonas elodea*. Микробы культивируют в углеродсодержащей азотистой среде (в большинстве случаев на отжимках сахарной выработки), обогащённой неорганическим и органическим фосфором. В результате ферментации получается вязкий бульон. Из него с помощью пастеризации извлекают камедь в её природной НА форме. Если нужно получить низкоацилированную камедь, ацильные группы ликвидируют щёлочью. Примесь Е 418, в зависимости от конфигурации, относят к полусинтетическим или натуральным продуктам [17].

Свойства. Это вещество имеет белый цвет (допускается желтоватый оттенок), изготавливается в виде порошка и не имеет запаха и вкуса. В своём составе имеет мономеры глюкозы, глюкуроновую кислоту. Эта пищевая добавка великолепно растворяется в горячей и холодной воде, нерастворима в органических жидкостях, её плотность не определена. Она термостабильна, устойчива к модификации уровня рН. Содержание базового вещества – не менее 85 % [17].

Применение. Известно, что пищевая промышленность является базовым потребителем гелеобразователя Е 418. Исключительность этой пищевой добавки состоит в способности формировать как ломкие, так и эластичные структуры. При небольшой концентрации (0,5 %) субстанция создаёт устойчивые студни, что позитивно сказывается на рационализации производства и уменьшении отпускной цены готового продукта [17].

Минусом геллана является его склонность к синерезису. Именно поэтому добавку Е 418, как правило, применяют в комплексе с иными коллоидными материалами. Примесь обладает широким спектром полезных технологических свойств, открывающих большие возможности для изготовителей продуктов питания [17]:

- Большая псевдопластичность. Действует в изготовлении молочных и сокосодержащих напитков, йогуртов, в том числе с разными наполнителями (злаки, ягоды). Добавка сберегает взвеси, в состоянии

покою имеет вязкую консистенцию, но при взбалтывании жидкости становится текучей.

- Термостабильность применяется в выработке начинок для мороженых заготовок (пирожки, блины). При разогреве в микроволновых и духовых печах наполнитель не плавится.

- Устойчивость к замораживанию и размораживанию: геллан находится в составе эскимо и мороженых десертов.

- Умение при маленькой дозировке создавать сильные, почти не опадающие гели. Изготовители кондитерских изделий применяют для нанесения на вертикальные (боковые) поверхности.

- Сохранение сочности, внешнего вида, аромата и вкуса продукта. Добавляют в желирующие пряные заливки для рыбных, овощных, мясных кушаний. В изготовлении жевательных конфет, зефира, мармелада использование добавки Е 418 усиливает влияние желатина и идентичных агентов, позволяет хранить продукты при комнатной температуре, снижает время желирования.

Перспективным направлением применения вещества Е 418 является покрытие продуктовой поверхности. Холодный либо горячий раствор субстанции распыляют с целью формирования плёнки или особой оболочки (панировки) на полуфабрикаты из рыбы, птицы, овощей, изделия из теста. Это в процессе последующей обжарки способствует образованию хрустящей корочки и снижает впитывание масла [17].

В первый раз загуститель Е 418 применили японские изготовители провизии в 1988 году. Сегодня он разрешён в России, США, Канаде, государствах Евросоюза и ЕАЭС, Австралии, азиатских странах. Суточная допустимая норма не установлена.

На втором месте по применению добавки находится медицина. Геллан используют в производстве глазных капель, целебных капсул с твёрдой и мягкой оболочкой. Субстанция входит в Фармакопею Америки (USP/NF).

Добавка также применяется в инновационных врачебных исследованиях. Группа учёных из Австралии и США под управлением профессора Уоллеса Гордона при помощи биочернил на базе загустителя и живых клеток отпечатала 3D-конструкцию мозга. При помощи этого открытия были выращены нервные клетки, похожие на настоящие. Геллан при этом являлся питательной материей, стимулирующей рост клеток [17].

С помощью этого эксперимента учёные хотели понять естество замысловатых нейродегенеративных недугов (к примеру, болезнь Паркинсона, Альцгеймера), отыскать способы их врачевания и предупреждения. Примесь Е 418 в качестве загустителя, оттеняющего аромат продукта, стала использовать косметическая промышленность. Геллан включён в состав кремов по уходу за кожей, зубных паст.

Субстанция относится к балластным материалам, которые не способны всасываться в стенки пищеварительной системы. Можно с уверенностью сказать, что продукт безопасен. Источником ценных биологических элементов добавка не является, но организму пользу приносит [17].

Геллан, оказываясь в желудке, начинает работать подобно клетчатке:

- нормализует проходимость кишечника, успешно борется с запорами;
- очищает ЖКТ от токсинов, оседающих на его стенках;
- замедляет усвоение сахара, что помогает снизить в крови его уровень;
- в некоторой степени способствует избавлению от избыточного веса.

Известно, что биодобавка Е 418 является высокоэффективным загустителем и желирующим агентом. Она по химической структуре квалифицируется как биополимер. Продукт изготавливают в двух формах, влияющих на параметры получаемой массы [17]:

- низкоациллированная камедь (LA): образует гель с ломкой плотной структурой;
- геллановая камедь высокоациллированная (НА): создаёт упругое желе, имеющее мягкую текстуру, содержит ацилы (фрагменты органических кислот), чаще является загустителем.

В процессе выработки два вида могут перемешиваться между собой и с иными гидроколлоидными веществами для получения необходимой текстуры продукта [17].

Библиографический список к разделу 2

1. Jansson, P. E. Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris* / P. E. Jansson, L. Kenne, B. Lindberg. – Carbohydrate Research. – 1975. – Vol. 45. – P. 275-282.
2. Sworn, G. Xanthan gum. In Handbook of hydrocolloids / G. Sworn. – Woodhead Publishing. – 2009. – P. 186-203.
3. Пат. РФ 2746229С1, 09.04.2021. Способ получения ксантановой камеди [Текст] / Саргин Б. В., Батарагин В. М., Бочкарев А. А. // БИ. 2021.
4. Borges, C., Vendruscolo C.: Xanthan Gum: characteristics and operational conditions of production / C. Borges, C. Vendruscolo // Semina: Ciências Biológicas e da Saúde. – 2008. – Vol. 29. – P. 171–188.
5. Wang A. Wang W. Gum-g-copolymers: synthesis, properties, and applications. In Polysaccharide based graft copolymers / A. Wang, W. Wang. – Springer, Berlin, Heidelberg. – 2013. – P. 149-203.
6. Lopes, B. D. M. Xanthan gum: properties, production conditions, quality and economic perspective / B. D. M. Lopes, V. L. Lessa, B. M. Silva, L. G. La Cerda. // Journal of Food and Nutrition Research. – 2015. – Vol. 54. – P. 185-194.
7. Casas, J. A. Viscosity of guar gum and xanthan/guar gum mixture solutions / J. A. Casas, A. F. Mohedano, F. García-Ochoa. – Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2000. – Vol. 80. – P. 1722-1727.
8. Панфилова, М. Н. Ксантановая камедь: преимущества и особенности применения // Пищевые ингредиенты: сырье и добавки / М. Н. Панфилова. – 2006. – № 2. – С. 70
9. Saha, D. Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review // Journal of Food Science and Technology/ D. Saha, S. Bhattacharya. – 2010. – Vol. 47. – P. 587-597.
10. Abhilash, M. Biopolymers for Biocomposites and Chemical Sensor Applications / M. Abhilash, D. Thomas. // Biopolymer Composites in Electronics. – 2017. – P. 405-435.
11. Васильева, А. П. Модификация свойств ксантановой камеди в контексте ее практических приложений // Тез. докл. 21 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии / А. П. Васильева, А. М. Бородина, А. А. Новикова, И. И. Осовская. – 2019. – Т. 26. – С. 115.
12. Donghui, B. Очистка и свойства термостабильной пуллуланы из *Nocardia* sp. GS-17 / B. Donghui, W. Zhengyi, Y. Shoujun, Z. Shuzheng. – Acta microbiol. – 1994. – V. 34. – № 3. – P. 198-205.
13. Пат. СССР 735177, 15.05.1980. Способ получения пуллулана [Текст] / Косо Като, Макото Сиёсака // БИ. 1980. № 18.
14. Мельникова, Н. И. кровезамещающего раствора «Пуллулан» на систему гемодиализа и реологические свойства крови при геморрагическом шоке // Достижения медицинской науки Беларуси / Н. И. Мельникова, В. Н. Гапанович, П. Т. Петров и др. – 2000.
15. Ибатуллин, Р. Р. Биополимеры – полисахариды для увеличения нефтеотдачи пластов // Нефтяное хозяйство / Р. Р. Ибатуллин, И. Ф. Глумов, М.

Р. Хисаметдинов, С. Г. Уваров. – 2006. – № 3. – С. 46–47.

16. Гапанович, В. Н. Разработка лекарственной формы и исследование медико-биологических свойств биodeградируемого в организме противошокового кровезаменителя «Пуллулан» [Текст] // Достижения медицинской науки Беларуси / В. Н. Гапанович, П. Т. Петров В. М. Царенков и др.. – 2000.

17. Геллановая камедь: применение, полезные свойства и вред – Текст: электронный. – URL: <https://autogear.ru/article/323/516/gellanovaya-kamed-primenenie-polza-i-vred/>

РАЗДЕЛ 3. ЖЕЛАТИН – ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ПОЛИМЕР ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Желатин является природным универсальным водорастворимым биополимером коллагенового происхождения. Он имеет несколько важных применений благодаря своей биосовместимости, биоразлагаемости, легкой доступности в приобретении, а также наличию активных групп. Желатин обладает уникальным набором функциональных возможностей и свойств, которые делают его пригодным для широкой сферы деятельности, например, медицины, нанотехнологии, фармацевтики, биоинженерии.

Когда мы говорим о фармацевтических препаратах, то две наиболее распространенные формы лекарств – это таблетки и капсулы. Капсулы – это инкапсулированная оболочка, заполненная лекарствами в виде порошка или геля. Капсулы с самого начала считались самым эффективным методом приема лекарств внутрь. Все капсулы состоят из жидких растворов желирующих агентов, таких как желатин [1].

Желатин является стандартным полимером для получения оболочки уже более 100 лет. С производственной и медицинской точки зрения желатин почти всегда является лучшим выбором: он имеет более низкие производственные затраты, меньшие производственные сложности и имеет лучшие скорости растворения, что означает отличную доставку активных ингредиентов и более быстрое лекарственное воздействие на пациентов [2].

У желатина имеется ряд достоинств применения в фармацевтике: безвредность, отсутствие вкуса и запаха лечебного наполнителя, безопасность при употреблении, точность дозирования, легкость проглатывания, увеличение срока годности препарата, защита лечебного наполнителя от света и воздуха.

Но, как и у любого продукта, у желатина есть недостатки: чувствительность к влаге и размножение бактерий.

3.1. Виды желатина

Желатин выпускается в двух форматах:

- порошковый – это прозрачный или желтоватый порошок, состоящий из мелких гранул;
- листовой – это тонкая полупрозрачная пластина, имеющая слабо-желтый оттенок.

Порошковый желатин высушивают после экстракции, а дальше измельчают до мелких гранул. Если дальше этот полученный порошок повторно растворить, нагреть, вылить тонким слоем полученный раствор в форму и высушить, то так получают листовой желатин, который извлекают и разделяют на пластины определенного размера.

У листового желатина больше достоинств, чем у порошкового: его не нужно взвешивать для дальнейшего применения, так как он производится всегда под определенный размер; замачивание происходит в пределах 8–12 минут, что будет экономить время; если погрузить листы в емкость с большим

количеством воды (даже ледяной), то они впитают только необходимое для себя количество, их просто можно достать из емкости и выжать лишнюю воду.

Преимущество порошкового желатина над листовым такое, что он более дешевый и его можно купить на развес. Но для его замачивания необходимо точно рассчитанное количество воды комнатной температуры.

В зависимости от состава, способа использования и свойств, желатин разделяют на технический и пищевой.

1. Технический желатин.

Это желатин, который не очищен от примесей. Содержание примесей возможно до 0,1 %. В нем содержание хрома больше, чем в пищевом. Такой желатин выпускают двух видов: пластины и гранулы. Из него можно получить полиграфический, фотографический и косметический желатин.

2. Пищевой желатин.

При производстве пищевого желатина обезжиривание костей происходит под действием вываривания в подкисленной воде, а при производстве технического желатина под – действием бензина. Но для обоих случаев сперва необходимо удалить минеральные вещества из костей под действием соляной кислоты [3]. Пищевой желатин используют в кондитерских целях как пищевую добавку Е 441, а также в медицине и фармацевтике.

Желатин обладает высокой биосовместимостью, желатиновые губки могут оставаться в организме и естественным образом растворяться.

Очищенный желатин можно использовать в эндопротезировании тазобедренного сустава. Это направление в медицине описывается, как устройство «бедренные пробки» с применением пластификатора для более эластичной формы. Они используются для облегчения смены протеза, а также защищают ткани от экзотермических реакций при застывании гипса. Высокая биосовместимость и низкая иммуногенность означают, что они отлично усваиваются организмом.

В микробиологии желатин используется для получения эмульгаторов, гелеобразователей и стабилизаторов, а также в качестве твердой среды для разведения бактерий.

Желатин – это полупрозрачное хрупкое твердое вещество, бесцветное или слегка желтоватое, почти безвкусное и без запаха. В составе желатина примерно стопроцентное содержание белка в сухом виде [4].

3.2. Получение желатина

Желатин получают при переработке сырья, который содержит коллаген. Желатин может получиться типом А или типом Б. Тип получаемого желатина определяется процессом гидролиза коллагена. Тип А получается при кислотном гидролизе коллагенсодержащего сырья, который был получен при переработке свиных шкур. Тип Б получается основным гидролизом при переработке костей крупного рогатого скота и свиных шкур.

Тип А и Б имеют разные методы получения. Каждый тип желатина имеет разный потенциал высвобождения лекарств. Доказано, что наночастицы

желатина типа Б обладают лучшим потенциалом с точки зрения доставки лекарственных средств, чем наночастицы типа А. Более того, желатин типа В захватывает молекулу ДНК, что повышает эффективность носителей [5].

Процесс получения желатина происходит поэтапно в связи с тем, что в составе желатина присутствуют минеральные вещества, пигменты, жиры, которые затрудняют удаление желатина и клея, а также плохо воздействуют на качество получаемой продукции.

Для качественного получения желатина очень важно правильно хранить и сортировать сырье. Сырье на производство поступает в виде костей, сухожилий и связок. На переработку оно допускается только после проверки санитарного контроля. Костное сырье необходимо хранить на проветриваемых складах, где нет доступа к влаге. А мягкое сырье обрабатывают обычной поваренной солью или известковым молоком, а далее консервируют. Мягкое сырье необходимо перерабатывать в ускоренном темпе, т.к. может начаться процесс гниения.

Процесс сортировки сырья происходит вручную. Самой главной характеристикой разделения костей является прочность. Костное сырье может быть мягким, средним, твердым и содержать посторонние примеси, далее они хранятся по разделенным группам. Для мягкого сырья важен показатель свежести. Если присутствуют признаки гниения, то сырье утилизируют. Также еще учитывают технологию консервирования.

Следующей стадией получения желатина является измельчение сырья. При уменьшении площади сырья увеличивается скорость процесса. Измельчение костей калибруется в пределах от 8 мм до 25 мм и состоять они должны из одного вида. Если кости не подходят по этим размерам, то их снова измельчают. Для дробления мягкого сырья необходимо произвести предварительное очищение, которое напрямую связано со способом консервирования. Сырье придется замачивать в известковом молоке, если оно до этого было высушенным. Сырье, которое было законсервировано, промывают проточной водой, а если оно было заморожено, то размораживают в емкости с водой.

Далее происходит процесс удаления жира с кости, который позволяет увеличивать качество продукции. Это действие происходит на специальном оборудовании, где кости погружаются в воду, температура которой 90–95 °С. Этот процесс обработки происходит в течение 5–8 часов. Для экономии воды кости могут промываться этой же водой до трех раз. При процессе обезжиривания уровень воды и температура воды должны быть постоянны. Уровень воды должен быть выше на 10–25 см над уровнем костей в емкости.

После обезжиривания необходима полировка, которая позволит удалить отходы от мягких тканей. Полировка происходит на барабанных установках с проточной водой при температуре 85–95 °С. После процесса полировки сырье промывают водой, пока вода не станет чистой. Также необходимо произвести калибровку, т.е. разделить сырье по заданным размерам. Но если сырье по размерам превышает 20 мм, то нужно произвести повторное дробление.

Следующим этапом является процесс деминерализации. Деминерализация – это удаление минералов и солей из костной ткани. Для

удаления солей кальция, которые содержатся в минеральной основе ткани, необходимо обработать кость слабым раствором соляной кислоты. Если pH стал 3–5, т.е. произошел переход в кислую среду, то происходит набухание коллагена, которое дает изменение белка при нагревании. Для процесса деминерализации берут 3–6 % соляную кислоту. От качества кости и его размера продолжительность процесса составляет около 6–8 дней при температуре 13–15 °С. Если выходящая концентрация соляной кислоты соответствует концентрации исходного значения, то процесс деминерализации закончен. В процессе деминерализации образуется оссеин, который не должен содержать примесей, но при этом он легко ломается. Далее необходимо промыть оссеин водой.

Далее происходит процесс озоления. Это самый долгий процесс из – за того, что удаляются все белки, но коллаген остается. В емкость с сырьем добавляют известковое молоко (доля оксида кальция должна быть больше 1,5 %) при температуре 14–17 °С. В отношении 2:1 должно быть известковое молоко и сырье. При процессе золения необходимо следить за температурой и плотностью зольного раствора, а также за значением pH, которое должно быть больше 10. Если происходит набухание и осветление сырья, то золение прекращается.

После золения необходимо провести экстракцию желатина. Процесс способствует получению желатина из коллагена. Это происходит при постепенном увеличении температуры на 5 градусов, начиная с 55–65 °С и заканчивая при 95–100 °С. Этот процесс может длиться 25–30 часов. При процессе экстракции необходимо следить за временем процесса, а также за его температурой и жидкостным коэффициентом, который варьируется в пределах 0,4–0,6. Конец экстракции определяется по концентрации.

Следующим этапом является консервирование. Для процесса консервирования используют сернистую кислоту, которую необходимо добавить в количестве 0,12–0,16 % от сухой массы желатина.

Далее происходит процесс фильтрования, при котором удаляются извести, эмульгированные жиры и нерастворимые органические вещества. Это происходит в фильтропрессах, в которой установлена хлопковая целлюлоза. При процессе необходимо контролировать прозрачность жидкости. Для удаления бактерий и обесцвечивания жидкости используют пероксид углерода. Для того, чтобы раствор стал более концентрированным, его нужно упарить, чтобы концентрация стала 26 %.

Для того, чтобы произошла желатинизация раствор необходимо охладить. Для этого температуру необходимо понизить до 5 °С. Завершение этого процесса определяются по тому, стал ли студень упругим.

Высушивание студня желатина происходит в тоннельных сушилках. Начальная температура процесса 25–30 °С, а конечная 45–50 °С. Для пищевого желатина необходимо 12–15 часов для сушки. Важным является то, что нужно проверять относительную влажность воздуха и температуру. Массовая доля влаги должна достигать 15 %. Если после сушки размеры гранул желатина больше 10 мм, то его необходимо измельчить.

Пищевой желатин фасуется в бумажные пакеты не более 25 кг для продажи оптом. Для розницы желатин фасуют в пакеты по 15, 20, 25, 50 г. Для хранения желатина нужно контролировать влажность в помещении, чтобы она всегда была не больше 65 %, а температура в помещении не выше 23 °С. Это должно быть сухое, темное место, на примере обычного склада, без хранения рядом опасных веществ.

Маркировка пищевого желатина: К–13, К–11, К–10, П–19, П–17, П–15, П–13, П–11, П–9, П–7. Для определения качества пищевого желатина установлен ГОСТ 11293–89 [5]. Для определения качества желатина для медицинского назначения используют ГОСТ 23058 – 89 [6]. Пищевой и медицинский желатин хранятся в течение одного года со дня его изготовления.

Маркировка технического желатина: Т–11, Т–9, Т–7, Т–4, Т–2,5. Для определения качества технического желатина установлен ГОСТ 11293–89. Сроком хранения для технического желатина является один год с даты производства [5].

Для определения качества желатина необходимо взять четыре пробы. Далее их смешивают в одном сосуде (ее вес должен быть не меньше 1 кг) и разделяют по две фракции. Каждую из двух фракций перемещают в банки из стекла с притертыми крышками. Одну банку отправляют в лабораторию, а другую хранят около трех месяцев, если вдруг появятся какие-то несоответствия. Для определения качества наблюдают за вкусом, запасом и цветом полученного желатина. Рассчитывают массовую долю влаги, продолжительность растворения, вязкость, образование студней и их прочность. Процесс производства желатина трудоёмкий и занимает около 60 суток.

В России желатин выпускают такие компании, как ООО «Аванта» в Кисловодске, ООО «Аква – Колор» в Санкт-Петербурге, а также в Белоруссии в городе Могилев. Годовое употребление желатина во всем мире около 250–350 т.

3.3. Свойства желатина

Желатин – это полидисперсный полимер, обладающий уникальным набором функциональных возможностей и свойств.

- Как природный белок, желатин обладает высокой биосовместимостью и хорошо переносится человеческим организмом.
- Желатин считается безопасным продуктом, который не вызывает аллергии (за исключением редких случаев мясной аллергии).
- Желатин не накапливается в организме, а поддается биологическому разложению.
- Желатин обладает высоким уровнем обрабатываемости, это означает, что он действительно хорошо переносит механические процессы, и поэтому никакие дополнительные добавки или оборудования не требуются [7].
- Желатин не является горючим веществом. Его воспламенение происходит при температуре 230 °С, а тлеть он начинает при 315 °С.

- Желатин не является взрывоопасным веществом.
- В процессе диспергирования желатина в присутствии концентрированных кислот получают дисперсии, которые примерно 15 дней существуют в стабильном состоянии, но в их химическом составе происходят изменения. Из-за этого полученное вещество используется в процессе экструзии.
- Влагоудерживающая способность у желатина высокая.
- Имеет возможность объединять маленькие суспензированные частицы в более крупные [8].
- Желатин выступает в качестве эффективного эмульгатора [8].
- Желатин плавится при нагревании и затвердевает при повторном охлаждении.
- У раствора желатина присутствует пенообразование, а вследствие этого и стабилизация пены.
- Желатин отлично растворяется в горячей воде, но в холодной воде он набухает.
- Растворение при комнатной температуре будет происходить в уксусной и муравьиной кислотах, а также в хлориде кальция.
- Желатин не растворяется в органических растворителях, таких как ацетон, бензин и этиловый спирт.
- Для желатина свойственен процесс тиксотропии. Это переход раствора в гель – золь – гель, который сопровождается уменьшением вязкости при перемешивании.
- Желатин является полутвердым термообратимым коллоидным гелем.
- Набухший гель желатина будет растворяться в щелочах, в глицерине, в солях и в разбавленных кислотах.
- Желатин обладает гелеобразующими свойствами. Это свойство зависит от химического состава коллагена, главного вещества для его получения. В цепи желатина содержится пролин, который отвечает за ограничение конформаций. И также присутствует глицин, который обеспечивает плотность комплектования цепей.
- Желатин представляет собой связующий агент для бромида серебра в фотопромышленности [9].
- При температуре выше 40 °С происходит образование неупорядоченных спиралей в молекулах раствора желатина, которые принимают огромное количество неустойчивых конформаций. При охлаждении раствора осуществляется агрегация, вследствие чего получается гель, имеющий чистый и прозрачный вид.
- Желатин возможно сочетать с крахмалом, ароматизаторами, гидроколлоидами, глюкозой, кукурузным сиропом, пищевыми кислотами, сахаром [10].

3.4. Применение желатина

Изначально желатин начал применяться в пищевой промышленности. В этой сфере использования он усиливает вкус продукта или блюда, делает его цвет более насыщенным, а цвет напитка осветленным. В мясных изделиях и

колбасах желатин применяется как защитная оболочка, в молочных продуктах и в десертах – для стабилизации и создания идеальной формы.

Если употреблять желатин в пищу, то можно похудеть. Такой результат достигается за счет того, что желатин является калорийным продуктом, который организм самостоятельно перерабатывает на энергию. Происходит процесс жиросжигания, но обязательно необходимо проконсультироваться со специалистом.

Желатин очень обширно используется в пищевой промышленности. Но в последние 20 лет образовалась проблема в заражении крупного рогатого скота губкообразным энцефалитом, что дает возможность переноса этой болезни на готовые продукты из желатина [11]. Из-за этой ситуации желатин заменяют гидроколлоидами. При производстве пищевых продуктов вместо желатина могут использоваться растительные желеобразователи: пектин, агар-агар.

В фотопромышленности желатин используется в качестве компонента фотоэмульсий, для производства технических и рентгеновских пленок и фотобумаги. Также широко используется в живописи для проклейки твердого переплета книг, досок, холста, бумаги, кожи, ткани, журналов и газет.

Желатин используется в гистологической технике в качестве инъекционных веществ, для дальнейшей защиты срезов между стеклами, для заливания гистол, которые состоят из слабых тканей, также для защиты данных срезов от красителей [11].

В последнее время желатин стал обширно использоваться в медицине. Раньше его применение ограничивалось только лечением и профилактикой заболеваний суставов, улучшением пищеварения и использовался в виде полезной добавки в шампуни, крема, бальзамы и маски, т.к. в составе желатина есть коллаген. Также в желатине присутствует глицин, а это главный компонент природного успокоительного вещества, оно снимает беспокойства нервной системы.

В 1915 году Джеймс Логан стал первым человеком, который на основе желатина ввел внутривенно заменитель плазмы. Но в межвоенное время этот способ не применялся, т.к. использовались другие коллоидные растворы. После военного времени были проведены испытания, где желатин показал свою эффективность и безопасность для организма человека, в отличие от других коллоидных растворов. Благодаря этому в 1952 году был изобретен сукцинизированный желатин (новое поколение химически модифицированного желатина с высокой молекулярной массой и низкой вязкостью). Сегодня широко используются плазмозаменители, полученные из сукцинизированного желатина и связанного с мочевиной желатина (в результате проведения химической модификации).

Желатин используется в вакцинах в качестве стабилизатора. Для этого применяется специально очищенный желатин с низким содержанием эндотоксина. Благодаря его использованию снижается вероятность побочных эффектов, поддерживается стабильность сублимированных продуктов и обеспечивается безопасность пациента.

Желатин долгое время применяется в регенеративной медицине.

Регенеративная медицина – это сочетание молекулярной биологии и тканевой инженерии. Суть в том, чтобы использовать собственные клетки пациента для восстановления и регенерации больных или поврежденных тканей. В этой области желатин является полезным биоматериалом, который способствует росту клеток, а также высокой работоспособности. Желатин, используемый в регенеративной медицине, должен быть высокоочищенным, чтобы обеспечить минимальное присутствие эндотоксинов. Это характеризует максимальную производительность и безопасность для пациента.

Желатин – это доступное кровоостанавливающее средство, используемое хирургами для уменьшения кровопотери во время операции, их называют гемостатами. Первые гемостаты на основе желатина были разработаны в 1940-х годах. Гемостаты на основе желатина выпускаются в виде губок, полосок, порошка или нановолокон. Гемостаты способны поглощать более чем в 40 раз больше собственного веса, что делает их идеальными для остановки кровотечения. Поскольку желатин обладает высокой биосовместимостью, желатиновые губки могут оставаться в организме и естественным образом растворяться.

Очищенный желатин можно использовать в эндопротезировании тазобедренного сустава. Это направление в медицине описывается, как устройство «бедренные пробки» с применением пластификатора для более эластичной формы. Они используются для облегчения смены протеза, а также защищают ткани от экзотермических реакций при застывании гипса. Высокая биосовместимость и низкая иммуногенность означают, что они отлично усваиваются организмом.

В микробиологии желатин используется для получения эмульгаторов, гелеобразователей и стабилизаторов, а также в качестве твердой среды для разведения бактерий.

Библиографический список к разделу 3

1. Dr. Bhawna Bhatt Pharmaceutical technology. Capsules: Delhi institute of pharmaceutical science and research / Dr. Bhawna Bhatt. – New Delhi. – 2007. – P. 26.
2. Fridrun Podczeck Pharmaceutical capsules: pharmaceutical press / Fridrun Podczeck. – 2nd revised edition. – 2004. – P. 272.
3. Угрюмов, П. Г. Химическая переработка углеводов, жиров и белков в промышленности [Текст] : пособие для учителей / П. Г. Угрюмов. – М.: Учпедгиз, 1958. – С. 253.
4. Sawicka, J. Microencapsulization of cholecalciferol by coacervation: patent / J. Sawicka. – Germany. – 1990. – Vol. 45, No. 4. – P. 264.
5. ГОСТ 11293 – 89. Желатин. Технические условия [Текст]. – Взамен ГОСТ 11293 – 78. – Введ. 1991 – 07 – 01. – Москва: Изд – во стандартов, 1991. – 25 с.
6. ГОСТ 23058 – 89. Желатин – сырье для медицинской промышленности. Технические условия [Текст]. – Взамен ГОСТ 23058 – 78; – Введ. 1991 – 07 – 01. – Москва: Изд – во стандартов, 1991. – 22 с.
7. Saddler, J. M. The new generation gelatins / J. M. Saddler, P. J. Horsey // Anaesthesia. – 1987. – Vol. 42, No. 9. – P. 998 – 1004.
8. Филлипс, Г. О. Справочник по гидроколлоидам [Текст] / Г. О. Филлипс, П. А. Вильямс ; пер. с англ. под ред. А. А. Кочетковой, Л. А. Сарафановой. – СПб.: ГИОРД, 2006. – с. 113 – 119.
9. Аймесон, А. Пищевые загустители, стабилизаторы и гелеобразователи [Текст] / А. Аймесон ; пер. с англ. д – ра хим. наук С.В. Макарова. – СПб.: ИД «Профессия», 2012. – 408 с.
10. Нечаев, А.П. Пищевая химия [Текст] / А.П. Нечаев, С. Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова. – Изд. 4-е испр. и доп. – СПб: ГИОРД, 2007. – 640 с.
11. Вейс, А. Макромолекулярная химия желатина / А. Вейс ; пер. с англ. к-тов хим. наук Л. А. Шица, Г. М. Кормановской ; под ред. канд. хим. наук В. Н. Измайловой. – М. // Пищ. пром-сть, 1971. – 478 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние десятилетия биополимеры, произведенные из возобновляемых источников, привлекли большой интерес как в научной, так и в промышленной областях. Композиты, основанные на биополимерах, все чаще признаются лучшими альтернативами традиционным небиodeградируемым материалам благодаря их способности разрушаться агентами окружающей среды. Сегодня особое внимание исследователей направлено на бионанокompозиты, основанные на биополимерах. Всё это привлекает внимание, так как на наших глазах образуется увлекательная междисциплинарная область, объединяющая материаловедение, биологию и нанотехнологии. Датчики на основе биополимеров являются менее дорогостоящими, а методы их производства довольно просты. Сочетание полимеров с углеродными наноматериалами для приготовления химических датчиков открывает вдохновляющие области исследований благодаря их превосходной биосовместимости, чувствительности и селективности.

Учебное издание

**Осовская Ираида Ивановна
Васильева Анастасия Павловна
Бородина Анастасия Максимовна**

Дополнительные главы технологии полимерных материалов

Водорастворимые полимеры

Редактор и корректор М. Д. Баранова
Техн. редактор Д. А. Романова

Учебное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю.
- Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 20.04.2022 г. Изд. № 2014/22

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.