

Кафедра химии Красноярского института
советской торговли
Кафедра технологии продуктов общественного питания
Ленинградского института советской торговли
им. Ф. Энгельса

В. П. Сургутский, Л. И. Горностаева,
Г. А. Новожилова

ЦВЕТ И ПИЩА

Учебное пособие для студентов
технологического факультета
под редакцией д. т. н., профессора
Н. И. Ковалева

Красноярск 1992

Кафедра химии Красноярского института советской
торговли

Кафедра технологии продуктов общественного питания
Ленинградского института советской торговли
им. Ф. Энгельса

В.П. Сургутский, Л.М. Горностаева,
Г.А. Новожилова

Ц В Е Т И П И Щ А

Учебное пособие для студентов
технологического факультета
под редакцией д.т.н., профессора
Н.И. Ковалева

Красноярск
1992

Оглавление

I.	Предисловие	3
2.	Физическая природа цвета	4
3.	Связь цветности веществ с их строением	8
4.	Комплексообразование и цвет вещества	II
5.	Растительные пигменты в качестве пищевых красителей	14
5.1.	Хлорофиллы в технологии и кулинарии	14
5.2.	Каротиноиды как пищевые красители	19
5.3.	O-гетероциклические пигменты	30
5.4.	Красители свеклы	37
6.	Пищевые красители в технологии пищевых продуктов и кондитерском производстве	40
7.	Меланины как природные пигменты. Меланины в процессе кулинарной и промышленной переработки пищевых продуктов	46
8.	Реакции меланоидинообразования	52
9.	Изменение цвета при тепловой обработке растительных пищевых продуктов	58
10.	Изменение окраски мясных и других пищевых продуктов в процессе термической обработки	60
11.	Окраска, обусловленная структурой	62
12.	Рассеяние, рефракция свет и оптическая активность пищевых продуктов	63

ПРЕДИСЛОВИЕ

Окраска пищевых продуктов настолько постоянный их признак, что используется даже для характеристики цвета: шоколадный, молочно-белый, салатный, оливковый, кремовый, кофе с молоком и т.д. Окраска ассоциируется со всеми другими свойствами /вкусом, ароматом и др./, и поэтому непривычная окраска блюда или продуктастораживает и может вызвать отвращение.

В технологии пищи часто приходится принимать меры для сохранения естественного цвета пищевых продуктов или готовых блюд или предотвращать появление несвойственной новой окраски /потемнение картофеля, грибов/, использовать естественные пигменты и их экстракты в качестве красителей /хлорофилловая паста, свекольная краска и т.д./. При производстве кондитерских изделий используют и искусственные красители. Все это требует от технолога знания химической природы и свойств естественных пигментов и синтетических красителей.

Кулинарная обработка пищевых продуктов в ряде случаев вызывает изменение их цвета. Причиной этого является образование новых окрашенных веществ или изменение пигментов, имеющихся в продуктах.

Новые окрашенные вещества могут появляться в пищевых продуктах как при первичной, так и при тепловой обработке. Появление окрашенных веществ при первичной обработке некоторых продуктов является результатом ферментативного окисления тирозина и полифенолов. Окрашенные вещества, образующиеся при тепловой обработке, обязаны своим происхождением, главным образом, реакциям меланоидинообразования, карамелизации сахара, декстринизации крахмала.

Часто окраска характеризует кулинарную готовность: золотистые корочки на поверхности выпеченных изделий, исчезновение красной окраски мясного сока. Изменение окраски широко используется в качестве индикатора во многих аналитических исследованиях, и, в частности, в контроле за качеством готовой пищи и полуфабрикатов.

Во многих случаях изменение окраски является показателем порчи продукта или блюда: серо-зеленые пятна на поверхности вареной ветчины и колбасы, коричневая окраска яблок и других плодов и т.д.

И.П. Павлов говорил, что полезная еда - это еда с наслаждением, с испытываемым удовольствием. Только такая пища хорошо ус-

ваивается. В этом большую роль играет внешний вид пищи, в том числе и ее окраска, цветовые сочетания продуктов. В распоряжении технолога для решения этой задачи имеется целая палитра естественных пигментов пищи от теплых красно-оранжевых тонов до холодных, голубых и синих. Чтобы умело использовать их, надо хорошо знать свойства этих веществ. Иначе они либо разрушаются при обработке, либо один продукт окрасит другой, придав блюду неаппетитный вид.

Физическая природа цвета

Для понимания многих явлений, связанных с проявлением окраски пищевых продуктов (плодов, ягод, овощей, готовых кулинарных блюд и т.д.), может быть полезна теория цветности — система закономерностей зависимости между химическим строением органических соединений и их цветом.

Световой луч представляет собой поток фотонов — отдельных порций /квантов/ электромагнитной энергии, величина которых E выражается уравнением Планка $E = h\nu$, где ν — частота электромагнитных колебаний, сек⁻¹; h — постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек.

Электромагнитный спектр весьма широк. Он охватывает диапазон длин волн от 10^{-14} до 10^6 м /рис. 1/.

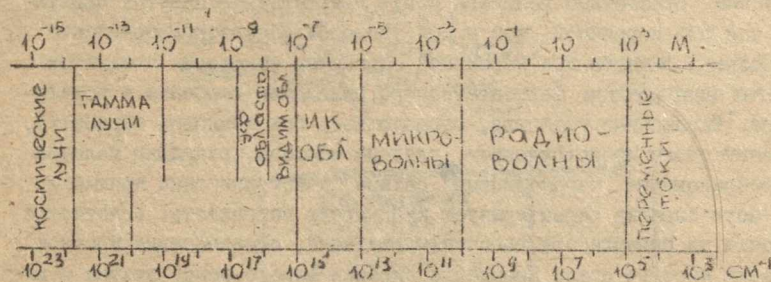


Рис. 1. Полный спектр электромагнитных волн

Из всего этого огромного диапазона электромагнитной энергии зрительный аппарат человека способен воспринимать как ощущение света воздействие фотонов лишь в узком интервале частот/длин волн. Этот фотонам соответствует световые лучи с длиной волн от $7,6 \cdot 10^{-7}$ м /760 нм/ до $4 \cdot 10^{-7}$ м /400 нм/. Световые лучи с длинами волн, выходящими за пределы этого интервала, называемого

видимой частью спектра, не вызывают у нас зрительных ощущений, т.е. невидимы для человека.

Итак, ощущение света обусловлено электромагнитными излучениями с длинами волн, лежащими в пределах от 400 до 760 нм. Предмет кажется белым, когда он отражает все излучения видимого спектра, и черным, когда он поглощает все эти излучения. Предмет кажется нам серым, когда на всем протяжении видимого спектра он равномерно отражает часть белого света и поглощает другую его часть.

Окрашенные предметы поглощают лишь некоторые узкие области спектра /селективная абсорбция/. В данном случае глаз воспринимает только остаточные /непоглощенные, отраженные/ излучения. Они производят то же ощущение, что и излучение узкой области спектра. Ощущение белого света может вызываться как совокупностью излучений видимого спектра, так и смесью двух спектральных претов, называющихся по этой причине дополнительными. Когда тело поглощает селективно свет только определенной длины волны, то отраженные остаточные излучения воспринимаются как дополнительный цвет.

Основные спектральные цвета и дополнительные цвета представлены ниже:

Длина волны (λ) поглощенного света, нм	Поглощенный спектральный цвет	Дополнительный цвет
400-435	фиолетовый	зелено-желтый
435-480	синий	желтый
480-490	зелено-синий	оранжевый
490-500	сине-зеленый	красный
500-560	зеленый	пурпурный
560-580	зелено-желтый	фиолетовый
580-595	желтый	синий
595-605	оранжевый	зелено-синий
605-730	красный	сине-зеленый
730-760	пурпурный	зеленый

Предмет может казаться нашему глазу окрашенным, например, красным по нескольким причинам: он может поглощать в двух разных областях спектра; он может поглощать свет, дополнительный к красному, т.е. зеленый; наконец, он может поглотить все излучения спектра, кроме красного. Глаз не в состоянии различать эти разные типы поглощения света.

Совместное действие дополнительных и спектральных цветов производит ощущение белого цвета (дополнительные цвета "дополняют" спектральный цвет до белого).

Все видимые нами в природе цвета и оттенки можно разделить на хроматические и ахроматические. К хроматическим цветам относятся желтые, оранжевые, красные, синие, голубые, зеленые, фиолетовые и многие другие цвета, к ахроматическим – все оттенки серого, белого и черного цветов. Хроматические цвета характеризуются цветовым тоном, насыщенностью и светлотой (относительной яркостью).

Цветовой тон обозначается словами: желтый, оранжевый, красный, синий и т.д. и измеряется длиной волны λ .

Насыщенность – это степень выражения цветового тона, т.е. степень отличия хроматического цвета от равного ему по светлоте ахроматического. Максимальную насыщенность имеют спектральные цвета. Если к какому-либо спектральному цвету (например, красному) добавить белый или черный цвет, то получаются малонасыщенные цвета (светло-розовый и темно-красный).

Светлота – это такое свойство цвета, которое приближает его в большей или меньшей степени к белому цвету. Например, желтый цвет светлее красного, синий – темнее голубого и т.д.

Ахроматические цвета определяются лишь одной характеристикой – светлотой, они не имеют ни цветного тона, ни насыщенности.

Путем смешения нескольких цветов (например, красного, синего и желтого) можно получить широкую гамму различных цветов. Различают оптическое (слагательное, или аддитивное) и механическое (вычитательное, или субтрактивное) смешение цветов. Если на сетчатку нашего глаза одновременно воздействуют независимые друг от друга световые потоки, то в зрительном аппарате происходит сложение этих потоков и возникает ощущение суммарного цвета (оптическое смешение). При механическом смешении результирующий цвет получается путем вычитания из белого света каких-либо излучений. Результаты оптического и механического смешения цветов не совпадают. Например, при оптическом смешении голубого и желтого получается серый цвет, а при механическом смешении – зеленый.

Количественную оценку цвета вещества производят с помощью спектрофотометров различных конструкций. Поглощение света происходит в соответствии с законом Ламберта-Бутера-Бера /для достаточно разбавленных растворов/ $\lg(I_0/I) = \varepsilon \cdot C \cdot l$, где I_0 и I - интенсивность светового луча соответственно до и после прохождения раствора; c - концентрации раствора, моль/л; l - толщина слоя раствора, см; ε - молярный коэффициент поглощения /коэффициент экстинкции/. Отношение I_0/I - выражает ослабление интенсивности света и называется погашением или экстинкцией.

График зависимости ε /или $\lg \varepsilon$ / от λ представляет собой спектральную кривую поглощения данного вещества. Положение максимума на кривой характеризует окраску вещества. Если λ_{max} лежит в пределах 580-595 нм /рис. 2/, т.е. избирательно поглощаются желтые лучи, то вещество имеет синий цвет.

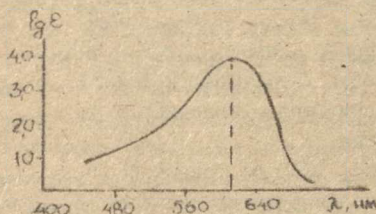
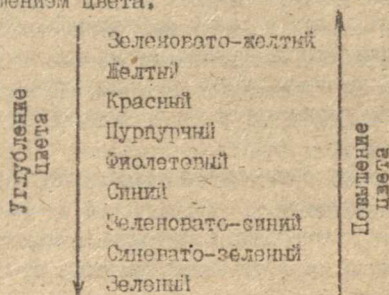


Рис. 2

Максимум спектральной кривой поглощения на оси ординат характеризует интенсивность поглощения /окраски/. Увеличение интенсивности поглощения называется гиперхромным эффектом, уменьшение интенсивности поглощения - гипохромным эффектом.

Смещение λ_{max} в сторону более длинных волн света называется bathochromным сдвигом, а соответствующее изменение окраски - углублением цвета. Смещение λ_{max} в сторону более коротких волн света называется гипохромным сдвигом, а соответствующее изменение цвета - повышением цвета.



Спектральная кривая поглощения характеризует также оттенок, частоту и яркость красителей. Чем круче склоны кривой, тем чище и ярче оттенок /рис. 2/, и, наоборот, чем более пологи склоны кривой, тем менее чист и ярок оттенок красителя. Коричневые, серые, черные красители на кривой поглощения не имеют четкого максимума.

Связь цветности веществ с их строением

Зависимость цвета органических соединений от их строения впервые отметил А.М. Бутлеров в 1864-1866 гг. Он указывал, что введение в бесцветные соединения некоторых групп /нитро-, нитрозо-/ сообщает им окраску.

Первой теорией цветности была хромофорно-ауксохромная теория /О. Витт, 1876 г./. Согласно этой теории окраску соединениям придают ненасыщенные группы $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$, $>\text{C}=\text{C}<$ и т.п./, называемые хромофорами /хромос - цвет, форо - носитель/.

Согласно хиноидной теории цветности /Армстронг и Педдэй, 1880 г./, только наличие в молекуле одного хромофора - хиноидного ядра $/\text{---}\text{C}=\text{C}\text{---}/$ придает окраску соединению.

Созданная несколько позже /Дилей, 1920 г./ теория координационно ненасыщенных атомов все многообразие хромофорных групп сводила к нескольким координационно ненасыщенным атомам. Ненасыщенность выражается в том, что атом связан с меньшим числом других атомов, чем это соответствует его максимальному координационному числу. Например, атом углерода, координационное число которого четыре, в этилене, бензоле является хромофором, поскольку связан только с тремя другими атомами.

Все ранние теории цветности окраску соединений сводили к присутствию в молекуле определенных групп. Остальная часть молекулы рассматривалась как пассивный носитель этих групп. Молекула окрашенного вещества при взаимодействии со светом рассматривалась как нечто неизменное.

Основы современной электронной теории цветности были заложены в работах Е.А. Маммилского.

Энергия фотонов электромагнитных излучений, поглощаемая молекулой, идет на увеличение ее внутренней энергии, т.е. на переход молекулы из основного состояния в возбужденное. Поскольку

полная энергия молекулы складывается из вращательной энергии E_B , колебательной энергии E_K и энергии электронов $E_e/E = E_B + E_K + K_e$; энергия поглощенных фотонов может расходоваться на увеличение каждого из этих слагаемых. Возникновение цвета /скраски/ обуславливается переходами между электронными уровнями.

Энергии возбуждения электронов, входящих в состав молекул, лежат в широких пределах - от двух-трех десятков до миллионов кДж/моль. Величина энергии возбуждения электрона обусловлена принадлежностью электронов к наружным или внутренним электронным оболочкам /слоям/ атомов, участием или неучастием в образовании связей между атомами, характером этих связей, их взаимным расположением и т.д.

Возбуждение прочно связанных /т.е. удерживаемых притяжением атомного ядра/ электронов внутренних электронных слоев атомов требует очень больших порций энергии, соответствующих энергии фотонов рентгеновских лучей, вследствие чего эти электроны не участвуют в поглощении света в видимой области спектра. Более подвижные /слабее связанные, т.е. слабее удерживаемые атомными ядрами/ электроны наружного электронного слоя атомов /валентные электроны/ переходят в возбужденное состояние от значительно меньших порций энергии, что способствует проявлению цветности. Величина этих порций определяется характером электронных переходов, в которых участвуют валентные электроны.

Проявлению цветности, как правило, способствует делокализация электронов, образование гибридного /единого/ облака, переход электронов со связывающей σ -орбитали на разрыхляющую σ^* -орбиталь. Особое значение для умения окрашенных веществ имеют замкнутые системы сопряженных двойных связей, которые обеспечивают высокую степень делокализации электронов, наличие в этих системах электронодонорных и электроноакцепторных /электронофильных/ заместителей. Они создают некоторое постоянное, не зависящее от действия света смещение σ -электронов в сопряженной системе, усиливают делокализацию их в основном состоянии молекулы, что приводит к сближению уровней энергии основного и возбужденного состояния и уменьшает энергию возбуждения; соответственно происходит сдвиг поглощения в длинноволновую область.

Однако более целесообразно говорить не об отдельных группах,

играют роль цветоносителей или цветоусилителей, а об единой хромофорной системе, включающей все элементы, взаимодействие которых создает необходимые условия для достаточно интенсивного поглощения света в видимой части спектра. Основой хромофорной системы является достаточно длинная цепочка сопряженных двойных связей. В хромофорную систему входят все присоединенные к сопряженным цепочкам электронодонорные и электроноакцепторные заместители.

Чем длиннее сопряженная цепь и чем больше электронодонорных и электроноакцепторных заместителей к ней присоединено, тем выше степень стабилизации возбужденного состояния и тем легче оно достигается, т.е. тем меньшей энергией требуется для возбуждения, следовательно, тем большей длины свет поглощается и тем более глубокую окраску имеет вещество.

Увеличивая подвижность π -электронной системы, электронодонорные и электроноакцепторные заместители резко увеличивают вероятность электронных переходов и, соответственно, интенсивность поглощения света.

Влияние растворителей заместителей может быть усилено или ослаблено ионизацией. Так, электронофильность карбонильной группы значительно возрастает в результате присоединения протона в кислой среде, а в щелочной среде значительно усиливается электронодонорность оксигруппы. Эти изменения отражаются на поглощении света соединениями, содержащими указанные заместители. Усиление электронодонорных и электронофильных свойств одновременно с углублением цвета увеличивает и интенсивность поглощения. Напротив, утрата электронодонорных свойств, например, ацидогруппы в результате ионизации в кислой среде приводит к уменьшению интенсивности поглощения. Эти же изменения приводят к сдвигу максимума поглощения.

Большое влияние на поглощение света пространственным соотношением обуславливает пространственное строение, присущее к различным формам молекул. При этом существенное значение имеет характер искажения ее форм. Если молекула перестает быть плоской, то происходит сдвиг λ_{\max} в коротковолновую область, т.е. цвет появляется; если же изменение валентных углов происходит без существенного нарушения плоской формы молекулы, то происходит углубление

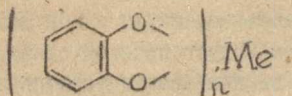
ние цвета. В первом случае причиной повышения цвета является нарушение копланарности молекулы из-за поворота одних ее частей по отношению к другим вокруг простой связи. Во втором же случае возникающее напряжение приближает уровень энергии молекулы в основном ее состоянии к уровню возбужденного состояния, снижая тем самым энергию возбуждения.

Комплексообразование и цвет вещества

Разнообразие природной окраски является большей частью результатом преимущественного поглощения света некоторых длин волны химическими веществами, содержащимися в ткани. Химические вещества, ответственные за это поглощение, являются природными пигментами. Некоторые природные пигменты являются также и комплексными соединениями с различными металлами /например, хлорофиллы, миеоглобин и т.д./. Поэтому проявление цветности указанными пигментами будет определяться как влиянием различных факторов /состава, кислотности, температуры и т.д./ на их сложную конъюгированную цепь атомов, так и характером взаимодействия металла и лиганда.

Наличие той или иной окраски у плодов, ягод, овощей, их тональность и яркость могут быть объяснены присутствием пигментов, имеющих сложную конъюгированную цепь атомов, сопряженную с тем числом и с ионами металла. По этой причине технологам необходимо иметь основные представления о закономерностях комплексообразования в таких системах.

Комплексообразующая способность органического лиганда определяется, прежде всего, его структурой. Давно известна способность многих фенолов к образованию окрашенных соединений комплексного характера с ионами железа. Однако большинство подобных соединений мало прочны. Более прочные комплексы образуются с органическими соединениями, у которых имеется не одна, а две функциональные группы, способные реагировать с металлом. При этом образуются так называемые хелаты /внутрикомплексные соединения/. В хелатах металл связан не с одним атомом органического соединения, а с двумя рядом стоящими функциональными группами, образуя пяти- или шестичленное кольцо. Типичными примерами таких соединений являются комплексы с пирокатехином:



Реакционноспособные группы хелатов могут содержать также гетероатомы O, N, S.

Прочность комплексных соединений зависит от числа членов в замкнутой цепи с участием иона металла и от строения цепи. Наиболее устойчивы 5- или 6-членные циклы. Имеет значение не только число звеньев в хелатных соединениях, но и форма цикла /углы между связями/.

Окраска хелатных соединений зависит от свойств как металла, так и органического соединения. Поглощающим свет центром /хромофором/ может быть ион металла или лиганд. Для органических соединений, которые имеют цепь сопряжения, связанную с хелатным кольцом, характерно образование окрашенных комплексов практически со всеми металлами, способными к комплекссообразованию с данным соединением. Хорошими хромофорами являются переходные металлы: d-электроны этих металлов участвуют в замкнутой цепи сопряжения с электронной системой лиганда.

Типичными внутрикомплексными соединениями являются пищевые пигменты - хлорофиллы и миоглобин. Некоторые полифенолы, например, галловая кислота и ее производные, являющиеся составной частью чайного растения, образуют сравнительно прочные окрашенные соединения с железом и другими хромоформными элементами. По этой причине, для того чтобы сохранить чистоту чайного настоя, рекомендуется брать мягкую воду. В противном случае /вследствие возможности различных цветовых сочетаний/ состав окрашенных соединений легко изменяется в зависимости от концентрационных условий, что не способствует образованию нужного цветового тона напитка.

Возникающие окрашенные комплексные соединения часто являются производными слабых кислот и проявляют кислотно-основные свойства - способность изменять окраску при изменении pH раствора. По этой причине окраска некоторых блюд и напитков изменяется при изменении кислотности среды /например, чай, соков, желе при добавлении лимона или лимонного сока/.

Кривая изменения окраски раствора непрочных комплексов при

повышении pH в общем случае имеет вид /рис. 3/. В сильноокислой среде концентрация свободного комплексообразующего аниона слишком мала /равновесие сдвинуто в сторону образований биполярного иона/, и поэтому окрашенный комплекс не образуется. С возрастанием pH увеличивается концентрация аниона, улучшаются условия комплексообразования и усиливается окраска. Однако, при дальнейшем увеличении pH окраска ослабляется или исчезает вовсе вследствие разрушения комплекса с образованием гидроксида металла.

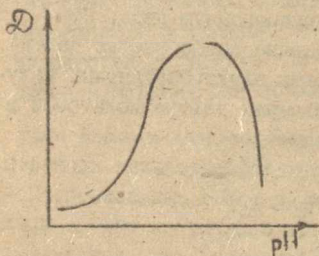


Рис. 3. Зависимость окраски раствора непрочных комплексов от pH

В случае образования прочных комплексов расширяются пределы pH раствора, в которых комплекс остался устойчивым. Однако увеличение pH может привести к изменению окраски. При увеличении pH растет концентрация свободного аниона; это может, в свою очередь, привести к образованию комплексов с большим координационным числом и другой окраской. Здесь важную роль имеет ступенчатое комплексообразование: спектры поглощения отдельных ступеней комплексообразования отличаются друг от друга или по цвету, или по интенсивности.

Способность образовывать комплексы с ионами металлов в особенно характерна для фенольных соединений, часто содержащихся в растительном сырье. Многие флавоноидные соединения образуют с металлами ионизированные комплексы. В частности, одной из причин разнообразия антоциановой пигментации растительных тканей как раз и является комплексообразование с ионами металлов /главным образом Al, Fe, но также K, Mg и Ca/.

Проблема антоциановой пигментации достаточно сложна. Натуральная окраска антоцианов в тканях растений определяется следующими факторами: 1/ строением антоцианов; 2/ комплексообразованием; 3/ адсорбцией на полисахаридах; 4/ участием в развитии и углублении окраски желтых пигментов; 5/ кислотностью клеточного сока и т.д.

Пигменты, содержащиеся в пищевых продуктах - хлорофилл, производные флавоноидов, антоцианы, каротиноиды, миоглобин - весьма

сильно различаются своей окраской, и молекулы этих классов соединений имеют, как правило, сложную конъюгированную цепь. Это — сложные органические соединения, обладающие способностью интенсивно поглощать и преобразовывать энергию электромагнитных излучений /световую энергию/ в видимой и близких ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра и придающие соответствующий цвет растительному или животному сырью. Многие растительные пигменты встречаются в природе, главным образом, в форме гликозидов. Молекулы гликозида состоят из двух частей: сахара, он обычно представлен моносахаридом, и агликона /"не-сахара"/ /см., например, тр. 37 /. В процессе термической обработки растительного /и животного/ сырья гликозиды могут подвергаться термической деструкции /разрушению/, что, как правило, приводит к изменению цвета пищевого продукта /см. стр. 57 /, определяемого агликоном.

На все живые организмы или ткани обычно падает белый свет, например, солнечный, страдает от них и попадает на глаз наблюдателя только часть видимого диапазона, т.е. эти организмы и ткани выглядят окрашенными. Окраска может быть обусловлена также физической природой поверхности ткани /структурная окраска/ и быть результатом таких оптических феноменов как рассеяние, интерференция или дифракция. Оптическая активность многих градиентов пищевых продуктов широко используется для контроля их качества. Важную роль в проявлении цветности пищевого сырья и пищевых продуктов играют также ферментативные процессы.

Широкая цветовая гамма растительного сырья позволяет использовать его для изготовления разнообразного ассортимента питательных блюд /холодные закуски, напитки и др./.

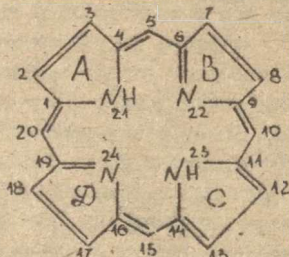
РАСТИТЕЛЬНЫЕ ПИГМЕНТЫ В КАЧЕСТВЕ

ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

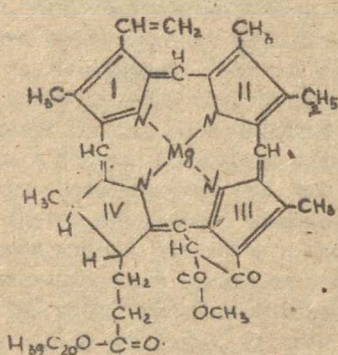
Хлорофиллы в технологии пищи

Зеленый цвет ассоциируется со свежестью и поэтому зелень широко используется для декоративных оформл. ний блюд и кулинарных изделий, одновременно обогащая пищу витаминами, микроэлементами, вкусовыми и ароматическими веществами. Используются с этой целью листья салата, зелень петрушки, укропа, сельдерея, лука и других, а также огурцы.

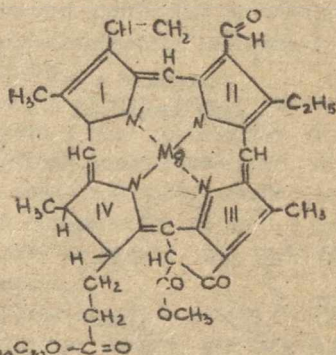
Все зеленые ткани высших растений содержат в своих фотосинтетических органеллах /хлоропластах/ два хлорофилла, а и б. Они относятся к природным тетрапирролам, основу которых составляет порфиновая структура. По номенклатуре IUPAC принята следующая схема нумерации для порфиновой системы колец:



В хлорофиллах N-атомы пиррольных колец образуют хелатные комплексы с ионами Mg^{2+} .



Хлорофилл а



Хлорофилл б

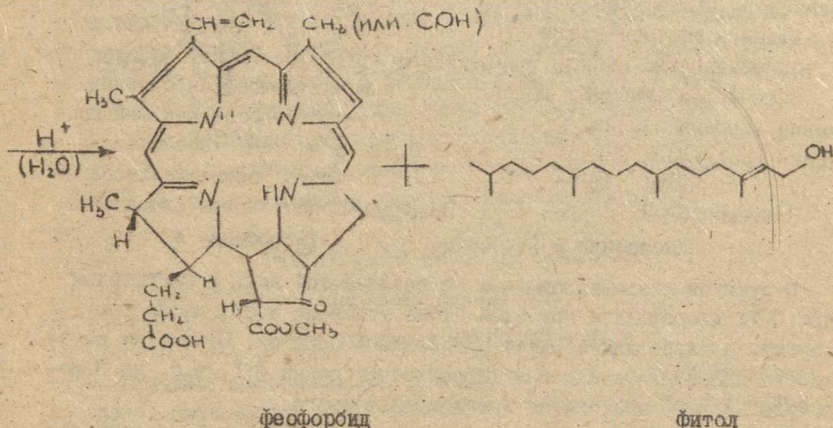
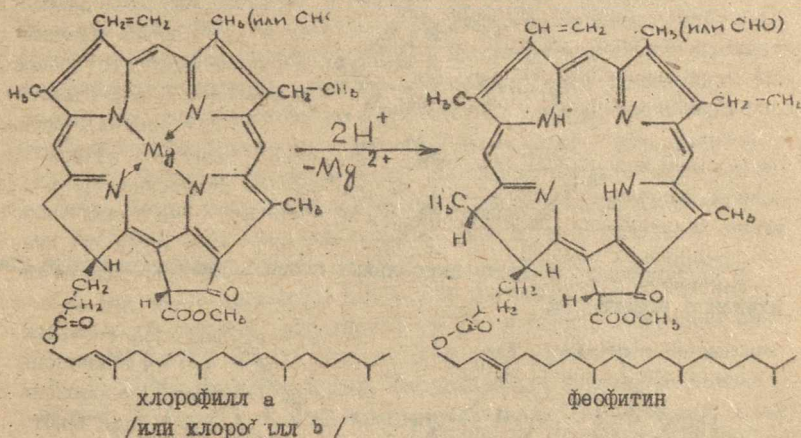
Структуры хлорофиллов а и б различаются лишь заместителем при C-7; хлорофилл а при этом атоме углерода имеет метиловую группу, а хлорофилл б имеет альдегидный остаток. Отношение количества хлорофиллов а и б в хлоропластах равно 3:1, т.е. на 3 молекулы первого приходится 1 молекула второго.

Хлорофилл в хлоропластах образует сложный комплекс с липоидами и белком. Комплексообразование с белком обеспечивает устойчивость хлорофилла к действию света, кислорода воздуха и кислот.

Содержание хлорофилла в различных растительных продуктах, име-

ющих зеленую окраску, колеблется от 90 до 210 мг %. Хлорофилл дает с водой коллоидные растворы, он хорошо растворяется в жире, его растворителях и водном спирте.

Для сохранения зеленой окраски, обусловленной хлорофиллами, следует учитывать их крайнюю неустойчивость при действии света, кислорода, тепла, кислот и щелочей.



Поэтому свежую зелень следует хранить в темноте, при низкой

температуре /в холодильнике/, не допускать ее увядания /увлажнить или опустить стебли в воду/. Хлорофиллы находятся в хлоропластах, окруженных цитоплазмой. В целых клетках, находящихся в вакуолях, растворы кислот не имеют доступа к хлоропластам. При повреждении клеток возможен контакт хлоропластов с кислотами, которые отщепляют хелатированный ион магния и, как следствие этого, образуется бурокрашенный феофитин /см. стр. 16/.

Более жесткая обработка кислотой приводит к отщеплению этерифицирующего спирта фитола /происходит гидролиз сложной эфирной связи/, в результате чего образуется водорастворимый феофорбид.

В местах излома листьев зелени и пера лука быстро образуются бурные пятна. Поэтому необходимо предохранять зелень от механических повреждений при затаривании, хранении и транспортировке.

Попытка изолировать зелень /особенно шпинат/ от действия кислорода хранением ее в воде не эффективна и, наоборот, приводит через некоторое время к интенсивному побурению. Объясняется это тем, что при хранении в воде происходит извлечение за счет диффузии ионов щелочных и частично щелочноземельных металлов и облегчается диффузия кислот в цитоплазму.

Для сохранения хлорофилла в зеленых овощах /шпинат, шавель, зеленый горошек, брюссельская капуста и др./ рекомендуют их варить в большом количестве бурно кипящей подсоленной воды. Этот режим обосновывается тем, что при варке в большом количестве воды быстро уменьшается концентрация органических кислот, а при бурном кипении удаляется и часть летучих кислот, что уменьшает отщепление ионов магния от хлорофиллов.

При варке зеленых шей рекомендуется шпинат и шавель припускать, или варить раздельно, а затем протирать. Однако, эти рекомендации так же мало эффективны. Гораздо целесообразнее промывать сырой шавель, разводить полученное пюре водой, а затем доводить до кипения. При таком способе уменьшается концентрация кислот до тепловой обработки и разрушение хлорофилла уменьшается в 2-3 раза.

Зеленные овощи и плоды утрачивают при варке нормальную окраску в результате взаимодействия хлорофилла с кислотами, содержащимися в клеточном соке.

Варка зеленых овощей в жесткой воде способствует сохранению цвета, поскольку карбонаты щелочноземельных металлов Ca и Mg

могут нейтрализовать некоторую часть кислот и кислых солей клеточного сока.

Цвет зеленых овощей хорошо сохраняется при варке их в отварном растворе соды. При этом происходит омыление хлорофилла с образованием натриевой соли двухосновной кислоты $(C_{32}H_{30}O_4Mg) \cdot (COONa)_2$, называемой хлорофиллином /или хлорофиллидом/ натрия. Однако добавление соды при варке пищи недопустимо, так как она разрушает витамины, ухудшает вкус пищи, неблагоприятно действует на пищеварение. Поэтому добавлять соду можно лишь при получении зеленого красителя.

В связи с тем, что многие синтетические красители либо токсичны, либо обладают канцерогенным действием, применение их в технологии пищи крайне ограничено. Особенно дефицитен зеленый краситель. Поэтому использование хлорофиллов для этой цели имеет большое практическое значение. В кулинарной практике для этой цели используют хлорофилловую пасту.

Для ее получения любую зелень /ботву моркови, огурцов, шпинат и др./ промывают, разводят водой, добавляют бикарбонат натрия /пищевую соду/, доводят до кипения, снимают всплывшую массу и отжимают через ткань /на ткани остаются волокна зелени и отжимается хлорофилловая паста/. Зеленая окраска этой пасты очень устойчива, так как содержит натриевое производное хлорофилла. Эту пасту используют для подкраски мороженого, кремов и других изделий. Ее можно высушить, разложив на бумагу. Высушенную пасту разводят в спирте, отфильтровывают и получают пищевой зеленый краситель.

Содержание хлорофиллов в зеленых частях растений настолько велико, что они используются непосредственно для окраски кулинарных изделий без выделения пигментов. Примером такого продукта является зеленое масло, полученное растиранием масла с ароматической зеленью. Такое масло /его раньше называли "масло метрдотеля" /используют как ароматизатор при подаче блюд из мяса и рыбы, при приготовлении котлет киевских, кнелей из кур и т.д.

Зеленая окраска растений и хлорофилл, который ее обуславливает, играют чрезвычайно важную роль в процессе фотосинтеза. Процесс фотосинтеза чрезвычайно важен для жизни на нашей планете. Фотосинтез растений является источником необходимого для жизни кислорода, кроме того, посредством его осуществляется утилизация имеющейся в изобилии солнечной энергии в химически доступную фор-

му путем фиксации CO_2 с образованием углеводов.

Полученная таким путем энергия используется и запасается растениями и, кроме того, служит /через пищевые цепи/ первичным источником энергии для нефотосинтезирующих организмов, в первую очередь для животных и человека. По мере того как пища и традиционные источники энергии будут становиться все менее доступными, возникает задача увеличения продуктивности фотосинтеза. Определенные успехи в этом направлении уже достигнуты. Так, уже выращиваются высокоурожайные культуры для извлечения из них сахара, водоросли широко применяются в качестве богатых витаминами и минеральными веществами питательных добавок и т.д.

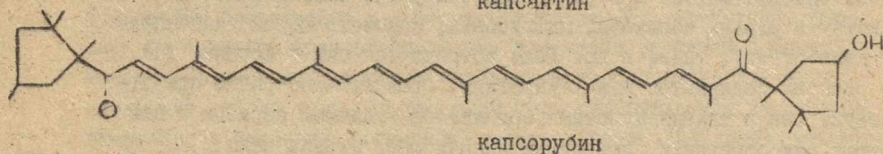
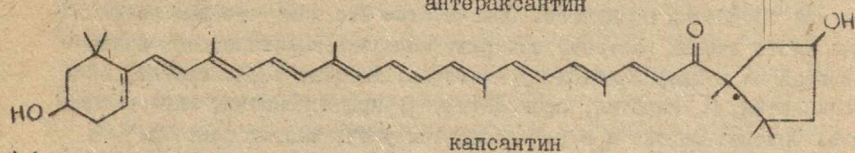
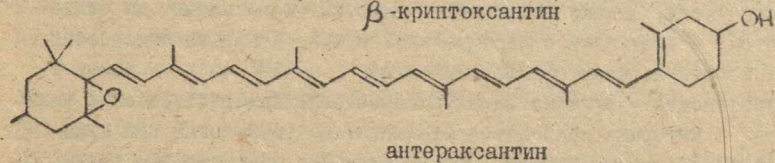
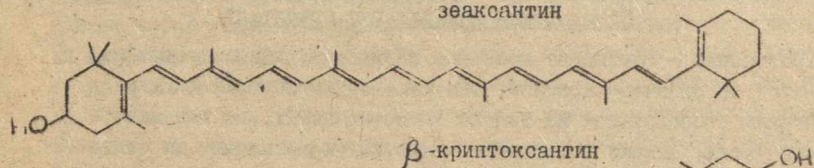
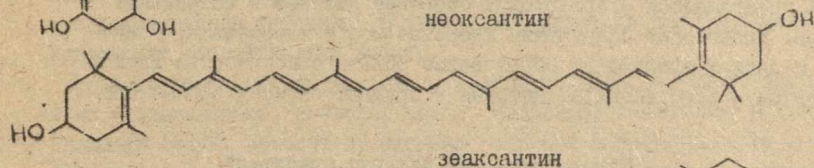
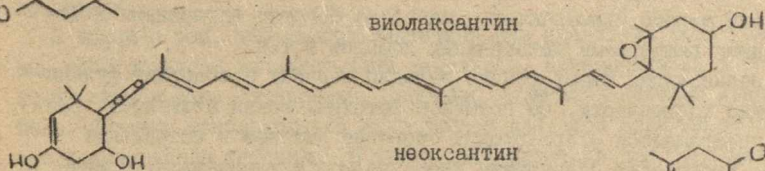
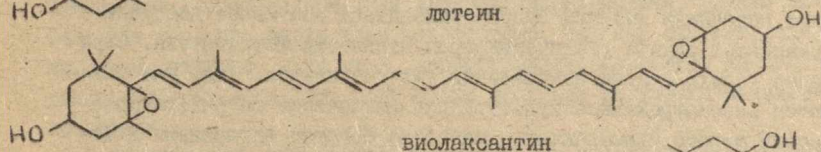
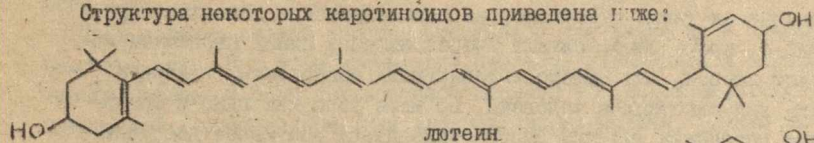
Незрелые плоды имеют обычно зеленую окраску и содержат функционирующие хлоропласты. Со временем фотохимическая активность растений прекращается — происходит старение листьев и созревание плодов. Происходит разрушение хлоропластов и хлорофилла. В листьях и плодах происходит образование большого количества других пигментов — каротиноидов, которые и придают окраску зрелым плодам.

Каротиноиды как пищевые красители

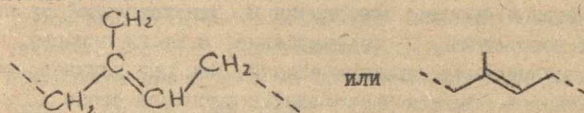
Каротиноиды — групповое название пигментов, имеющих окраску от желтой до оранжево-красной. Они растворимы в жирах и их растворителях и содержатся не только в растительных, но и в животных продуктах, однако в организме животных каротиноиды не синтезируются, а поступают с растительной пищей. К каротиноидам относятся каротины, ксантофиллы, ликопин.

Каротиноиды — одни из самых распространенных растительных пигментов, с которыми приходится сталкиваться технологам при кулинарной обработке продуктов. Объясняется это тем, что все зеленые части высших растений содержат комплекс каротиноидов, локализованных в хлоропластах: β -каротин, лутеин, виол. ксантин, неоксантин, α -каротин, зеаксантин, β -криптоксантин, антераксантин. Содержатся они и в нефотосинтезирующих частях растений — в цветах и плодах абрикоса, citrusовых, красного перца /капсантин и капсорубин/, тыкве и др. Редко встречаются они в корнях. Так, в моркови содержатся β -и α -каротины. Сравнительно редко присутствуют они в тканях животных организмов /главным образом в панцирях ракообразных/, покровных тканях рыб, перьях птиц.

Структура некоторых каротиноидов приведена ниже:

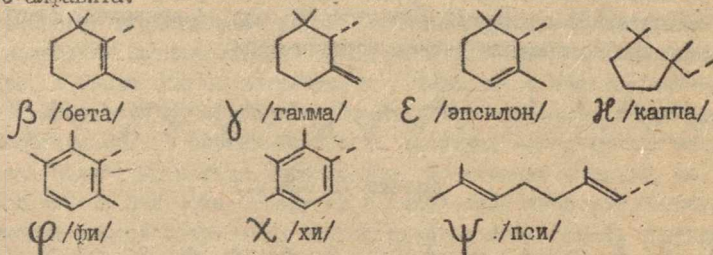


Наиболее интересны из каротиноидов углеводороды состава $C_{40}H_{56}$ - каротины, цепи которых построены из повторяющихся изопреновых звеньев



Отличаются молекулы каротинов лишь расположением двух концевых /крайних/ группировок из девяти атомов углерода.

Они могут иметь алифатическое строение /как у всей цепи/ или замыкаться в циклические структуры. Эти структуры, встречающиеся на концах полиизопреновых цепей, принято обозначать буквами греческого алфавита:



В основе названия всех каротиноидов - слово "каротин". Перед ним ставятся греческие приставки, указывающие на структуру концевых C_9 -группировок. Например, ликопин /углеводород, придающий окраску спелым помидорам и плодам шиповника/ имеет строение:



Обе концевые группировки в ликопине не образуют цикла, их строение соответствует структуре, обозначенной буквой Ψ /пси/.

Следовательно, по номенклатуре IUPAC ликопин будет называться Ψ, Ψ -каротин.

Кислородосодержащие производные каротиноидных углеводородов называют ксантофиллами.

Каротиноиды относятся к группе сильно ненасыщенных углеводородов терпенового ряда. Характерным признаком их является большое число сопряженных двойных связей, что объединяет их в группу

полиенов и обуславливает абсорбционные спектры в видимой и УФ-частях спектра.

Основной хромофорной системы каротиноидов, ответственной за поглощение ими видимого света, а следовательно, и за их окраску, является система сопряженных двойных связей. Чем она длиннее, тем в более длинноволновой области происходит поглощение света (бато-хромный сдвиг) и более глубокую окраску имеет соединение.

Так, фитоин /I/ сопряженные двойные связи/, имеющий λ_{max} при 275, 285, 296 нм, бесцветен; β -каротин /7 сопряженных двойных связей/, имеющий λ_{max} при 378, 400 и 425 нм, слегка желтый; ликопин /II сопряженных двойных связей/ сильно поглощает в видимом диапазоне / λ_{max} при 444, 470 и 502 нм/ и обладает характерной оранжевой окраской. На рис. 4 приведены структуры и спектры поглощения данных каротиноидов.

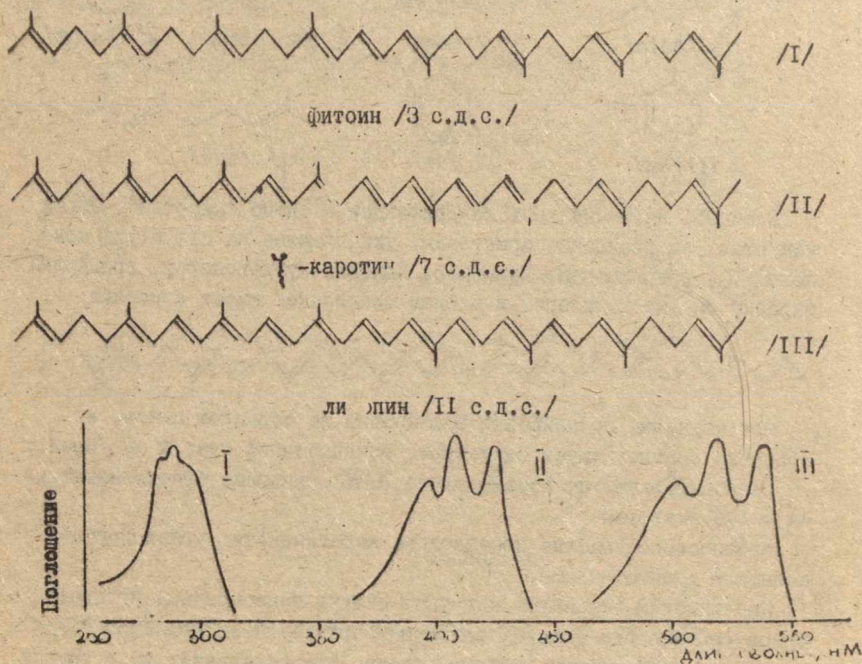


Рис. 4. Спектры поглощения света каротиноидами с увеличивающейся длиной хромофора: I-фитоин, II- β -каротин, III-ликопин.

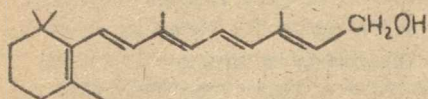
Система двойных связей всех каротиноидов легко окисляется атмосферным кислородом /при этом исчезает окраска и утрачивается их витаминная активность/. Поэтому выделенные каротиноиды очень неустойчивы, особенно под влиянием света и тепла. Однако на практике приходится иметь дело не со свободными каротиноидами, а с комплексами, в которых они связаны либо с белками, либо с липидами, и в таком состоянии они очень устойчивы. В натуральных продуктах окисление предотвращается также благодаря наличию антиоксидантов, таких, как витамин Е и др. Поэтому разрушение их при кулинарной обработке незначительно. Вместе с тем задачей технологов является не столько уменьшение их потерь, сколько обеспечение более полного усвоения.

Каротиноиды представляют собой наиболее широко распространенный класс природных пигментов. Они обнаружены повсеместно в растительном мире, а также обычно встречаются у животных и микроорганизмов. Было показано, что каротиноиды синтезируются только в растениях и микроорганизмах. В организме многих животных могут накапливаться и даже модифицироваться каротиноиды, полученные с пищей, но их биосинтез не был пока обнаружен в какой-либо животной системе.

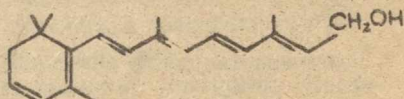
У многих плодов созревание сопровождается интенсивным синтезом каротиноидов. Образующиеся в ходе созревания плодов или уже после их сбора каротиноиды часто отсутствуют в плодах, например, ликопин в томатах и капсантин в перце. Свет обычно не оказывает существенного влияния на процессы созревания или накопления каротиноидов, тогда как температура является важным фактором этих процессов.

Некоторые каротиноиды α - и γ -каротины, криптоксантины и др. являются провитаминами А, т.к. могут преобразовываться в организме животных в витамин А.

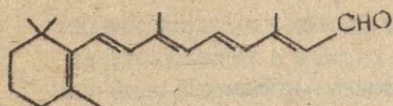
У человека и многих животных наиболее важными продуктами метаболизма каротиноидов являются витамин А /ретинол и 3,4-дигидроретинол и соответствующие альдегиды - ретинальдегид и 3,4-дигидроретинальдегид/:



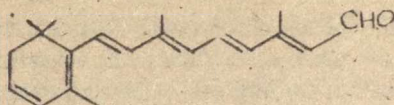
Ретинол



3,4-дигидроретинол



Ретинальдегид

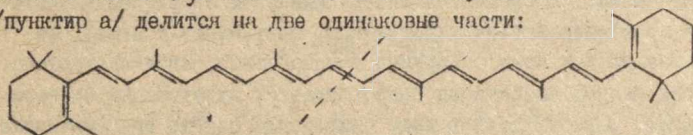


3,4-дидегидроретинальдегид

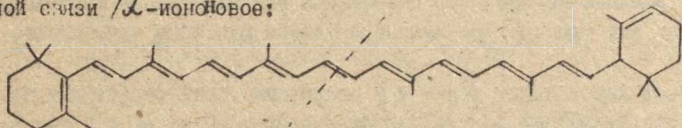
В технологии пищи каротиноиды потому играют большую роль в качестве провитамина А. Провитаминной активностью обладают лишь каротиноиды, содержащие в своей структуре, как и витамин А, β -иононовое кольцо. К ним относятся β -каротин, α -каротин, γ -каротин, ими также обусловлена и окраска моркови.

Известно более 70 каротиноидов, большинство которых содержат 40 атомов углерода. Молекулы каротиноидов построены по единому структурному принципу и, по-видимому, имеют между собой определенную генетическую связь. Главными представителями каротиноидов являются α -, β - и γ -каротины - $C_{40}H_{56}$.

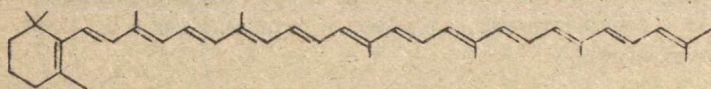
β -каротин [β , β -каротин] содержит на концах цепи два циклогексеновых кольца [β -иононовых] и по центральной двойной связи /пунктир а/ делится на две одинаковые части:



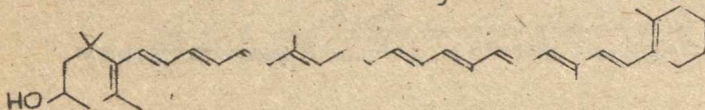
α -каротин [β , ϵ -каротин] на одном конце цепи имеет такое же кольцо, а на другом - кольцо, отличающееся лишь положением двойной связи [α -иононовое]:



γ -каротин [β , ψ -каротин] имеет β -иононовое кольцо на одном конце цепи, другой конец его цепи открытый, по строению подобен цепи ликопина:

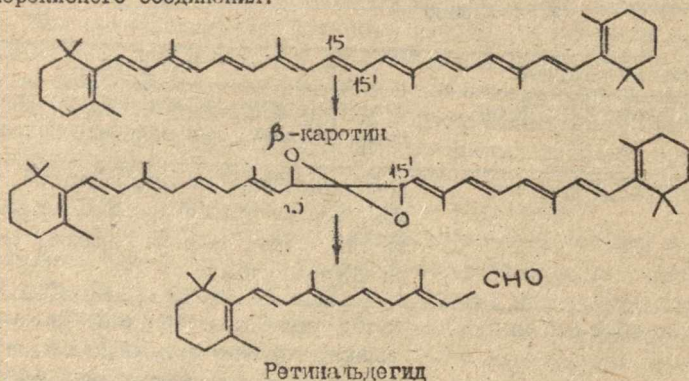


Криптоксантин также имеет одно β -иононовое кольцо:



β -каротин обладает наибольшей провитаминной активностью /в его молекуле содержится два β -иононовых кольца/.

У человека и животных в слизистой кишечника в результате окислительного расщепления из β -каротина образуется две молекулы ретиналя /ретинальдегида/. Этот процесс катализируется β -каротин - 15,15'-диоксигеназой и идет через образование промежуточного перекисного соединения:



Ретинальдегид и ретинол легко превращаются друг в друга алкогольдегидрогеназами, содержащимися в различных тканях, главным образом печени и в сетчатке глаза.

α - и γ -каротины так же, как и криптоксантин, при расщеплении в организме человека образуют лишь одну молекулу ретинола и обладают в два раза меньшей эффективностью, чем β -каротин.

Каза-ось бы, что для покрытия потребности в ретиноле /1000 мкг ретиноловых эквивалентов или 1 мг витамина А/ β -каротина потребуется в два раза меньше. Однако каротин не полностью превращается в организме в ретинол и всасывается из кишечника далеко не полностью. Поэтому считается, что потребность в них в 6 раз больше, чем в ретиноле. Кроме того, превращение каротина в ретинол требует затраты энергии. Исходя из этого, следует в рационе не менее 1/3 потребности в витамине А покрывать за счет ретиниста и не более 2/3 за счет β -каротина.

Задачей рациональной технологии является: во-первых, обеспечение в рационе достаточного количества каротина /особенно β -каротина/ и максимальную его сохранность; во-вторых, создать

условия, обеспечивающие их всасывание в организм.

Для ориентированной оценки блюд, различающихся по содержанию β , β -каротина, можно пользоваться табл. I.

Таблица I

Содержание β , β -каротина в съедобной части
продукта /в мг на 100 г продукта/ по данным
Ж.И. Абрамзон

Количество каротина	Продукты
Очень большое /2 и более мг/	Облепиха, морковь красная, шпинат, перец красный, лук зеленый, щавель
Большое /1-1,8 мг/	Печен говяжья, салат, абрикосы, тыква, томаты зрелые красные, морковь желтая, перец зеленый сладкий, рябина черноплодная.
Умеренное /0,2-0,5 мг/	Масло сливочное, сыр, маргарин молочный, горошек зеленый, дыни, айва, черешня, смородина красная, сок томатный.
Малое /0,03-0,1 мг/	Творог жирный, сметана, сливки, масло подсолнечное, кабачки, огурцы, арбузы, яблоки, апельсины, мандарины, вишня, слива, клубника, смородина черная.
Очень малое /0,01-0,02 мг/	Молоко, кефир, баклажаны, свекла, груши, лимоны, капуста.

Потребность организма в витамине А в значительной степени удовлетворяется за счет природных каротинов. Каротины применяют при витаминизации пищи и кормов животных, лечении поражений кожных покровов и в качестве пищевого красителя.

β -каротин получают экстрагированием сушеной моркови /содержание до 1 г на 1 кг/, люцерны, гречихи и других растительных материалов органическими растворителями. Важным промышленным ис-

точникам получения β -каротина является пальмовое масло. Возможно получение каротина микробиологическим путем, а также синтетическим /например, из β -иона/.

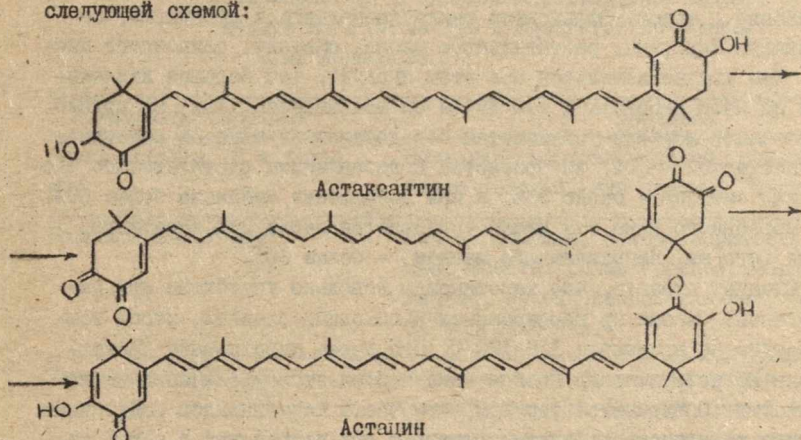
Для улучшения всасывания каротинов необходимо обеспечить их растворение в жирах. Для этого используется пассерование - нагревание с жиром. Эффективно также добавление к продуктам, содержащим каротины, растительного масла, сметаны, сливочного масла. Чем мельче измельчен при этом продукт, тем большее извлечение из него каротина и тем лучше он всасывается. Так, из крупно нарезанной моркови усваивается без добавления жира 5% каротина, из протертой - 20%, из протертой с добавлением растительного масла или сметаны - около 50%, а при добавлении майонеза более 60%. Из морковного пюре без масла усваивается около 30% каротинов, а из того же, заправленного маслом, - более 60%.

Следует сказать, что каротиноиды довольно устойчивы при нагревании. Однако при пассеровании необходимо следить, чтобы температура не превышала 110-120°C. При варке каротиноиды практически не разрушаются. Иногда даже наблюдается увеличение их количества. Объясняется это тем, что часть каротиноидов содержится в виде комплексов с белками, которые при нагревании с водой отщепляют каротиноиды.

Каротиноиды и их комплексы с белками ответственны за окраску многих пищевых продуктов. В макрогрибах каротиноиды содержатся сравнительно редко. Значительное количество кантаксантина содержится в съедобном грибе лисичке / β, β' -каротин-4, 4-дион/. Спектр поглощения этого каротиноида соответствует длине волны 475 нм, что обуславливает ярко-желтую окраску этого гриба. У птиц каротиноидами окрашены желтые яйца, кожа, а иногда и перья. У рыб каротиноиды обуславливают окраску мышц /у лососей, особенно дальневосточных, - кеты, горбуши, чавычи и др./ и икры. У морских беспозвоночных обычно присутствуют каротиноиды в виде стабильных каротино-протеиновых водорастворимых комплексов. В этих комплексах каротиноиды связаны липопротеинами или гликопротеинами. Максимум поглощения у таких соединений сильно сдвинуты и они имеют пурпурный, голубой, зеленый цвет в отличие от желто-оранжевой окраски свободных каротиноидов. При тепловой обработке от каротино-протеиновых комплексов отделяются свободные каротиноиды. Этим обусловлено изменение окраски панциря омаров, крабов, раков.

Так, в панцире омара содержится сероголубой каротинопротеин **крустацианин**. При варке белковая часть комплекса денатурирует и отщепляется, свободный каротиноид **астаксантин** и продукт его окисления **астацин** имеют уже красный цвет.

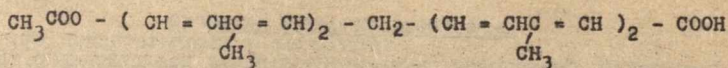
Процесс автоокисления астаксантина, видимо, можно представить следующей схемой:



Все каротиноиды являются липидами. Они растворимы в органических растворителях. Даже ксантофиллы с большим количеством гидроксильных групп практически не растворимы в воде и растворимы в жирах. Этим широко пользуются в технологии продуктов общественного питания.

Так, при консервировании помидоров, красных перцев, моркови жир приобретает красивую окраску, что придает блюдам привлекательный вид. Панцири вареных ракообразных подсушивают, толкут, прогревают со сливочным маслом. При этом извлекаются каротиноиды. Затем масло заливают в воду, перемешивают, дают окрашенному маслу отстояться и, когда оно застынет, снимают "раковое масло", которое используют для приготовления соусов, супов и холодных блюд.

β - β -каротин широко используется для подкраски пищевых жиров, что одновременно повышает их витаминную активность. Для этих же целей применяется и бисин-монометилвый эфир дигидро- β -кетонной кислоты - норбикина:



Он встречается в вегетативных органах растений в виде изомеров. Препараты биксина применяют для подкрашивания продуктов пищевой промышленности /масло, маргарин/.

Водорастворимые производные каротиноидов или диспергированные каротиноиды используют для окраски безалкогольных напитков. На растворимости каротиноидов в спиртах основано использование их для окраски спиртных напитков. Так, настойки на цедре цитрусовых плодов нередко ароматизируют, они приобретают красивую окраску.

Ксантофиллы - диоксипроизводные каротинов, общая формула их - $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$. Цвет ксантофиллов преимущественно желтый. Вместе с каротином они сопутствуют хлорофиллу в хлоропластах.

В зернах желтой кукурузы находится ксантофилл, названный зеаксантином. Различная яркость окраски пшена также зависит, помимо того, от большего или меньшего содержания в нем ксантофиллов.

Цвет яичного желтка обуславливается присутствием в нем двух ксантофиллов, диокси- α -каротина и диокси- β -каротина, количества которых находятся в отношении 2:1.

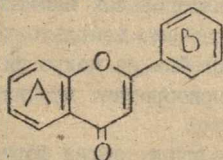
Каротиноиды представляют собой классический пример группы природных пигментов. Уже в течение многих лет каротиноиды используют в качестве красителей в пищевой промышленности, их присутствие во многих природных пищевых продуктах делает их идеально пригодными для этой цели.

Все члены этой группы обладают очень близкой структурой, основанной на сопряженном полиеновом хромофоре, который и обуславливает их светопоглощающие свойства. Они дают возможность наблюдать четкую корреляцию между максимумом поглощения и длиной волны хромофора.

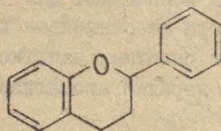
Использование каротиноидов в качестве пищевых добавок, красителей и провитаминов А уже происходит в больших масштабах и, вполне вероятно, будет расширяться. Это связано в первую очередь с увеличением спроса на природные красители, которые часто предпочитают чисто синтетическим красящим веществам.

О-гетероциклические пигменты

Флавоноиды. Флавоноиды синтезируются почти исключительно высшими растениями. Все природные флавоноиды являются О-гетероциклическими соединениями, структурную основу которых составляет трициклическая молекула флавона или флавана. Эта структура состоит из двух бензольных колец, обозначаемых А и В, соединенных фрагментом, который вместе с кислородом образует γ -пирановое кольцо.



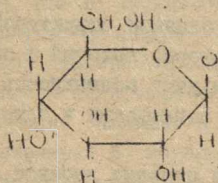
Флафон



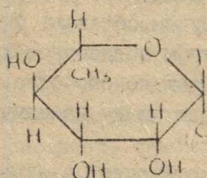
Флаван

Этот фрагмент может быть представлен несколькими состояниями, которые имеют различную степень окисления. Каждое из этих состояний соответствует отдельному классу флавоноидов. Внутри каждого класса флавоноиды характеризуются числом и положением заместителей в ароматических кольцах. Обычно этими заместителями являются OH-группы, которые могут быть метилированными или гликозилированными.

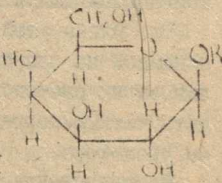
В природе флавоноиды обычно существуют в виде гликозидов. Природные пигменты чаще всего представляют β -гликозиды с D-глюкозой /I/, однако, L-рамноза /6-дезоксиг-L-манноза/ /II/ и D-галактоза /III/ тоже встречаются часто.



I



II



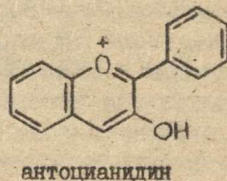
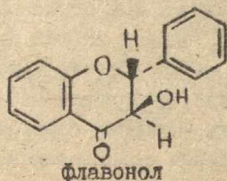
III

β -гликозиды D-глюкозы /I/, L-рамноза /II/ и D-галактоза /III/. R-агликон.

Под действием гликозидазных ферментов гликозиды легко расщепляются и образуют свободные флавоноиды /агликоны/, которые

могут присутствовать в экстрактах.

Число индивидуальных флавоноидных агликонов очень велико. Многие из них биологически активны. В зависимости от строения их углеродного скелета различают различные классы флавоноидов. Среди них наиболее важными природными пигментами являются флавоноиды, у которых основу агликонов составляют скелеты флавона /см. выше/, флавонола и антоцианидина:



Флавоны и флавонолы содержат две изолированные хромофорные системы, и их спектры имеют две интенсивные, хорошо разделенные полосы поглощения, главным образом в УФ-диапазоне. В случае флавонолов наличие ауксохромных OH-групп облегчает возбуждение молекулы и поглощение смещается в более длинноволновую область /рис. 5/, что способствует проявлению цветности.

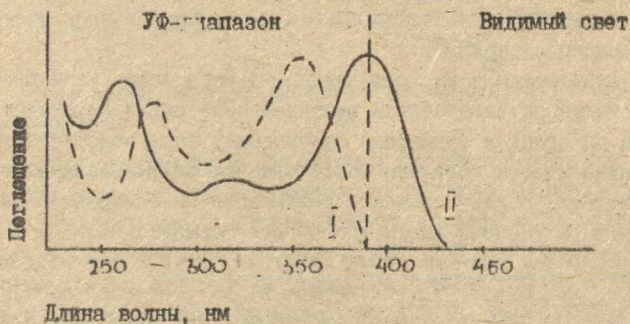


Рис.5. Спектры поглощения света этанольными растворами флавона /I/ и флавонола /II/

Оксипроизводные флавона /флавонола/ распадаются в воде. Интенсивность их цвета зависит от положения гидроксильных групп. Наиболее сильно окрашены те из них, которые содержат гидроксилы

в орто-положении.

В растительных продуктах флавоноиды содержатся, как правило, в виде бесцветных или очень слабо окрашенных гликозидов и придают овощам и плодам бледную, слабо желтую или светло-кремовую окраску.

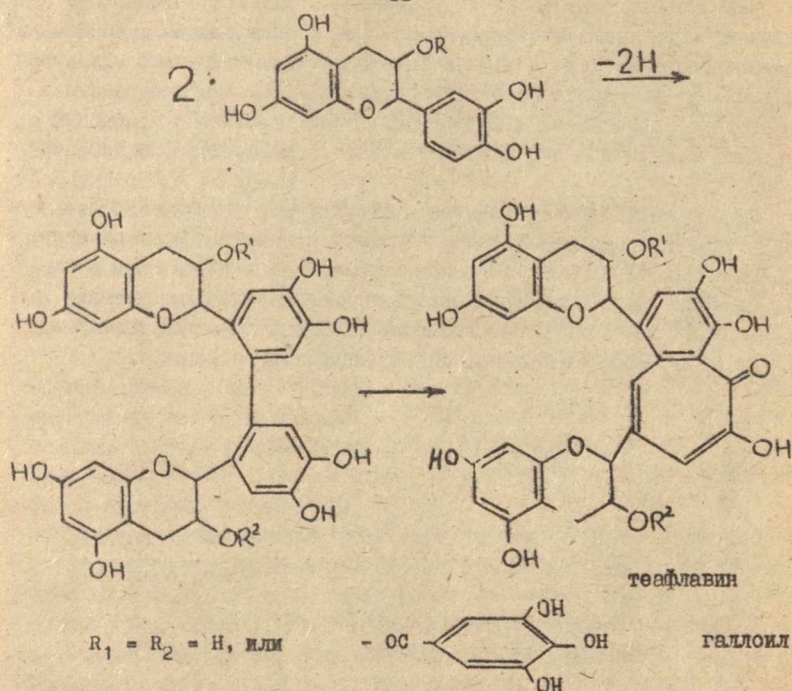
При тепловой обработке /особенно в начале ее/, когда температура не привнесла 55-60°C, происходит гидролиз гликозидов с отщеплением агликонов, имеющих более выраженную желтую окраску. Этим объясняется пожелтение после тепловой обработки репчатого лука, белокочанной капусты, картофеля, риса и многих других продуктов, имеющих в сыром виде белую и светло-желтую окраску.

Как большинство фенольных соединений, флавонолы за счет фенольных гидроксильных групп могут образовывать хелатные соединения с металлами. При этом их максимумы поглощения сдвигаются в более длинноволновую область и многие флавоноиды приобретают яркую окраску.

Так, при варке чеснока в воде, содержащей ионы железа, его окраска часто переходит в зеленую, а затем в коричневую. Вообще с солями железа оксипроизводные флавоноидов дают соединения, окрашенные в зеленый цвет, переходящий затем в коричневый. Эта реакция может служить причиной потемнения растительных продуктов при варке их в плохо луженой железной посуде или в эмалированных кастрюлях с поврежденной эмалью.

Многие флавоноиды и их производные не окрашивают сами растения, но в процессе переработки растительного сырья переходят в окрашенные димерные и тримерные соединения. Так, золотисто-вишневая окраска настоя хорошего байхового чая обусловлена димерными соединениями, образуемыми в результате окислительной конденсации катехинов чайного листа в процессе ферментации.

При переработке чайного листа катехины вступают во взаимодействие с кислородом воздуха. На первом этапе окисления образуются димерные молекулы катехинов. Следующий этап окисления приводит к разрыву бензольного кольца и образованию теафлавина /с трополоновой структурой/:

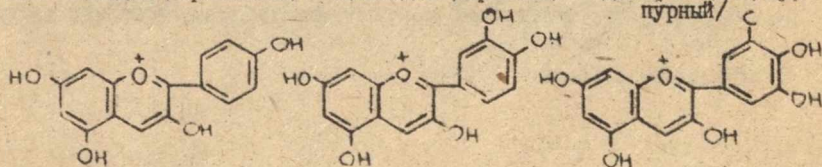


Коричневая окраска настоя свидетельствует о нарушении режима ферментации.

Антоциановые пигменты. Окраска таких овощей, как свекла, краснокочанная капуста, некоторых косточковых плодов /например, сливы/ и многих ягод, а также цветочных лепестков зависит от того, что в клеточном соке их содержатся водорастворимые пигменты-антоцианы. Это моно- и дигликозиды, распадающиеся при гидролизе на сахар и окрашенные /красные, пурпурные, фиолетовые, синие/ агликоны-антоцианидины, близкие по своему строению к производным флавона.

Наиболее распространенными антоцианидинами являются:

Пеларгонидин /оранжевый/ Цианидин /красный/ Дельфинидин /пурпурный/



Они представляют собой соли флавилия. Благодаря тому, что электронная пара атома кислорода участвует в образовании π -орбитали гетероароматического кольца, хромофором становится вся молекула антоцианидина. Достаточно длинная хромофорная система обеспечивает поглощение света с наибольшей длиной волны /по сравнению с другими флавоноидами/, чем и объясняется яркая окраска антоцианов.

Как видно из приведенных выше структурных формул наиболее распространенных антоцианидинов, пигменты отличаются друг от друга большим или меньшим содержанием гидроксильных групп. При этом увеличение числа аукохромных электронодонорных заместителей /ОН-групп/ приводит к bathochromному сдвигу в спектрах поглощения /рис. 6/ и, соответственно, к углублению окраски.

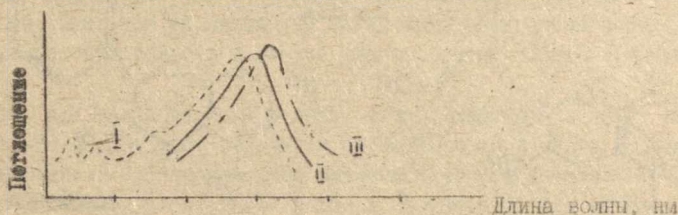
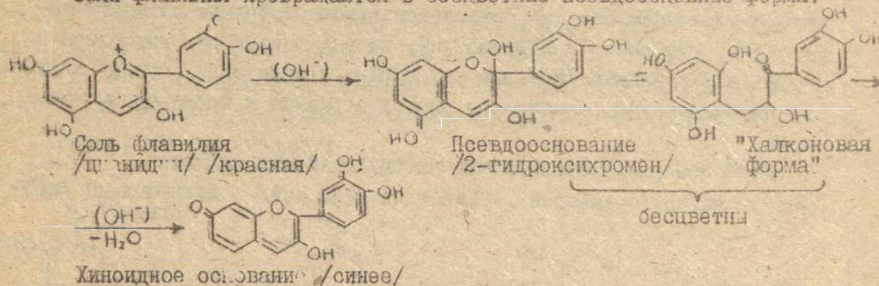


Рис. 6. Спектры /в этаноле + HCl/ антоцианов: I - пеларгонидина, II - цианидина, III - дельфинидина.

Сахарная компонента практически не влияет на окраску антоцианов, а все ее разнообразие зависит от характера и расположения заместителя в основной структуре агликаона.

Окраска антоцианов в значительной степени зависит от pH растворов. По мере повышения pH раствора /до примерно нейтрального/ соли флавилия превращаются в бесцветные псевдоосновные формы:



При pH выше 7 в небольших количествах образуются хиноидные основания, поглощающие в более длинноволновой части спектра и окрашенные в синий цвет. В водных растворах они неустойчивы.

Эти превращения наглядно проявляются на примере краснокочанной капусты. Она содержит антоцианы, окраска которых при pH от 2,4 до 4,0 - пурпурная, в пределах $pH = 4 \div 6$ - фиолетовая, pH, близких к 6 - синяя, а в щелочных средах $pH > 6,8$ окраска исчезает. Поэтому шинкованная для салата краснокочанная капуста имеет фиолетовую окраску, а после заправки уксусом - пурпурно-красную. Иногда при хранении таких заправленных салатов они синеют. Обычно это связано с тем, что уксус диффундирует в овощную ткань, нейтрализуется и адсорбируется углеводами клеточных стенок.

Антоцианидины встречаются также в виде моно- и диметилowych эфиров, имеющих иную окраску, чем исходные пигменты. Сочетания антоцианидинов и их метилowych эфиров с кислотами и основаниями создают большое разнообразие цветовых оттенков. Имеет место и наложение цветов, так как обычно в одном и том же продукте содержится несколько антоцианов.

Широкая гамма окраски лепестков различных цветков также объясняется присутствием антоцианов. Антоциановые пигменты могут изменить свой цвет в зависимости от кислотности почвы. Например, у лесной герани лепестки розовые или лиловые, а у луговой - синие. И в том и в другом случае лепестки окрашены антоцианами; все дело в том, что сок лесной герани более кислый.

Цвет антоцианов определяется иногда возрастом растений, металлами, с ионами которых они находятся в комплексе. При взаимодействии с ионами калия комплекс приобретает пурпурную окраску, а с ионами кальция или магния - сую.

Вопрос об использовании антоцианов в качестве пищевых красителей имеет большое практическое значение. Интересно, что в русской народной кухне естественные пигменты этой группы используются очень давно. Приводится описание желе синего цвета из васильков: 1/4 фунта (700 г) лепестков васильков заварить, дать постоять, процедить, положить сахар, влить сок из 2-х лимонов, прокипятить, остудить и сделать желе. Так же готовится мусс из васильков. Широко используются желе, компоты и другие сладкие блюда из различных ягод и фруктов, окраска которых обусловлена анто-

цианами. Содержание их в некоторых ягодах и плодах приводится ниже в табл. 2.

Таблица 2

Содержание антоцианов в некоторых
ягодах и плодах

Ягодные и плодовые культуры	Количество антоцианов	
	сухого вещ-ва, %	мг % на сырой продукт
Черная смородина	15,9-23,5	360-920
Красная смородина	14,0-21,0	70-760
Малина	18,8-25,5	69-222
Жимолость	~15,6	738
Клюква	~11,4	132
Яблоки	19,5-20,5	177-217

Антоцианы обуславливают окраску многих красных плодов в период зрелости: земляники, клубники, вишни, яблок. Многие "черные" плоды /ежевика, черника, черный виноград/ окрашены в действительности в красный цвет, но благодаря очень высокой концентрации пигментов они кажутся черными, а при разбавлении сока заметен их подлинный цвет: кисель и компот из ежевики, черники, красное вино из черного винограда и т.д.

Антоцианами обусловлена также окраска стеблей и листьев многих растений: черешни, ревеня, листьев краснокочанной капусты.

Очень часто антоцианы присутствуют в растениях совместно с почти бесцветными гидроксифлаванами, флавонами и флаванолами и образуют с ними комплексы, которые поглощают свет более интенсивно и при больших длинах волн, чем одни только антоцианы. Это явление получило название копигментации /совместного окрашивания/. В других случаях копигментационный комплекс может быть стабилизирован ионами металлов, такими, как Mg^{2+} .

Чистые препараты антоцианов пока не используются в качестве пищевых красителей, поскольку при значениях pH выше 4 их окраска нестабильна. Применение антоцианов в качестве красящих добавок к пище ограничено использованием экстрактов и сильно пигментиров-

ванных плодов, таких, как черный виноград, черника, жимолость и др. Эти экстракты представляют из себя многокомпонентные смеси, включающие много различных водорастворимых веществ, однако, в настоящее время разрабатываются методы, с помощью которых антоцианидины в форме солей флавилия или хиноидных оснований можно стабилизировать в диапазоне pH, характерном для пищевых продуктов и напитков. Так, например, при этом используют самоассоциацию молекул в форме катионов в высоких концентрациях, благодаря которой получают интенсивную и стабильную окраску.

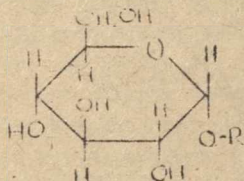
Красители свеклы

Красители свеклы относятся к мало распространенной группе пигментов - беталаинов, получивших свое название от латинского родового названия свеклы (Beta).

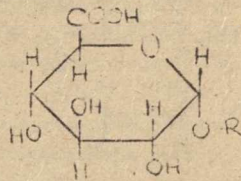
Они растворимы в воде, как и антоцианы. Интересно, что одновременно беталаины и антоцианы в одном объекте не встречаются.

К ним относятся две группы пигментов: бетацианины - красно-фиолетовые и бетаксантины - желтые.

Бетацианины представляют собой гликозиды, сахарным компонентом которых являются моно- и дисахариды и их производные. Часто встречаются гликозиды глюкозы и глюкуроновой кислоты:



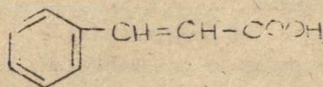
гликозид глюкозы



гликозид
глюкуроновой кислоты

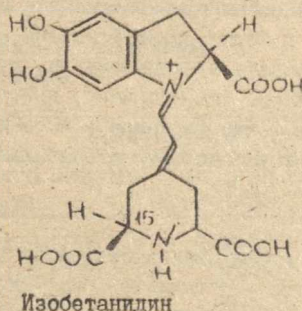
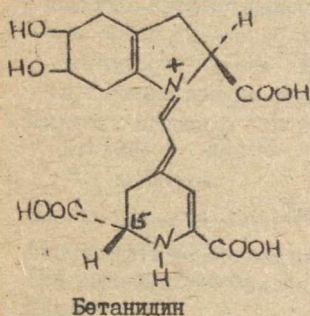
где R -агликон.

Остатки сахаров могут быть ацилированы, обычно коричными кислотами:



коричная кислота

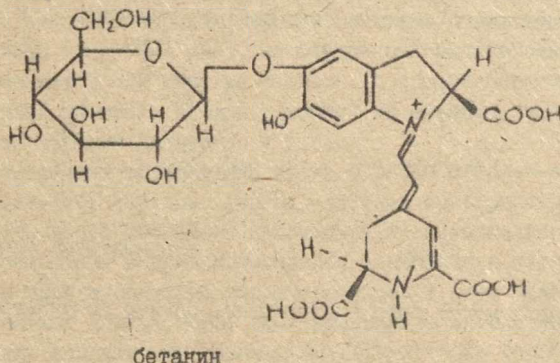
Агликонами / в формулах гликозидов -R / , как правило, являются бетанидин и его C-15-эпимер изобетанидин:



Основная структура их состоит из двух гетероциклических систем дигидроиндольной и дигидропиридиновой, связанных между собой двухуглеродным мостиком.

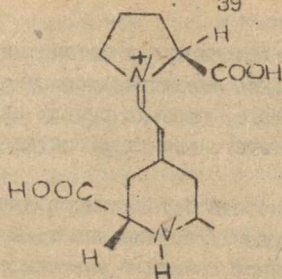
Гликозидная связь с сахарами образуется за счет OH-группы в положении C-5 или C-6.

Например:



/бетанидин - 5-О-β-D-глюкозид/

Бетаксантины, в отличие от бетацианинов, вместо дигидроиндольного кольца содержат остаток аминокислоты /аспарагиновая, глутаминовая, метионин, пролин и др/ или аминогруппу. Так, индикаксантин содержит остаток пролина:



Индикаксантин

Хромофорная система бетацианинов включает в себя более протяженную цепочку двойных связей, поэтому они поглощают при больших длинах волн /534-554 нм/ и имеют более глубокую окраску /красно-фиолетовые цвета/. Бетаксантины же поглощают при меньших длинах волн /~480 нм/ и окрашены в желтый цвет.

Беталаины обнаружены в основном у высших растений, исключением является ядовитый гриб мухомор /одни фиолетовый и несколько желтых пигментов/, кактусы. Чаще всего беталаины содержатся в цветках, но могут присутствовать и в листьях, и плодах или корнях: наиболее известным примером беталаинов является красновато-пурпурный пигмент корнеплодов столовой свеклы - бетанин. Широкая известность бетанина как природного пигмента корнеплодов столовой свеклы способствовала росту интереса к возможному использованию этого соединения или содержащих его экстрактов в качестве пищевых красителей.

Состав и количество беталаинов - важный сортовой признак, связанный с технологическими свойствами корнеплодов свеклы. Внутри корнеплода пигменты расположены неравномерно, образуя чередование слабоокрашенных и темно-окрашенных колец. Число колец, как правило, соответствует числу листьев в розетке. Каждое кольцо состоит из ксилемы и флоэмы. Ксилема содержит мало сахаров и пигментов, а флоэма - значительно больше. Чем сильнее выражена кольцеватость и чем толще прослойки ксилемы, тем ниже пищевая ценность свеклы.

Важнейшим свойством бетацианинов является их хорошая растворимость в воде. Однако диффузии их в окружающую среду препятствуют клеточные стенки и слой протоплазмы. При тепловой обработке увеличивается проницаемость клеточных стенок, растворяется

слой протоплазмы и облегчается диффузия бетацианинов из тканей свеклы. Поэтому вареная свекла окрашивает соприкасающиеся с ней продукты. Чтобы избежать этого, вареную свеклу смазывают растительным маслом и уже после этого вводят в состав винегретов или сложных гарниров.

Как агликоны, так и гликозиды бетацианинов являются водорастворимыми ионизируемыми /кислыми/ соединениями. Этим обусловлено изменение окраски бетацианинов свеклы в зависимости от реакции среды. В очень кислых растворах /рН = 2/ они находятся в форме катиона, имеющего фиолетовую окраску, в растворах с более высокими рН – в виде аниона, обладающего красной окраской. Этим пользуются в кулинарной практике, подкисляя воду для варки свеклы. Кроме того, установлено, что окраска свеклы лучше сохраняется при варке или запекании ее целиком или при варке с малым количеством жидкости. Это позволило сделать вывод о том, что степень разрушения бетацианинов тем больше, чем ниже их концентрация. По-видимому, объясняется это тем, что при растворении в больших количествах воды облегчается контакт с веществами, вызывающими разрушение бетацианинов.

Процесс разрушения бетацианинов изучен мало. Однако известно, что в присутствии аммиака, пролина и некоторых других веществ бетанин свеклы /бетанидин-5-О-β-Д-глюкопиранозил/ переходит в бетаксантин /индикаксантин/ желтого цвета. Не исключена возможность перехода бетанина в бетаксантин и при варке свеклы.

Пищевые красители в технологии пищевых продуктов и кондитерском производстве

Технология пищевых продуктов и кондитерское производство требуют применения пищевых красителей весьма широкой гаммы цветовых оттенков. Пищевые продукты и кондитерские изделия, изготовленные с их применением, имеют прекрасный товарный вид, что повышает их органолептическую оценку. Кроме того, многие пищевые красители, особенно природного происхождения, биологически активны и повышают питательную ценность продукта.

Разработать или получить пищевой краситель, который был бы ярким и красивым, достаточно прочным и в то же время удовлетворял строжайшим требованиям медиков, не легко.

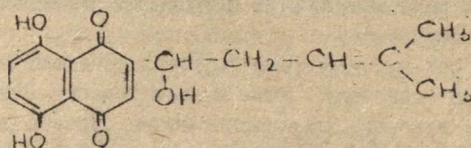
В качестве пищевых красителей растительного происхождения в

технологии и в кондитерском деле в настоящее время широкое распространение получили мякоть и соки различных ягод, фруктов и овощей. Пигменты, придающие им окраску, могут быть также экстрагированы, получены в виде выжимок, сухих концентратов и далее использованы как пищевые красители. В настоящее время используются в качестве желтых, розово-красных красителей пигменты, содержащиеся в соке кизила, красной и черной смородины, клюквы, брусники, в состав которых входят антоцианы, пигменты чая, содержащие антоцианы и катехины, красный краситель, выделенный из свеклы.

Каротиноиды, выделенные из моркови, плодов шиповника, а также полученные микробиологическим и синтетическим путем, применяют для окраски пищевых продуктов. Они устойчивы к изменению pH среды, но легко окисляются под действием света, кислорода воздуха, других окислителей. Каротиноиды – это растительные красно-желтые пигменты, обеспечивающие окраску ряда жиров, овощей и фруктов, яичного желтка и других продуктов.

Из красителей растительного происхождения используется алканнин, куркума и энокраситель.

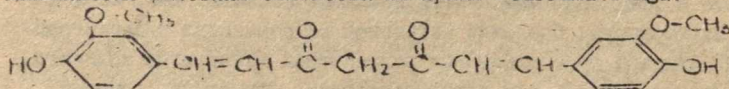
Алканнин придает красно-бордовую окраску. Это – производное 1,4 – нафтохинона:



алканнин

Алканнин был известен как краситель еще в древности, его получают из корней растений *Alkanna tinctoria*.

Куркума – желтый природный краситель, получают из многолетних травянистых растений семейства Имбирных – *Curcuma longa*.



куркума

Используют куркуму в виде спиртового раствора, так как она плохо растворяется в воде.

Энокраситель получают из выжимок разных сортов винограда и

ягод бузины в виде жидкости интенсивно красного цвета. Енокраситель используется в кондитерской промышленности одновременно с органическими кислотами, так как окраска продукта зависит от pH среды /красная окраска в подкисленных средах, в нейтральных и щелочных средах краситель придает синий оттенок/.

В пищевом производстве стремятся по возможности использовать красители природного, главным образом, растительного происхождения /безвредные для организма/. Но многие из них мало устойчивы, не выдерживают тепловой обработки, изменяются в пищевых средах. Поэтому приходится использовать и синтетические красители. Число их строго ограничено. В СССР в течение некоторого времени были разрешены три: желтый - тартразин, красный - амарант, синий - индигокармин. При смешении их получается окраска разных оттенков.

По разным причинам в СССР запрещены красные пищевые красители, ранее широко применявшиеся, - амарант, пунцовый 3х, пунцовый 3В. В дозах, превышающих возможности среднего едока, при постоянном употреблении эти вещества могут, хотя и необязательно, вызвать расстройство здоровья.

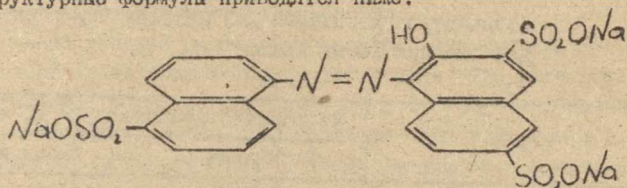
В кондитерском производстве широко используют и желтый тартразин и синий индигокармин. Но с красными синтетическими красителями у нас проблема.

Свекольный сок для украшения тортов в качестве основы красителя не годится - нестойк, легко меняет окраску. Используют сейчас в качестве красного красителя главным образом окрашенные вещества, извлеченные из виноградных выжимок. Эти вещества - антоцианы, связанные с сахарами, т.е. вполне безвредные, более того, полезные продукты. Но стойкость у них также невысока, они быстро теряют окраску. Изменение температурного режима, кислотности резко влияет на глубину окраски и на окрашивающую способность.

Вместе с тем, практически эти проблемы решаемы. Так, исследователи из Института ботаники Узбекской АН совместно с Ленинградским НИИ пищевой промышленности разработали технологию красного красителя "шток-роза" для окраски пастилы, мармелада, помадок, драже. Это высушенные и измельченные в порошок цветки шток-розы. В новом красителе высокая концентрация красящих веществ /антоцианов/ и совсем нет токсичных соединений. И что очень важно - ни вкуса, ни запаха.

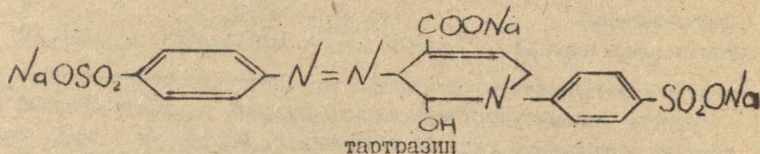
Некоторые синтетические красители нашли широкое или ограничен-

ное применение в пищевой технологии. Например, амарант, использование которого ограничено, и тартазин по химической природе относятся к азокрасителям, получаемым последовательными реакциями диазотирования и азосочетания. Индигокармин относится к группе индигоидных красителей, получаемый сульфированием синего индиго. Их структурные формулы приводятся ниже:

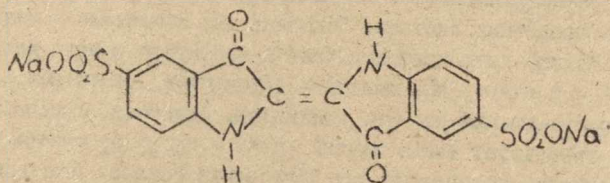


амарант

/3-гидрокси-2,7-нафталидисульфокислота/



тартазин

3-карбокси-1-*n*-сульфопенил/-4-*n*-сульфо-
фенилазопиразолон-5, тринатриевая соль

индигокармин

/5,5' - индигодисульфокислота/

Тартазин - синтетический краситель оранжево-красного цвета, хорошо растворим в воде и слабо в спирте, нерастворим в жирах. Применяют его 5%-ный водный раствор. Для этого краситель растворяют в воде при кипячении и фильтруют.

Индигокармин - синтетический краситель синего цвета. Пасту растворяют в воде, нагретой до 70-80°C. Используют 5%-ный раствор.

Комбинируя тартразин и индигокармин, получают окраски других тонов. Для окраски кремов и получения соответствующего цвета берут исходное количество растворов, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Количество красителей /мл исходных 5% растворов/
для окраски 10 кг крема

	количество красителя на 10 кг крема	
	Тартразин	Индигокармин
Слабо-желтый	12	-
Интенсивно-желтый	20	-
Слабо-зеленый	8	8
Интенсивно-зеленый	10	10

Иногда используют также кармин-красный и сафлор. Первый получают из насекомых, живущих в тропиках. Растворим в воде, щелочи и спирте. Применяют водноаммиачный раствор: 10 г кармина + 20 г нашатырного спирта + 200 г воды /воду добавляют через 1 час/. Полученный раствор нагревают до удаления запаха аммиака. Сафлор получают из цветочных листьев. Содержит два красителя - желтый и красный. Желтый извлекают кипячением красителя в воде или жирах, а красный - в спирте или щелочных /аммиачных/ растворах.

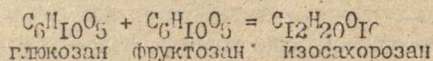
Для подкрашивания кремов, бисквитов, бульонов, соусов и сладких блюд используют также жженый сахар - смесь продуктов карамелизации сахара, получаемую при нагревании сахара. Сахар под действием высокой температуры превращается в аморфную массу, окрашенную в более или менее интенсивно-коричневый цвет, что определяется температурным интервалом прогревания сахара. Процесс этот получил название карамелизации.

Глубина карамелизации определяется видом сахара, условиями его нагревания. Кислота каталитически ускоряет эти процессы, что проявляется при нагревании концентрированных растворов сахара /70% и выше/. Уже при 125°C небольшая часть сахарозы инвертируется: образующиеся при этом глюкоза и фруктоза разрушаются с образованием кислот, катализирующих дальнейшую инверсию сахарозы

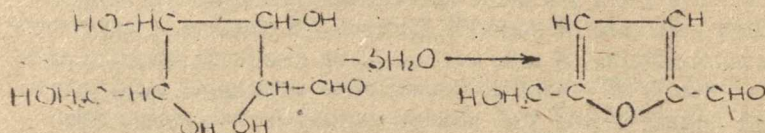
с образованием альдегидов. Полимеризация альдегидов обуславливает окрашивание раствора, которое усиливается по мере повышения температуры.

Происходящие при нагревании процессы распада сахаров достаточно сложны. При этом образуется смесь альдегидов, кетонов и других классов соединений. При карамелизации эти продукты образуются за счет выделения молекул воды и CO_2 .

Начальной стадией расщепления моносахаридов является образование ангидридов за счет потери молекул воды. При этом образуются вещества одной и той же брутто-формулы $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ - глюкозан и фруктозан. Ангидриды далее взаимодействуют друг с другом и с неизменным сахаром и образуют более сложные соединения. Например, образование диангидрида - изосахарозана - происходит из глюкозана и фруктозана при $185-190^\circ\text{C}$:



Гексозы при нагревании могут выделять три молекулы воды, что приводит к образованию альдегида оксиметилфурфурала:



Оксиметилфурфурол и прочие альдегиды легко вступают в реакции уплотнения /полимеризации и конденсации/, продуктами которых являются окрашенные вещества. Состав и структура последних до сих пор не установлены.

Среди продуктов карамелизации сахарозы, нагреваемой до 200°C , один обнаружен кармелан - $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_{18}$, кармелен - $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{O}_{25}$ и кармелин - $\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{O}_{33}$. Первые два вещества - порошки горького вкуса, хорошо растворимые в воде, кармелан - желтого, кармелен - коричневого цвета. Кармелан растворяется в воде лишь при кипячении и дает коллоидный опалесцирующий раствор.

Процесс карамелизации нашел широкое применение в пищевой промышленности. С часто сопровождается изменением цвета сахаристых продуктов при их термической обработке, а также практически используется для окрашивания многих видов кондитерских изделий.

Меланины как природные пигменты.
Меланины в процессе кулиарной и
промышленной переработки пищевых
продуктов

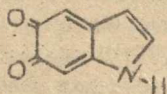
Богата палитра природы. В ее распоряжении желтые, оранжевые и красные каротиноиды моркови и томатов, целая гамма антоцианов от голубых незабудок и пасильков до темно-красных роз, бордовые бетанины свеклы, зеленые хлорофиллы травы и листьев.

Они не просто радуют глаз, но и играют огромную роль в организме всех живых существ. Хлорофиллы и их постоянные спутники каротиноиды участвуют в великом таинстве природы — фотосинтезе, важнейшей реакции на нашей планете; важна и роль антоцианов в окислительно-восстановительных процессах. Но есть среди природных пигментов и такие, которые, в основном, используются для придания окраски тканям организма. Конечно, и сама окраска играет в жизни растений и животных немаловажную роль.

К таким пигментам, чрезвычайно распространенным в природе, относятся — м е л а н и н ы /от греческого слова *melas* , родительный падеж — *melanos* — черный/. Вероятно, их роль не ограничивается пигментацией, но об этом мы пока почти ничего не знаем. Меланины ответственны за черный цвет кожи людей негроидной расы, черную и рыжую окраску волос, ярко-красную окраску перьев многих птиц, темную пигментацию экзоскелета членистоногих, семян акации и многих бобовых, спор и гифов грибов, веснушек и старческих пятен на коже и так далее.

Пигменты этой группы объединяет не столько их химическая природа, сколько окраска и некоторые общие свойства. Все они высокомолекулярные полимеры. Важнейшее свойство их — нерастворимость в воде и органических растворителях. Это и понятно — их роль сообщать тканям устойчивую окраску.

Сейчас известно, что меланины являются полимерами хиноидных соединений. Классическая структура меланина — это длинноцепочный полимер, состоящий из индолил-5,6-хиноновых единиц.



Индол — 5,6 — хинон

Из всех групп природных пигментов меланины несомненно являются наиболее сложными. Меланины, как правило, состоят из смеси макромолекулярных видов, являются гомополимерными, обычно их молекулы состоят из различных мономерных единиц. Кроме того, у полимерных меланинов возможны многочисленные разветвления и перекрестное связывание между цепями.

Вяснены две общие особенности биосинтеза меланинов: 1/ началь- ные стадии включают ферментативное окисление фенольных или поли- фенольных предшественников с образованием хинонов, и 2/ высоко- реакционноспособные хиноны легко подвергаются полимеризации или сополимеризации, приводящей к образованию окрашенных меланиновых макромолекул.

Естественно, что и природа в результате эволюции отобрала для пигментации почти нерастворимые вещества. Функциональным назначе- нием этих веществ обусловлена и их исключительная устойчивость: на большинство из них не действуют ни кислоты, ни щелочи, ни сол- нечный свет и только некоторые из них выгорают при очень длитель- ном воздействии прямого солнечного света.

Окраска меланинов варьирует от желтой и коричневой до черной. О химической природе их известно очень мало и в этом повинна их устойчивость.

Поэтому и классификация этих пигментов несколько условна. Обыч- но их делит на 4 группы: эу-, аль-, фео- меланины и склеротины.

Эумеланины - изучены больше других меланинов. В эту группу входит содержащие азот пигменты черного и темно-коричневого цве- та, нерастворимые в воде, органических растворителях, кислотах и щелочах. Обеспечиваются они перекисью водорода, чем и пользуют- ся в косметической практике. При длительном воздействии прямого солнечного света они обесцвечиваются.

Некоторые представители эумеланинов, так называемые ДОФА-ме- ланины, часто образуются буквально на наших глазах - при потем- нении очищенного картофеля, грибов, яблок, груш, айвы и бананов. Это дало возможность изучить структуру эумеланинов лучше, чем других пигментов этого класса.

Потемнение растительных продуктов при кулинарной и промышлен- ной переработке крайне нежелательно и доставляет много хлопот технолога.

Процесс образования ДОФА-меланинов носит название реакции Ре-

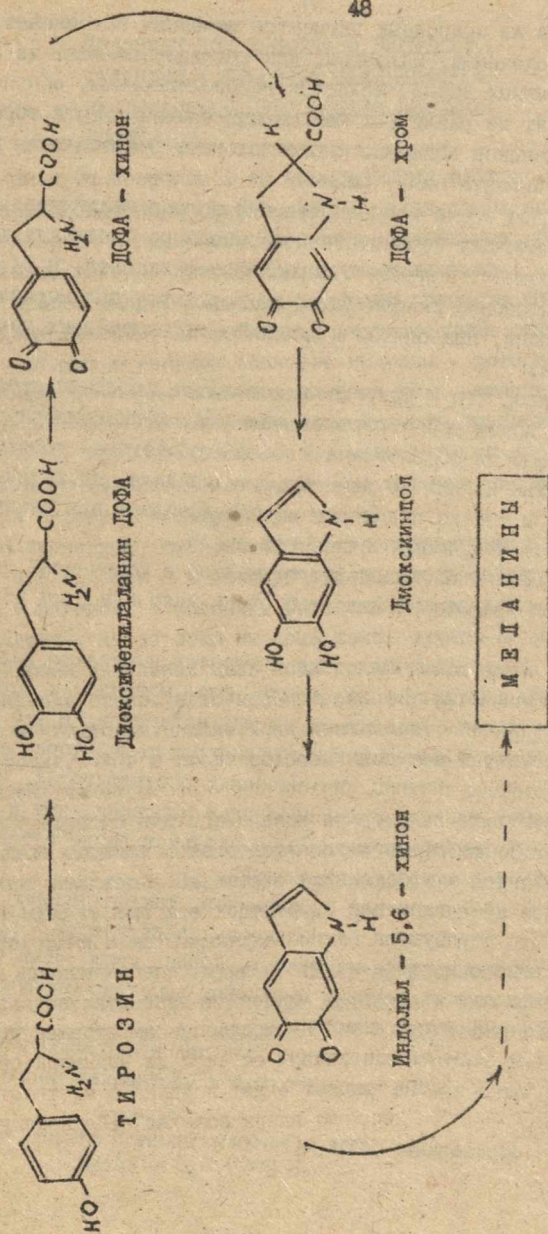


Рис. 7. Схема меланоидинообразования по Релеру-Мэзону

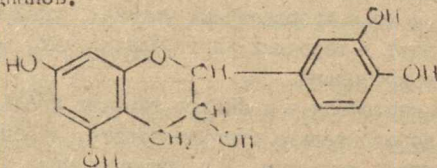
пера-Мезона. Не вдаваясь в подробности этой реакции /рис. 7/, протекающей в несколько стадий, скажем только о ее исходных и конечных продуктах. Исходным веществом является аминокислота тирозин /оксифенилаланин/. Под влиянием фермента - полифенолоксидазы в присутствии кислорода через ряд промежуточных веществ /диоксибензилаланин ДОФА и др./ он превращается в индолил-5,6-хинон, который полимеризуется и образует меланин.

Таким образом, индолил-5,6-хинон является основным мономером, из которого образуется полимер.

В природе дело обстоит сложнее: цепи в молекулах меланина могут ветвиться, в них включаются другие мономеры, образуются комплексы с другими веществами, возникают вторичные макроструктуры и т.д. Все это усложняет структуру молекулы меланинов и придает им разнообразие.

Для того чтобы предохранить растительное сырье /картофель, фрукты, грибы/ от потемнения при очистке и переработке, необходимо либо инактивировать ферменты, либо предохранять продукты от действия кислорода. С этой целью в практике применяют несколько способов.

В яблоках, например, имеются конденсированные дубильные вещества, содержащие в своей структуре катехины - производные флавонолов и антоцианов.



Катехин

При хранении на воздухе очищенных или нарезанных яблок происходит окисление конденсированных дубильных веществ под действием полифенолоксидазы. Образующиеся при этом темноокрашенные конечные продукты окисления - флабафены - являются причиной потемнения яблок. Чтобы избежать изменения окраски поверхности очищенных яблок, их изолируют от соприкосновения с кислородом воздуха, помещая в воду, которую обычно слегка подкисляют.

Для картофеля этот способ неприемлем потому, что после подкисления он плохо разваривается /"дубеет"/. Хранение очищенных

картофеля в воде мало эффективно, так как в ней содержится растворенный кислород, хлор и другие окислители, да и потери питательных веществ при этом велики.

Применяют иногда также бланширование — ошпаривание очищенных продуктов горячей водой, чтобы разрушить ферменты. Однако, при бланшировании инактивируются ферменты только в поверхностном слое и через некоторое время начинается меланинообразование на глубине 1-2 мм, так как после ошпаривания поверхностные слои клубней делаются проницаемыми для кислорода.

Наиболее приемлемым оказалась сульфитация картофеля: обработка его после очистки сернистым ангидридом. Это дало возможность очищать картофель в крупных механизированных предприятиях — заготовочных и доставлять его в столовые, что сокращает затраты труда, энергии и дает возможность сократить производственные площади предприятий общественного питания. Широко используют сульфитацию и в овощесушильной промышленности.

Действие сернистого ангидрида основано на том, что он снижает активность полифенолоксидазы. Кроме того, являясь сильным восстановителем, он задерживает окислительные процессы.

Использование газообразного сернистого ангидрида вызывает ряд трудностей и поэтому для практических целей применяют раствор бисульфита натрия. Обработка ведется на поточных линиях. На них картофель замачивают, моют в вибромоечных машинах, удаляют камни в камнеловушках, очищают в терочных картофелечистках, дочипуют вручную, сульфитируют и промывают.

Некоторые сорта картофеля так быстро темнеют после очистки, что их приходится дополнительно сульфитировать, чтобы они не потемнели во время ручной дочистки. Эта промежуточная сульфитация проводится более слабым раствором бисульфита /до 0,1%.

Сульфитированный картофель промывается, дозируется, фасуется в целлофановые мешки или другую тару и направляется в столово-заготовочные. Сульфитированный картофель может храниться не темнея при 0-6°C до 48 часов и без охлаждения — до 24 часов.

Количество сернистого ангидрида в сульфитированном картофеле не должно превышать 0,002%. При такой концентрации после варки или жарения в картофеле практически не остается сернистого ангидрида.

Отдельные сорта картофеля обладают неодинаковой склонностью

к потемнению. Даже в пределах одного сорта потемнение отдельных клубней происходит с различной скоростью.

Склонность к потемнению не является, однако, устойчивым сортовым признаком. У одного и того же сорта картофеля она может сильно варьировать в зависимости от почвенных и климатических условий. Потемнение картофеля идет постепенно. Сначала на отдельных участках появляется розоватая или коричневато-красная окраска, которая затем переходит в черную. Чем сильнее выражена склонность к потемнению в том или ином сорте картофеля, тем выше в нем содержание поли. энолов и активность полифенолоксидаз.

Использование сульфитации картофеля позволяет устранить нежелательные явления потемнения картофеля в промежуточном процессе его переработки.

Алломельанины — в отличие от эумеланинов не содержат азота или содержат его очень мало. Они являются полимерами, главным образом, различных полифенольных веществ /пирокатехинов и др./. Содержатся эти пигменты в оболочках семян высших растений, спорах и гифах грибов.

Феомеланины придают желтую, красную или коричневую окраску волосам и шерсти человека и животных, перьям птиц, веснушкам и старческим пятнам. Насколько устойчивы эти меланины знают по опыту те, кто пытался удалить веснушки различными косметическими средствами.

В отличие от других пигментов этой группы многие из них растворимы в слабых щелочах.

Склеромеланины содержатся в экзоскелете многих членистоногих, обуславливая их темную окраску. По своей химической природе они являются сополимером белков с веществами хиноидного характера.

Меланины чаще всего содержатся в покровных тканях, но встречаются и в тканях других органов. Так, их присутствие обуславливает черную и карую окраску радужной оболочки глаз, а голубая вызвана рассеиванием света коллоидными частицами этих же пигментов.

Избыточное образование меланинов характерно для тканей, пораженных опухолью /меланомы/. У растений меланины образуются обусловлено появление черных пятен на листьях и лепестках цветов.

Широкое распространение меланинов в животном и растительном царстве указывает на то, что с и, очевидно, выполняют и какие-то важные физиологические функции, но вопрос этот до сих пор не изу-

тең.

Реакции меланоидинообразования

В результате реакций меланоидинообразования в продуктах растительного и животного происхождения появляются вещества, обладающие различной окраской от светло-желтой до темно-коричневой.

Желтоватая окраска бульонов /мясных, рыбных, овощных/ и усиление ее при длительном кипячении или упаривании их - следствие реакций меланоидинообразования. Появление коричневатого оттенка при длительном уваривании с сахаром плодов и ягод /переваренное варенье, фруктово-ягодное пюре и т.д./ также является результатом образования меланоидинов.

Меланоидины входят в состав корочки, появляющейся на поверхности животных и растительных пищевых продуктов при их жарке и запекании.

В эти реакции вступают с одной стороны редуцирующие сахара /альдозы/, с другой - аминокислоты, полипептиды и белки. Особенно энергично редуцирующие сахара реагируют с аминокислотами.

Своеобразная окраска молока, подвергнутого долгому нагреванию /топленое молоко/, обуславливается также меланоидинами. Они же окрашивают в желтовато-коричневый цвет пенку на поверхности молока. Образование меланоидинов происходит здесь в основном благодаря взаимодействию лактозы с мочевиной, так как свободных аминокислот, имеющих в молоке, для этой цели недостаточно.

Меланоидины - это продукты реакции между белками и углеводами. Образуются при этом различные поликонденсаты, придающие многим пищевым продуктам привычную коричневую окраску.

Официальная жизнь азотсодержащих поликонденсатов, именуемых меланоидинами, началась только в нашем веке. Американский ученый Ма^аяр в 1912 г. впервые достаточно подробно описал реакцию между аминокислотами и восстанавливающими сахарами. Эта реакция была названа именем Майяра, а ее продукты - меланоидинами, от греческого меланос, что значит "черный".

Этими веществами впоследствии стали усиленно заниматься, принимая во внимание их роль во многих природных процессах; в научной литературе появились такие термины, как "неферментативное покоричневение", "сахароаминная реакция", "меланоидинообразование"

и пр. Более шестидесяти лет идет работа, накопилось много фактов, но химическое строение меланоидинов до сих пор окончательно не доказано.

Для нас интерес к этому классу соединений обусловлен прежде всего тем, что синтез меланоидинов осуществляется в процессе приготовления пищи. Они содержатся в аппетитной хлебной корке и в румяной корочке шашлыка, в жареной рыбе, в ряженке, в пиве и вине, соках, в консервах и солоде и т.д.

Меланины, о которых речь шла выше, в отличие от меланоидинов, образуются в ходе ферментативных процессов. Между тем, эти классы веществ весьма близки между собой, и поэтому их можно объединить в одну большую группу природных соединений. Как и продукты карамелизации, они имеют окраску от желтой до темно-коричневой и представляют собой ненасыщенные соединения. Параллельная схема образования меланоидина и карамели представлена на рис. 8, а схема реакции Майяра - на рис. 9.

Реакция меланоидинообразования представляет собой совокупность ряда отдельных реакций. Наиболее характерными признаками ее являются потемнение реакционной среды с накоплением на определенном этапе развития реакции нерастворимых в воде темноокрашенных веществ, уменьшение редуцирующих сахаров и азота аминных групп, появление, в зависимости от природы аминокислот и сахаров, разных ароматов в среде. Скорость и глубина прохождения реакции меланоидинообразования зависит от pH среды, температуры, химического строения реагирующих веществ, их концентрации и соотношения. В кислой среде скорость этой реакции снижается, температура интенсифицирует процесс.

Первая стадия реакции Майяра начинается с сахароаминой конденсации, в результате которой образуются *N*-гликозиды /гликозил-амины/. При нагревании они претерпевают группировку Амадори. Вторая стадия реакции меланоидинообразования включает сложные реакции, среди которых важное место занимает взаимодействие аминокислот с продуктами распада сахаров. Продукты перегруппировки Амадори подвергаются далее дегидратации. Одновременно происходит дегградация аминокислот по Ш.деккеру, сопровождающаяся образованием альдегидов. И, наконец, четвертая стадия реакции Майяра представляет собой собственно образование меланоидинов путем альдольной конденсации.

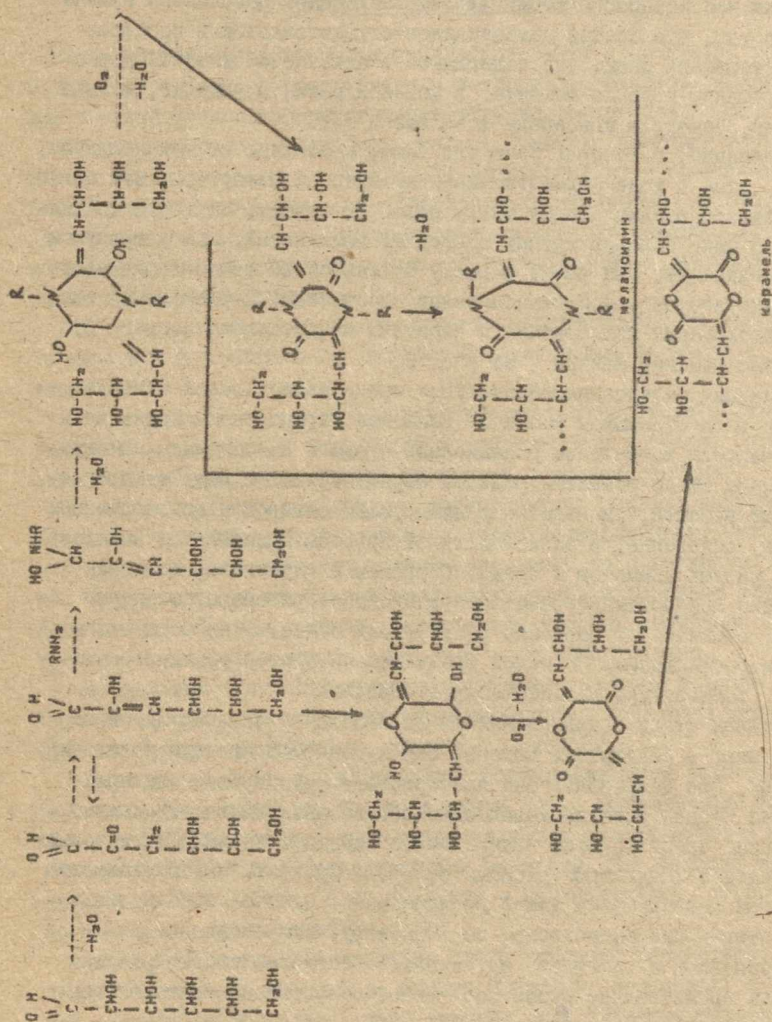


Рис. 8. Схема образования меланоидинов и карамелей

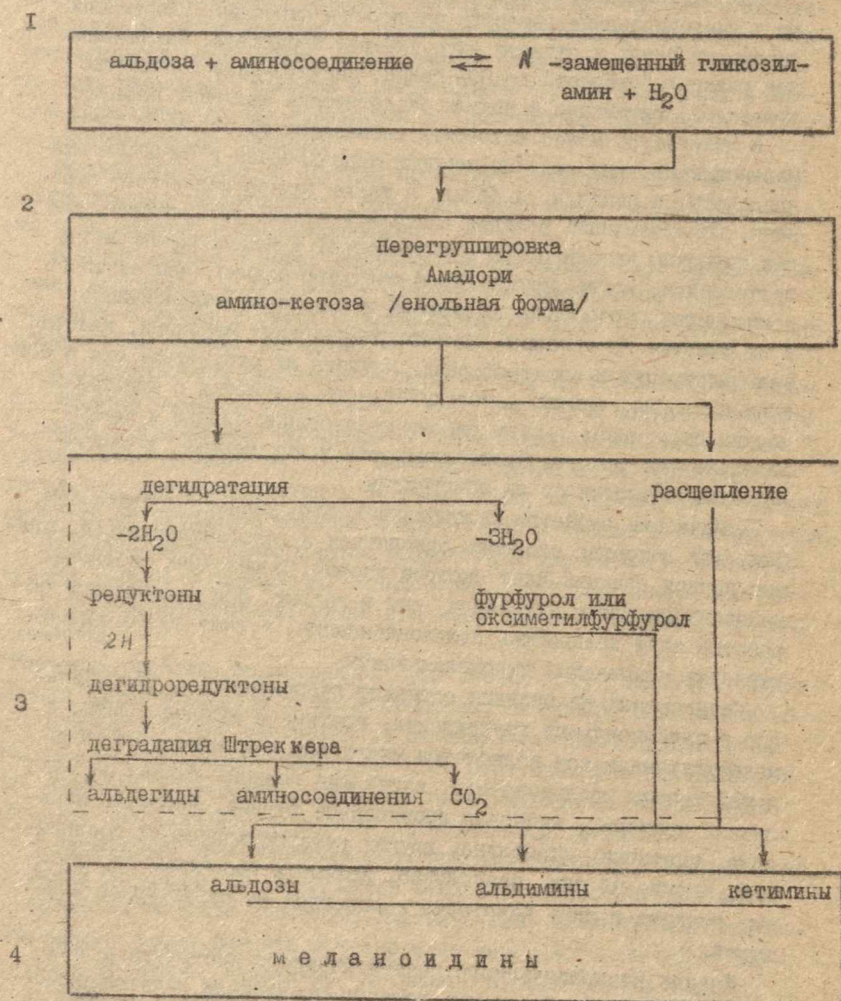


Рис. 9. Схема реакции Майяра

При сахароаминной реакции образуются не только меланоидины, но и многочисленные вещества различного строения. Именно они формируют запах и отчасти вкус пищевых продуктов. Сахароаминная реакция "съедает" до 30% белка, значительное количество углеводов, витаминов и других биологически активных веществ.

В литературе можно встретить упоминания об огромном числе меланоидинов, для синтеза которых использованы и амины, и аминокислоты, и пептиды, и белки, а также сахара различного строения. Сахароаминная реакция оказалась вполне управляемой: для нее известны катализаторы и ингибиторы, а максимальный выход достигается, когда сахара взято вчетверо больше, чем азотного компонента. Отработаны до мелочей и выделения меланоидинов, и их очистка /в основном хроматографическими методами, включая гельфильтрацию и электрофорез/. Изучена их структура: она в основном аморфная, однако в молекулах есть и участки с кристаллическим строением; в этом смысле меланоидины близки к целлюлозе, только степень кристалличности у них меньше, и рентгеновскими методами ее не обнаружить.

Химические свойства меланоидинов тоже неплохо исследованы. Так, эти вещества способны окислиться и восстанавливаться, причем первая реакция идет быстрее второй. В щелочных растворах меланоидины более устойчивы, чем в кислых. При термической обработке идет дальнейшая поликонденсация, а выше 400°C образуются так называемые пиромеланоидины.

Стандартный меланоидин содержит гидроксильные, карбонильные и карбоксильные группировки, кратные и эфирные связи, а молекулярная масса колеблется между двумя и тридцатью тысячами. Многие исследователи, изучавшие реакцию Майяра на различных примерах, выделили производные фурана, пиррола, пиридина, пиразина, карболина, других гетероциклических соединений. Многие из них, безусловно, являются побочными продуктами реакции и лишь некоторые — основной ее структурной единицей.

Ученые Ставропольского педагогического института и ВНИИ ламинариев и особо чистых веществ предложили дикетопиразин-хиноидную гипотезу строения меланоидинов.

Схема образования меланоидинов /а также карамелей/ показана выше на рисунке. Заметим, что она состоит по меньшей мере

ре из четырех стадий, причем на каждой могут образоваться побочные продукты сахароаминной реакции. Чередующиеся кратные связи хиноидной системы стабилизируются, принимая ароматический характер гетероциклических соединений. Что касается безазотистых конденсатов, то есть карамелей, близких к меланоидинам по внешнему виду и многим свойствам, то они образуются из производных глюкозы /и других восстанавливающих сахаров/.

Экспериментально /с помощью встречного синтеза/ были получены искусственные меланоидины и показано, что модель структуры авторами была выбрана в целом правильно.

В соответствии с новой гипотезой меланоидины - это циклические амиды /лактамы/, а карамели - циклические эфиры /лактоны/, и от карамели возможен переход к меланоидину /в среде глицерина и с помощью ароматических диаминов/.

О положительных или отрицательных свойствах меланоидинов нельзя говорить столь же определенно, как, скажем, о пользе витаминов и вреде канцерогенов. Меланоидины скорее напоминают белки - настолько многообразна их роль. Ростовые, витаминные, противooksидлительные, антикоагулянтные, антимикробные, антигрибковые и прочие свойства меланоидинов изучены и изучаются, а иногда и используются.

Меланоидины не подвергаются воздействию ферментов и, следовательно, они не усваиваются. Однако, они могут образовать комплексы с белками-ферментами, влияя тем самым на их каталитическую активность.

Ростовые свойства меланоидинов уже сейчас могут оказаться полезными в растениеводстве и животноводстве. Например, в Ставропольском политехническом институте из отходов молочного производства получен так называемый препарат "ПВ". Этот препарат рекомендован для широкого применения в качестве биостимулятора. Его активные свойства обусловлены продуктами сахароаминной реакции.

И технология приготовления пищи вряд ли останется в стороне от проблемы меланоидинов. В процессе тепловой обработки улучшаются ее органолептические свойства. Вместе с тем, реакция меланоидинообразования может вносить в технологию переработки пищевых продуктов и проблемы, связанные, например, с потемнением овощей, ухудшающим их внешний вид.

Таким образом, реакция Майяра в технологии пищи играет двойную роль. С одной стороны, в результате ее протекания образуются

лимерные продукты, придающие обжариваемым продуктам "румяную" окраску, а с другой стороны, реакция Майяра играет отрицательную роль - вызывает неферментативное потемнение фруктово-ягодных пюре, желе, ухудшает цвет и вкус мясных экстрактов, сухих фруктов и овощей. Реакция Майяра уменьшает также содержание незаменимых аминокислот /особенно таких дефицитных, как лизин, лейцин, изолейцин, метионин/. Это может существенно снижать биологическую ценность белков многих кулинарных изделий, круп /при обжарке и гидротермической обработке/.

Изменение цвета при тепловой обработке растительных пищевых продуктов

Отдельные вопросы, связанные с изменением цвета пищевых продуктов при их тепловой обработке, уже рассматривались при характеристике отдельных классов химических веществ, обуславливающих окраску пищевого сырья. Однако при варке и припускании овощей, жарении мясных и овощных продуктов во многих случаях происходит изменение их цвета, что связано с изменениями пигментов или с образованием новых красящих веществ.

Овощи с желтой и оранжевой окраской, как правило, не изменяют своего цвета при тепловой обработке, т.к. каротиноиды, сообщаящие им определенную окраску, довольно устойчивы к действию тепла. Изменение цвета наблюдается, в основном, при варке, жарении и припускании овощей, имеющих зеленую, белую и красно-фиолетовую окраску.

Зеленые овощи, как было показано выше, при варке и припускании буреют вследствие взаимодействия хлорофилла с органическими кислотами с образованием феофитина. Чем дольше варятся зеленые овощи, тем больше образуется феофитина и тем заметнее их побурение. Поэтому их надо варить и припускать как можно быстрее. Овощи с повышенным содержанием органических кислот /например, шавель/ значительно изменяют свою окраску.

Другие кулинарные приемы, способствующие приготовлению блюд с хорошей органолептической оценкой, уже упоминались. Все они способствуют образованию меньших количеств феофитина и лучшему сохранению цвета зеленых овощей. Следует также иметь в виду, что изменение цвета овощей во многом определяется внешней средой, т.к. в присутствии некоторых ионов образовавшийся феофитин способен

образовывать окрашенные комплексы, изменяющие цвет продукции. Например, если в варочной среде присутствуют ионы железа, овощи могут приобретать коричневую окраску. Ионы олова и алюминия сообщают им сероватую окраску, а ионы меди — ярко-зеленую.

Овощи с белой окраской при варке или припускании приобретают желтоватый оттенок /картофель, капуста белокочанная, лук репчатый и др./ . Флавоновые гликозиды, содержащиеся в этих овощах, бесцветны. При тепловой обработке или припускании происходит гидролиз этих гликозидов с отщеплением агликона, имеющего в свободном состоянии желтый цвет. Интенсивность окраски при этом определяется строением оксипроизводных флавона /флавонола/ — количеством и положением гидроксильных групп в его молекулах.

Много хлопот приносит кулинарам и технологам процесс, ведущий к потемнению овощей /особенно извещающий белую окраску/, что уродует их внешний вид. Причиной этому могут быть образование желто-коричневых соединений, а также меланоидинов в процессе варки.

Желто-коричневые соединения могут образоваться из оксипроизводных флавона и сообщать овощам те или иные оттенки. По этой причине овощи не следует готовить в эмалированной посуде с поврежденной эмалью.

Образование меланоидинов в процессе варки овощей доказано экспериментально. При этом потемнение мякоти клубней при варке у сортов, содержащих большое количество аминокислот и редуцирующих сахаров, наблюдается в большей степени, чем у сортов с меньшей концентрацией этих веществ.

К потемнению продуктов ведут ферментативные и неферментативные процессы, протекающие с участием различных полифенольных соединений, содержащихся в овощах /и плодах/. Считают, что продукты их окисления могут реагировать с сахарами, способствовать их дегидратации и образованию фуранола, который, вступая в реакцию полимеризации и поликонденсации, образует темнокрасящие соединения. Подобного цвета соединения образуются в результате протекания полифенольных реакций. Эти реакции особенно характерны для полифенолов с хиноидной структурой.

Полифенольные соединения в процессе хранения овощей могут накапливаться, например, в клубнях картофеля. Установлено при этом, что с течением времени возрастает в картофеле концентрация хлорогеновой кислоты — одного из фенольных веществ. По этой причине в процессе хранения степень потемнения клубней картофеля при варке

увеличивается.

Изменение окраски овощей при их тепловой обработке зависит и от их предварительной подготовки /степени измельчения, очистки/ и концентрации пигментов. Например, при варке свеклы рекомендуется ее варить в кожце и целыми клубнями. При варке очищенной свеклы цвет ее изменится в большей степени. При варке и припускании свеклы, нарезанной кусочками, диффузия красящих веществ увеличивается и кусочки свеклы теряют свой цвет и становятся бурыми.

При жарке овощей в условиях более высоких температур на поверхности образуется корочка желто-коричневого или другого тона. Прежде всего, это обусловлено более благоприятными условиями протекания реакции меланоидинообразования на поверхности при более высокой температуре. За счет обезвоживания поверхностного слоя кусочков овощей под влиянием разогретого жира увеличивается также концентрация редуцирующих сахаров и аминокислот, что благоприятствует протеканию реакции меланоидинообразования.

Овощи, содержащие значительное количество сахаров /например, свекла/, в условиях жарки могут приобретать на поверхности темно-коричневую окраску, в то время как окраска всей мякоти внутри корнеплода остается одинаковой. Считают, что при запекании свеклы в поверхностных слоях образуются не только меланоидины, но и протекают процессы карамелизации сахара.

Многие крахмалсодержащие продукты при жарке приобретают желто-коричневый цвет и по другой причине - в обезвоженном поверхностном слое в условиях повышенных температур крахмал подвергается деструкции, продукты которой и придают готовому продукту соответствующую окраску.

Изменение окраски мясных и других мясных продуктов в процессе термической обработки

Характерная красная окраска мяса определяется миоглобином, который содержится в его мышечных волокнах. Миоглобин относится к классу хромопротеидов и состоит из белка глобина /94%/ и красящего вещества гема /4,5%/ - это железосодержащее производное порфиринового ядра.

больше, чем из желтка. Темная окраска поверхности желтка обуславливается образованием сернистого железа в результате взаимодействия сероводорода с железом, входящим в состав желтка. Если после варки яйцо быстро охлаждается в воде, то благодаря пониженному давлению под скорлупой сероводород диффундирует к поверхности и уже не может вступить в реакцию. В этих условиях поверхность желтка не темнеет.

Окраска, обусловленная структурой

В животном и растительном мире есть много примеров, когда наблюдаемая окраска является результатом таких оптических феноменов, как рассеяние, интерференция или дифракция света совершающиеся в тканях микроскопическими структурами.

Окраска, обусловленная структурой, изучена не столь хорошо, как окраска, обусловленная пигментами. Если об окраске, обусловленной пигментами, известно очень много, то примеры детального изучения окраски, обусловленной структурой, немногочисленны.

К числу наиболее ярких визуальных эффектов, наблюдаемых в природе, относится сверкающая радужная структурная окраска, часто встречающаяся в животном мире, в частности, у птиц, насекомых и рыб. Для радужной переливчатой окраски характерно то, что наблюдаемые цвета изменяются в зависимости от угла зрения. Этот эффект обусловлен двумя оптическими явлениями — интерференцией и дифракцией.

Явление интерференции известно на примере тонкой пленки масла на поверхности воды. В наблюдаемом отраженном свете отсутствует цвет отдельных длин волн, в результате чего отраженный луч приобретает окраску. Исключение цветов отдельных длин волн обусловлено различными разностью пройденными расстояниями двух световых лучей, отраженных от верхней и нижней поверхностей. Если два световых луча находятся в противофазе то, как известно, они гасят друг друга, что и определяет перелив света при рассмотрении предмета под разным углом зрения.

Во многих случаях яркость переливающихся цветов усиливается в присутствии подстилающей черной поверхности (молочняковой природы), которая поглощает весь оставшийся цвет. Благодаря такой подстилке оперение птиц часто имеет металлический блеск.

Дифракция менее характерна для природных тканей. Примером ра-

дужной окраски, образующейся на природных структурах /типа дифракционной решетки/, является, например, перламутровая окраска раковин моллюсков.

Для некоторых пищевых продуктов важно понятие структурной белизны. Этот эффект проявляется в том случае, если в той или иной среде присутствуют частицы с иным показателем преломления. Частицы не должны быть слишком малы, чтобы не происходило различного рассеяния лучей с разной длиной волны /тиндалевское рассеяние/. Примером структурной белизны является, например, молоко, в котором происходит отражение от капелек в эмульсии, состоящей из двух жидкостей с разными показателями преломления. Можно привести и другие примеры: белые и серебристые рыбы /отражение от кристаллов гуанина/, белые перья /отражение от множества маленьких бесцветных крючочков на бородке пера/ и т.д.

В заключение следует подчеркнуть, что окраска растительных и животных тканей /используемых в качестве пищевых продуктов/ обусловлена в первую очередь целесообразностью для выживания индивидов или видов и носит далеко не случайный характер. Окраска — это своего рода визуальный сигнал. Большинство видов животных реагирует на такие визуальные сигналы и использует свои зрительные возможности как средство для распознавания пищи, врагов или брачных партнеров. Окраска и характер распределения ее изменчивы, причем изменения могут быть связаны с временем года, стадиями развития и т.д. Для многих растений важно быть окрашенными, либо иметь окрашенные органы или ткани /цветки и плоды/ для привлечения животных-переносчиков для опыления или распространения семян.

Окраска внешних покровов помогает животным или растениям маскироваться или укрываться /покрывательная окраска/, а также служит для опознавания или предупреждения /предупреждающая окраска/. При этом используется как структурная окраска, так и окраска, обусловленная пигментами любого класса.

Некоторые пигменты являются биологически активными веществами и имеют при этом высокую питательную ценность.

Рассеяние, рефракция света и оптическая активность пищевых продуктов

К оптическим свойствам пищевых продуктов относят, кроме цветности, прозрачность и оптическую активность.

Прозрачность — важный показатель качества многих жидких продуктов. Напитки, равномерно пропускающие весь видимый спектр, бесцветны и прозрачны. Продукты, которые пропускают излучение только в узком спектральном интервале, прозрачны и окрашены. Относительно непрозрачными являются коллоидные растворы, эмульсии, суспензии, так как они значительно отражают или рассеивают свет.

Отражение света поверхностью частиц возможно только в гетерогенных системах /суспензиях, эмульсиях/. Размеры частиц таких систем значительно больше, чем длина волны видимого света. Отражение света в этих дисперсных системах проявляется в мутности растворов как в проходящем свете, так и при боковом их освещении. Такие системы довольно часто встречаются в пищевой технологии при различных кулинарных операциях и при изготовлении напитков.

Для типичных коллоидных систем, к числу которых можно отнести и многие пищевые системы, наиболее характерны оптический свойством является рассеяние света во всех направлениях. Частицы коллоидной дисперсности меньше длины волны света и поэтому рассеяние света обусловлено не отражением света от поверхности частиц, а его дифракцией. Наиболее детально явление светорассеяния для жидких сред было изучено Тиндалем. Тиндаль наблюдал рассеяние света при прохождении яркого пучка через жидкую среду, в которой взвешены мельчайшие частицы, в виде светящейся полости. Это явление получило название явления Тиндаля. Оно свойственно преимущественно золям /жидким и твердым/, наблюдается только в отраженном свете, т.е. сбоку или на темном фоне. Выражается это явление в появлении некоторой мутноватости золь и в смене /"переливах"/ его окраски по сравнению с окраской в проходящем свете. Окраска в отраженном свете, как правило, сдвинута в сторону большей частоты видимой части спектра. Явлением светорассеяния можно объяснить, например, синеватый цвет разбавленного водой молока.

Часто золь одного и того же вещества обладает способностью к многоцветности. Эта особенность зависит от размеров коллоидных частиц. Так, высокомолекулярные золи золота окрашены в ярко-красный цвет; при уменьшении степени дисперсности цвет их изменяется и становится темно-синим. Красивая и яркая окраска стекла, плущего на изготовление цветной посуды, обусловлена содержанием в них ничтожных количеств примесей тяжелых металлов и их оксидов, находящихся в коллоидном состоянии.

Рассеянный свет более богат короткими волнами. На худшем рассеивании коротковолновой части спектра основано применение красного света для сигналов опасности — он, вследствие меньшего рассеяния, виден на большем расстоянии.

Теория рассеяния света была разработана Рэлеем /1871 г./. Им было установлено, что рассеяние света пропорционально концентрации частиц, квадрату объема частицы и обратно пропорционально четвертой степени длины волны падающего света. Эти закономерности позволили объяснить почему рассеяние коротких волн происходит относительно более интенсивно. Рэлеевское рассеяние света и опалесценция коллоидных растворов практически измеряют с помощью нефелометров или специальных фотометров. Эти приборы могут быть использованы для определения концентрации вещества коллоидного раствора или для изучения происходящих в этом растворе процессов агрегации частиц и изменения их состава.

Эффект рассеяния света накладывает свой отпечаток на цвет коллоидных растворов. К способности избирательно поглощать световые лучи в коллоидных системах добавляется еще эффект рассеяния света коллоидными частицами, наиболее значительный для лучей с меньшей длиной волны, т.е. для синих и фиолетовых лучей. Если само вещество дисперсной фазы коллоида окрашено, то коллоидный раствор в отраженном свете приобретает более интенсивную окраску, а большинство бесцветных коллоидных растворов имеет синеватый оттенок.

Дисперсные системы, с которыми имеют дело технологи, обычно неоднородны и поэтому в них имеет место рассеяние света, обусловленное как отражением, так и дифракцией. Рассеянием света обусловлена мутность бульонов и желе. Явление это крайне нежелательно и поэтому технологи разработали определенные приемы осветления этих мутных сред.

С этой целью в бульон или желе добавляют казеинную белковую массу /яичные белки или раствор белков — яичные экстракты/ и нагревают. В результате тепловой денатурации и свертывания белка образуется плотная масса с большой удельной поверхностью. На этой поверхности адсорбируются частицы, обуславливающие мутность бульона, и он осветляется после фильтрации.

Эффект Тиндалл иногда возникает при хранении заквашенных бульонов. Дело в том, что даже в совершенно прозрачном /осветлен-

ном/ бульоне содержатся белки в виде золя. Если для украшения блюда использовали лимон, кислота/лимонная/при хранении дифундировала в желе, pH его сдвигается в сторону более низких значений, при этом белки коагулируют, уплотняются и среда мутнеет. Количественно этот процесс может быть охарактеризован путем нефелометрического изучения.

В основе определения качества пищевых продуктов используется и явление рефракции света - это изменение направления распространения светового потока при переходе из одной среды в другую. Рефрактометрический метод применяют при исследовании таких продуктов, как жиры, томатопродукты, варенье, джемы и др.

Многие компоненты пищевых продуктов способны изменять направления колебаний при прохождении через эти вещества поляризованного света. Это обусловлено особенностями строения кристаллической решетки у вещества в твердом кристаллическом состоянии или особенностями строения молекул у веществ, оптическая активность которых проявляется только в растворах, например, у сахарозы, фруктозы, винной кислоты и др.

Оптическая активность таких веществ характеризуется удельным вращением /углом поворота плоскости поляризации/. Этот показатель является функцией многих переменных и определяется природой веществ, длиной волны поляризованного света, температурой и растворителем.

Угол поворота плоскости поляризации оптически активными веществами измеряют поляриметрами. С их помощью определяют, например, содержание сахарозы в сахаре, содержание крахмала в картофеле и зерне, осаживающую активность ферментов и др. Способностью вращать плоскость поляризации света обладают также белки. Это свойство обусловлено оптической активностью входящих в их состав аминокислот, молекулы которых несимметричны и встречаются в виде пар оптических антиподов - изомеров /например, D- и L- форм/. Вышеуказанный метод может быть использован для анализа белкового состава пищи, что является важным показателем ее качества.