

Министерство торговли и материальных ресурсов  
Российской Федерации

Красноярский коммерческий институт

В. П. Сургутский

В. М. Леонтьев

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОЛЛОИДНЫЕ  
ЯВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОДУКТОВ  
ОБЩЕСТВЕННОГО ПИТАНИЯ

Вып. 2

Красноярск 1992

Министерство торговли и материальных ресурсов  
Российской Федерации  
Красноярский коммерческий институт

В.П. Сургутский  
В.М. Леонтьев

Физико-химические и коллоидные явления в технологии  
продуктов общественного питания

Выпуск второй: Телловая кулинарная обработка  
белковых продуктов. Студни и  
гели

Учебное пособие для студентов технологического  
факультета торговых вузов.

Под редакцией д.т.н., профессора Ковалева Н.И.

Красноярск  
1992

В.П. Сургутский, В.М. Леонтьев. Физико-химические и коллоидные явления в технологии продуктов общественного питания. Вып. 2. Тепловая кулинарная обработка белковых продуктов. Студни и гели. Учебное пособие. Под ред. проф. Н.И. Ковалева. Красноярск: 1992.- с ил., 59 с.

Учебное пособие предназначено для студентов технологического факультета торгового вуза. В учебном пособии дана характеристика пищевых веществ как коллоидных систем, рассмотрены изменения белоксодержащих систем в процессе приготовления пищи. Значительное место в изложении материала уделено связнодисперсным системам /гелям и студням/.

В учебном пособии 15 рис., 3 табл.

Рецензенты: к.т.н., доцент Типсина Н.Н.

к.т.н., доцент Мирзоев А.М.



Красноярский коммерческий институт, 1992

Содержание

1.	Коллоидная химия в технологии продуктов общественного питания	9
2.	Характеристика пищевых веществ как коллоидных систем /устойчивость, классификация, получение/	5
3.	Изменения белоксодержащих систем в процессе приготовления пищи	11
3.1.	Структура мицелл глобулярных белков	12
3.2.	Денатурация глобулярных белков	14
3.3.	Денатурация фибриллярных белков	20
3.4.	Постденатурационные изменения белков	23
4.	Сыворотидисперсионные и свободнодисперсионные системы	27
4.1.	Набухание в технологии пищевых продуктов	30
4.2.	Классификация гелей и студней. Образование структурированных систем	34
4.3.	Свойства структурированных систем /структурно-механические свойства, тиксотропия, синерезис/	37
5.	Студни и гели в технологии общественного питания	46
5.1.	Студни на основе крахмала	47
5.2.	Хлебопекарное производство	52
5.3.	Студнеобразование при производстве кондитерских изделий	54
5.4.	Глютиновые студни	57

Заказ № 2831 Тираж 200 экз. Тип. "Сибирь".  
Цена договорная.

## I. Коллоидная химия в технологии продуктов общественного питания

Большинство пищевых веществ в продуктах находится в коллоидном состоянии /белки, пектины, крахмал и др./. Поэтому коллоидные явления темнейшим образом связаны с технологией пищи.

Конечно, при кулинарной обработке происходят и чисто химические процессы – гидролиз жиров и полисахаридов, окисление витаминов, реакция Майяра, карамелизация сахаров и т.д., известен и ряд физических явлений, встречающихся при кулинарной обработке продуктов и изучаемых в курсе физической химии – фазовые переходы, кристаллизация, капиллярные явления и пр., но, как правило, эти процессы и явления связаны с изменением коллоидного состояния. В основе большинства технологических процессов лежат одновременно химические и физико-химические явления, а также изменения коллоидного состояния вещества. Так, эмульсии и пены являются типичными дисперсными коллоидными системами, но свойства их тесно связаны с действием сил поверхностного натяжения и изучение их свойств в равной степени является предметом коллоидной и физической химии.

Когда-то коллоидами называли некристаллические вещества. Однако такое их определение является односторонним и не учитывающим специфику указанных систем. В настоящее время коллоидами называют предельно-высокодисперсивные системы /микрогетерогенные/, т.е. системы с наиболее развитой поверхностью раздела.

Предметом рассмотрения коллоидной химии является:

- молекулярно-кинетические явления /бронновское движение, диффузия; капиллярные явления/;
- поверхностные явления /адсорбция, смачивание/;
- методы получения дисперсных систем;
- устойчивость дисперсных систем и их разрушение;
- физико-химическая механика дисперсных систем;
- электрические явления в дисперсных системах;
- оптические явления коллоидного состояния /коллоидная оптика/.

Почти все эти явления имеют самое непосредственное отношение к процессам, происходящим при кулинарно-технологической обработке продуктов.

Так, с явлениями диффузии и капиллярности технологии встречаются при вымачивании соленой рыбы, при гидротермической обработке продуктов — с экстракцией содержащихся в них веществ.

На явлениях адсорбции основано осветление мутных бульонов и желе. Приготовление соусов типа "майонез" и "голландский" — типичный пример получения дисперсных систем.

При варке мяса, рыбы, при выпечке мучных изделий происходит денатурация и свертывание белков — явление физико-химической природы.

Приготовление студней, заливных блюд, желе и киселей связано с образованием гелей. Мутность бульонов и желе обусловлены рассеиванием света коллоидными частицами /эффект Тингдаля/.

Трудно найти технологические приемы обработки продуктов не связанные в той или иной мере с коллоидными и физико-химическими явлениями.

Основная масса пищевых веществ в продуктах находится в коллоидном состоянии: в виде золей /цитоплазма клеток, саркоплазма мышечных волокон, белки молока и др./, обводненных гелей /миофibrиллы мышечных волокон, белки теста, кисломолочных продуктов/, в виде безводных гелей — ксерогелей /зерно, мука, крупа, бобовые и т.д./, эмульсий /жир молока, липиды кулинарных жиров, яично-масляные соусы и пр./.

Возникают коллоидные системы и в процессе кулинарно-технологической обработки: набухание желатина, получение желатиновых блюд, клейстеризация крахмала, получение жировых эмульсий.

Коллоидным строением обусловлены многие свойства продуктов и процессы, происходящие при их обработке: гидратация, дегидратация белковых продуктов /мясо, рыба и пр./, вязкость, адгезия, атакуемость ферментами белков и др.

В кулинарной практике используют различные приемы кулинарной обработки: механические, гидромеханические, тепловые, химические, биохимические и воздействие низких температур /охлаждение и замораживание/. Эти приемы обработки вызывают в продуктах глубокие изменения, влияющие на их пищевую и биологическую ценность. Они могут оказывать как положительное влияние /удушают вкус, повышают усвоемость и др./, так и отрицательное /вызывают потери пищевых веществ, разрушение витаминов и других биологически актив-

ных веществ/. Задачей технологов является увеличение положительной роли и уменьшение ее отрицательного влияния на пищевую ценность готовых блюд.

Коллоидная химия является физико-химией дисперсных систем и поверхностных явлений. Поверхностные явления на границе фаз в дисперсных системах являются причиной образования пространственных структур, приводящих к повышению структурной вязкости коллоидных растворов гелей и осуществляемых за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил. Пространственные сетки образуют и макромолекулы полимеров /высокомолекулярных соединений - ВМС/, однако они связаны силами межмолекулярного взаимодействия /а также водородными, ионными или ковалентными связями/. Системы, имеющие пространственную сетку геля, и растворы ВМС /образующие студни/ имеют много общих свойств, в частности, обладают некоторыми признаками твердых тел – отсутствием текучести, способностью к сохранению формы, упругостью и т.д. Таким образом, коллоидная химия как учение о дисперсных системах тесно соприкасается с физико-химией ВМС.

Коллоидные процессы играют большую роль в технологии продуктов питания: без знания их невозможно объяснить процессы, происходящие при кулинарно-технологической обработке и выбрать рациональные режимы обработки их.

## 2. Характеристика пищевых веществ как коллоидных систем /устойчивость, классификация, получение/

Коллоидные системы /коллоиды, коллоидные растворы/ – это дисперсные системы с предельно высокой дисперсностью. Критерий их существования – гетерогенность, т.е. наличие поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

Пищевые продукты чаще всего являются многофазными гетерогенными системами. Следовательно, для них характерно наличие поверхности раздела между отдельными фазами, составляющими данный продукт. Величина поверхности раздела фаз играет важную роль при переработке и хранении продуктов. Характер связей между фазами, химическая природа поверхности сред определяет и структурно-механические свойства пищевых продуктов. Так как пищевые системы являются дисперсными, то они подчиняются законам физико-химии дисперсных систем и поверхностных явлений.

Своебразные свойства коллоидных систем определяются степенью дисперсности, характером физико-химического взаимодействия обоих фаз, концентрацией распределенных частиц. Общепринятым

считается, что к разбавленным коллоидно-дисперсным системам относятся системы, в которых дисперсные фазы способны участвовать в тепловом броуновском движении. Нижним пределом коллоидной области является такой размер частиц, при котором сохраняется понятие о фазе и система остается гетерогенной. Этому условию соответствует размер частиц порядка до  $10^{-9}$  м. Нижним пределом дисперсности считается система с размером частиц порядка  $10^{-6}$  м, т.к. при размере частиц  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  м броуновское движение частиц отсутствует.

Частицы /в том числе в гелях и растворах EMC/ во взвешенном состоянии находятся под влиянием двух сил: силы тяжести и броуновского движения. Это имеет место в том случае, если частицы дисперской фазы имеют размер менее одного микрона. Силы тяжести для них невелики и уравновешиваются диффузией, вследствие чего в поле земного тяготения устанавливается некоторое равновесное распределение количества этих частиц по высоте. Такие частицы не оседают под действием силы тяжести и могут находиться во взвешенном состоянии сколь угодно долго. Такие системы называют седиментационно устойчивыми /седиментация - это самопроизвольное оседание взвешенных частиц под влиянием силы тяжести/. Седиментационная устойчивость, таким образом, зависит от размера частиц /см. табл. I/. Седиментационно устойчивы все коллоидные системы, т.к. размер их частиц очень мал и сила тяжести уравновешивается броуновским движением.

Грубодисперсные системы, напротив, седиментационно неустойчивы. Решающее значение в устойчивости таких систем имеют размеры частиц - они слишком велики и сила тяжести приводит к оседанию частиц.

При размере частиц  $< 5 \cdot 10^{-6}$  м система способна к седиментации и является кинетически неустойчивой. Увеличение размера частиц ведет к возрастанию скорости седиментации. Зависимость скорости седиментации сферических частиц /плотность 2100 кг/м<sup>3</sup>/ от их радиуса в воде /плотность воды - 1000 кг/м<sup>3</sup>/ приведена в табл. I.

Таблица I

Скорость седиментации и время оседания частиц  
в зависимости от их радиуса

Радиус частиц, м	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$
Скорость седиментации, м/с	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-12}$
Время, необходимое для оседания частиц на 10, м	31 сек	51,7 мин	86,2 ч	356 д	100 лет

Размер частиц  $10^{-9} - 10^{-6}$  м качественно отражает переход от практически неседиментирующих систем к системам, в которых оседание частиц является определяющим. Это справедливо для низкоконцентрированных дисперсных систем. При переходе к концентрированным дисперсным системам основным фактором их устойчивости является увеличение избыточной поверхности энергии Гиббса.

Механизм седиментации может быть различен. Если каждая частица оседает отдельно, не сцепляясь с другими, то оседание происходит медленно и такую систему называют агрегативно устойчивой. Когда же частицы суспензии коагулируют, сцепляясь друг с другом под действием межмолекулярных сил, и оседают в виде целых хлопьев, оседание проходит очень быстро – эти системы называют агрегативно неустойчивыми.

Таким образом, система может быть седиментационно неустойчивой, но агрегативно устойчивой. Агрегативная устойчивость – это устойчивость против сцепления частиц, против коагуляции, тогда как седиментационная устойчивость – это устойчивость против оседания, связанная только с размером частиц.

Скорость седиментации зависит от физических свойств материала частиц и дисперсной среды. Скорость седиментации сферических частиц в случае, если можно пренебречь их взаимным влиянием, подчиняется уравнению, вытекающему из закона Стокса:

$$v = \frac{2r^2 (d - d') g}{9 \eta}$$

где  $v$  – скорость седиментации,  $r$  – радиус частицы,  $d$  – плотность материала частицы,  $d'$  – плотность дисперсионной среды,  $\eta$  – вязкость среды и  $g$  – ускорение силы тяжести.

Направление движения частицы /образование осадка, или "сливок"/ зависит от плотностей, фазы и среды. Например, в суспензиях частицы оседают, образуя осадок /плотность частицы больше плотности среды/; во многих эмульсиях частицы /капель/ и эмульсии/ всплывают наверх, образуя "сливки" /плотность частиц меньше плотности дисперсионной среды/.

Из приведенного уравнения следует, что чем меньше радиус частицы и чем больше вязкость среды, тем меньше скорость оседания частиц. Следовательно, чтобы избежать оседания частиц /седиментацию/ надо или уменьшить их размер, или увеличить вязкость среды.

Технологи используют и тот и другой путь. Так, при получении заправок на растительном масле с уксусом размеры жировых шариков велики, они быстро всплывают /–v/ и эмульсии разрушаются. Чтобы

уменьшить размер шариков, в заправку добавляют желтки варенных яиц или горчицу, размер шариков получается меньше и эмульсия меньше отслаивается. Чтобы получить еще более стабильные эмульсии, в рецептуру добавляют желтки сырых яиц, шарики жира получаются очень мелкие, и эмульсии не расслаиваются /майонез/.

Используют и другой путь: увеличивают вязкость жидкости, добавляя в нее мучную "пассеровку", крахмал или желатин. Так, чтобы в супах-шоре частицы протертых продуктов не оседали, в них добавляют пассерованную муку, что увеличивает вязкость супа. С этой же целью в супы-шоре добавляют лейзон: прогретую до 60°С яично-молочную смесь. Майонез может быть приготовлен также с добавлением желатина.

Явление седиментации широко используется в технологии и пищевой промышленности и осуществляется с помощью отстойников, классификаторов, сепараторов и других приспособлений.

На явление седиментации основано, например, получение крахмала из картофеля и его очисток. Очистки картофеля измельчают, контактируют с водой и после некоторого времени отделяют крахмальное молочко. В отстойных чанах частицы крахмала оседают. Происходит это медленно, и теперь отстойный чановой способ получения крахмала используют редко. Для этих целей в настоящее время в промышленных условиях используют центробежные устройства.

Дело в том, что коллоидные частицы седimentируют очень медленно. Чтобы ускорить процесс, нужно уменьшить вязкость, либо увеличить значение  $g/cm$ . формулу выше/. В центрифугах оседание частиц происходит не под действием силы тяжести, а под действием центробежной силы. При достаточно большой скорости вращения можно получить центробежное ускорение в десятки раз больше гравитационного, что и обеспечивает эффективность отделения жидкой и твердой фазы при центрифугировании коллоидных систем.

Явление ускорения седиментации в результате воздействия центробежной силы было известно сравнительно давно. На этом основана, например, работа молочного сепаратора: в нем под действием центробежной силы содержащаяся в молоке эмульсия жира концентрируется в виде сливок незначительно быстрее, чем при естественном отстою молока.

Заметное оседание частиц может происходить даже в системах с высокой кинетической устойчивостью, если силу тяжести заменить более значительной центробежной силой. Эта идея впервые была высказана А.В. Думанским в 1913 г., применявшим центрифугу для оседания коллоидных частиц, а затем развита Свэдбергом, разработавшим так

называемые ультрацентрифуги, дающие большую центробежную силу. Стационарные центрифуги позволяют создать изменение силы тяжести до 350.000 g / g - ускорение силы тяжести в гравитационном поле/. В них можно осуществить седиментацию не только мельчайших гидрофобных коллоидов, но даже молекул белков и БМС.

В концентрированных дисперсных системах устойчивость коллоидной системы определяется уже другими факторами. За счет возрастания поверхности дисперской фазы, отнесенной к единице объема, существенно увеличивается избыточная поверхностная энергия Гиббса.

Возрастание свободной поверхностной энергии увеличивает роль молекулярных сил сцепления между частицами /силы Ван-дер-Ваальса/. В результате этого процесса возникают агрегаты из частиц и трехмерная пространственная решетка. Прочность связи между частицами в решетке зависит от природы поверхности частиц и дисперсионной среды.

Дисперсные системы с развитой поверхностью характеризуются самопроизвольным образованием структур в виде сетки, определяющих их физико-химические свойства. При образовании сетчатых структур кинетическая устойчивость систем повышается, частицы фиксируются в пространственной сетчатой структуре и между ними возникают силы взаимодействия. Наличие пространственной структуры является общим свойством высококонцентрированных коллоидных систем, определяющим их устойчивость.

Таким образом, возникновению структурированных систем способствует сильно развитая межфазная поверхность и высокая концентрация дисперской фазы. Процессы образования внутренних структур играют в кулинарной практике огромную роль, т.к. именно они определяют свойства желированных блюд /студней, желе, самбуков, муссов и т.д./, теста и других кулинарных изделий.

В дисперсионных системах возникают структуры трех типов, в зависимости от контакта между частицами твердой фазы /по П.А. Ребиндера/:

I тип - структуры с точечными /атомными/ контактами /"порошки"/;

II тип - структуры с коагуляционными контактами /твёрдая фаза, разделенная жидкостью/;

III тип - структуры конденсационные /криSTALLИЗАЦИОННЫЕ/ с истинными фазовыми контактами, образующимися физическим /плавлением, давлением/ или химическим /полимеризация/ путем.

Например, при перемешивании порошков или порошков с жидкостью /муки с эмульсиями, какао с сахарной пудрой и др./ возникают контакты I и II типов. В процессе термообработки / выпечка хлебо-

булочных изделий/ возникают конденсационные структуры.

При термической обработке мясных продуктов природные конденсационные структуры /III тип/ разрушаются и возникают коагуляционные /II тип/. По завершении термодобработки образуются коагуляционно-конденсационные структуры.

При огромном многообразии пищевых продуктов, условиях переработки и получения, качество их зависит от типа контакта между агрегатами, прочности связей и числа связей между частицами, т.е. числа контактов в единице объема структуры.

В процессе кулинарной обработки изменяется степень дисперсности, характер межфазовых связей, но, как правило, продукты сохраняют свойства дисперсных многофазовых систем. Все виды пищевых продуктов можно классифицировать по их фазовому составу следующим образом:

- Первый тип - двухфазовая система:
- а/ Твердая фаза - газовая среда /Г - Г/; к этому типу относятся сыпучие продукты /мука, крахмал и др./;
  - б/ Твердая фаза - жидкая среда /Т - Ж/; это различные суспензии, пасты, жидкокообразные вязкие и упругопластичные продукты;
  - в/ Жидкая фаза - жидкая среда /Ж - Ж/; это различные эмульсии /соусы, майонез и др./;
  - г/ Газообразная фаза - жидкая среда /Г - Ж/; это взбитые, пеноблочные системы.

Второй тип - гетерогенные сложные системы; они образуются различным сочетанием жидких, твердых и газообразных фаз.

Деление это несколько условно, т.к. практически двухфазовые системы встречаются редко. Так, в соусе, майонезе кроме жидкой фазы /масло/ и жидкой дисперсной среды /вода/ содержатся твердые частицы /порошкообразные эмульгаторы/. Взбитые сливки содержат не только газовую фазу /воздух/ и жидкую среду /вода/, но и частицы жира и т.д. Пищевые продукты и полуфабрикаты являются, как правило, многофазными системами. Они образуются путем изменения соотношения жидкой, газообразной и твердой сред, а также в результате механических и физико-химических воздействий.

В кулинарной практике чаще всего используют следующие способы получения дисперсных систем:

1. Механическое измельчение /размол, дробление и др./;
2. Эмульгирование /получение лично-масляного соуса, кремов и др./;
3. Взбивание /получение взбитых изделий и полуфабрикатов - взбитых сливок, муссов, самбуков, бисквитов и др./;

4. смешивание разнобазовых продуктов /получение теста, фарши и т.д./.

Получение дисперсных систем связано с увеличением удельной поверхности и поэтому требует затраты энергии на механическое измельчение, эмульгирование и взбивание.

### 3. Изменения белоксодержащих систем в процессе приготовления пищи

Белки - высокомолекулярные белковые соединения, являющиеся поликонденсатами  $\alpha$ -аминокислот. В белках сотни и даже тысячи остатков  $\alpha$ -аминокислот соединяются друг с другом кетоимидными /пептидными/ связями /-CO-NH-/, образуя длинные цепи  

$$\dots - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH} - \text{CO} - \dots$$

$R_1$                      $R_2$                      $R_3$

где  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ... - боковые группы или боковые цепи у отдельных аминокислотных остатков. Молекулярная масса белков - от 5 000 до нескольких миллионов. Форма макромолекул белка может быть весьма различной: от шарообразных частиц /глобулярные белки/ до нитей /фибриллярные белки/.

Важнейшим свойством белков является их способность к денатурации, чему, вероятно, способствует их внутреннее строение /своев-образное расположение цепей в пространстве, слабые меж- и внутримолекулярные взаимодействия и пр./.

Белки входят в состав всей живой материи. Количество белков в различных тканях и органах животных и растений /в % от веса свежей ткани/ составляет: 18-23 в мышцах, 7-9 в мозге, 16-18 - в сердце, 6,5-8,5 в крови, 1,2-3 в листьях растений, 10-13 в семенах, 0,3-1 во фруктах. Белки являются необходимыми составными частями продуктов питания, отсутствие или недостаточное количество их в пище вызывает серьезные заболевания. С белками и их переработкой постоянно имеет дело пищевая промышленность.

В технологическом отношении наиболее важными свойствами белков является их способность к денатурации и свойства образуемых ими растворов.

Белки содержат кислотные карбоксильные группы, аминогруппы со свойствами оснований и проявляют в растворах амфотерные свойства. Растворы белков обладают рядом свойств, характерных для лиофильных коллоидных растворов. Наличие на поверхности частиц многочисленных полярных групп обуславливает их значительную гидратацию. В определенных условиях белки образуют гели /стуники/.

Частицами дисперсных фаз в коллоидных системах являются мицеллы.

### 3.1. Структура мицелл глобулярных белков

Типичным примером коллоидной системы в пищевых продуктах являются белковые золи. Золи – это жидкие коллоидные системы, содержащие частицы дисперской фазы, называемые мицеллами. Мицеллы являются сложными комплексами из многих тысяч атомов, молекул, ионов. Средний размер мицелл – от  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  см. В золях белка они состоят из одной или нескольких полипептидных цепей аминокислот. По форме мицеллы белка делятся на глобулярные /по форме близкие к шару-глобуле/ и фибриллярные /вытянутые в виде нитей – фибриллы/. Это деление несколько условное, т.к. существует ряд переходных форм от шарообразной до нитеобразной.

Мицеллы любого гидрофильного коллоида состоят из дипольных молекул, то есть молекул, имеющих полярные группы /гидроксильные, карбоксильные, аминные, дисульфидные и др./ и гидрофобных групп /обычно – это углеводородные радикалы/. В мицелле глобулярного белка полипептидная цепь свернута в определенном порядке так, что большая часть гидрофильных групп расположена на поверхности, а гидрофобные радикалы – внутри /рис. I./ В этом положении полипептидные цепи удерживаются водородными и другими связями, возникающими между отдельными участками цепи.

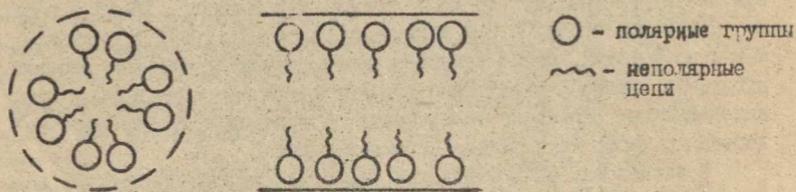


Рис. I. Ориентация полярных групп в мицелле

Благодаря тому, что полярные группы /имеющие сродство в воде/ расположены на поверхности мицеллы, последние способны удерживать молекулы воды, которые образуют вокруг ее сольватную оболочку. Эта оболочка играет роль стабилизатора, препятствует слипанию мицелл при столкновении во время броуновского движения.

Образующие полипептидную цепь аминокислоты амфотерны. Поэтому их свободные /не образующие пептидную связь/ полярные группы могут диссоциировать, образуя как катионы, так и анионы:

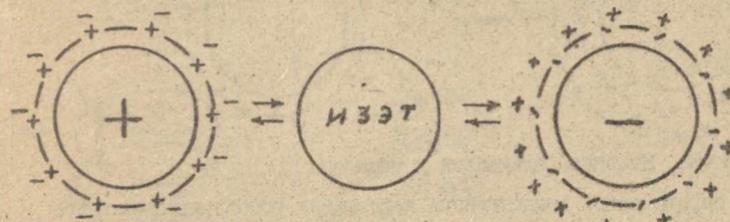
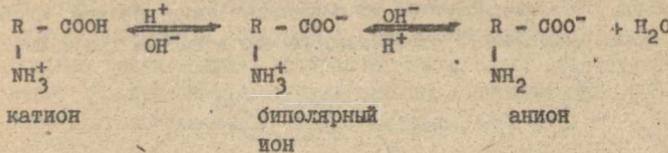


Рис. 2. Возникновение двойного электрического слоя мицеллы белка

Характер диссоциации зависит от концентрации водородных ионов в окружающей среде  $pH$ . Так, увеличение концентрации водородных ионов увеличивает диссоциацию аминокислоты с образованием катионов, а в щелочной среде при избытке гидроксильных групп, биполярные ионы переходят в анионы.

Естественно, что существует такое значение pH, при котором мицелла белка становится нейтральной /рис. 2/. Это значение pH отвечает так называемой "изоэлектрической точке" /ИЭЗТ/.

Таким образом, мицелла одного и того же белка может быть, в зависимости от реакции среды, заряжена положительно, отрицательно или быть нейтральной.

Заряженные мицеллы взаимодействуют с ионами противоположного знака и образуют на ее поверхности двойной электрический слой.

Такая мицелла должна быть нейтральной /рис. 2/. Ионы, расположенные у самой поверхности мицеллы, связаны с нейочно, и чем больше расстояние от мицеллы — тем связь слабее. При броуновском движении вместе с мицеллой движутся только ближайшие к ней ионы. При этом ионное облако отстает от движущейся мицеллы /рис. 3/

и она делается заряженной /явление релаксации/. Все частицы имеют одинаковый заряд, и поэтому в процессе движения они отталкиваются друг от друга, что препятствует их слипанию. Таким образом, мицелла имеет кроме сольватного стабилизатора еще и ионный /рис. 3/.

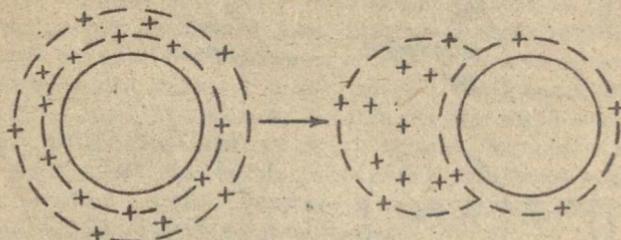


Рис. 3. Явление релаксации у мицеллы

При определенной концентрации водородных ионов заряд частицы исчезает. Это значение pH называется, как уже отмечалось, изоэлектрической точкой /ИЗЭТ/. В этом состоянии золь малоустойчив, так как мицеллы предохраняют от столкновения только сольватные стабилизаторы.

Технологи используют это явление на практике, подкисляя уксусом бульоны для получения заливных, чтобы осадить коллоидные частицы белка.

### 3.2. Денатурация глобулярных белков

Кулинарная обработка обычно вызывает изменение коллоидного состояния веществ, входящих в пищевые продукты. Так, тепловая обработка /варка, жарка, тушение и др./ мяса, рыбных блюд связана с тепловой денатурацией содержащихся в них белков. Она определяет степень гидратации /сочность/ изделий, изменение их цвета, консистенции и многие другие свойства. Внешним проявлением денатурации является "свертывание" белков. Процесс денатурации имеет свои особенности в зависимости от типа белка. Для объяснения этого явления следует предварительно ознакомиться с пространственным строением макромолекул белка.

По предложению Линдерструма-Ланга /1952 г/ различают первичную, вторичную и третичную структуру молекул белка.

Последовательность соединения аминокислотных остатков в полипептидной цепи получила название первичной структуры белка. Белковая молекула состоит из одной или нескольких полипептидных цепей, состоящих из сочетания различного числа аминокислотных остатков.

Пептидные цепи за счет водородных связей между пептидными группами  $\alpha$ -аминокислотных остатков приобретают спиралевидную форму /рис. 4а/ с определенными параметрами. Подобная структура получила название  $\alpha$ -структурой /вторичная структура/; ею обладает большая часть белков. Водородные связи могут обеспечивать и соединение соседних полипептидных цепочек с образованием вторичной структуры другого типа -  $\beta$ -структурой /рис. 4 б, в/.

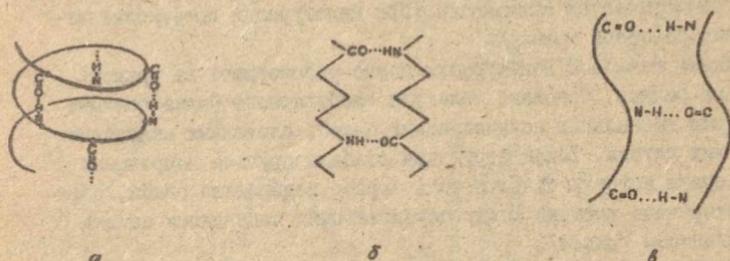


Рис. 4.  $\alpha$ - и  $\beta$ -структура полипептидной цепи:  
а -  $\alpha$ -спираль полипептидной цепи;  
б, в -  $\beta$ -структура полипептидных цепей.

далее белковые молекулы изгибаются наподобие жгута и укладываются в клубок, приобретая третичную структуру. Третичная структура характеризует пространственное расположение, способ складывания и упаковки полипептидных цепей молекулы белка, т.е. определяет его конформацию. В формировании третичной структуры, кроме водородных связей, большую роль играет ионное и гидрофобное взаимодействие.

В ряде случаев возникает и четвертичная структура белков, при этом образуются более сложные агрегаты.

Как было отмечено выше, по характеру "упаковки" белковой молекулы различают глобулярные /шаровидные/ и фибриллярные /нитевидные/ белки. Для глобулярных белков более характерна  $\alpha$ -спиральная структура, спирали изогнуты, "свернуты". Макромолекулы их, имея сферическую форму, растворимы в воде и образуют коллоидные системы. Фибриллярные белки, для которых характерна  $\beta$ -структура, как правило, не растворяются в воде и обычно выполняют структуро-

образующие функции. К ним относятся белки мускульной и роговой тканей. Большинство белков животных и растений относятся к глобулярным белкам.

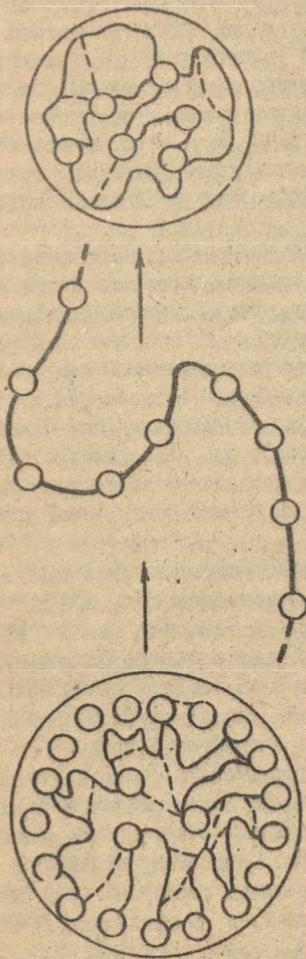
Денатурация белков происходит под влиянием внешних воздействий /температуры, механического воздействия, действия химических агентов и ряда других факторов/. При этом изменяется вторичная, третичная и четвертичная структура белковой макромолекулы. Первичная структура, а следовательно, и химический состав белка не изменяется. Денатурация ведет к изменению физических свойств белка, снижается его растворимость, способность к гидратации, утрачивается его биологическая активность. При денатурации происходит агрегирование белковой молекулы.

Механизм тепловой денатурации можно рассмотреть на примере глобулярных белков. Основная молекула глобулярного белка состоит из одной или нескольких полипептидных цепей, сложенных складками и образующих клубки. Такая структура стабилизируется непрочными связями, среди которых большую роль играют водородные связи, образующие поперечные мостики между параллельными пептидными цепями или их складками /рис.4/.

При нагревании белков начинается усиленное движение полипептидных цепей или их складок, что вызывает разрыв непрочных водородных связей между ними. В результате происходит развертывание и перегруппировка складок /рис.5/, сопровождающееся перераспределением полярных и неполярных радикалов, причем неполярные радикалы концентрируются на поверхности глобул, придавая им гидрофильность. При денатурации белка он становится нерастворимым и в большей мере утрачивает способность к набуханию.

Весьма важно для технологов и значение верхнего температурного предела стабильности белков. Поддерживая температуру ниже этого предела, можно не допускать денатурации содержащихся в них белков. Так, при прогревании яично-молочных смесей /лейзона/ технологии используют водяные бани /мармиты/, чтобы исключить перегревание смеси.

Температура денатурации белков повышается в присутствии других, более термостабильных белков и некоторых веществ небелковой природы, например, сахарозы. Чтобы не допускать расслоения или структурообразования в белковой колloidной системе, термообработку проводят, как правило, в их присутствии /например, в целях пастеризации/, что позволяет повысить температуру обработки пищевого продукта.



#### МИКРОСТРУКТУРА НАТУРНОГО БЕЛКА

Полипептидные цепи свернуты в определенном порядке, обуславливающим спектрические свойства белка. Они удерживаются неподвижны при водородными и другими связями между

#### ТЕПЛОВАЯ ДЕГАУТАРАЗИЯ

При нагревании усиливается тепловое движение полипептидных цепей, связи между ними разрываются и цепиglobуля развертываются

#### МИКРОСТРУКТУРА ДЕГАУТАРИЗОВАННОГО БЕЛКА

Полипептидные цепи перегруппированы по-новому, и белок теряет специфичность. Большинство полипептидных групп оказывается внутри глобулы, белок теряет способность обволочку и способность растворяться

Рис. 5. Схема денатурации белка

При термической денатурации начало процесса, его глубина, определяется температурой и видом белка. Так, миозин мышечных волокон уже при  $40^{\circ}\text{C}$  теряет свою ферментативную активность, что свидетельствует о его денатурации. Миоглобин мяса более устойчив, и полная денатурация его происходит уже при  $80^{\circ}\text{C}$ . Денатурация белков рыбы начинается при более низкой температуре, чем белков мяса. Своеобразно протекает денатурация белков яйца: в нем содержатся протеины разной природы, и поэтому денатурация их происходит неодновременно. Первые признаки денатурации протеинов яичного белка наблюдаются при  $50-55^{\circ}\text{C}$ , когда в нем появляется местное помутнение, а заканчивается при  $65-85^{\circ}\text{C}$ , когда образуется гель, сохранивший форму.

Денатурация при кулинарной обработке пищевых продуктов, кроме нагревания, может быть вызвана и другими причинами. Например, взбивание яичного белка, сливок превращает их в пену, состоящую из пузырьков воздуха, окруженных тонкими белковыми пленками, образование которых также сопровождается развертыванием цептильных цепей за счет разрыва связей при механическом воздействии. Таким образом, при образовании пленок происходит частичная или полная денатурация белка. В отличие от тепловой, она называется поверхностной денатурацией. Так, при чрезмерном взбивании яичных белков благодаря поверхностной денатурации пленки пены теряют упругость, и пена оседает.

Из других видов денатурации следует упомянуть кислотную денатурацию. Ее примером может служить скисание молока, при котором образующаяся кислота разрушает ионные и водородные связи, в результате чего разрывается структура и изменяется форма молекул белка. При значениях pH среды, близких к изоэлектрической точке, денатурация происходит при более низкой температуре и сопровождается максимальной дегидратацией белка. Смещение pH среды в ту или иную сторону от изоэлектрической точки белка способствует повышению его термостабильности и ослаблению денатурационных процессов, что сказывается и на гидратации белков. Это свойство используется кулинарами для улучшения качества блюд. Так, добавление приправ, содержащих кислоту, при термической обработке способствует снижению дегидратации белковых гелей, и готовый продукт получается более сочным.

Денатурация наблюдается и при действии на растворы белка сильных электролитов или молекул ионополярного растворителя /например, спирта и др./. Денатурация может также проходить под влиянием солей тяжелых металлов и при обработке продуктов ионизирующими

щим излучением.

Присутствие электролитов снижает температуру денатурации и свертывания. Так, например, добавление соли к яичному белку снижает температуру его денатурации. Поэтому если во время приготовления яичницы крупинки соли попадают на белок, то в этих местах денатурация происходит раньше, что однако не ухудшает внешнего вида изделия. Если же крупинки соли попадают на желток, то на внешней поверхности желтка образуются белые пятна денатурированных протеидов, что ухудшает внешний вид блюда.

Прежде всего при денатурации белков следует отметить потерю ими специфических свойств. Так, изменяется окраска миоглобина, теряет ферментативные свойства миозин мыса, овомукойди яйца, ингибиторы пищеварительных ферментов бобовых и т.д. В результате денатурации увеличивается активность некоторых химических групп, облегчается воздействие на белки протеолитических ферментов, а следовательно, они легче гидролизуются.

Различают обратимую и необратимую денатурацию белков. Необратимая денатурация осуществляется нагреванием, ультрафиолетовой и проникающей радиацией, действием сильных кислот и оснований, солей /рис. 6/, спирта и т.д. Такие воздействия проводят к нарушению водородных связей и солевых мостиков. При обратимой денатурации, достигаемой мягким воздействием, раскрываются только концы цепей, т.е. третичная структура разрушается не полностью. Таким образом, обратимая денатурация вызывает относительно неглубокие изменения в структуре белка, которые могут быть восстановлены, а необратимая денатурация, наоборот, вызывает достаточно глубокие изменения, которые уже не восстанавливаются.

Денатурирующий эффект внешних воздействий тем сильнее, чем выше гидратация белков и чем ниже их концентрация в коллоидной системе. Степень тепловой денатурации белков зависит от температуры, продолжительности нагрева и влажности. Указанные обстоятельства учитываются технологами при разработке режимов термообработки пищевого сырья, полуфабрикатов, а иногда и готовых продуктов. Особую роль процессы тепловой денатурации играют при сланировании растительного сырья, сушке зерна, выпечке хлеба, получении макаронных изделий.

Белки обладают гидрофильными свойствами. При этом они набухают, увеличивается их масса и объем. Гидратация белков имеет большое практическое значение, т.к. определяет способность полуфабрик. гов удерживать определенное количество влаги. Способность удерживать влагу обусловлено не только гидратацией белков, но и

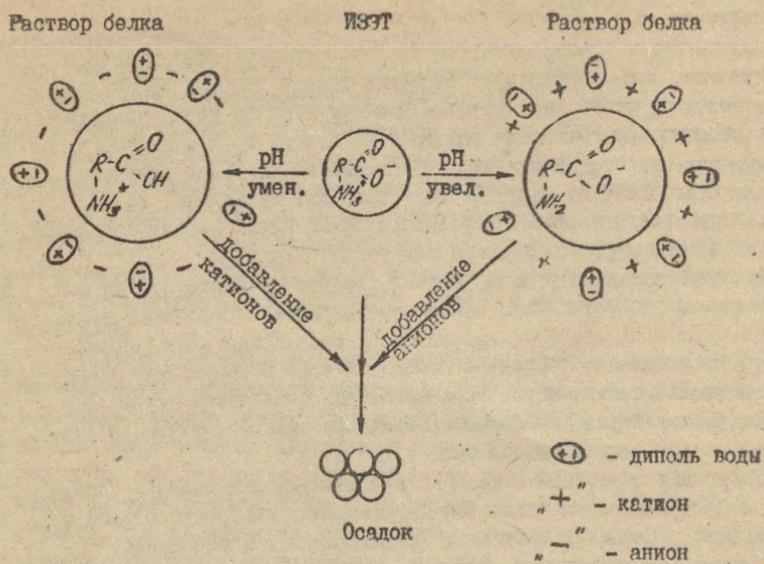


Рис. 6. Денатурация мицеллы белка

определяется особенностям морфологического строения продукта. Однако все-таки основную роль играет гидратация белка и иммобилизация воды в ячейках ст. дна.

В результате денатурации мицеллы белка теряют водный и ионный стабилизаторы /рис. 6/, делаются неустойчивыми, слипаются, что вызывает свертывание белков, находящихся в состоянии золя, или уплотнение белковых гелей.

### 3.3. Менатурация фибрillлярных белков

Белок животных продуктов представляет собой смесь фракций, которые структурно расположены в разных местах живой ткани, выполняют разнообразные функции и имеют неодинаковый химический состав. От соотношения этих фракций зависит и качество мяса.

С технологической точки зрения наибольший интерес представляют строение и состав рыхлой соединительной ткани, обуславливающей структурно-механические свойства и консистенцию мяса. Сухой

остаток соединительной ткани /около 90%/, состоит из белковых веществ, относящихся к группе склеропротеинов /коллаген, эластин, ретикулин/. Эти белки образуют прочные и эластичные волокнистые структуры. Свойства соединительной ткани зависят от соотношения этих волокон. Между волокнами /пептидными цепями/ образуются межмолекулярные связи с участием специфических белков, играющих роль цементирующего компонента.

Решающее воздействие на размягчение мяса при варке оказывает изменение коллагена, т.к. эластин при тепловой обработке практически не изменяется, а только слегка набухает.

Основной структурной единицей коллагенового волокна является фибрilla, состоящая из протофибрill, которые в свою очередь построены из макромолекул. В состав каждой макромолекулы входят три одинаковые полипептидные цепи, которые спирально закручены вокруг общей оси и состоят из трех строго чередующихся аминокислот - глицина, пролина и оксипролина.

Коллагеновые волокна содержат около 97% сухого остатка, в состав которого входит до 35% органических веществ, преимущественно коллагена.

Коллаген соединительной ткани мяса, рыбы и мякоти птицы является типичным представителем фибрillярных белков.

При денатурации коллагенов разрываются водородные связи, удерживающие его полипептидные цепи в растянутом состоянии, разрушается также большое число поперечных связей между полипептидными цепями. Это вызывает их резкое сокращение в длину при гидротермической обработке. Данные явления называются в технологии свариванием коллагенов. Коллаген волокна соединительной ткани, свариваясь, сокращается в длину, геометрические размеры куска мяса уменьшаются, и выделяющаяся при денатурации мышечных воло-белков влага выпрессовывается. Так, при нагревании мяса до 60<sup>0</sup>С коллагеновые волокна сокращаются в длину почти в 2 раза, что вызывает деформацию кусков мяса, рыбы при их жарке. Чтобы избежать этого, перед термической обработкой рыбы кожу ее надрезают в нескользящих местах.

Тепловая обработка животных продуктов заключается в частичном разрушении соединительных, а также мышечных белков. Разрушение происходит за счет воды, участвующей в образовании третичной структуры мышечных белков и освобождающейся при их температурной коагулации. При тепловой обработке высвобожденная вода внедряется непосредственно во вторичную структуру белков /главным образом коллагена/, разрушая их и приводя соединительную ткань

вые белки в желатинообразное состояние.

Коллаген - фибриллярный белок. При длительном нагревании коллаген в воде превращается в желатин /глютин/. Желатин представляет собой смесь полипептидов с различной /50-70 тыс./ молекулярной массой, не имеет вкуса и запаха. Он растворяется в горячей воде, при охлаждении водные растворы образуют студни. Желатин применяют при изготовлении зельца, желе /фруктовых и рыбных/, мороженого, в кулинарии.

Скорость перехода коллагена в глютин зависит от вида и возраста животных, а также морфологического строения соединительной ткани. Коллаген свинины, баранины и птицы значительно быстрее подвергается деструкции, чем коллаген крупного рогатого скота.

Среди технологических факторов, влияющих на скорость превращения коллагена в глютин, наиболее важными являются температура, продолжительность теплового воздействия и реакция среды. Повышенное содержание в коллагене оксипролина влечет за собой повышение температуры денатурации и деструкции коллагена.

Увеличение продолжительности варки, с одной стороны, способствует более полному превращению коллагена в глютин /что важно при изготовлении зельца из костей, хрящей, сухожилий животных/, но с другой стороны, разрушает соединительную ткань мяса /происходит разволокнение/, повышает жесткость белков миофibrил за счет излишнего уплотнения мышечных волокон, что снижает качество отварного мяса.

В кислой среде температура денатурации коллагена снижается, а скорость превращения ее в глютин увеличивается. На этом свойстве коллагена основан приём маринования мяса перед тепловой обработкой, а также добавление при тушении и приготовлении мяса и птицы кислот или продуктов, содержащих пищевые кислоты. Подкисление среди способствует получению более сочного готового продукта за счет повышения водозадерживающей способности мышечных белков и меньшей деформации /смятия/ коллагеновых волокон.

Ускорению перехода коллагена в глютин способствует также механическое "рыхление" мяса перед его тепловой обработкой.

### 3.4. Постденатурационные изменения белков

Около 80% пищевых продуктов проходят ту или иную тепловую обработку. Термовая обработка повышает микробиологическую стойкость пищевых продуктов и продлевает срок их хранения. При тепловой обработке некоторых продуктов /например, зернобобовых, яич/ разрушаются ингибиторы ферментов пищеварительного тракта человека. Термовая обработка, наконец, позволяет разнообразить вкус продуктов.

Необходимость тепловой обработки животных продуктов связана с тем, что при этом происходит размягчение продукта. Соединительные ткани, придающие "жесткость", частично желатинируются. В результате увеличивается усвояемость продукта, т.к. коллаген, подвергшийся деструкции, легко разрушается под действием ферментов.

Денатурация глобуллярных белков коренным образом изменяет их свойства и вызывает ряд постденатурационных изменений.

Вследствие денатурации изменяются первоначальные свойства белка. При денатурации белка происходит ослабление водородных связей, удерживающих полипептидные цепи в трехмерной структуре коллагена, и частичный их разрыв, что приводит к изгибуанию и скручиванию полипептидных цепей. Фибриллярная структура коллагена исчезает, волокна становятся стекловидными и резко сокращаются, что вызывает деформацию мышечной ткани.

В результате тепловой денатурации мышечных белков и уплотнения белковых гелей происходит отделение белками около 50% содержащейся в них воды. Большая часть этой воды вытесняется из мяса в окружающую среду вследствие уплотнения /усадки/ мышечной ткани. Таким образом, обезвоживание мяса при тепловой обработке происходит в результате денатурации мышечных и соединительнотканевых белков и постденатурационных изменений их структурных образований.

В результате перегруппировки полярных групп сильно понижается способность белков связывать полярные молекулы воды, при этом белки теряют способность к набуханию. Перегруппировка атомных групп во многих случаях понижает устойчивость белков по отношению к ферментам, поэтому белки легко подвергаются ферментативному расщеплению. Не обратимо денатурированные белки лишены способности к растворению.

Как известно, клетка овощей и фруктов /т.е. клеточный сок и цитоплазма/ представляет собой белковые золи. В результате тепловой обработки овощей и фруктов денатурированные белки тканевых клеток свертываются в хлопья. При этом разрушается слой

цитоплазмы и облегчается диффузия растворимых веществ из вакуолей.

Белки бобовых круп и муки находятся в продуктах в виде бесструктурных гелей. При их смешивании с водой происходит набухание белков с образованием клейковины. Варка зерновых продуктов и выпекание теста приводит к свертыванию содержащихся в них белков. В результате происходит уплотнение белковых гелей за счет выделения значительного количества содержащейся в них влаги. Блага остается в продукте и поглощается крахмалом.

Деструкция белков имеет место при производстве некоторых видов теста. В этом случае разрушение внутримолекулярных связей в белках происходит при участии протеолитических ферментов. Протеолиз белков клейковины оказывает положительное влияние на ее эластичность и способствует получению выпечных изделий высокого качества.

Взаимодействие денатурированных белков в растворах и гелях протекает по-разному. В малоконцентрированных белковых растворах /до 1% / происходит образование агрегатов молекул белка /расслечение колloidной системы/, выпадающих в осадок или всплывающих на поверхность жидкости, часто с образованием пены. Такие явления происходят при изготовлении мясных и рыбных бульонов, кипячении молока и т.д. Здесь агрегация молекул белка происходит за счет образования межмолекулярных связей /как прочных, например, дисульфидных, так и слабых, - но многочисленных - водородных.

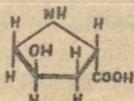
В результате агрегации концентрированных денатурированных белковых растворов образуется сплошной гель, удерживающий всю воду, содержащуюся в колloidной системе. При этом образуется структурированная белковая система /гель или студень/. Это наблюдается, например, при тепловой обработке мяса, рыбы, куриных яиц и т.д.

Форма нахождения белка в готовом кулинарном продукте определяется тепловым воздействием. При мягких тепловых воздействиях многие готовые пищевые продукты всегда содержат то или иное количество нативных /неденатурированных/ белков. Тепловая денатурация может происходить и без видимых изменений белкового раствора. Это наблюдается в тех случаях, когда белок находится в связанном состоянии /например, казеин молока/, или когда тепловая обработка происходит в сильно кислых или щелочных средах.

Гаргевание продуктов до более высоких температур и увеличение продолжительности их тепловой обработки не ограничивается их денатурацией. В этих условиях белки подвергаются дальнейшим изменениям, связанным с разрушением их макромолекул: в результате

чего белки гидролизуются с расщеплением пептидных связей. Деполимеризация белка приводит к образованию водорастворимых азотистых веществ небелкового характера. Пример деструкции денатурированного белка — переход коллагена в глютин /пептизация коллагена/.

Скорость перехода коллагена в глютин зависит от вида и возраста животных, т.е. от химического состава соединительной ткани. Легче подвергается деструкции коллаген свинины, баранины, птицы. Постдеполяризационная деструкция коллагенов происходит при тем более высокой температуре, чем выше содержание в тканях оксипролина, оксиаминоокислоты, которая входит в состав белков соединительной ткани — коллагена /до 13%/. Ее состав:



L-оксипролин

Мясо старого животного содержит большее количество оксипролина, чем молодого, поэтому его обработку производят при повышенных температурах. Большое значение имеет не только состав коллагеновых волокон, но и структура самой соединительной ткани: в мышцах, которые при жизни животного несли большую нагрузку, они грубее и устойчивее.

Рыба выгодно отличается тем, что в ней намного меньше соединительных тканей, всего 1-4%, и к тому же белки соединительных тканей типа коллагена легко желируют. В этом одна из причин того, что рыба быстрее варится и жарится, чем мясо. Ее белки усваиваются лучше, чем мышечные.

Тепловая денатурация регулируется искусственным улинаром: в зависимости от поставленной задачи /например: получить отвар с преварением его в студень, или супное отварное мясо/, он регулирует температурные пределы обработки и продолжительность ее.

На первом этапе изменений /более мягкие условия, непродолжительная тепловая обработка/ от белковых молекул отщепляются функциональные группы <sup>а</sup>с образованием таких летучих продуктов, как аммиак, сероводород, диоксид углерода и др. Они накапливаются в продукте и в окружающей среде и участвуют в образовании вкуса и аромата.

При продолжительной обработке и в более жестких условиях коллаген, как говорится, "плавится" и со временем превращается в гелеобразную массу — происходит образование желатина.

Процесс деструкции белков иногда регулируется протеолитическими ферментами и является целенаправленным приемом. Применение,

например, препаратов протеолитических ферментов для размягчения жесткого мяса, ослабления клейковины теста, получения белковых гидролизатов способствует интенсификация технологического процесса, улучшению качества готовой продукции, получению новых видов продуктов питания.

Приняты два способа варки мяса: для получения бульонов и отварных вторых блюд. В бульонах должны содержаться экстрактивные вещества — растворимые азотистые и безазотистые соединения — именно они определяют вкус бульона. При приготовлении бульонов мясо погружают в холодную воду, нагревают до кипения и варят на слабом огне. При этом способе в жидкость переходит больше экстрактивных веществ, сообщающих бульону вкус и аромат. Мясо же получается более плотным. Для вторых блюд мясо погружают в горячую воду и варят не допуская кипения при 80–90°С. При этом способе в жидкость переходит меньше белков и экстрактивных веществ. Бульон получается менее вкусным, однако мясо получается нежнее и сочнее. Нежность мяса при этом обеспечивается большей обводненностью.

Денатурация белков является важнейшим процессом, происходящим при хранении мяса и рыбы. При этом изменяются некоторые свойства белка: уменьшается водоудерживающая способность, сокращаются размеры миши, тканевые протеолитические ферменты начинают осуществлять протеолиз, далее белки расщепляются до пептидов и полипептидов, которые гидролизуются до свободных аминокислот. Протеолиз сопровождается благоприятным изменением консистенции мяса и рыбы — значительным размягчением тканей, при протеолизе белков образуются вещества, влияющие на органолептические свойства рыбы. Соль ускоряет денатурацию и протеолиз белков.

Частичная денатурация белков мышечной ткани происходит и при замораживании мяса. В процессе замораживания в межклеточном пространстве диффундирует вода из клеток и происходит ее вымерзание — мясо в результате теряет нежность.

Однако качество мяса при этом определяется и режимом замораживания. Медленное замораживание способствует образованию крупных кристаллов — они расширяют межклеточное пространство, деформируют и разрушают мышечную ткань. Быстрое охлаждение, наоборот, способствует образованию мелких кристаллов — они равномерно распределяются как внутри клеток, так и в межклеточном пространстве и, следовательно, меньше разрушают мышечную ткань.

Для сохранения качества мяса при хранении рекомендуется его быстрое охлаждение. Немаловажное значение имеет и обратный процесс — оттаивание мяса. При медленном размораживании потеря мяса-

ного сока и снижение массы мяса составляет 0,5-3%, в то время как при быстром они достигают 12%. Поэтому рекомендуется при использовании замороженного мяса его медленное оттаивание.

Действие низких температур сводится к замедлению ферментативных процессов и не сопровождается разрушением структуры мышечной ткани за счет кристаллообразования /при соблюдении технологии замораживания/. Однако полного устранения денатурации белка не происходит при любых режимах, особенно при длительном хранении замороженного мяса: при длительном хранении происходит переクリсталлизация кристаллов льда /образование более крупных кристаллов/, что приводит к увеличению степени повреждения тканой и к снижению качества дефростированного мяса.

#### 4. Свободнодисперсные и связнодисперсные системы

Коллоидные системы, в которых частицы находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга и практически не взаимодействуют, называются свободнодисперсными системами.

В свободнодисперсных системах частицы, их составляющие, свободно перемещаются в дисперсионной среде. Поэтому они являются бесструктурными системами. Однако в природе существует широкий круг так называемых структурированных систем: в них частицы дисперсной фазы взаимно связаны молекулярными силами или химическими связями с образованием в дисперсионной среде пространственных сеток - структур. Здесь частицы совершают только колебательные движения. К ним относятся гели и студни.

Дисперсные системы, в которых частицы связаны друг с другом межмолекулярными силами и вследствие этого не способны к взаимному перемещению, называются связнодисперсными системами.

Переход коллоидного раствора из свободнодисперсного состояния в связнодисперсное называется гелеобразованием, а образующиеся при этом структурированные коллоидные системы называются гелями.

Гели образуются под действием каких-либо причин, снижающих агрегативную устойчивость коллоидной системы. Под действием этих причин уменьшается толщина ионного слоя или сольватной оболочки микеллы, факторы устойчивости утрачиваются, микеллы соединяются своими концами друг с другом и образуют пространственную сетку - структуру.

Факторами, способствующими образованию этих структур, могут быть: увеличение концентрации золя, понижение температуры, прибавление электролита и т.д.

Способность образовывать растворы /свободнодисперсные системы/ проявляют и высокомолекулярные вещества /например, белки/. Эти растворы по ряду свойств похожи на обычные коллоидные растворы /золи/, но вместе с тем имеются различия. Сходство между растворами ВМС и золями обусловлено, главным образом, близостью размеров молекул ВМС и коллоидных частиц. Молекулы ВМС имеют форму вытянутой нити, в растворах эта нить свернута в рыхлый клубок. Поэтому в типичных золях и в растворах ВМС содержатся частицы почти одинаковых размеров, что придает этим двум дисперсным системам некоторые одинаковые свойства. Однако по ряду признаков растворы ВМС отличаются от коллоидных растворов.

Основным отличительным признаком является то, что коллоидные растворы являются термодинамически неустойчивыми системами. Получение устойчивого раствора в этом случае требует какого-либо стабилизатора. Растворы ВМС, наоборот, находятся в состоянии устойчивого термодинамического равновесия, и для их получения стабилизатор не требуется.

Всякий коллоидный раствор является системой гетерогенной. Растворы же ВМС способны образовывать истинные молекулярные растворы. Вместе с тем, растворы ВМС могут носить и коллоидный характер, если создаются неблагоприятные условия для растворения полимеров. В этом случае молекулы ВМС свертываются в достаточно плотный клубок, который можно считать отдельной фазой. Такие дисперсные системы не отличаются от обычных золей. Образовывать новую фазу могут и ассоциаты ВМС, образующиеся в их концентрированных растворах.

Увеличение концентрации ВМС в растворе может привести к образованию настолько прочной структуры, что раствор потеряет текучесть, т.е. превратится в студень.

Образование высоковязких структур имеет исключительно важное значение в технологии и кулинарии. Особенно это характерно для ВМС и некоторых коллоидных систем. В отечественной литературе для обозначения высоковязких структур наравне с термином студень употребляется название гель. Однако в настоящее время принято называть гелями системы, возникающие при коагуляции коллоидных растворов, а студнями - системы, полученные при набухании полимерных органических соединений.

Отнесение структур к гелям или студням определяется механизмом образования твердосфабрного тела.

В зависимости от характера сил, действующих между частицами, участвующими в образовании структурированных систем П.А. Ребиндер возникающие в разнообразных дисперсных системах структуры делит на 2 типа:

- 1/ коагуляционные структуры;
- 2/ конденсационно-кристаллизационные структуры.

К структурированным системам коагуляционного типа относят гели, а конденсационно-кристаллизационного типа - студни. В случае систем коагуляционного типа пространственные сетки возникают за счет беспорядочного сцепления частиц дисперсной фазы через тонкие прослойки данной среды - по углам /кощем/ и ребрам частиц вытянутой формы /анизометричных/, особенно склонных к гелеобразованию. Остальная подавляющая часть поверхности частиц стабилизована сольватными слоями среди. Вся жидкость, иммобилизованная, т.е. отверженная в структуре геля, является свободной и удерживается механически в ячейках коагуляционной структуры. Такие системы относятся к двухфазным структурированным дисперсным системам.

Студни - структурированные системы конденсационно-кристаллизационного типа - в отличие от гелей являются однофазными системами - достаточно концентрированными истинными растворами БМС. Пространственная сетка студней образуется взаимодействием макромолекул или в результате пространственной "полимеризации". Структуры, обусловленные химическими связями, образуют высокопрочные студни. Студни, в которых макромолекулы связаны в пространственную сетку слабыми силами аналогичны по механическим свойствам гелям.

Пространственная структурная сетка, характерная как для гелей, так и студней, придает им механические свойства твердых тел: они обладают определенной прочностью, некоторой эластичностью, отсутствием текучести при малых воздействиях, способностью сохранять форму. Возникновение студней обязано образованию тончайших макромолекулярных сеток, они поэтому более эластичны, чем гели.

В кулинарной практике студни обычно отождествляют с гелями, что не совсем верно. Дело в том, что очень распространенные гелообразующие системы являются основой таких кулинарных изделий, как "студни".

Различный характер структурообразования и определяет различия в свойствах гелей и студней. Эти различия практически исчезают в том случае, когда истинный раствор БМС приобретает в процессе твердения коагуляционную структуру. Наличие структурного каркаса в том или ином случае определяет их большое реологическое /структурно-механическое/ сходство.

Образование структурированных систем начинается с процесса взаимодействия твердого геля или вещества, относящегося к БМС, с растворителем, чаще всего с водой. Многие карагели и ПМС при этом пристрепывают процесс набухания.

#### 4.1. Набухание в технологии пищевых продуктов

Большинство лиофильных золей приобретают способность жолатинироваться, т.е. превращаться в студнеобразные массы, получившие название студней или гелей. Этот процесс является одним из видов коагуляции, но отличается от последней тем, что здесь не образуется осадка частиц коллоида, а вся масса коллоида, вызывая растворитель, переходит в своеобразное полужидкое-полутвердое состояние.

Процесс жолатинирования определяется температурой, концентрацией, характером коллоида. Некоторые коллоиды, например, жолатин, застуднеивают при низкой температуре и разжижаются при высокой; другие - наоборот. Многие коллоиды способны застуднеивать даже при очень низких концентрациях дисперсной фазы, порядка нескольких десятых процента /жолатин, агар-агар/.

Различают студни ограниченно набухающие и неограниченно набухающие. Если при введении жидкой фазы происходит разжижение студня и образование золя, то такие студни называют неограниченно набухающими, чаще встречаются ограниченно набухающие студни /жолатин, агар-агар, крахмал/. Некоторые студни, ограниченно набухающие в обычных условиях, могут при повышении температуры становиться неограниченно набухающими /крахмал и жолатин при повышении температуры могут переходить в золи/.

Скорость набухания зависит от типа полимера. Обычно по мере приближения к максимуму набухания скорость процесса постепенно уменьшается и доходит до нуля.

Студни способны к набуханию при соприкосновении не только с жидкой фазой, но и с паром. Может наблюдаться и обратный процесс - обезвоживание /дегидратация/ гидрогелей. Эти процессы играют, например, важную роль при очертывании хлеба, при некоторых производственных процессах сушки, хранении пищевых продуктов. При этом происходит своего рода старение гелей; старению способствует процесс естественного испарения влаги или повышенная температура, приводящая к интенсификации испарения.

Коллоидные системы могут быть получены из грубого материала путем достаточного его раздробления /дисперсионные методы/ или, наоборот, из более мелких частиц - молекул, ионов, вызывая их соединение /конденсационные методы/. И те и другие методы широко используются в пищевой промышленности.

Конденсационный путь образования коллоидов осуществляется, как правило, в условиях сильного пересыщения и происходит в две

стадии. Сначала образуются шарообразные или бесформенные частицы, обладающие аморфной структурой. Дальнейший процесс сопровождается образованием агрегатов из частиц, большей частью в виде цепочных или сетчатых структур.

Образование этих структур начинается с проникновения молекул жидкости в среду полимера или ксерогеля, что ведет к их набуханию.

Набухание полимера или ксерогеля сопровождается увеличением их объема /увеличение объема может достигать 10-15-кратных значений/. В качественном отношении набухание характеризуется степенью набухания:  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

где  $m_0$  — масса объекта до набухания,  $m$  — масса после набухания.

Студни полимера можно рассматривать как продукт, полученный в результате сильного разрыхления структуры твердого полимера молекулами растворителя. Противодействуют процессу растворения главным образом необходимость затраты работы на раздвижение смежных звеньев макромолекул и на преодоление взаимного притяжения между молекулами растворителя. Если эти силы преодолеваются тепловым движением молекул, набухание полимера не ограничено каким-нибудь пределом /неограниченное набухание/. Сольватация макромолекул полимера играет важную роль в процессах набухания и растворения. При слабовыраженных сольватационных процессах мы чаще всего имеем дело с ограниченным набуханием. Характер набухания зависит от гибкости цепей полимера. Если макромолекулы полимера гибкие, то благодаря их тепловому движению диффузия растворителя облегчается. Полимеры с жесткими молекулярными цепями всегда набухают ограниченно.

Степень набухания, таким образом, зависит от прочности межмолекулярных связей в полимере и энергии сольватации. Для линейных полимеров чаще всего наблюдается неограниченное набухание. Если в полимере есть мостичные связи — набухание ограничено. В первом случае /неограниченное набухание/ энергия сольватации достаточна для разрыва слабых Ван-дер-Ваальсовых сил, во втором — она недостаточна для их разрыва.

При ограниченном набухании наблюдается интересное явление: наряду с увеличением объема полимера наблюдается уменьшение суммарного объема всей системы. Это может быть объяснено тем, что молекулы растворителя в сольватной оболочке характеризуются более плотной паковкой из-за их строгой ориентации около сольватируемых групп /растворитель имеет большую плотность/. Это приводит

к сжатию растворителя и уменьшению суммарного объема. Это явление называется внутренним сжатием или контракцией и проявляется на первой стадии набухания.

На второй стадии набухания объем полимера увеличивается за счет односторонней диффузии. Ограниченнное набухание заканчивается на второй стадии, неограниченное набухание приводит к дальнейшему растворению полимера.

Если набухание высокомолекулярного вещества идет в ограниченном пространстве, то возникает давление набухания. Оно может стать причиной разрыва емкостей, заполненных набухающими материалами. Это следует учитывать при хранении и перевозке многих пищевых продуктов, таких, как зерно, 1 рупа, мука.

На процесс набухания оказывают влияние pH среды, степень измельчения полимера, возраст /свежесть/ полимера. Для белков минимум набухания лежит в области изоэлектрической точки /для желатина, например, при pH 4,7/.

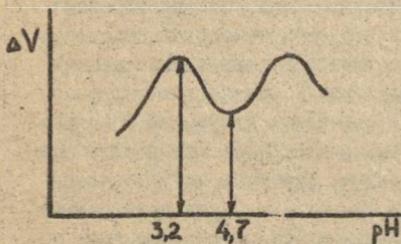


Рис. 7. Влияние pH на набухание

поверхности вещества, благодаря чему ускоряется проникновение молекул растворителя внутрь ПМС.

Влияние возраста всегда однозначно: чем свежее /моложе/ ПМС, тем больше степень набухания и скорость набухания.

На процесс гелеобразования большое влияние оказывают размеры, форма коллоидных частиц или макромолекул ПМС. Необходимым условием геле- или студнеобразования является асимметрическая форма коллоидных частиц или макромолекул. Правильное количество вещества, необходимое для построения каркаса в данном объеме, потребуется в том случае, если частицы имеют форму тонких палочек или нитей. Несколько больше потребуется вещества при листочкообразной форме коллоидных частиц, и еще больше — при изодигметри-

В кислой среде степень набухания максимальна при pH 3,2 /см. рис. 7/, второй максимум расположен при больших значений pH. Такое влияние pH на набухание связано с тем, что в изоэлектрической точке заряд макромолекул белка минимален, минимальна и степень гидратации белка.

Скорость набухания возрастает также с увеличением степени измельченности. Это связано с увеличением общей

ческой форме /шар, куб/ частиц /см рис. 8, стр. 35/.

Явление набухания часто сопровождает многие технологические процессы и зачастую является определяющим фактором качества получаемой продукции.

Особое значение набухание имеет в хлебопекарном производстве. При этом определяющими компонентами являются белок и крахмал - по своему строению они являются типичными высокомолекулярными веществами; однако их набухание по своему характеру различно. Белок, образующий клейковину, на первом этапе гидратируется, на втором этапе происходит осмотическое слизывание воды /75% воды связывается осмотически/. Белки муки при набухании поглощают количество воды, превышающее большее, чем в два раза их массу. В отличие от белков зерна крахмала связывают воду только гидратационно, и их объем увеличивается незначительно.

Качество хлеба определяется в первую очередь свойствами белка. Эти свойства различны для белка твердой и мягкой пшеницы. Белки твердых сортов набухают ограниченно, что определяет свойства теста: оно получается эластичным и плотным по консистенции. Неограниченное набухание, характерное для муки сортов мягкой пшеницы, делают тесто жидким по консистенции, липким, т.е. физические свойства теста ухудшаются.

В производстве крахмала, мукомольной промышленности часто используют перед измельчением или помолом предварительную гидротермическую обработку /зерно увлажняют или замачивают/. Эти операции проводятся специально для размягчения зерна и создания оптимальных условий для его размельчения. Для зерна характерно ограниченное набухание, при котором оно увеличивается в объеме. При этом возникают зоны повышенного давления набухания /т.к. зерно набухает неравномерно/, что ослабляет силы взаимодействия между отдельными частями зерна и облегчает его разрушение при измельчении или размоле.

Иногда используется разваривание зерна прогретым паром /например, при производстве спирта/. При температуре пара давление набухания возрастает, оболочка зерна разрывается и освобождается частично крахмализованный крахмал, необходимый для брожения. Набухание является обязательным процессом при замачивании зерна в производстве солода, являющегося основным сырьем пивоваренных и квасоваренных заводов.

В производстве желейных кондитерских изделий также используется предварительное замачивание /на 1-2 часа/ агарса и агароида с последующим их растворением в горячей воде. В холодной же воде

эти вещества набухают только ограничено.

#### 4.2. Классификация гелей и студней. Образование структурированных систем

Образование гелей и студней не приводит к сплошному отвердеванию: в этом случае в результате сцепления частиц дисперсной фазы молекулярными силами различной природы происходит лишь "загущение", повышение структурной вязкости.

В зависимости от природы веществ получают либо хрупкие гели - структурированные двухфазные системы, либо студни - структурированные однобазные системы /их еще называют эластичные гели/.

Хрупкие гели получаются из жестких колloidных частиц, благодаря чему объем гелей при высыпывании или обводнении мало изменяется. Такие гели называют также ненабухающими. Сюда относят: коагели /структуры, образовавшиеся в результате коагуляции золей; осадки в астабилизированных коллоидных системах/ и лиогели - продукты неполной коагуляции в достаточно лиофильном геле. В последнем случае не происходит разделения фаз с появлением осадка. При этом происходит процесс гелеобразования или желатинирования - процесс перехода коллоидного раствора из свободнодисперсного состояния /золи/ в связнодисперсное /гель/.

В коагелях концентрация дисперсной фазы, как правило, очень велика и достигает 80%, а в лиогелях, наоборот, содержание твердой фазы невелико - обычно 0,5-5%. К лиогелям в кулинарной практике относят сильнооводянистые гели /кисели, простокваша, мясной студень/.

Эластичные гели, называемые студнями, получаются благодаря действию молекулярных сил, сцеплению между макромолекулами органических полимеров. Эластичные студни, набухая, или теряя растворитель, легко и обратимо изменяют свой объем. Эти студни называют еще набухающими гелями. Под застудневанием, таким образом, понимают переход раствора ЖС в связнодисперсное состояние /студень/.

Застудневание связано с увеличением вязкости и замедлением броуновского движения и заключается в объединении частиц дисперсной фазы в форме сетки или ячеек и связывании при этом всего растворителя. На процесс застудневания влияет природа растворенных веществ, форма их частиц, концентрация, температура, время процесса и примеси других веществ, особенно электролитов. Ж растворов ЖС на способность застудневать влияет главным образом форма их макромолекул. Хорошо протекают процессы застудневания в растворах, состоящих из палочкообразных или листообразных по форме частиц

/рис. 8/. При наличии таких форм легко возникают крупноячеистые структуры и при этом могут поглощаться большие количества жидкости.



Рис. 8. Рыхлые структуры, образованные частицами различной формы  
а - листообразная форма частиц;  
б - палочкообразная форма частиц;  
в - изодиаметрическая форма частиц /шар или куб/.

С повышением концентрации способность к застудневанию увеличивается, так как при этом уменьшается подвижность частиц и облегчается их склеивание. Длинные макромолекулы полимеров, склеиваясь по концам, образуют пространственные структурные сетки, в петлях которых находится механически захваченный, "иммобилизованный" растворитель /рис. 9/. Естественно, что такие структуры сильно загущают раствор.

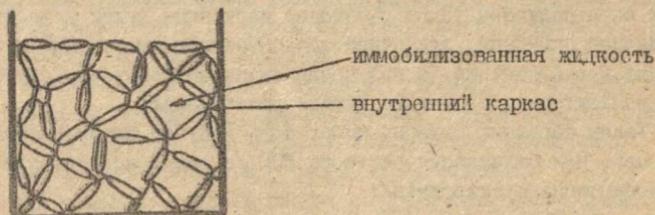


Рис. 9. Строение пространственных структурных сеток

При повышении температуры студни разжижается: так, хорошо затвердевший студень /6% желатина/ при нагревании до 45-50° С

легко разжижается, переходя в раствор /"плаклико" студней /.

Процесс застудневания даже при низкой температуре не происходит мгновенно и передко требует продолжительного времени /от минут до недель/ для формирования ячеистой объемной сетки. Время, необходимое для застудневания, называется периодом созревания. Продолжительность созревания зависит от природы веществ, концентрации, температуры и т.п.

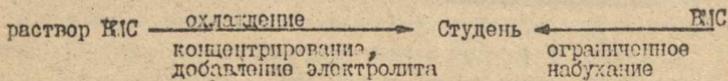
При нагревании гели и студни способны терять влагу, образуя при этом ксерогели. Различают два вида ксерогелей - хрупкие и эластичные, при этом структура хрупких ксерогелей разрушается不可逆но. Для них становится характерным капиллярное впитывание любой жидкости без изменения объема и перехода в студень или золь.

Эластичные ксерогели обладают эластичными свойствами. Образуются они при высушивании органических полимеров. В отличие от хрупких ксерогелей, эластичные поглощают растворитель избирательно. Поглощая растворитель, они при этом набухают, увеличиваясь в объеме. Теряя влагу, эластичные ксерогели упрочняют свою внутреннюю структуру. Так, например, клейковина пищевой муки хрупка, а в набухшем состоянии сильно тянется - это свойство служит характеристикой ее качества.

Ксерогели не все в одинаковой степени поглощают растворитель. Так, желатин поглощает определенный объем жидкости, вследствие чего он набухает ограниченно. Набухание же гуттаперчики в воде при тех же условиях /компи но/ температуре/ неограниченно и с течением времени образуется истинный раствор КМС.

Студень можно расматривать как раствор КМС, который под действием внешних факторов потерял свою текучесть. Но студни КМС могут быть получены также и методом набухания сухих веществ. Ограничение набухания заканчивается образованием студней и не переходит в растворение, а при неограниченном набухании студень - это промежуточная стадия на пути к растворению.

Таким образом, студень может быть получен путем набухания по времени, или охлаждения раствора КМС /а также концентрирования или добавления электролита/:



Образование геля сопровождается загустением /возрастание структурной вязкости/ или отвердением первоначально жидкой фазы. Типичные гели образуются из золы при их коагуляции или в процессе охлаждения растворов КМС. Так возникает прочный гель при коагу-

лиции яичных протеинов или при охлаждении растворов желатина или агара при определенной концентрации. В последнем случае при охлаждении ослабляется броуновское движение частиц, между ними возникают межмолекулярные связи и образуется внутренняя структура.

Гели с водной дисперсионной средой называются гидрогелями. С такими гелями чаще всего сталкиваются кулинары /изготовление киселей, желе, заливных, переработка миобрилл мышечных волокон, мяса и рыбы, производство кисломолочной продукции и т.д./.

В кулинарной практике для получения студней применяют обычный комбинированный метод, объединяющий набухание сухих ИМС и застуднение растворов. Сухие вещества для получения студней /агар-агар, желатин/ сначала подвергают неограниченному набуханию в условиях повышенной температуры, а затем застуднивают при охлаждении.

#### 4.3. Свойства структурированных систем /структурно-механические свойства, тиксотропия, синерезис/

Структурно-механические свойства. Вязкость. Для студней характерен ряд свойств твердых тел: они сохраняют форму, обладают упругими свойствами и эластичностью. Эластичность – это способность к обратимой деформации. Действие определенного механического напряжения вызывает изменение конформации скрученных молекул. При снятии напряжения молекулы стремятся возвратиться в свое первоначальное состояние. Такое свойство и придает студням эластичность. Однако их механические свойства определяются концентрацией и температурой. Так, при понижении температуры или ее повышении студни могут быть в зависимости от этого или очень малой упругости, или наоборот, малоэластичными, жесткими. Этую особенность следует учитывать при изготовлении пшеничных студней, так как и то и другое ухудшает свойства продуктов. При нагревании студни переходят в вязкотекучее состояние. Этот процесс называется "плавлением". Он обратим, при охлаждении раствор снова застуднивает.

Так как в состав студней входит большое количество воды, они обладают и свойствами жидкого тела. В них могут протекать различные физико-химические процессы: диффузия, химические реакции между веществами, в том числе ритмические.

Скорость диффузии зависит от концентрации студня и состояния структурной сетки. С увеличением концентрации вещества студня скорость диффузии снижается, что связано с уменьшением размеров петель сетки студня. Способность к диффузии в студнях зависит и от степени дисперсности частиц дифундирующих веществ. Так, например,

красители с большой степенью дисперсности диффундируют лучше, чем грубодисперсные частицы.

Диффузия играет большую роль в технологических процессах: диффузия соли и сахара в тесте, красителей и вкусовых веществ в желе, мармеладе и т.п.

Структурно-механические свойства продуктов и кулинарных изделий во многом определяют их качество, органолептические свойства и влияют на ход технологических процессов.

Одной из важнейших характеристик этих свойств является вязкость. Она обуславливает необходимую консистенцию супов-пюре, кинжелям, соусам, препятствует осаждению частиц протертых продуктов.

Всякое тело при движении испытывает сопротивление среды, в которой оно движется. Осуществляя различные технологические процессы в пищевой технологии /замес теста, взбивание сливок, личинок белков/, приходится преодолевать сопротивление движению со стороны своих же частиц, т.е. внутреннее трение, или вязкость.

Таким образом, вязкость - это внутреннее трение, проявляющееся при относительном движении соседних слоев жидкости /элементов объема/ и зависящее от сил сцепления /взаимодействий/ между молекулами.

Вязкость обратна текучести /подвижности/ и особенно типична для жидкостей. Ее абсолютное значение определяется теплотой движением, размерами и формой молекул, их взаиморасположением /"упаковкой"/ и действием межмолекулярных сил.

Свойства вязкого тела для обычных жидкостей подчиняются закону Ньютона:

$$\tau = \eta \frac{dy}{dx} S \quad (1), \text{ где}$$

$\tau$  - коэффициент вязкости, или внутреннего трения.

Коэффициент вязкости /сила внутреннего трения/ пропорционален площади  $S$  трещущихся друг о друга слоев жидкости и скорости их движения ( $dy$ ), обратно пропорционален расстоянию этих слоев друг от друга ( $dx$ ). Постулат Ньютона справедлив, и вязкость является константой лишь в том случае, если жидкость течет постепенно /ламинарный поток/. В случае турбулентного движения возникают заихивания, и в этих условиях постулат Ньютона уже не применим.

В ламинарном потоке вязкость, согласно закону Ньютона-Пуазейль, не должна зависеть от действующей внешней силы или давления /рис. 10/.

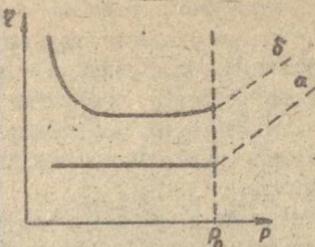


Рис. 10. Зависимость вязкости от давления /а - истинная вязкость; б - аномальная вязкость;  $P_0$  и выше - область турбулентного потока/.

В свободнодисперсных системах /коллоидных системах, в которых частицы находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга и практически не взаимодействуют друг с другом/ их вязкость мало отличается от вязкости дисперсионной среды и незначительно увеличивается с ростом содержания дисперсной фазы:

$$\eta = \eta_0 (1 + K\psi) \quad (2),$$

где  $\eta$  - вязкость коллоидного раствора;  $\eta_0$  - вязкость дисперсионной среды;  $\psi$  - объем дисперсионной фазы в 1 мл раствора;  $K$  - константа, определяемая формой частиц. Для сферических частиц  $K=2,5$ .

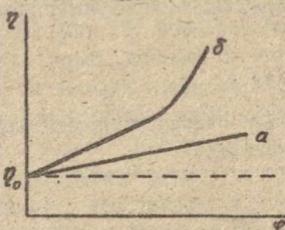


Рис. II. Зависимость вязкости свободнодисперсной системы /а/ и структурированной /б/ от объема доли дисперсной фазы.  $\eta_0$  - вязкость дисперсионной среды.

Вязкость структурированных коллоидных систем возрастает с увеличением концентрации дисперсной фазы значительно сильнее, чем это следует из уравнения /2/ /рис II б/. Это объясняется тем, что с увеличением содержания дисперсной фазы /частиц, имеющих форму палочек или пластинок/, коэффициент  $K$  резко возрастает. Притом этому является образование в начальный момент несвязанных

друг с другом фрагментов структуры, затем они соединяются в сплошную структурную сетку, препятствующую течению жидкости.

Возникновение в жидкостях /дисперсных системах или растворах полимеров/ пространственных структур, образуемых сплением частиц или макромолекул, вызывает резкое увеличение вязкости, которая при этом, в отличие от обычной /ニュтона/ вязкости, называется структурной вязкостью.

В результате возникновения в растворах структур, их вязкость становится зависимой от скорости сдвига /градиента скорости течения/ и падает с возрастанием скорости сдвига, соответственно степени разрушения структуры в потоке.

Согласно закону Ньютона, с увеличением напряжения сдвига должна возрастать и скорость течения

$$P = \eta \cdot \frac{dy}{dx} \quad (3),$$

где  $P$  – напряжение сдвига, поддерживающее течение жидкости.

Для свободнодисперсной жидкости это соотношение выполняется /рис. 10 а/, а для структурированных систем эта пропорциональность нарушается, они не подчиняются закону Ньютона и поэтому их называют аномальными жидкостями.

В случае структурированных жидкостей течение их наблюдается только в том случае, когда прилагается большее напряжение сдвига, чем  $\theta$  /рис. 12/: течение жидкости начинается только при полном разрушении структуры раствора. Здесь применимо уравнение Шредова-Бингама:

$$P - \theta = \eta' \cdot \frac{dy}{dx} \quad (4),$$

где  $\theta$  – предел текучести,  $\eta'$  – вязкость полностью разрушенной структурой – пластическая вязкость.

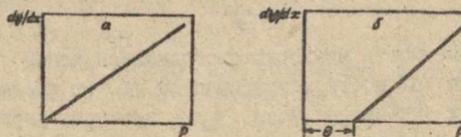


Рис. 12. Зависимость  $\frac{dy}{dx}$  от  $P$  для нормальных жидкостей /а/ и для структурированных систем по Шредову-Бингаму /б/

действительно, многие системы подчиняются уравнению /4/, однако для других зависимости  $\frac{dy}{dx}$  от  $P$  имеет более сложный вид /т.к.

одновременно структурированные системы как образуются, так и разрушаются / рис. 13/.

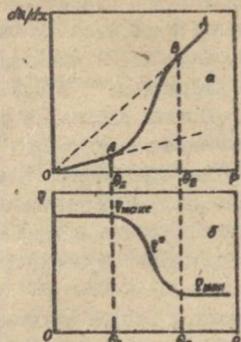


Рис. 13. Кривые течения /а/ и вязкости /б/ структурированных жидкостей /по П.А. Ребиндеру/

$\theta_A$  - напряжение сдвига перехода ползучести в течение;  $\theta_B$  - максимальный предел текучести;  $\eta^*$  - эффективная вязкость.

Отрезок ОА соответствует течению жидкости с неразрушенной структурой при постоянной и максимальной вязкости /ползучесть/. Участок АВ отвечает установившемуся равновесию процессов разрушения и восстановления. Участок ВД - соответствует полностью разрушенной системе с минимальной вязкостью. Кривые течения и вязкости, указанные на рис. 13, называют реологическими кривыми.

Структурная вязкость зависит от условий течения: она резко уменьшается при возрастании напряжения сдвига; аномалии могут вызываться также и ориентацией макромолекул или коллоидных частиц в потоке. Вязкость весьма чувствительна к изменениям состава и строения молекул, к наличию структурообразующих примесей. В процессе течения вязкость возрастает, это придает полимерам специфическую для них способность вытягиваться в изотермических условиях в нити.

Для кулинаров и технологов аномальные жидкости имеют особый интерес. Они широко их используют для производства продуктов и разнообразных блюд. Естественно, чтобы управлять этими процессами, необходимо знать их реологическое поведение в реальных условиях внешней среды.

Прежде всего следует иметь в виду, что аномальные жидкости не подчиняются основным законам вязкого течения. Причина этому для нас должна быть ясна: вязкость этих растворов зависит от

концентрации растворенного вещества, так как молекулы растворенного вещества /ВМС/ или частицы дисперсной фазы /составляющие коллоидную систему/ оказывают дополнительные сопротивления течению.

Если для коллоидных растворов формула Эйнштейна /2/ еще справедлива, то для растворов ВМС она уже не применима. Для золей с анизометрическими частицами коэффициент  $K = 2,5$  должен быть увеличен, а для более концентрированных растворов вводится еще один член, учитывающий действие сил межмолекулярного сцепления между частицами. Растворы ВМС еще более интенсивно "иммобилизуют" растворитель и благодаря этому для растворов высокополимеров не наблюдается линейного роста вязкости с ростом концентрации растворов: она возрастает очень сильно благодаря образованию сетки из макромолекул.

Следует иметь в виду, что при равной концентрации золей и ВМС растворы будут иметь отличающуюся вязкость: растворы ВМС будут более вязкими, благодаря образованию более эффективной для сопротивления потоку структурной сетки.

С повышением молекулярной массы увеличивается длина макромолекул, они становятся более гибкими: гибкие цепи, изгибаясь и сворачиваясь, оказывают меньшее сопротивление потоку. В этом и кроется основная причина, обуславливающая понижение вязкости с ростом молекулярной массы макромолекул.

Вязкость растворов высокополимеров всегда падает с ростом температуры и обычно тем больше, чем выше концентрация раствора. Такая зависимость объясняется тем, что с повышением температуры возрастают интенсивность молекулярного движения и затрудняется образование сетчатых структур.

Температурные условия в практике кулинарии и технологии производства общественного питания во многом определяют технологический режим обработки. Чаще всего это связано с изменением вязкости различных систем. Вязкость жидких систем обусловлена прежде всего межмолекулярным воздействием. Она резко уменьшается при повышении температуры и увеличивается при охлаждении жидкости. Так, резко возрастает вязкость при охлаждении сахарных сиропов, киселей, растворов желатина. При этом за счет сцепления частиц образуются внутренние структуры: В таких жидкостях работа внешних сил затруднена не только на сдвиг, но и на разрушение внутренних структур. Поэтому в отличие от ньютоновских жидкостей структурированные растворы имеют ряд особенностей:

- при хранении их вязкость даже в изотермических условиях возрастает по времени /желатин, agar-агар, крахмал и др./;

- вязкость их при охлаждении непрерывно повышается, и золь переходит в состояния геля;
- вязкость их зависит от давления, и поэтому текучесть под влиянием внешнего давления остается постоянной до определенного предела /разрушения внутренней структуры/, а затем резко возрастает.

Уместно, однако, отметить, что повышение температуры не всегда ведет к понижению вязкости раствора ВМС. Такое понижение характерно для растворов, содержащих сильно разветвленные макромолекулы. Вязкость растворов, содержащих длинные неразветвленные макромолекулярные цепи, с повышением температуры может даже повышаться. В этом случае образуются отдельные сегменты молекул ВМС, увеличивается интенсивность движения этих сегментов, что препятствует ориентации макромолекул в потоке. Это ведет к увеличению вязкости системы.

При значительных механических воздействиях вязкость системы также может значительно изменяться. Это можно рассмотреть как случай течения жидкости с большим градиентом скорости. Механические воздействия приводят к разрыву макромолекул за счет разрушения возникающих связей и происходит деполимеризация полимеров в растворах. Так, взбивание теста приводит к его частичному разжижению, а чрезмерно интенсивное взбивание может привести к значительному разрушению его структуры и ухудшению качества изготовленных из него изделий.

Добавление электролитов может изменить вязкость лиофильных золей, что связано с химическим действием их на диспергированное вещество. Так, добавление небольших количеств лимонной кислоты увеличивает вязкость яичных белков и облегчает их взбивание.

Кулинары часто пользуются для увеличения вязкости блюд давлением в них пассированной /прогретой/ муки.

Тиксотропия. Многие студни способны разжигаться и переходить в растворы при механическом воздействии /перемешивание, встряхивание/. Этот процесс обратим, так как в состоянии покоя через некоторое время раствор вновь застуднеивает. Свойства студней многократно изтермически разжигаться при механических воздействиях и застудневать в состоянии покоя называются тиксотропией. К тиксотропным изменениям способны, например, шоколадная масса, маргарин, тесто. Тиксотропию можно рассматривать как обратимый изотермический процесс в системе студень-раствор. Сущность явления тиксотропии состоит в восстановлении связей, которые были разрушены

вследствие механического воздействия.

Можно привести многие примеры тиксотропных изменений в технологии пищевых производств. Так, при неизменной температуре помещения выстаивание шоколадной массы не сопровождается разделением твердой и жидкой фаз. Происходит тиксотропное упрочнение структуры. Эти свойства становятся наиболее выраженными с увеличением степени измельчения твердой фазы.

Тиксотропные свойства студней сохраняются при термическом воздействии на них. Например, яблочно-сахарная смесь еще до варки способна к желатинированию с образованием студня. После нагревания, кипячения и варки яблочно-сахарной массы способность к образованию студней после охлаждения сохраняется.

Системы с коагуляционной структурой также способны к обратному восстановлению связей после их механического разрушения. Правда, в них эти свойства проявляются слабее благодаря слабым Ван-дер-Ваальсовым силам. Так, например, маргарин способен к тиксотропным изменениям: из шnekовой вакуум-месильной камеры он выходит в разжиженном состоянии, но после выстаивания он приобретает первоначальную твердость.

Изменения коагуляционных структур происходят и при механическом воздействии на тесто: разбивание и отстаивание теста ведет к непременному изменению сил межчастичного взаимодействия. Тесто — это равновесная система гель—золь. Механическое воздействие сдвигает равновесие в сторону образования геля, при отстаивании теста равновесие смешается вправо. Структура теста является важным показателем качества будущего хлеба. Большая продолжительность и интенсивность замеса может привести и к ослаблению структуры теста. Оптимальный режим замеса теста способствует равномерному распределению его компонентов и созданию необходимой коагуляционной структуры для последующего получения качественного хлеба.

Синерезис. Свежеприготовленные студни с течением времени подвергаются изменениям, так как процесс структурообразования в студне продолжается. При этом на поверхности студня начинают появляться капельки жидкости, которые, слившись, образуют жидкую среду. Образующаяся дисперсная среда является разбавленным раствором полимера, а студнеобразная часть — концентрированным. Такой самопроизвольный процесс разделения студня на две фазы, сопровождающийся изменением объема студня, называется синерезисом /отмоканием/.

Синерезис рассматривается как продолжение процессов, обуславливающих образование студня. При этом устанавливается большое

число связей между макромолекулами, структурная сетка стягивается, вынимая из себя значительную часть растворителя с уменьшением объема студня.

Студни, сжимаясь в процессе синерезиса, сохраняют форму того сосуда, куда они были налиты в виде жидкости до застудневания (рис. 14).

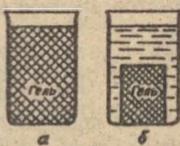


Рис. 14. Явление синерезиса:  
а/ свежеприготовленный студень;  
б/ студень после синерезиса

Скорость синерезиса у различных студней различна и зависит в основном от температуры и концентрации. Незначительное повышение температуры, как правило, способствует синерезису, облегчая перемещение молекул, необходимых для усадки студня. Однако при значительном повышении темпе-

ратуры студень переходит в жидкое состояние. С увеличением концентрации скорость синерезиса увеличивается, так как увеличение числа частиц дисперсной фазы ведет к уменьшению расстояния между частицами и возрастанию числа связей между ними. Это приводит к уплотнению структурной сетки и ее стягиванию. У белковых студней скорость синерезиса зависит от величины pH.

Синерезис у студней, образованных полимерами, обратим, если при хранении не возникают какие-либо химические процессы. Иногда достаточно нагревания, чтобы студень, претерпевший синерезис, вернуть в исходное положение. В кулинарной практике этим способом пользуются, например, для освежения каш, поре и черствого хлеба.

Если при хранении студней возникают химические процессы, то синерезис усложняется и его обратимость теряется — происходит старение студня. При этом студень теряет способность удерживать связанный воду. Так, например, в свежеиспеченном хлебе количество связанной воды достигает 93%. После хранения хлеба в течение пяти суток связанной воды остается 67%: произошло черствование хлеба, т.е. потеря способности сохранять связанную воду. Такой синерезис проявляется и в процессе жизнедеятельности. Известно, что мясо молодых животных сочнее и нежнее, чем старых. Это объясняется тем, что с возрастом ткани животных из-за синерезиса и дегидратации становятся более жесткими и отвердевают.

При хранении гелей и студней в системах происходят изменения, связанные с агрегацией частиц, изменением гидратации, повышением

твёрдости и т.д. Изменение свойств гелей и студней в процессе их хранения связывают со старением систем. При старении гелей и студней некоторые процессы протекают частично или полностью необратимо. Синерезис — проявление этого процесса: здесь имеет место разделение геля или студня на две фазы, одной из которых является вода. Но старение гелей может происходить и без выделения влаги, путем уплотнения и перегруппировки внутреннего каркаса и за счет увеличения числа контактов дисперсной фазы.

Синерезис влияет на физические свойства студня, например они становятся менее прозрачны. Чаще всего в таких случаях при синерезисе происходит и выделение влаги. Синерезис проявляется и при перераспределении влаги между отдельными частями системы, содержащейся в продукте, что имеет место при черствении хлеба и других изделий.

Практическое значение синерезиса довольно велико. В большинстве случаев синерезис — нежелательное явление. Это — черствение хлеба, отмокание мармелада, желе, карамели, фруктовых джемов, в результате которого они теряют свои товарные качества. Примером положительного синерезиса может служить самопроизвольное выделение жидкости в производстве творога и в процессе созревания сыра при сыроварении.

Для предотвращения синерезиса применяются различные вещества. Например, применение модифицированного кукурузного крахмала позволяет интенсифицировать процесс приготовления теста, улучшить его структурно-механические свойства и качество готовой продукции, замедлить черствение хлеба.

#### Б. Студни и гели в технологии общественного питания

Многие продукты питания по своей консистенции — студни. Например, фруктовые торты, пудинги, десерты из желатина. В мясе, рыбе, икре, хлебе студни — одна из их составных частей. Домашний холодец и всевозможные кисели представляют собой застывшие растворы студнеобразующих веществ.

Студни обладают двумя особенностями. Первая состоит в том, что они подчиняются закону Гука, который гласит, что деформация тела пропорциональна действующей силе. Но стоит нагрузку убрать, и тело примет исходную форму. Действительно, студень, упруг и слегка пружинит.

Вторая особенность состоит в том, что они застывают при комнатной температуре. Обычно застывают при комнатной температуре

концентрированные растворы, однако для того чтобы образовался студень, иногда не требуется большого количества самого вещества. Например, при  $30^{\circ}\text{C}$  застывает раствор, содержащий всего 0,1% гуммиарабика и 99,9% воды. Такие студни называются разбавленными, а необычные свойства их - следствие строения.

Гели образуются из высокомолекулярных соединений, или полимеров, то есть веществ, состоящих из длинных разветвленных или неразветвленных молекул со множеством функциональных групп.

Застилование обратимо. Оно зависит от природы студнеобразователя, растворителя и температуры. Важным условием застилования является достижение определенной критической концентрации раствора, определяемой соотношением между числом внутри- и межмолекулярных связей. Величина критической концентрации зависит от гибкости полимерной цепи в растворе и ее длины. Обычно молекулы полимера очень длинные, и функциональных групп по всей этой длине располагается много, поэтому, чтобы образовалась пространственная структура, таких строительных единиц в растворе может быть не так уж много. Вот почему достаточно доли процента студнеобразователя, чтобы жидкость застыла.

Несмотря на то что водородная связь сама по себе слабая, каркас разбавленного студня достаточно прочен по причине наличия большого количества водородных связей, а во-вторых, в больших ячейках каркаса заключено довольно много растворителя, который при умеренных нагрузках позволяет до некоторой степени деформировать их стенки, но окончательно разрушить их не дает. Вот почему студень слегка пружинит.

В определенном интервале температур студень может просуществовать достаточно долго. В этих условиях энергия взаимодействия между отдельными участками молекул больше, чем энергия их теплового движения. Однако при нагревании, например, холода энергия теплового движения молекул становится больше энергии взаимодействия между их отдельными участками, каркас разрушается, и студень превращается в обычный бульон.

### 5. I. Студни на основе крахмала

В природе существует большое количество веществ, способных образовывать студни. Среди них следует отметить полисахариды. В зависимости от способа расположения остатков глюкозы в цепи, способа ее ветвления образуются различные полисахариды: крахмал, гликоген /животный крахмал/, клетчатка.

Из полисахаридов растительного происхождения особенно большое влияние на структуру и качество кулинарных изделий оказывает крахмал. Сведения об изменении крахмала в воде при повышении температуры необходимы для правильного его использования в качестве компонента кулинарных изделий.

Биологическое значение крахмала очень велико. Он образуется в растениях из углекислоты и воды в результате фотосинтеза. Запасы его в растительном сырье сильно колеблются: в зернах пшеницы и риса его количество достигает 70%, а в картофеле - выше 20%.

Крахмал, содержащийся в различных пищевых продуктах, подвергается изменениям при тепловой обработке и участвует в следующих процессах: в ферментативном и кислотном гидролизе, декстринизации и клейстеризации, мелайдинообразовании.

Ферментативный гидролиз происходит под действием амилазы при варке картофеля, в тесте при его замесе и выпечке мучных изделий. Кислотный гидролиз наблюдается при приготовлении соусов, киселей из кислых ягод. При сухом нагревании до  $110^{\circ}\text{C}$  и выше крахмал подвергается тепловому расщеплению, или декстринизации. Этот процесс происходит при поджаривании крупы, жарении картофеля и выпечке мучных изделий.

Клейстеризация крахмала - это сложный процесс, протекающий в присутствии воды в несколько стадий: обратимое набухание за счет присоединения небольших количеств воды; необратимое набухание при повышении температуры с резким увеличением объема зерен крахмала и потерей формы зерна крахмала с извлечением растворимых полисахаридов. Определяющей является вторая стадия. Здесь происходит разрыв водородных связей и гидратация макромолекул полисахаридов. При этом увеличивается и вязкость растворов.

В зависимости от соотношения между количеством воды и крахмала получается клейстер, обладающий характером золя или геля. Густые кисели с 6-8% содержанием крахмала относятся к прочным гелям. В процессе варки круп, бобовых, макаронных изделий, образуются еще более прочные гели.

Оклейстризованный крахмал в изготовленных блюдах подвергается старению. Так, процесс старения более заметен в пшеничной каше, меньше - в рисовой, и еще меньше - в гречневой. Его можно предотвратить выдержкой изделий в горячем состоянии до момента их употребления.

Крахмальные золи различной вязкости служат основой для киселей, супов-поре и соусов. Для ягодных киселей пригоден картофельный крахмал, образующий прозрачный, почти бесцветный гель. Для

молочных киселей применяют майсовый крахмал, дающий непрозрачный молочно-белый гель.

В кондитерском производстве крахмал добавляют к пшеничной муке для ослабления влияния клейковины при приготовлении бисквитов и пирожных; его используют и как формовочный материал при отливке помадных и ликерных конфет. В колбасном производстве крахмал вводят в состав мясного фарша: он связывает его и придает вареной колбасе сочность и упругость.

Вязкость крахмального клейстера определяется температурными факторами, концентрацией крахмала, составом и свойствами крахмальных полисахаридов, а также режимом его обработки в процессе извлечения, хранения, действия различных веществ и т.д.

Во-первых, следует отметить, что температура клейстеризации и способность к набуханию крахмала зависит от его происхождения. Больше всего набухает крахмал клубневых, меньше — зерновых и еще меньше — других растений.

В табл. 2 приведены данные по замене одного вида крахмала другим, а также другие показатели, характеризующие крахмал различного растительного происхождения.

Таблица 2  
Физико-химические свойства крахмала различных растений

Вид крахмала	Кол-во амилозы, %	Тем-ра клейстери-зации, °С	Степень набухания	Коэффициент замены крахмала
Картофельный	32,10	58-62	1005	1,00
Маниоковый	22,56	60-68	775	2,50
Бататный	21,84	58-72	862	1,70
Пшеничный	21,37	50-90	628	2,70
Кукурузный	19,25	66-86	752	2,30
Рисовый	20,02	56-86	648	2,20
Кукурузный амилопектиновый	5,76	62-70	608	1,55
Рисовый амилопектиновый	2,01	54-68	405	2,75

Как видно из таблицы, чтобы создать клейстеры одинаковой вязкости, пшеничного крахмала, например, необходимо взять на 170, рисового амилопектинового — на 175, а кукурузного амилопектинового на 55% больше, чем картофельного.

Следует также иметь в виду, что при извлечении крахмала и его дальнейшей обработке следует выдерживать определенный тепло-

вой режим обработки, т.к. в результате это сказывается на его качестве.

Сушка муки или крахмала при температуре выше  $120^{\circ}\text{C}$  сопровождается деполимеризацией полисахаридов крахмала, и соусы, приготовленные из такого крахмала, имеют пониженную вязкость.

С ростом температуры обработки крахмала снижается его способность к набуханию вследствие его частичной деструкции. Коэффициент деструкции при нагреве пшеничной муки до  $120^{\circ}\text{C}$  составляет 0,05, в то время как нагревание ее до  $150^{\circ}\text{C}$  ведет к увеличению коэффициента до 0,94. Чем выше коэффициент деструкции, тем больше изменяются природные свойства крахмала - склонность к набуханию и способность давать растворы различной вязкости. Поэтому температуру сушки муки или крахмала, используемых для изготовления изделий определенной вязкости /приготовление супов, соусов/, рекомендуется ограничить  $120^{\circ}\text{C}$ .

Для регулирования свойств крахмала часто используют его химическое модифицирование. При этом его молекулярная структура изменяется и крахмал приобретает новые свойства. Различные виды модификации способствуют растворимости крахмала в холодной воде, другие - ограничивают его набухание.

В общественном питании и пищевой промышленности модифицированный крахмал применяют для изготовления желейных и мучных кондитерских изделий, отделочных полуфабрикатов типа кремов, загустителей и стабилизаторов для соусов, мороженого и др.

Предварительная клейстеризация с последующей сушкой используется для производства концентратов киселя, не требующего варки; крахмал при этом образует клейстер даже в холодной воде.

Для регулирования свойств крахмала, как правило, применяют химическую его модификацию в сочетании с термической обработкой. В основном эти факторы определяют деструкцию крахмала.

Крахмал, как известно, может быть использован самостоятельно как основной компонент для изготовления различных кулинарных блюд, и в то же время он является компонентом муки, идущей на приготовление хлеба и других мучных изделий. Претерпевая различные превращения при действии на эти продукты внешних воздействий /например, температуры, влаги и т.д./, крахмал определяет качество полученной продукции. Ответственными за эти превращения являются в первую очередь такие явления, как клейстеризация, деструкция, ферментативная деградация крахмала и т.д.

Клейстеризация крахмала - один из определяющих факторов качества приготовленных блюд и различных изделий. Одним из призна-

ков клейстеризации супензии крахмала является значительное повышение ее вязкости, т.е. образование крахмального клейстера.

Имеются многочисленные доказательства того, что вязкость клейстеров при нагревании обусловлена не набуханием зерен крахмала, а свойствами извлекаемой из них водорастворимой фракции, состоящей из нитей диаметром 0,05-0,2 мкм, образующих в растворе трехмерную сетку. Сетка удерживает больше влаги, чем набухшие крахмальные зерна.

**Кисели.** Наиболее распространенный студнеобразователь, используемый в кулинарии для изготовления киселя, — крахмал. Зерна его — это мелкие, ассиметричные частицы размером от 1 до 10 мк. Чтобы приготовить из крахмала кисель, его необходимо растворить в горячей воде. При нагревании водной супензии зерен до 70°С вода проникает через их оболочку, от чего зерна набухают, увеличиваются в 2-3 раза и становятся почти круглыми. Постепенно связь оболочки с зерном слабеет, и она начинает от него отслаиваться. При дальнейшем нагревании ткань его разрушается полностью — до макромолекул амилозы и амилопектина, составных частей крахмала. Эти макромолекулы постепенно распределяются в воде равномерно — образуется крахмальный раствор.

Охлаждение раствора приводит к тому, что между амилозой и амилопектином увеличивается взаимодействие: возникают крупные ассоциаты молекул. Со временем они превращаются в трехмерную пространственную сетку, состоящую из фибрилл амилозы и амилопектина. Вода оказывается заключенной внутри ячеек сетки.

Кисель — коллоидная система, для приготовления которой используется картофельный или кукурузный крахмал. Как указывалось выше — это смесь двух полисахаридов: амилозы /10-20%/ и амилопектина /80-90%. Оба эти полисахарида построены из звеньев глюкозы. Молекулярная масса амилозы и амилопектина огромна: у амилозы — 150 тысяч, а у амилопектина — до 1 миллиона углеродных единиц. С такой молекулярной массой истинного раствора соединения не образуются.

Для приготовления киселя готовится взвесь крахмала в холодной воде. Затем супензия тонкой струйкой направляется в кипяток. Получается коллоидный раствор, который при остыvании густеет: идет процесс желатинизации. Вся масса коллоида связывает растворитель, переходя в полужидкое-полутвердое состояние — студень, или гель. Студень произведен мостиками из молекул крахмала, он состоит как бы из множества клеток-ловушек, в которые "пойманы" молекулы воды. Для приготовления киселя достаточно всего лишь 2% крахмала.

В поваренных книгах не советуют долго кипятить кисель /одну-две минуты, не более/ и варить его из кислых ягод. В кислой среде начинается гидролиз крахмала, и он теряет способность к образованию мостиков. Чтобы избежать кислотного гидролиза, крахмал заваривается в кипящей среде, снимается с огня полученный клейстер и только потом добавляется в него сок из кислых ягод.

Кисель остывает медленно, так как его консистенция определяет меньшую теплопроводность. Если за 7 часов чай в термосе остывает до  $10^{\circ}\text{C}$ , то кисель будет горячее на  $10^{\circ}\text{C}$ .

На поверхности киселя при его столнии образуется плотная пленка: он подсыпает, т.е. происходит частичное расслаивание, выделяется частично вода, которая испаряется и образуется пленка.

### 5.2. Хлебопекарное производство

Основную роль в хлебопекарном производстве играют белки, образующие клейковину. Образование теста определяется нерастворимыми в воде белками пшеничной муки. При ее замесе происходит интенсивное набухание белковых веществ /см. раздел 4.1/ и образование клейковины. Тончайшие нити белков, образуемые при замесе, связывают и склеивают между собой зерна увлажненного крахмала. В результате пшеничное тесто становится упруго-пластичным-вязким.

Хлебопекарное, макаронное тесто и тесто, используемое для мучных кондитерских изделий, представляет собой набухший в воде белок-концентрированный сгущень с включенными в него зернами крахмала.

Крахмал, как и белок, - основной компонент муки. Это коллоидно-химически активное соединение. Тонко пористая структура крахмала обеспечивает глубокое взаимодействие с полярными молекулами воды и ионами электролитов. Он обладает огромной адсорбционной способностью, поэтому крахмал и дектрини - активные центры газообразования, придающие хлебному мякишу пористость и рыхлость.

Хлебопекарное тесто воплощает единство гидрофильных и гидрофобных свойств, что и определяет характер протекания коллоидных процессов в тесте - гидратации, набухания, структурообразования, пептизации и др.

Свойства белков и крахмала определяют все качества муки. Для хлебопечения важным свойством муки является ее гидрофильность. Крахмал муки связывает воду гидрофильными полярными группами. Около 85% влаги теста связываются примерно поровну клейковиной и крахмалом. Без белка крахмал не способен образовывать связанного теста.

Существенное влияние на свойства крахмала оказывает и его

деградация под действием ферментов  $\alpha$ - и  $\beta$ -амилаз. Эти изменения происходят в процессе приготовления дрожжевого теста и изделий из него.

В муке из нормального зерна активна только  $\beta$ -амилаза, что способствует получению изделий нормального качества. В муке из дефектного /пророщенного/ зерна наблюдается повышение активности  $\alpha$ -амилаз - крахмал теряет способность к набуханию, характеризуется пониженной вязкостью, происходит деполимеризация амилозы, и как следствие - получаются изделия низкого качества.

Значительная роль крахмала и при превращении теста в хлеб. Белки муки, набухшие в процессе тестообразования, при повышении температуры постоянно денатурируются. Белка переходит к крахмалу. Превращение теста в мягкий хлеба и определяется в основном процессами коагуляции белков и клейстеризации крахмала. Клейстеризация крахмала при этом происходит только по первой стадии, т.к. тесто содержит ограниченное количество воды. Крахмальный гель в изделиях сравнительно мало обводнен. Физико-химические свойства выпекаемого теста изменяются. Возрастает упругость, и сильно снижается липкость.

Качество хлеба и хлебобулочных изделий определяется также ретроградацией крахмала, входящего в состав злаковых /возвращение клейстеризованного крахмала в нерастворимую форму путем соединения молекулярных цепей в агрегаты/. При этом ведущую роль играет амилопектин, т.к. амилоза с амилопектином образуют после ретроградирования обратимые связи.

Самоагрегация амилозы приводит к образованию нерастворимых комплексов. Если пищевой продукт, содержащий крахмал, нагревать с ограниченным количеством воды, то получается гель с высоким содержанием крахмала, который быстро ретроградирует и становится твердым или жестким /например, при черствении хлеба/. С амилозным крахмалом ретроградация происходит интенсивнее. Крахмал, содержащий большее количество амилопектина, меньше подвержен ретроградации за счет обратимости процесса - поэтому зачерствевший хлеб, выпеченный с добавлением твердых сортов пшеницы /и содержащей больше амилопектина/ способен восстанавливать свои качества при незначительном прогревании.

Высокоамилозные крахмалы легко ретроградируются, амилопектиновые - несколько слабее. Это позволяет использовать их для приготовления изделий длительного хранения /например, соусов для з мороженных олад/. Студни амилозы не размываются при нагревании. Это отличает их от агарового и желатинового студня и студней

на основе амилопектина.

Нужно иметь в виду также, что ретроградация усиливается при охлаждении и особенно после замораживания. Некоторые крахмальные дисперсии, подвергнутые некоторым циклам замораживания и оттаивания, полностью и необратимо ретроградируют.

### 5.3. Студнеобразование при производстве кондитерских изделий

В ассортименте кондитерских изделий имеется продукция, характеризующаяся студнеобразной структурой: мармелад, пастыла, желеобразные конфеты и др. Основную роль в производстве этих изделий играют процесс студнеобразования, который определяется главным образом свойствами пектиновых веществ, входящих в состав фруктово-ягодного сырья. Наиболее распространенными студнеобразователями, применяемыми в кондитерской промышленности, являются кроме пектина, agar, агароид и окисленный крахмал. Они достаточно хорошо растворяются в горячей воде и при охлаждении их растворы переходят в студни.

Студнеобразователи: agar и агароид, получаемые из водорослей, и окисленный крахмал дают хорошие прочные студни и для них не требуется добавка сахара и кислоты. Широко применяются также другие гидроколлоиды, в частности, экстрагируемые из водорослей, гуммиарабик, камеди, гагактоманинаты, альгинаты и гидроколлоиды, полученные на основе агарозы и капша - коррагинина, содержащего химические добавки.

Все они применяются в качестве загустителей и желирующих добавок /в кремах, мармеладах, супах, соусах, мороженом, пудингах, реструктурированных продуктах растительного и животного происхождения/.

В качестве желирующих веществ в пищевой промышленности применяются также крахмал, колатин, глобулярные белки, млечные белки, различного смешанного желирующие вещества.

Одним из наиболее типичных изделий пищевой промышленности со студнеобразной структурой являются мармелад. Он представляет собой студень какого-либо высокомолекулярного вещества - студнеобразователя, в который добавлен сахар, кислоты и другие вкусовые и ароматизирующие вещества.

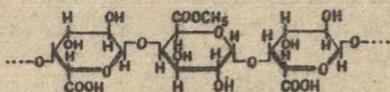
В производство пастылы и зефира сбрызнуто и холодную массу, состоящую из сахаро-паточного сиропа с ленообразователями, смешивают с горячим агаро-сахарным сиропом. При остывании происходит застуднеование агарового раствора и образуется студнеобразный каркас, окружающий воздушные пузырьки пены.

В кондитерской промышленности находят широкое применение пектини. Получены высококачественные пектиносодержащие вещества из сока красной смородины, из свекловичного сырья. При добавлении сахара в соки продукт хорошо желируется. Соки с мякотью сохраняют цвет, вкус, аромат ягод, что улучшает вкус мармелада, приготовленного с добавлением этого продукта. Наличие в них пектиновых веществ позволяет снизить расход основного студнеобразователя.

Установлено, что из шротов лекарственных растений можно выделить пектин, пригодный для пищевой промышленности.

Пектиновые вещества входят в состав растительной ткани фруктов и ягод. Виды растительно сырья /и их сорта/ содержат различные фракции пектина, характеризующиеся различной степенью полимеризации. Указанные фракции определяют вязкость пектинов и их способность образовывать гели. Более полимеризованные / с числом циклов 150.000–200.000/ обладают более высокой студнеобразующей способностью, чем пектини с числом циклов 90.000–150.000 и 50.000 и ниже.

Пектиновые вещества – высокомолекулярные углеводы растительного происхождения, главным структурным компонентом которых является D-галактуроновая кислота. Участок цепи макромолекул пектина представлен ниже:



Участок цепи макромолекулы пектина

Пектиновые вещества встречаются в тканях высших растений и в некоторых водорослях. В тканях некоторых растений содержание пектиновых веществ достигает 30% сухого веса /например, в белой части кожуры цитрусовых/, в других – их содержание не превышает долей процента. К пектиновым веществам относятся: пектовая кислота, которая построена из остатков D-галактуроновой кислоты, связанных  $\Delta$ -I,4-гликозидными связями в длинные цепи; пектаты – соли пектовой кислоты; пектини – продукты различной степени метилирования пектовой кислоты по карбоксильным группам, растворяются в воде с образованием плотных гелей; пектинаты – соли пектинов; протопектини – нерастворимые в воде вещества высокой молекулярной массы, в которых линейные молекулы пектинов связаны поперечными мостиками, и другие производные пектина.

В растительных пектиновых веществах присутствуют преимущественно

образом в стенках растительной клетки, в межклеточном цементирующем материале, играя роль опорных элементов тканей; в клеточном соке содержатся пектины и их соли пектинаты. При извлечении пектинов из растительного материала протопектин разрушает горячей соляной кислотой, и образующийся пектин осаждает спиртом. Пектины различных растений характеризуются неодинаковой молекулярной массой, степенью этерификации карбоксильных групп, распределением метильных групп в молекуле. Полностью метилированная по карбоксилам пектиновая кислота содержит около 14% метоксигрупп, однако природные пектины содержат и свободные карбоксильные группы. В зависимости от степени метилирования пектины делятся на D-пектины, в которых метилировано более 50% всех карбоксильных групп, и L-пектины, содержащие меньше 50% этерифицированных карбоксильных групп. Пектины растворимы в воде и способны в присутствии сахара и органических кислот образовывать плотные гели. К действию кислот пектины довольно стойки, под действием щелочей они разрушаются, легко подвергаются окислительному расщеплению.

Студнеобразование у пектиновых веществ отличается от студнеобразования, например, желатина. Студень желатина образуется без внесения каких-либо добавок. Пектиновый же студень получается только при добавлении веществ с определенными свойствами: например, сахара и кислоты в определенном соотношении к пектину и при оптимальных значенных рН.

Вводимая кислота в единицах растворов пектина способствует степень диссоциации пектиновой кислоты, снижает заряд частиц пектина, что способствует уменьшению /и взаимного отталкиванию однотипных заряженных частиц/. Сахар вызывает дегидратацию частиц пектина, что ослабляет их связь с дисперсионной средой. Зеркалаются центры, лишенные зарядов и полярности. Они взаимно ассоциируются за счет сил взаимного притяжения /при ориентации цепеобразных макромолекул, постепенном их сближении и упорядочении расположения/. По мере созревания увеличивается вязкость и образуется пространственная сеть, придающая раствору студнеобразный характер /рис. 15/.



Рис. 15. Механизм образования студня с участием пектина:  
а/ гидрофобные неполярные участки;  
б/ сольватная оболочка

При этом должна создаваться оптимальная активная кислотность, так как при избытке кислоты могут все ионы металла пектина /Mg и Ca/ зачеститься на водород, образуются при этом пектиновые кислоты, мало способные к образованию студней. Процессы студнеобразования могут регулироваться введением, например, в конкретные массы различных буферных систем органических кислот.

В этом отношении очень удобны различные фруктово-ягодные поре. Так, например, яблочное поре является незаменимым сырьем при производстве различных кондитерских студней, в том числе мармелада. Они содержат значительные количества пектина и большое количество органических кислот и сахара. Механическим дроблением ягоды черной смородины могут образовывать желе без всяких добавок: пектин, сахар и органические кислоты образуют полутвердые студни.

#### 5.4. Глютиновые студни

В питании мы практически ежедневно используем так называемые глютиновые студни. Глютин, образующийся при варке мяса, птицы, рыбы, костей, переходит частично из продуктов в отвар /бульон/, в результате чего последний приобретает способность застужевать при охлаждении. Для того чтобы застужевание произошло при комнатной температуре, содержание глютина в отваре должно составлять не менее 1%. Однако студни с такой небольшой концентрацией глютина слишком мягки, подвижны и легко плавятся. С повышением концентрации глютина увеличиваются как твердость студней, так и температура их плавления:

концентрация глютина /в %/: 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0  
температура плавления студня /°C/: 15,4; 19,0; 21,4; 24,1; 26,3

Хорошо сохранившие свою форму и достаточно тугоплавкие студни получаются при концентрации глютина 3-5%.

Слишком долгая продолжительность варки бульонов с целью получения мясного студня не всегда оправдывает себя, так как возможно расщепление глютина, что ухудшает как способность к застужеванию, так и свойства получающихся студней - крепость, температуру плавления. Об этом свидетельствуют данные табл. 3 для желатинового студня, в котором могут протекать также аналогичные процессы.

Характерным свойством студней является их способность долгое время сохранять свою консистенцию. Однако коллоидные системы по устойчивости занимают промежуточное положение между грубодисперсными и высокодисперсными системами. Поэтому с течением времени устанавливющееся равновесное распределение частиц по высоте столба жидкости будет нарушаться, и частицы под действием гравитационного поля будут оседать /седиментировать/.

Таблица 3

Изменения крепости и температуры плавления студня  
в зависимости от продолжительности нагревания  
3%-ного желатинового раствора при  $100^{\circ}\text{C}$

Продолжительность нагре- вания раствора желатина, /мин/	Крепость студня на разрыв, /г/	Температура плавле- ния студня, / $^{\circ}\text{C}$ /
0	300	26
10	260	22,3
30	250	20
60	173	19
90	137	17
120	119	16

Геле- и студнеобразные структуры часто образуются в процессе технологического приготовления разнообразных пищевых продуктов. Существует также значительная группа веществ-добавок, изменяющих структуру и физико-химические свойства пищевых продуктов. К этой группе пищевых добавок могут быть отнесены вещества, меняющие реологические свойства пищевых продуктов /консистенцию/, в том числе загустители, геле- и студнеобразователи. Химическая природа указанных пищевых до авок весьма разнообразна. Среди них имеются продукты природы о происхождении и полученные искусственным путем. Эта большая группа пищевых добавок используется в пищевой промышленности для получения коллоидных растворов повышенной вязкости /загустители/, студней и гелей - структурированных коллоидных систем.

Рассмотренный нами фактический материал дает достаточно ясное представление о той большой роли, которую играет коллоидная химия в технологии общественного питания. Использование ее достижений позволяет разнообразить наше питание, расширить ассортимент приготавливаемых блюд, повысить их пищевую ценность.