

ALGINATES IN FOOD TECHNOLOGIES

M. Polumbryk, V. Ishchenko, A. Siruk, V. Kostyuk, O. Polumbryk
National University of Food Technologies

Key words:	ABSTRACT
Alginates Alginates production Gel formation Thickening Thermostable gels	The alginates production, its properties and application in food has been discussed. Inclusion of alginates in food materials allows to eliminate radionuclides decrease sodium level and have beneficial effect on human health. The technological aspects of alginates application in food as gel forming agents, thickeners and in capsulants (probiotics essential fatty acids etc) has been discussed. Alginates can increase storage time of confectionary products due to unique water binding ability.
Article history: Received Received in revised form Accepted	
Corresponding author: tmipt_xp@ukr.net	

АЛЬГІНАТИ В ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЯХ

М.О. Полумбрик, В.М. Іщенко, А.О. Сірик, В.С. Костюк, О.М. Полумбрик
Національний університет харчових технологій

Розглянуті отримання, властивості і використання альгінатів у харчових технологіях. Включення альгінатів до складу харчових продуктів сприяє виведенню радіонуклідів, зменшенню рівня натрію і позитивно впливає на здоров'я людини. Обговорені технологічні особливості застосування альгінатів у харчових продуктах в якості драглеутворювачів, згущувачів та інкапсулянтів.

Ключові слова: альгінати, виробництво альгінатів, драглеутворення, загущення, термостабільні драгли.

Вступ. Термін альгін, альгінат — загальна назва солей альгінової кислоти, в тому числі Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , а також пропіленгліколь альгінату (ПГА) [1–5]. Альгінат був відкритий Е. Стенфордом в 1881 р, а початок його комерційного виробництва припадає на 1929 рік [1–3]. Альгін міститься у всіх бурих морських водоростях (*Phaeophyta*) у формі нерозчинних у воді змішаних солей, в основному кальцію, і в меншій мірі магнію, калію та натрію [1]. Основними біологічними функціями альгінатів у морських водоростях є надання міцності та гнучкості в умовах водного середовища. Найбільш важливими джерелами альгінатів вважаються водорості видів *Macrocystis pyrefera*, *Ascophyllum nodosum*, а також *Laminaria* [1,2,4,5].

Мета досліджень — аналіз властивостей і використання альгінатів у харчовій промисловості.

Матеріали та методи. Альгінати — лінійні полімери, що містять фрагменти β -D-мануронової кислоти (M), зв'язані в положенні β -(1,4), і α -L-гулууронової кислоти (G),

зв'язані в положенні β -(1,4). Таким чином, альгірати — це негативно заряджені полімери, подібні до ДНК. Структура цих полісахаридів представляє собою послідовність, складену із фрагментів трьох типів: змінні M_x й G_y блоки — найбільш гнучкі фрагменти, а також GG й MM блоки зі ступенем полімеризації більше 20 (рис. 1).

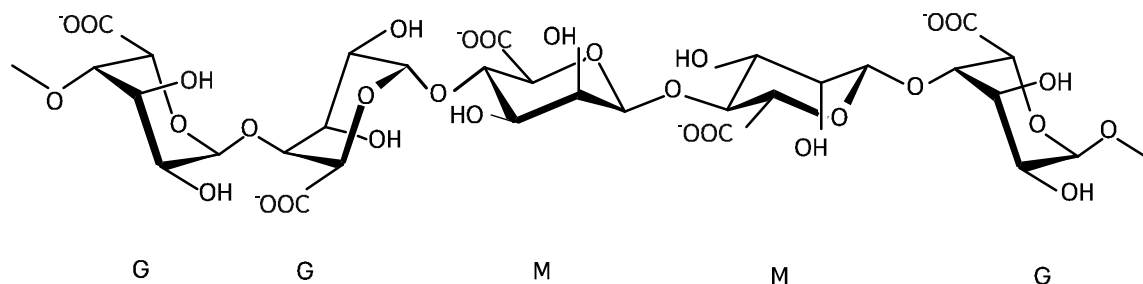


Рис. 1. Конформація альгіратів

Фізичні властивості цих полімерів у водному середовищі залежать не тільки від співвідношення G/M, але й від розподілу цих складових у полімерному ланцюзі. Звичайно G/M співвідношення становить 1,45–1,85 [1]. Діаксіальне зв'язування в G–G блоках призводить до ускладнення обертання навколо глікозидного зв'язку, що зумовлює міцність цих фрагментів [1,2].

Найбільш важливою властивістю альгіратів є селективне зв'язування катіонів дво-валентних металів, що є рушійною силою утворення драглів, а також того, що перехід золь/гель в альгіратах незалежний від температури. У присутності катіонів Ca^{2+} , Ba^{2+} і Sr^{2+} G–фрагменти утворюють зони зв'язування, чого не відбувається в присутності Mg^{2+} [1,2,5]. Фрагменти мануранової кислоти й змішані G–M блоки практично не впливають на драглеутворення. У табл. 1 наведено співвідношення різних блоків залежно від джерела одержання. Найбільш міцні гелі утворюються у випадку *Laminaria hyperborea*. Формування драглів альгіратів зумовлено утворенням конформації типу «ячного лотка» (рис. 2) [1,2,6]. Швидкість драглеутворення в присутності катіонів металів змінюється в ряді $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ [1].

Таблиця 1. Вміст основних фрагментів альгіратів у різних морських водоростях

Тип водорості	MM, %	MG+GM, %	GG, %
<i>Laminaria hyperborea</i> (стовбур)	18	24	58
<i>Laminaria hyperborea</i> (листя)	36	38	26
<i>Laminaria digitata</i>	39	32	29
<i>Eclonia maxima</i>	38	34	28
<i>Macrocystis pyrifera</i>	40	40	20
<i>Lessonia nigrescens</i>	43	34	23
<i>Ascophyllum nodosum</i>	56	18	26
<i>Laminaria japonica</i>	48	34	18
<i>Durvillea antarctica</i>	58	26	16
<i>Durvillea potatorum</i>	69	16	15

Споживання альгіратів покращує здоров'я людини шляхом зменшення швидкості розщеплення їжі в кишечнику, позитивного впливу на його мікрофлору, поліпшення бар'єрної функції слизової оболонки кишечника [1–5]. Альгірат відноситься до розчинних харчових волокон, у результаті його засвоєння зменшується рівень глюкози й холестеролу крові

[6,7]. Крім того, споживання альгінатів надає відчуття насиченості і у такий спосіб зменшує почуття голоду. Низькомолекулярні альгінати володіють пребіотичним ефектом, збільшуючи популяцію біфідобактерій і зменшують рівень патогенних мікроорганізмів [1]. Зростання кількості фрагментів β -D-мануранової кислоти поглиблює цей ефект. Поліаніонний характер уронових кислот впливає на мінеральний баланс в організмі людини. Споживання альгінатів сприяє виведенню радіонуклідів ^{90}Sr й ^{137}Cs з організму, а також зменшенню рівню Na , що зумовлює зниження артеріального тиску [3,6].

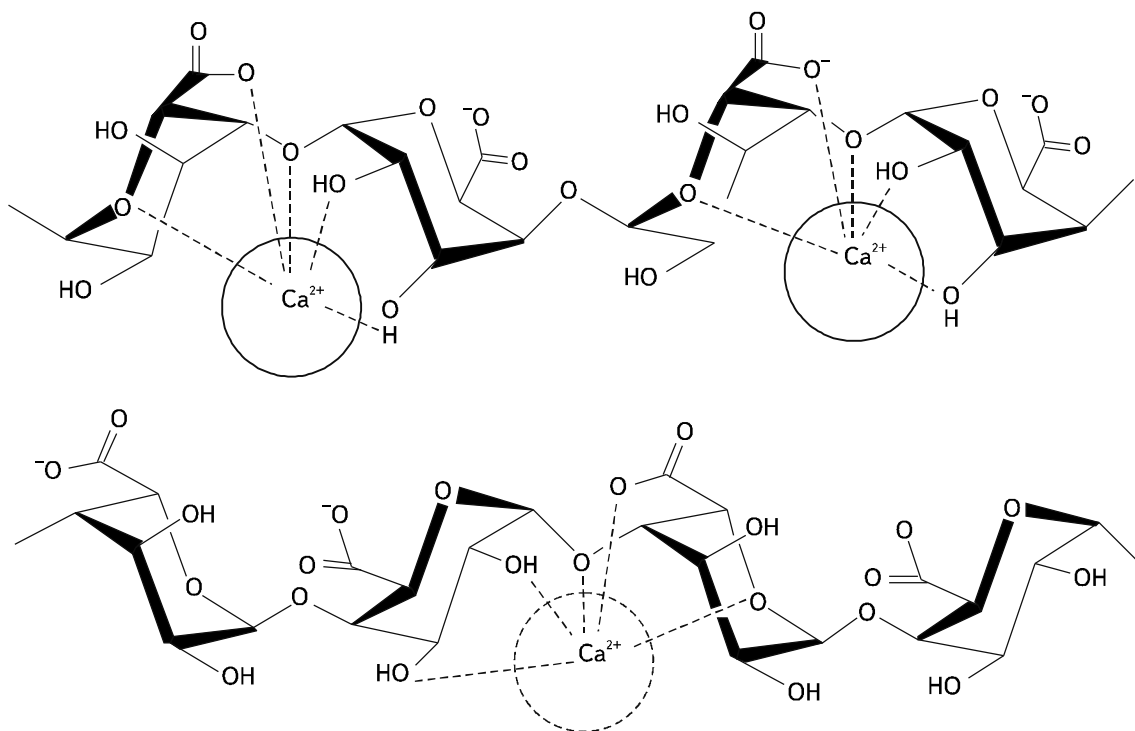


Рис. 2. Конформація «яєчного лотка» молекули альгінату кальцію

Джерелом практично всіх альгінатів є водорості. Їхнє культивування залишається досить дорогим, що значно гальмує промислове використання альгінатів. Світове виробництво цих сполук становить близько 40 тис. тонн у рік, 30 % з яких застосовується в харчовій промисловості [3].

Експертний комітет з використання харчових добавок (JECFA) FAO рекомендує в пункті допустима середньодобова доза споживання альгінатів натрію, калію, кальцію й амонію вказувати «не приводиться», що є найбільш безпечним рівнем у токсикологічній класифікації. Для ПГА середньодобова доза споживання становить до 70 мг/кг ваги [2,5].

Джерелом більшості морських водоростей, що застосовуються в екстракції, є *Macrocystis*, *Laminaria Ascophyllum*, які поширені на узбережжі США, Канади, Південної Америки, Європи, Африки і Японії [1]. В Індії основним джерелом альгінатів є бурі морські водорості *Sargassum*, вміст даного полісахариду в яких коливається в межах від 5,3 до 16,6 % за сухими речовинами [1,2,5,8].

Для виробництва альгінатів використовують два процеси. У першому, процесі Гріна водорості спочатку демінералізують 0,3 % розчином HCl , потім пульверизують й обробляють двічі водним розчином соди (2–8 %), після чого тверді речовини подрібнюють [6]. Продукт розбавляють водою й поступово осаджують. Фільтрат нагрівають до 50 °C, пропускають крізь фільтр-прес і змішують з 10–12 % водним хлоридом кальцію, у результаті чого утворюється альгінат кальцію, що накопичується на поверхні. Нижній шар, що містить розчинні солі, органічні й інші матеріали, відділяють [5]. Альгінат кальцію освітлюють 10 % водним розчином гіпохлориту натрію, промивають і змішують з 5 % HCl .

Оброблена альгінова кислота ретельно промивається водою з метою повного вилучення кальцію. Очищену альгінову кислоту, як правило, конвертують в необхідну сіль за допомогою відповідного карбонату, оксиду або гідроксиду, потім подрібнюють і пакують [5].

Інший процес передбачає початкове вилукування, необхідне для видалення солей і інших домішок без ушкодження водоростей, що проводиться за допомогою 0,8–1 % CaCl_2 [5,8]. Після промивання водою матеріал змішують з 5 % HCl і знову промивають, потім обробляють 4 % розчином соди при температурі 40 °C протягом 2–3 годин. Далі суспензію розбавляють водою й освітлюють H_2O_2 або озоном і потім центрифугують, в'язкий розчин обробляють адсорбентом, а потім осаджують за допомогою HCl . Отриману альгінову кислоту промивають спочатку водою, а потім етанолом для вилучення домішок, а потім сушать. Альгінова кислота характеризується відносно низькою стійкістю. Для одержання розчинного у воді й стабільного продукту альгінову кислоту переводять у відповідні солі за допомогою карбонатів, оксидів або гідроксидів [5].

Альгінати тривалий час застосовуються в харчових технологіях і дозволені для використання в багатьох країнах світу. Альгінова кислота, альгінати натрію, калію, кальцію й амонію, а також пропіленгліколь альгінат відносяться до харчових добавок (від E400 до E405, відповідно) [1,2,5,8].

Унікальною властивістю альгінатів є їхня здатність утворювати термостабільні драглі, які утворюються при кімнатній температурі внаслідок взаємодії Ca^{2+} й альгінатів у кислому середовищі. Для повного використання драглеутворюючого потенціалу необхідно до додавання кальцію повністю гідратувати альгінат [1,2]. Драглеутворення альгінату проходить як за дифузійним типом, що передбачає змішування гідратованого альгінату з розчинною кальцієвою сіллю (як правило CaCl_2), так і шляхом внутрішнього зв'язування із застосуванням погано розчинної у воді солі (частіше CaSO_4) і введенням секвестрантів, таких як фосфати й цитрати [1,2,5].

Альгінати знайшли застосування в технології хлібопекарських продуктів і БКВ. Так, зокрема, вони є важливими компонентами для одержання вершкових кремів, забезпечуючи стабільність під час випікання, а також при заморожуванні/таненні [1,2]. Альгінати гальмують перехід вологи із фруктових начинок усередину тіста, сприяючи стабільності продукту при випіканні [1,2]. Пектин і кальцій, які звичайно присутні у фруктах, володіючи синергічним ефектом, сприяють утворенню гелів. Загущення тіста є прикладом іншого застосування альгінатів. Вони сприяють зменшенню текучості, що полегшує проведення операцій з подібним тестом. Крім того, підвищена вологоутримуюча здатність альгінатів є додатковою перевагою [1,5].

Десертні желе — інший приклад успішного використання альгінатів для драглеутворення в кислому середовищі [2]. Вихідний продукт представляє суху суміш із альгінатом, сполуками кальцію, секвестрантом, буфером і ароматизатором [2]. Ця суміш розчиняється в холодній воді і протягом декількох хвилин утворюється желе. Сполуки кальцію, які містяться у водопровідній воді, можуть сприяти передчасному драглеутворенню. Тому в цілому ряді випадків необхідно вносити в рецептурний склад секвестрант. Подібним чином застосовують альгінат у шоколадних мусах швидкого готування, отриманих із сухих сумішей [1,2]. Альгінат стабілізує збиту піну мусу, а також впливає на утворення структури продукту. У випадку одержання мусу із сухої суміші використовується властивість альгінату утворювати драглі у холодній воді, а в мусах швидкого приготування секвестрант не вноситься і його функції виконує молоко [1,2].

Крім драглеутворення іншими важливими властивостями альгінатів вважається здатність виконувати функції загущувача і стабілізатора [1,2,5,8]. Загущення є результатом обмеженого зшивання молекул альгінату за допомогою Ca^{2+} . Так, альгінат застосовується в соусах для сирів з метою збільшення в'язкості [2]. Особливо важливим є надання соусу липкості, необхідної для того, щоб він залишався на поверхні продукту, наприклад у макаронах. В'язкі, із значним вмістом фрагментів β -D-мануранової кислоти альгінати використовуються як загущувачі. Необхідною умовою є відсутність катіонів кальцію, що сприяють небажаному драглеутворенню [2].

Розчинні у воді альгірати діють як стабілізатори в системах, які містять часточки або краплі жирів, дисперговані у воді [1,2,5,8]. Такі системи включають водно-жирові емульсії, наприклад у морозиві і приправах для салатів, а також тверді речовини, дисперговані у воді, зокрема у фруктових соках. Стабілізуюча дія альгіратів полягає в запобіганні розділенню фаз шляхом збільшення в'язкості водної фази й утворення заряджених шарів на поверхні [1,2,8]. Таким чином, часточки й краплі відштовхуються одне від одного, що гальмує злипання й розділення фаз [1,2,8].

Морозиво вважають першим прикладом застосування альгіратів у харчовій промисловості [1,2,8]. Внесення альгіратів зменшує розмір кристалів льоду, а також дозволяє одержати рівну текстуру. Альгірат попереджає синерезис і гальмує танення морозива [1,2]. У морозиві, як і в інших молочних продуктах, відносно високий зміст кальцію. Тому застосовується суміш альгірату й фосфату натрію, який слугує секвестрантом, що гальмує небажане драглеутворення [2].

Включення альгіратів у водну фазу харчових емульсій, зокрема соусів і приправ для салатів, дозволяє збільшити густину і стабілізувати їх, запобігаючи поділу фаз [2]. У нейтральних системах необхідна присутність альгірату натрію, у той час як у кислотних середовищах кращим вибором є ПГА [2], у якому більше, ніж в інших альгіратах виражені кислотні властивості і тому саме він застосовується в кислотних продуктах, таких як йогурти і фруктові соки.

У харчових продуктах із рН, нижче 3,5, що становить рK_a альгінової кислоти, практично всі альгірати є малоефективними загущувачами або стабілізаторами [2,4]. Внаслідок зменшення рН середовища альгірат частково протонується, втрачаючи негативний заряд. При подальшому зменшенні рН, нижче 3,5 альгінова кислота починає осаджуватись. На відміну від всіх інших альгіратів ПГА зберігає свої функціональні властивості навіть в умовах підвищеної кислотності, оскільки естерифіковані групи не протонуються [2,5].

ПГА одержують за допомогою реакції альгінової кислоти із пропіленоксидом [1,2,5]. Присутність ліпофільної естерної групи зумовлює більш виражені властивості емульгатора для ПГА, а також зменшення драглеутворення в присутності катіонів Ca²⁺ внаслідок низької швидкості взаємодії [1,5]. Цей альгірат зберігає невеликий негативний заряд навіть при зменшенні рН нижче 2,75 і може взаємодіяти в присутності Ca²⁺ з білками, які до досягнення ізоелектричної точки мають деякий негативний заряд [1,5]. Саме тому ПГА застосовується для стабілізації протеїнів у кислому середовищі, зокрема в йогуртах, і стабілізації м'якоті багатьох напоїв. ПГА також є ефективним загущувачем і стабілізатором у майонезі й приправах для салатів з низьким рН [2]. Крім того, ПГА стабілізує піну в деяких видах пива внаслідок взаємодії із протеїнами. ПГА як стабілізатор також застосовують в алкогольних напоях на основі молока [2].

Альгірати використовують у спредах з низьким вмістом жирів з метою одержання заданої текстури й стійкої емульсії [1,2,8]. Альгірат стабілізує текстуру й утворює слабкі драгли, які подібні до жирів. Тому для цієї мети застосовують альгірати з великим вмістом фрагментів β-D-манураної кислоти [1,2].

У молочних продуктах альгірати слугують загущувачами і драглеутворювачами, зокрема в морозиві, йогурті, консервованих вершках, шоколадному мусі, молочному шейку й сирі [9,10]. Оскільки молоко містить відносно велику кількість катіонів кальцію, у систему для забезпечення необхідної гідратації альгірату додається секвестрант. У іншому випадку шар гелю буде утворюватись на поверхні негідратованого альгірату — феномен, який має назву «риб'ячі очі». Як секвестранти звичайно застосовуються фосфати або цитрати натрію. Інший шлях зменшення взаємодії з кальцієм — нагрівання молока, оскільки при цьому білки більш міцно зв'язуються з кальцієм. При температурі вище 70 °C утворюють міцні міцели, і альгірат гідратується без взаємодії з кальцієм. При охолодженні утворюють альгіратні драгли. Іншими словами, молочні драгли можна одержати без внесення добавок [10].

Збільшити термін придатності ряду хлібопекарських і борошняних кондитерських виробів, включаючи хліб, мафіни, печиво й кекси можливо при внесенні в рецептуру альгіратів [1,2,5,8].

Ці полісахариди, завдяки своїм гідрофільним властивостям, зв'язують й утримують велику кількість води, забезпечуючи м'якість кінцевого продукту протягом тривалого зберігання. Вологоутримуюча здатність альгінатів є головною причиною їхнього застосування в технології безглютенового хліба і БКВ [2]. Вважається, що альгінат приймає участь в утворенні тривимірних полімерних сіток, гальмуючи ретроградацію крохмалю і таким чином збільшує термін зберігання [1,2]. У цих продуктах як правило використовують суміш альгілату і ксантану або κ-карагенану, здатних підтримувати текстуру продуктів під час тривалого зберігання [5].

Здатність альгінатів утворювати тонкий шар гелю на поверхні харчових компонентів застосовується з метою зменшення втрат вологи, збільшення бар'єрних властивостей і контролювання форми [1,2,5,7,8]. У тісті кексів з начинкою вони запобігають проникненню вологи всередину виробу. Альгінати також застосовуються в айсингах для запобігання злипанню з обгорткою й утворення тріщин. Нерозчинні альгінатні плівки широко застосовуються з метою захисту замороженої риби від окиснення й втрати вологи [5]. Вони також можуть виконувати функції своєрідного адгезива, що допомагає прикріпити листи й спеції до поверхні шматочків м'яса. Деякі водорозчинні альгінати використовують як носії аромату, наприклад ментолу.

Альгінати застосовуються для готування крупно подрібненого яловичого фаршу, необхідного в технології м'ясних продуктів із зменшеним вмістом жирів [5,11,12]. Наявність альгінатів дозволяє поліпшити текстуру, однак у меншому ступені, ніж карагенан, хоча останній має тенденцію до більшої втрати вільної вологи після виготовлення і повторного нагрівання виробів [11]. Якість продуктів із застосуванням яловичого фаршу, приготовленого з альгілатом і камеддю рожкового дерева, однакова із продуктом, виробленим за участі суміші ι- і κ-карагенанів [12].

Висновки. Багато років альгінати слугують ефективними інкапсулянтами різних харчових компонентів, зокрема пробіотиків, ароматизаторів, есенціальних жирних кислот в умовах помірного драглеутворення. Зокрема, інкапсульовані в альгілатах пробіотичні бактерії додаються до молочних продуктів — сирів і йогуртів [2,5].

Альгінати застосовуються як компоненти в інших харчових продуктах. Так, альгінатні капсули імітують ікру [2,13]. Крім того, гранули альгінатів слугують для прикрасення страв. Наприклад, штучні пташині гнізда й риб'ячі плавці з альгінатів багато років служать прикрасою ресторанних страв [2].

Крім харчових технологій альгінати широко використовують в інших областях, особливо в медицині і фармацевтичній промисловості як наповнювачі, які слугують для доставки лікарських препаратів, у перев'язувальних матеріалах, для одержання відбитків зубів тощо [1,5,8]. Перевагою альгінатів при їхньому використанні в таблетках є властивість зберігати драглеподібний стан в умовах зниженого рН середовища, характерного для шлунку [3,5]. Перев'язувальні матеріали на основі альгілату кальцію використовують у лікуванні діабетичних виразок ніг. Крім позитивного ефекту цього полісахариду для лікування ран, катіони Ca^{2+} відіграють важливу роль у гомеостазі шкіри, будучи модуляторами розмноження й розподілу кератиноцитів [3,5]. Альгінати володіють імуногенним ефектом, вони є корисними в ряді патологій респіраторних захворювань [1,3,5].

ЛІТЕРАТУРА

1. *Food polysaccharides and their applications*. 2th edition. Edited by A.M. Stephen, G.O. Philips, P.A. Williams, 2006. — CRC Press: Boca Raton. — 752 p.
2. *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents*. Edited by A. Imeson, 2010. —Wiley—Blackwell: Oxford. — 368 p.
3. *Rinaldo, M.* Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials // M. Rinaldo. — Polym. Internat. — 2007. — v. 57, — p. 397–430.
4. *Draget, K.I.* Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications // K.I. Draget, K. Taylor. — Food Hydrocoll. — 2011. — v. 25, — p. 251–256.

5. Venugopal, V. Marine Polysaccharides: food applications. / V. Venugopal CRC Press: Boca Raton, 2011. — 372 p.
6. MacArtain, P. Nutritional Value of Edible Seaweeds // P. MacArtain, I.R. Christopher, M. Brooks et. al. — *Nutr. Rev.* — 2007. — v. 65, — p. 535–543.
7. Perez–Mateos, M. Carrageenans and alginate effects on properties of combined pressure and temperature in fish mince gels // M. Perez–Mateos, T. Solas, P. Montero. — *Foods Hydrocoll.* — 2002. — v. 16, — p. 225–233.
8. *Handbook of dietary fiber.* Edited by S.S. Cho and M.L. Dreher, 2001. — Marcel Dekker. N.Y. — 894 p.
9. Schaller–Povolny, L.A. Viscosity and freezing point of a reduced fat ice cream mix as related to inulin content // L.A. Schaller–Povolny, D.E. Smith. — *Milchwissenschaft–Milk Sci. Int.* — 2001. — v. 56, — p. 25–29.
10. Meyer, D. Inulin as texture modifier in dairy products // D. Meyer, S. Bayarri, S. Tarrega et. al. — *Food Hydrocoll.* — 2011. — v. 25, — p. 1881–1890.
11. Brewer, M.S. Reducing the fat content in ground beef without sacrificing quality: a review // M.S. Brewer. — *Meat Sci.* — 2012. — v. 91, — p. 385–395.
12. Weilin, K. Textural and physicochemical properties of low–fat, precooked ground beef patties containing carrageenan and sodium alginate // K. Weilin, J. T Keeton — *J. Food Sci.* — 1998. — v. 63, — p. 571–574.
13. *US Patent 6291010 (B1).* — Process for obtaining sturgeon caviar analog, and product thus obtained. Pivovarov P.P., Pertsevov F.V., Pozo C.R., Palacios I.G. Transucrania (Іспанія). 18.09.2001.

АЛЬГИНАТЫ В ПИЩЕВИХ ТЕХНОЛОГИЯХ

**М.О. Полумбрик, В.Н. Ищенко, А.О. Сирьк,
В.С. Костюк, О.М. Полумбрик**

Национальный университет пищевых технологий

Рассмотрено получение, свойства и использование альгинатов в пищевых технологиях. Включение альгинатов в состав пищевых продуктов способствует выведению радионуклидов, уменьшению уровня натрия и благотворно влияет на здоровье человека. Обсуждены технологические особенности применения альгинатов в пищевых продуктах в качестве гелеобразователей, загустителей и инкапсулянтов.

Ключевые слова: альгинаты, производство альгинатов, гелеобразование, загущение, термостабильные гели.