

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

В. П. Сургутский, В. А. Перезовова

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОЛЛОИДНЫЕ
ЯВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОДУКТОВ
ОБЩЕСТВЕННОГО ПИТАНИЯ**

Вып 3

Красноярск 1992

Кафедра химии Красноярского института советской торговли

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

В.П. Сургутский, В.А. Первозова

Физико-химические и коллоидные явления в
технологии продуктов общественного питания

Выпуск третий: Порошки, суспензии, эмульсии, пены,
аэрозоли, коллоидные ПАВ

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

г. Красноярск
1992

В.П.Сургутский, В.А.Перезозова. Физико-химические и коллоидные явления в технологии продуктов общественного питания. Вып.3. Порошки, суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли, коллоидные ПАВ. Учебное пособие. Под.ред. проф. Н.И.Ковалева, 1992, 61 с.

Учебное пособие предназначено для студентов технологического факультета торговых вузов.

В учебном пособии рассмотрены свойства порошков, суспензий, эмульсий, пен и аэрозолей, их использование в пищевой промышленности, кулинарии и технологии. В пособие вошел также материал по коллоидным поверхностно-активным веществам.

В учебном пособии 12 рис., 1 табл.

Рецензенты: к.г.н., доцент Мирзоев А.М.

к.т.н., доцент Типсина Н.Н.

Оглавление

1. Порошки	3
1.1. Порошки в пищевой промышленности, кулинарии и технологии	8
2. Суспензии	11
2.1. Суспензии в пищевой промышленности, кулинарии и технологии	13
3. Эмульсии	14
3.1. Эмульсии в пищевой промышленности, кулинарии и технологии	21
4. Пены и пенообразование	31
4.1. Термодинамическая характеристика и параметры пен	33
4.2. Пенообразование в кулинарии, технологии и пищевой промышленности	36
5. Аэрозоли /дымы и туманы/	44
5.1. Аэрозоли в пищевой промышленности, кулинарии и технологии	47
6. Коллоидно-поверхностно-активные вещества	52

Заказ № 1902. Тираж 200 экз. Тип. "Сибирь".
Цена договорная

К микрогетерогенным системам относятся системы, частицы дисперсной фазы в которых достаточно велики по сравнению с коллоидными системами. Эти частицы видны в обычных оптических микроскопах и размер их составляет не менее 1 мк. К микрогетерогенным системам обычно относят суспензии, эмульсии, пены. Некоторые порошки, дымы и туманы не всегда можно отнести к микрогетерогенным системам, часто их относят к коллоидным системам: в этом случае размеры частиц дисперсной фазы меньше 1 мк. Резкой границы между ними нет.

Суспензии, эмульсии, пены по своим свойствам имеют много общего: они седиментационно неустойчивы, для них не характерны диффузия и осмотические явления, эти системы могут быть получены одними и теми же методами /дисперсионным или конденсационным/. Они неустойчивы термодинамически, но им можно придать агрегативную устойчивость различными стабилизаторами.

Меньший размер частиц некоторых порошков, дымов и туманов накладывает определенный отпечаток на свойства этих систем. Например, их нельзя стабилизировать методами, применяемыми для типичных микрогетерогенных систем.

Тем не менее, порошки, суспензии, эмульсии, пены, дымы и туманы имеют много общего. Эти системы широко распространены в пищевой промышленности и имеют большое практическое значение.

1. Порошки

При дроблении многих твердых тел образуются дисперсные системы, которые принято называть порошками.

Размеры частиц порошков колеблются в весьма широких пределах. В приведенной ниже таблице даны значения диаметров /в мкм/ частиц некоторых порошков, широко применяемых в пищевой промышленности и других отраслях:

Крахмал

рисовый	-	6-10
кукурузный	-	15-25
картофельный	-	100-150

Мука пшеничная

высшего сорта	-	50-200
третьего сорта	-	до 800

Какао

- 100-200

Сажа

газовый канальная - 0,03-0,09

газовый печная - 0,10-0,30

Как видно, частицы сажи отвечают коллоидным размерам, все остальные порошки являются микрогетерогенными системами.

Многие пищевые продукты являются порошками. Это - мука, сахарная пудра, какао, крахмал, различные пигменты и др. В пищевой промышленности и кулинарии специалисты часто имеют дело с получением этих продуктов определенной степени дисперсности. В технологических процессах эти продукты, в зависимости от степени дисперсности, проявляют разную склонность к пересыханию, течению, распылению. Степень их дисперсности определяет и такие физические процессы, как агрегативная устойчивость и способность к гранулированию. Все эти процессы и явления крайне важны для технолога и кулинара.

Свойства порошков, в частности агрегативная устойчивость, во многом определяется размерами их частиц. Уменьшение размера частиц ведет к их слипанию. Однако существует некоторый критический радиус, зависящий от природы порошка, при котором частицы могут объединяться, и при измельчении ниже этих размеров частицы теряют агрегативную устойчивость и могут слипаться, образуя крупные комья или гранулы.

Гранулирование порошков осуществляется при определенной влажности среды: повышение влажности способствует более выраженной агрегации и образованию комков различных размеров. Поэтому требования стандартов, предусматривающих хранение ряда пищевых продуктов в среде с определенной влажностью, отвечают необходимости сохранения продуктами определенной консистенции.

Порошки получают методом диспергирования и конденсационным методом. При конденсационном методе порошки образуются в результате коагуляции зольных коллоидов, или протекающего в системе химического процесса. Конденсация используется в основном в растворах и в газовых средах.

В пищевой промышленности чаще используется метод диспергирования, основанный на дроблении исходного сырья на вальцовых, шаровых, вибрационных и коллоидных мельницах с последующим разделением при необходимости на фракции, т.к. в результате помола получаются полидисперсные системы. Например, пшеничная мука одного и того же сорта может содержать частицы от $5 \cdot 10^{-3}$ до $6 \cdot 10^{-2}$ мм.

/50–600 мк/. Эффективное диспергирование может быть произведено при перетирании весьма концентрированных, а потому сильно структурированных суспензий и эмульсий.

Степень помола порошков контролируют с помощью ситового, седиментационного анализа и методом измерения адсорбции. Пропуская порошки через сита можно отбирать нужную фракцию и определить ее весовое содержание. Более точным методом анализа является седиментационный; адсорбционный метод применяется в основном для пористых порошков.

Характерными свойствами порошков являются способность к течению и распылению, флуидизации /переход в состояние, подобное жидкому/ и гранулированию.

Способность к течению или движению частиц порошка на поверхности слоя наблюдается при пересыпании продуктов, имеющих природу порошка, или при пневматическом транспорте сыпучих материалов. Это движение может осуществляться тремя способами: 1) частицы перекатываются по поверхности; 2) частицы отрываются и сейчас же падают обратно, т.е. переносятся "прыжками"; 3) частицы переносятся в состоянии аэрозоля. При этом скорость течения зависит от радиуса частиц, их способности прилипать к различным поверхностям. При пересыпании порошков частицы отрываются от поверхностей, расположенных под различными углами к горизонтальной плоскости. Такой отрыв облегчается с увеличением массы частиц, т.е. прилипаемость усиливается с уменьшением размера частиц.

Помимо размера частиц имеет значение их форма и природа, определяющая пластическую деформацию. Пластическая деформация обуславливает увеличение площади контакта соприкасающихся частиц и возрастание прилипания их. Частицы мягких веществ прилипают лучше, чем твердых. Прилипаемость весьма сильно повышается с влажностью. Текучесть, характерная для грубых и твердых порошков, может быть объяснена сравнительно малыми молекулярными силами, а следовательно, и малыми силами трения между частицами. В связи с тем, что избежать прилипания практически невозможно, в технике и в общественном питании предусмотрена естественная убыль сыпучих продуктов /муки, сахарного песка и др./ "на распыл".

Характерной особенностью порошков является их способность переходить в псевдожидкое состояние /флуидизация/, характеризуемое как состояние частиц с ослабленными силами сцепления между ними за счет внешней силы. Это явление может проявляться при воздушной сепарации порошкообразных материалов, сублимаци-

оной сушке порошков и т.д.

Для понимания псевдосжиженного состояния порошков рассмотрим явления, происходящие при пропускании воздуха через слой порошка, помещенного на дно сосуда с пористым дном /рис. I/.

При малых скоростях подачи воздуха высота слоя АВ и коэффициент заполнения пространства постоянны, т.е. воздух проходит через порошок, не изменяя его объема. При создании градиента давления воздуха, превышающего гидростатическое давление порошка,

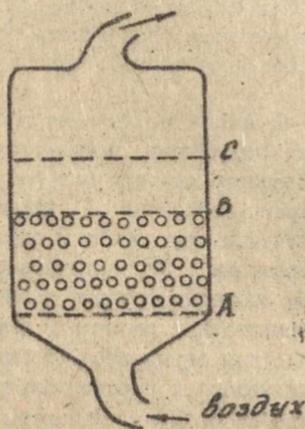


Рис. I. Флуидизация порошков при прохождении воздуха через сосуд с пористым дном

слой АВ начинает расширяться и достигает толщины АС. Слой порошка с достаточно крупными частицами в этих условиях расширяется равномерно - структура становится более рыхлой. Силы сцепления частиц порошка уменьшаются и при большей подаче воздуха граница раздела порошок - воздух "размывается", слой порошка делается похожим на кипящую жидкость или "кипящий слой".

Если порошок по размеру частиц является высокодисперсионным, то сказываются силы сцепления частиц и наблюдается не равномерное расширение слоя порошка, а распадение его на отдельные агрегаты - между ними возникают каналы, по которым и проходит значительная часть

воздуха.

Влияние сил сцепления на свойства порошка сказывается и в статических условиях. Всем известно явление увеличения насыпного объема муки при размоле зерна пшеницы. В грубом порошке /например зерна пшеницы/ насыпная плотность почти не зависит от размера частиц. При более тонком размолу увеличивается дисперсность, начинают сказываться межмолекулярные силы, увеличивающие силу трения и способствующие образованию более рыхлой структуры: насыпная масса уменьшает я.

При перемешивании порошков с помощью, например, мешалки и увеличении числа оборотов значительно увеличивается слой их текучести, а сама текучесть может возрастать иногда в несколько десятков раз, т.е. порошок приближается по свойствам к жидкости.

Пропуская через порошок воздух, мы переводим его в расширенное состояние. Некоторые порошки переходят в это состояние осторожным их пересыпанием. В таком состоянии многие порошки также обладают большой текучестью и напоминают по свойствам жидкость. Находящийся между частицами воздух тормозит их падение и способствует образованию рыхлой структуры. Текучесть грубых порошков объясняется сравнительно малыми молекулярными силами, а следовательно, и малыми силами трения между частицами. Некоторые порошкообразные пищевые продукты поэтому относительно легко пересыпаются, т.е. обладают и высокой текучестью. Текучесть порошков используют при ленточной транспортировке муки на хлебозаводах и в кондитерских цехах предприятий общественного питания.

Некоторые порошки /в том числе и порошки пищевых продуктов/ сильно пылят при пересыпании, а другие при той же дисперсности не пылят. Распыляемость порошков определяется силами сцепления между частицами: она увеличивается при возрастании размеров частиц до известного предела и уменьшается с увеличением влажности порошка. Гидрофобные порошки, как правило, распыляются лучше гидрофильных, порошки из мягких материалов распыляются хуже, чем из твердых, монодисперсные порошки распыляются лучше полидисперсных.

Процесс сухого гранулирования - весьма распространенное явление. Это - самопроизвольный процесс, протекающий в связи с изменением свободной энергии системы путем слипания частиц. Механизм гранулирования, вероятно, имеет общий характер. Благодаря развитой поверхности порошков и повышенной поверхностной энергии их частиц они могут вступать в энергетическое взаимодействие, образуя агрегаты за счет контакта по местам особо активных участков. За счет соприкосновения частиц возрастают и межмолекулярные силы. При гранулировании обычно образуются крупные агрегаты сферической формы.

Перемешивание и пересыпание порошков, обкатывание их в барабане /не со слишком большой скоростью, ведущей к разрушению агрегатов/ ведет к образованию гранул. При этом происходит обкатывание частиц, которому способствуют так называемые "зародыши" за

счет улучшения напашания отдельных частей на зародыш. С увеличением длительности обкатывания возрастает плотность и прочность гранул.

Метод сухого гранулирования проявляется при неинтенсивных механических воздействиях. Так, при просеивании муки через сита на их поверхности возникает /вследствие толчков при перекачивании частичек и легких ударов гранулы о гранулу/ большее число контактов и в результате образуется на поверхности сит определенное количество не очень прочных окатшшей.

Более прочные гранулы получаются при механическом уплотнении предварительно увлажненных порошков или порошков, в состав которых введены склеивающие вещества. Этот метод перенесения порошков в непылящее состояние называется брикетированием.

2.1. Порошки в пищевой промышленности, кулинарии и технологии

Порошки нашли широкое применение в пищевой промышленности. Чаще всего они образуются в результате размола зерновых и злаковых культур, различных плодов и семян, других веществ пищевого назначения. Это - мука, порошки специй, сахарная пудра, кофе, какао и др. Пылеобразование, характерное для порошков, часто сопровождает различные технологические процессы приготовления пищевого сырья. При получении пищевых концентратов используются гранулирование и брикетирование. Хотя порошки коллоидной степени дисперсности обладают специфическими свойствами, общие закономерности поведения тонкодисперсных систем могут быть с известной оговоркой перенесены и на более грубодисперсные системы.

Размеры частиц порошков, а следовательно и их удельная поверхность, имеют огромное значение в практике использования диспергированного пищевого сырья. Так, яркость окраски пигментов, усиливающее действие наполнителей /например, специй/, вкусовые свойства порошков, применяемых в пищевой промышленности /какао, мука/, сильно зависят от их дисперсности. Известно, например, что качество кофейного напитка в значительной степени определяется крупностью помола кофе.

Такие процессы, как просеивание, дробление, формирование порошкообразных веществ, относятся к часто используемым механическим способам обработки пищевых продуктов. Примерами получе-

ния порошкообразных дисперсных систем в кулинарии является размер круп, приноской, получение сахарной пудры и др.

Большое значение имеет дисперсность частиц в хлебопекарном производстве. Для образования теста нормальной консистенции мука должна обладать определенной водопоглощительной способностью, которая зависит от гидрофильности ее белков и крупности помола. Большой водопоглощительной способностью обладает мука более тонкого помола.

При производстве полуфабрикатов из муки /теста/ основное и побочное сырье предварительно подготавливают. Муку выдерживают в темном помещении, чтобы температура ее была не ниже 12°C, а затем просеивают. При этом мука освобождается от посторонних частиц и аэрируется, что оказывает благоприятное воздействие на процессы брожения. Кроме того, при просеивании разрушаются комки, образующиеся при хранении муки за счет слипания дисперсных частиц.

Важное значение в кулинарии имеет процесс модификации крахмала. При модификации изменяется гидрофильность молекул крахмала, способность к клейстеризации и студнеобразованию. Модифицирование крахмала может быть осуществлено его механической обработкой. Так, примером действия механической обработки может служить сухое расщепление крахмала вибрационным помолом, при котором наряду с механическим измельчением крахмальных зерен происходит процесс деструкции макромолекул.

Явление гидратации порошков, связанное с их состоянием поверхности, гидрофобностью и гидрофильностью имеет самое непосредственное отношение к качеству получаемой продукции. Сухие белки муки, крупы, бобовых, содержащиеся в продуктах в виде высушенной и тонкоизмельченной цитоплазмы и аилероновых зерен, при контакте с водой набухают, образуя более или менее обводненный студень. Поэтому реологические свойства теста,готавливаемого на основе муки и воды, в значительной мере зависят от соотношения этих компонентов. Гидратационные процессы, заметно влияющие на качество получаемой продукции, зависят от состояния поверхности частиц муки, развитости ее поверхности, т.е. от тонкости помола. Эти процессы определяют содержание в муке адсорбционно-, осмотически- и капиллярносвязанной воды.

Измельчение широко используется при изготовлении различных специй и кофе. Специи и зерна обжаренного кофе размалывают до

мелкодисперсного состояния. Степень их измельчения существенно влияет на экстракцию растворимых веществ /а в случае порошка кофе на крепость напитка и скорость осаждения частиц порошка/, вкус и аромат. Порошок кофе с частицами размером менее 500 мкм при хранении теряет меньше ароматических и вкусовых веществ. Поэтому при заваривании такого кофе получается напиток с наилучшими органолептическими показателями. Особенно важно тонко измельчать зерна для приготовления кофе по-восточному, который подают с гущей.

Тонко измельченные порошки используются для получения устойчивых взвесей /суспензий/ и в том случае, когда растительное сырье не содержит сколько-нибудь значительных количеств экстрактивных веществ. Примером может служить порошок какао-отход производства при изготовлении масла какао. Порошок какао, в отличие от других напитков, например чая, кофе, содержит мало экстрактивных веществ, растворимых в воде. Он не дает настоев, а образует в воде суспензию, стойкость которой зависит от размеров частиц какао, суспензии какао-вода, как и всякая суспензия, мало агрегативно устойчива. Для получения напитка какао, обладающего стойкой суспензией, необходимо, чтобы частицы порошка какао имели диаметр не более 10 мк. В этом случае, по крайней мере в течение 10 мин, не наблюдается значительной седиментации.

К полдисперсным системам можно отнести шоколад. Это — типичная затвердевшая суспензия. Дисперсионной средой является масло какао, а дисперсной фазой — частицы измельченных семян бобов какао, сахара, зерен крахмала и т.д. Спосособная нежность шоколадных изделий определяется степенью размола. В высококачественном шоколаде основная масса твердой фазы состоит из частиц размером не более 10-16 мк.

Коллоидные сверхтонкие металлические порошки нашли широкое применение в качестве эффективных катализаторов, используемых в пищевой промышленности. Например, органополи нитрилы /никель в масле/ успешно применяется в процессах гидрирования жиров, масел и других ненасыщенных соединений в жидкой фазе. Скорость гидрирования порошков в присутствии дисперсионной фазы золя иногда повышается в десятки раз, что определяется высокой удельной поверхностью этих порошков.

Некоторые металлы в коллоидном состоянии нашли применение в качестве легирующих средств. Коллоидное железо; например, исполь-

зуется при лечении малокровия и истощения организма.

Сверхтонкие порошки металлов и их сплавов используют в машиностроении для изготовления деталей жаропрочных нагревательных элементов, металлизации поверхностей жаропрочных сплавов с целью придания им антикоррозийных свойств и повышенной твердости. Эти свойства весьма необходимы для технологического оборудования, используемого для приготовления пищи.

2. Суспензии

Суспензии представляют собой дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой. Другими словами, суспензии представляют собой взвеси порошков в жидкостях.

Такие дисперсные системы могут быть получены путем диспергирования или конденсации. Чаще применяется первый метод: осуществляют диспергирование в жидкой фазе или взмучивают в этой среде предварительно полученные порошки.

Суспензии седиментационно неустойчивы, их твердые частицы могут оседать или всплывать /в зависимости от соотношения плотностей дисперсной среды и дисперсной фазы/. Однако суспензии могут быть как агрегативно устойчивыми /коагуляция отсутствует/, так и агрегативно неустойчивыми. Агрегативная неустойчивость их определяется коагуляцией оседающих частиц с образованием агрегатов-хлопьев.

Агрегативная устойчивость суспензий достигается образованием двойного электрического слоя или сольватной оболочки на частицах суспензии. Двойной электрический слой образуется за счет адсорбции присутствующих в суспензии ионов; образование сольватной оболочки возможно лишь в том случае, если частицы, составляющие суспензию, и дисперсионная среда взаимно смачиваются. Агрегативная устойчивость и в том и в другом случае обеспечивается взаимным отталкиванием частиц: в первом случае за счет электростатических сил одноименных зарядов, а во втором случае — за счет упругих свойств сольватных оболочек. Оба фактора препятствуют соединению частиц в крупные агрегаты, т.е. обеспечивают агрегативную устойчивость суспензий.

Обычно агрегативно устойчивы суспензии полярных порошков в полярных жидкостях и неполярных порошков в неполярных жидкостях. Суспензии, не отвечающие этим комбинациям, могут быть стабилизированы добавками поверхностно-активных веществ. Полярность

между частицами и средой при этом выравнивается за счет адсорбции этих веществ. Например, в случае комбинации неполярная дисперсная фаза - полярная дисперсионная среда. Вследствие амфифильной природы ПАВ они адсорбируются на частицах неполярной дисперсной фазы своими неполярными группами, гидрофилизуют ее, т.е. сообщают поверхности частиц свойство смачиваться водой. Возможна и обратная комбинация. При этом ПАВ адсорбируется полярными группами и придает поверхности гидрофобные свойства, что также способствует стабилизации суспензий.

Стабилизацию суспензий можно осуществить также созданием на частицах пленки из ВМС или мыла. При этом образуются механические прочные студнеобразные пленки, стабилизирующие суспензию.

Следует отметить достаточно высокую устойчивость суспензий минеральных порошков. В этих случаях проявится механизм молекулярной сольватации с одновременным образованием двойного электрического слоя /за счет ионности минеральных частиц/.

Чаще всего, однако, требуется стабилизировать ту или иную суспензию путем введения третьего компонента - стабилизатора. Стабилизатор вводит либо в виде ионов, заряжающих и стабилизирующих частицы суспензии, либо в виде ПАВ, или в виде защитного ВМС. При этом реализуется тот или иной механизм повышения стабильности суспензий.

Высококонцентрированные стабилизированные суспензии называются пастами. Они могут получаться в результате оседания агрегативно устойчивых разбавленных суспензий или растиранием порошков с жидкостями. В них структура, как таковая, отсутствует, но у них наблюдаются и некоторые общие свойства с настоящими структурными системами.

В пастах вся дисперсионная среда сольватно связана с дисперсионной фазой. Как следствие - возрастает вязкость. Их механическая прочность достаточно высока благодаря ПАВ, однако она ниже по сравнению с коагуляционными и конденсационно-кристаллизационными структурами. Кроме того пасты, благодаря образованию тонких сольватных оболочек на их частицах, пластифицируются, у них появляются пластично-вязкие свойства, тогда как при возникновении пространственных структур характерными являются упруго-хрупкие свойства.

2.1. Суспензии в пищевой промышленности, кулинарии и технологии

Многие пищевые продукты по своим свойствам являются типичными суспензиями. Например, суспензия порошка какао в воде. Частицы какао достаточно гидрофильны и хорошо смачиваются водой, они гидратируются водной оболочкой, которая и обеспечивает устойчивость суспензии.

Для стабилизации указанной суспензии порошок какао может быть обработан щелочным раствором /например K_2CO_3 /. При этом образуются соли жирных кислот, выступающие в качестве стабилизатора, как имеющие гидрофильную природу. Вокруг каждой частицы образуются защитные пленки, стабилизирующие суспензию какао-вода.

Шоколад представляет собой затвердевшую суспензию, в которой дисперсионной средой является масло какао, а дисперсной фазой - частицы сахара, семян бобов какао, зерна крахмала и др.

В кулинарии широко используются самые разнообразные пасты. Введенный защитный полимер на поверхности частиц образует прочные студнеобразные оболочки. При достаточно высокой его концентрации происходит застуднение.

Примерами суспензий, используемых в пищевой промышленности, являются плодово-ягодный сок, пивное сусло. Они представляют собой полидисперсную систему, содержащую кроме растворенных экстрактивных веществ также твердые взвешенные частицы и коллоидные взеси.

Суспензии образуются и при осуществлении некоторых технологических процессов. Так, при очистке сока сахарной свеклы /диффузного сока/ путем последовательной обработки его известью и углекислым газом образуется суспензия карбоната кальция, которая в последующих технологических операциях отделяется.

Помадные массы кондитерского производства представляют собой высококонцентрированные суспензии /пасты/, твердой фазой в которых являются кристаллики сахарозы, а жидкой - раствор сахарозы, глюкозы или мальтозы в воде. В готовой помаде концентрация жидкой фазы достигает 40-45%, а твердой 55-60%.

Свойства суспензий и, в частности, способность их частиц оседать /седиментация/ используется, например, при получении крахмала в овощных цехах заготовочных фабрик. Очистки измельчаются, полученная масса разводится водой и затем из нее отфильтруются частицы крахмала. Крахмальное "молочко" далее отделается от

мезги. Крахмал из молочка выделяется путем отстаивания суспензии в чанах или на каскадных лотках. Седиментация крахмала происходит медленно под действием силы тяжести. Поэтому все большее распространение получают центробежные сепараторы, в которых центробежные силы во много раз превосходят ускорение силы тяжести.

Свойство суспензий осаждаться используется также при осветлении вина. Вино, как известно, представляет собой многокомпонентную систему. Пектиновые вещества вин неустойчивы и под влиянием ферментов гидролизуются и придают вину мутность. Коллоидные красящие вещества также могут коагулировать и образуют муть. В качестве осветляющих средств применяется желатин, казеин, рыбий клей, яичный белок, молоко, таннин, Белковые и дубильные вещества, взаимодействуя, образуют нерастворимые соединения в виде хлопьев, которые при оседании увлекают с собой взвешенные в вине мелкие частицы и осветляют его. Особенно эффективен процесс взаимной коагуляции при введении перед осветлением в вино бентонитовых глин. Они набухают, образуют желатинообразную массу, а при сильном разбавлении образуют очень тонкую суспензию. Частицы этой суспензии поглощают белки вина и введенный в вино желатин. В результате образуются хлопья, которые постепенно оседают. Таким образом, тонкая суспензия бентонитов выступает в роли не только сорбентов, но и коагулянтов.

Получение суспензий часто применяют в кулинарии для равномерного распределения частиц в большой массе жидкости. Так, крахмал в кисели, пассерованный лук в соусы и супы вводит в виде суспензии: их разводят жидкостью, взбалтывают и вливают в котел.

Суспензии используются также в гончарном, фарфоровом и фарфоровом производстве в основном для производства посуды, а также при получении инсектицидов. Взвеси графита и угля используются для создания центров кристаллизации с целью предотвращения образования накипи в котлах.

3. Эмульсии

Эмульсиями называются дисперсные системы, состоящие из жидкой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды. Обязательным условием образования эмульсий является нерастворимость вещества дисперсной фазы в среде. Размер частиц дисперсной фазы эмульсий колеблется в пределах от 10^{-5} до 10^{-3} см, т.е. их можно

отности к микрогетерогенным системам:

Эмульсии – термодинамически неустойчивые системы, обладающие значительной свободной энергией. Поэтому вопросы повышения устойчивости являются весьма важными при их образовании. Обусловлено это не только тем, что они являются весьма распространенными реальными системами, но и их важной ролью в некоторых производственных процессах.

Обычный способ получения эмульсии – диспергирование, проводимое в присутствии эмульгаторов, т.е. поверхностно-активных веществ /ПАВ/, способствующих образованию эмульсий. Для диспергирования используют различные мешалки, смесители, гомогенизаторы, коллоидные мельницы, ультразвук и другие средства механического воздействия.

При большом содержании эмульгаторов в системе эмульсии могут образоваться и без механического воздействия. Это часто наблюдается в природе и встречается в технологической практике. Так диспергируются, например, жиры под действием желчи в процессе пищеварения. При попадании в кишечник жира сначала происходит самодиспергирование его под влиянием ПАВ /холловых кислот/, содержащихся в желчи, а затем, полученная таким образом эмульсия, всасывается через стенку кишечника в организм.

Процесс раздробления одной жидкости /дисперсной фазы/ в другой, несмешивающейся жидкости /дисперсионной среде/ называется эмульгированием.

Диспергированная фаза приобретает форму капелек, т.к. на поверхности жидкости постоянно действуют силы поверхностного натяжения, стремящиеся уменьшить удельную поверхность. Наименьшую поверхность, как известно, при равных объемах тел имеет шар. Поэтому жидкость, например, при свободном падении, стремится принять форму шара. Конечно, капля может принять идеальную форму шара только в невесомости /или в жидкости равной плотности/.

Раздробление /эмульгирование/ связано с затратой энергии, т.к. при этом увеличивается поверхность и растет поверхностная энергия. Возникающая при этом система термодинамически неустойчива. При этом мелкие капли стремятся слиться в более крупные, чтобы уменьшить поверхность и снизить уровень свободной поверхностной энергии.

Работа, затрачиваемая на диспергирование, превращается в

свободную поверхностную энергию системы:

$$\Delta F = \gamma \Delta S$$

Понижение ΔF может пойти за счет уменьшения ΔS . Однако устойчивость системы при фиксированной межфазной поверхности может быть повышена и за счет понижения поверхностного натяжения γ между фазами. Это осуществимо, например, при введении третьего компонента, который называется стабилизатором или эмульгатором.

Таким образом, с термодинамической точки зрения эмульгатор, адсорбируясь на межфазной границе, понижает межфазное поверхностное натяжение; с кинетической точки зрения при наличии стабилизатора на границе раздела фаз между капельками возникают силы отталкивания, что способствует стабильности эмульсии.

Жидкости, из которых получают эмульсии, должны быть нерастворимы друг в друге и, следовательно, должны сильно отличаться по своим свойствам. Практически одной из жидкостей всегда является вода, а другой — какая-либо неполярная, нерастворимая в воде жидкость, обычно называемая маслом. Это может быть и действительно масло и различные вещества другого класса.

По характеру жидкости дисперсной фазы и дисперсионной среды все эмульсии можно разбить на два вида /рис. 2/:

1. эмульсии масло в воде /м/в/ или эмульсии первого рода /прямые/;
2. эмульсии вода в масле /в/м/ или эмульсии второго рода /обратные/.

Вид образующейся эмульсии зависит от способа перемешивания, соотношения взятых жидкостей, природы эмульгатора, температуры и т.д. Но основное влияние на тип и устойчивость получаемой эмульсии оказывает природа эмульгатора.

Действие эмульгаторов основано на их способности скапливаться на границе двух жидкостей. Силами межфазные напряжения, они препятствуют коалесценции /укрупнению капель/.

В кулинарии обычно используют в качестве эмульгаторов естественные природные продукты, содержащие ПАВ: молотый перец, горчицу, желтки яиц и др. В пищевой промышленности чаще используют для этих целей синтетические ПАВ: олеаты, пропиловый спирт и др.

Типичные эмульгаторы имеют дипольное строение, т.е. имеют в молекуле две группы атомов, сильно отличающиеся по характеру

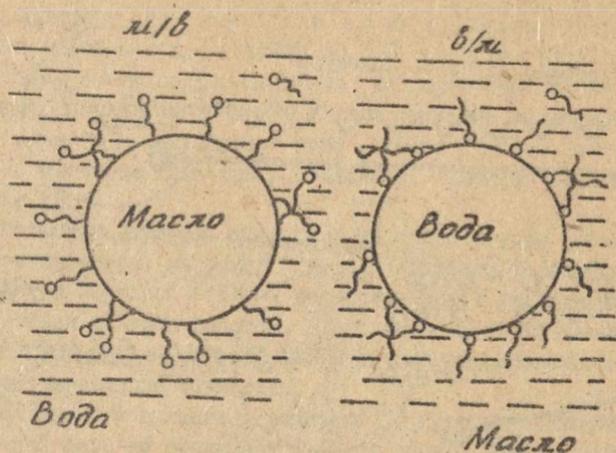


Рис. 2. Схема расположения молекул эмульгатора на капельках эмульсий типа м/в и в/м

взаимодействия с дисперсной фазой и дисперсионной средой /например, с маслом и водой/. Обычно в молекуле ПАВ имеется один или несколько углеводородных радикалов /гидрофобная часть молекулы/ и полярные радикалы /гидрофильная часть/. Так, в молекуле фосфолипидов /рис. 3/ имеются группировки двух типов: гидрофильные и гидрофобные. В качестве гидрофильных /полярных/ группировок выступают остатки фосфорной кислоты и азотистого основания /"голова"/, гидрофобных /неполярных/ - углеводородные радикалы /"хвосты"/.

Благодаря подобной специфике строения они, адсорбируясь на поверхности шариков эмульсий, располагаются ориентированно, создавая защитные пленки /рис. 4/. При этом гидрофильная часть молекулы ориентируется к водной фазе, а гидрофобная - к жировой.

Гидрофобная часть молекулы - это обычно углеводородный радикал в мылах, фосфатидах, горчичных маслах и т.д., а гидрофильная - гидроксильные, карбоксильные и другие полярные группы.

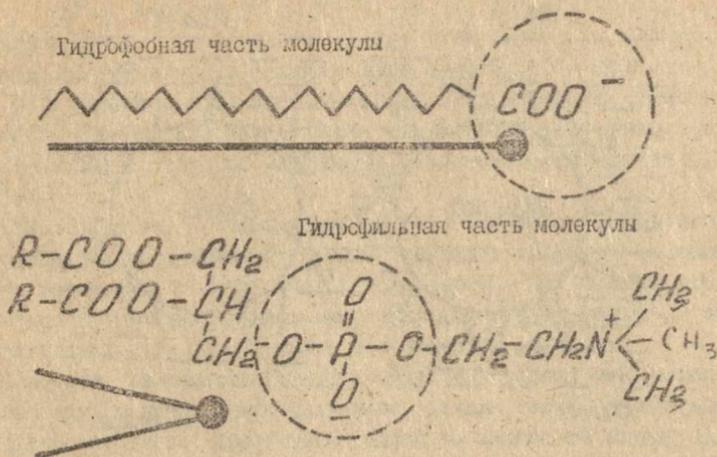


Рис. 3. Дифильное строение молекулы лецитина

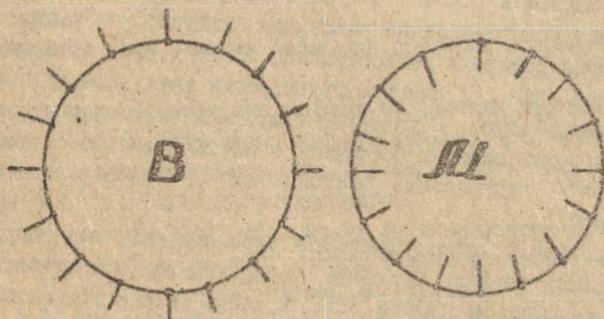


Рис. 4. Строение эмульсий

Некоторые порошкообразные вещества также придают эмульсиям стойкость: частицы таких эмульгаторов /порошок горчицы, молотый перец и пр./ означается одной из фаз и, адсорбируясь на ее поверхности, создают защитные пленки.

Образованию эмульсий первого рода способствуют водорастворимые эмульгаторы, например соли высших карбоновых кислот. Они являются анионными или катионными ПАВ. Сюда же относятся и гораздо менее поверхностно-активные, но образующие особенно прочные адсорбционные оболочки на каплях эмульсий гидрофильные коллоиды большого молекулярного веса - белки /казеин, альбумин, желатин /, углеводы /декстрин/, сапонины, таниды, соли желчных кислот и др.

Образованию эмульсий второго рода способствуют органорастворимые эмульгаторы, например липоиды /лецитин/, ланолин и т.д.

Свойства эмульсий зависят от содержания в них дисперсной фазы и степени ее дисперсности. В зависимости от концентрации дисперсной фазы различают разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные эмульсии.

Разбавленными считаются эмульсии, в которых суммарный объем дисперсной фазы не превышает 0,1% от общего объема системы. Они обычно коллоидно-дисперсные и обладают всеми свойствами коллоидных растворов: седиментационно-устойчивы; в них наблюдается броуновское движение, эффект Тиндала, электрофорез, электроосмос и т.п. Интересно отметить, что разбавленные эмульсии второго рода флуоресцируют при облучении ультрафиолетовыми лучами и фосфоресцируют при взаимном перемещении слоев системы /перемешивании, переливании и т.п./. Эти эмульсии являются наиболее высокодисперсными: диаметр капелек в разбавленных эмульсиях составляет, как правило, 10^{-5} см, т.е. близок к размерам коллоидных частиц.

Концентрированными считаются эмульсии, в которых суммарный объем дисперсной фазы не превышает 74% от общего объема системы. Они получают обычно методом диспергирования. Такие эмульсии являются типичными грубодисперсными системами. Упаковка их частиц в зависимости от характера эмульсии представлена на рис. 5 а, б.

Они легко оседают, а если эмульсия недостаточно стабилизирована, то происходит слияние капель дисперсной фазы - коалесценция. Так происходит отстаивание сливок в молоке, расслоение майонеза при длительном хранении и т.д.

Высококонцентрированными считаются эмульсии, в которых суммарный объем дисперсной фазы превышает 74% от общего объема системы. Такие эмульсии твердообразны, а частицы дисперсной фазы в них не сферической формы, а напоминают "соли", отличаясь от них

неправильной формой многогранников /рис. 5, в/. Такое искажение формы связано с тем, что многогранники могут быть плотнее упакованы, чем шарики. Такие эмульсии называют еще желатинированными.

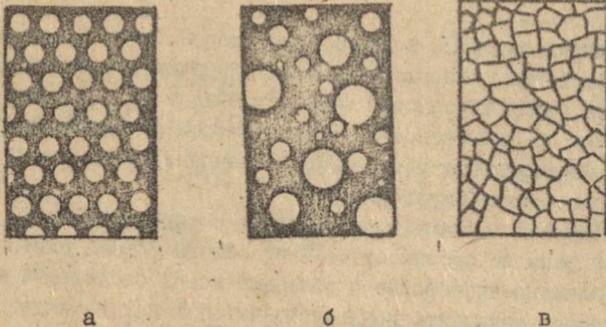


Рис. 5. Упаковка капелек в концентрированных эмульсиях: а. монодисперсная эмульсия, содержащая 74% объемн.% дисперсной фазы; б. полидисперсная эмульсия; в. желатинированная эмульсия.

Обычные эмульсии /молоко, сливки и т.д./ - жидкости, подчиняющиеся закону Ньютона-Пуазейля, их вязкость возрастает с ростом концентрации согласно формуле Эйнштейна. Желатинированные эмульсии, подобно гелям и студням, твердообразны и обладают предельным напряжением сдвига. Примерами таких эмульсий являются сливочное масло, маргарин, густые кремы, майонез.

Высококонцентрированные эмульсии склонны к обращению фаз. Это явление проявляется в условиях интенсивного перемешивания при введении в эмульсию большого количества ПАВ, являющегося стабилизатором эмульсий противоположного типа. Здесь дисперсная среда становится в ней дисперсионной средой, а дисперсионная среда - дисперсионной фазой.

Интересно, что обращение эмульсий в определенных условиях может быть вызвано и длительным механическим воздействием. Так, сбивание сливок ведет к получению масла. При этом эмульсия типа м/в /сливки/ переходит в эмульсию типа в/м /масло/ со сравнительно малым содержанием воды в виде дисперсной фазы.

При промышленных методах получения концентрированных эмульсий, например, при сбивании сливочного масла или приготовлении маргарина, обычно образуются эмульсии смешанного типа, т.е. наряду с эмульсией м/в имеется и эмульсия в/м.

Обращение фаз может произойти и при искусственном изменении природы эмульгатора, превращении его из растворимого в воде в растворимый в масле.

В очень многих случаях возникает необходимость разрушить эмульсию и выделить ее составные части или предупредить ее образование. Для этой цели применяют различные способы, основными из которых являются: действие сильных минеральных кислот и их солей /высаливание/; действие температуры, искусственного силового поля /электрофорез/ и ПАВ - деэмульгаторов. Например, для отделения сливок от молока используют центрифугирование; сливочное масло из сметаны выделяют механическим взбиванием, крахмал при его получении из картофеля выделяют отстаиванием /седиментацией/.

Прибавление к эмульсии электролита, изменяющего природу эмульгатора, также может вызвать ее разрушение. Эмульсии типа м/в, полученные с помощью ионогенных эмульгаторов, обычно разрушают коагуляцией электролитами с поливалентными ионами. Введение их в систему равнозначно переводу эмульгатора в неактивную форму, т.к. такие электролиты, взаимодействуя с ионогенной группой эмульгатора, обычно дают соединения, нерастворимые в воде. Для деэмульгирования таких эмульсий вводят иногда в систему эмульгатор, способствующий образованию эмульсии обратного типа.

Эмульсии, стабилизированные неионогенными стабилизаторами, разрушаются гораздо труднее. Чаще всего при этом используют нагревание /вызывающее десорбцию молекул неионогенного стабилизатора или дегидратацию полярной части молекул/ или добавление электролитов в больших количествах.

3.1. Эмульсии в пищевой промышленности, кулинарии и технологии

Человек в своей повседневной практике широко использует природные эмульсии. К природным эмульсиям относится ряд ценнейших растительных и животных продуктов. Так, эмульсией является молоко - стабилизированная животными белками эмульсия жиров в воде. Молоко является сырьем молочной промышленности и использу-

ется для получения множества молочных продуктов - сливок, простокваши, кефира, масла, сыра и т.д.

Роль молока для человека и животных трудно переоценить. Во-первых - это продукт для вскармливания потомства, богатый всеми необходимыми компонентами для нормального развития организма, и прежде всего, в начальный период его существования. Важное значение в функционировании организма человека имеет молоко и продукты его переработки и в последующем развитии и существовании человеческого организма. Это - источник белков, жиров, минеральных солей, витаминов и т.д.

Молоко - это природная полидисперсная система, компоненты которой находятся в различной степени дисперсности. По отношению к отдельным компонентам молоко можно рассматривать и как эмульсию и как коллоидный или истинный раствор. Так, жир находится в виде суспензии и охлажденном молоке или в виде эмульсии - в тестом; белковые вещества - казеин и часть солей - в коллоидном растворе; соли и сахар - в виде истинных растворов. Соответственно дисперсионной средой для солей и сахара является вода, для белков - раствор солей, для жира - молочная плазма, раствор казеина.

Свежее молоко - это типичная эмульсия м/в. Стабильность ее обеспечивается образованием защитного тонкого слоя стабилизатора на поверхности жировых шариков молока. В качестве стабилизаторов этой эмульсии выступают комплекс фосфолипидов и протеинов.

Молоко, как известно, используется как питательный продукт или подвергается переработке. В зависимости от этого молоко подвергают различным видам обработки.

Важно повысить устойчивость эмульсии жира в молоке, что достигается его гомогенизацией. Это вид механической обработки молока или сливок с целью дробления жировых шариков. В процессе гомогенизации молочных продуктов жировые шарики по объему уменьшаются в 10-20 раз. Это сдвигает их кинетические характеристики: в гомогенизированном молоке сильно выражено броуновское движение, а поверхностное натяжение заметно понижено за счет усиления адсорбции казеина жировыми шариками. Так, в обычном молоке адсорбированного казеина содержится 2,27%, в то время как в гомогенизированном - 25,2%. Повышение дисперсности жировых шаров и понижение на их поверхности поверхностного натяжения способствует значительному повышению агрегативной устойчивости молока, как соответствующей эмульсии. Улучшаются товарные

свойства молока — сдерживается отстаивание сливок. Гомогенизированное молоко выделяет сливки медленно, в то время как сырое — быстро. Из гомогенизированного молока поэтому невозможно получить масло, т.к. гомогенизированные сливки не сбиваются. В результате гомогенизации улучшаются питательные и органолептические свойства молока — оно легче усваивается и имеет лучший вкус, чем обычное молоко. Гомогенизация при пониженных давлениях позволяет исключить использование эмульгаторов и получить мороженое, не уступающее по органолептическим свойствам продукту, полученному с добавлением эмульгаторов.

При получении продуктов переработки молока, наоборот, требуется снять защитные свойства стабилизатора этой эмульсии. Оболочка жировых шариков /адсорбированного казеина/ может быть частично или полностью удалена. В результате они оказываются способными к агрегации — происходит образование сливок или свертывание молока с целью получения творога.

Отмечаемое выше и свойственное для некоторых эмульсий обращение фаз характерно для молока и сливок. Это достигается длительным механическим воздействием и понижением температуры, обеспечивающим процесс обращения фаз: сливки /м/в/ — сливочное масло /в/м/.

В высокожирных сливках /сметане/ при охлаждении и взбивании наступает самопроизвольный процесс, приводящий к разрыву адсорбционно-гидратной оболочки стойкой эмульсии м/в. Жировые капли сливаются вследствие образования агрегатов жировой фазы, в которой распределяются водная среда и отдельные жировые шарики с ненарушенными оболочками. Происходит процесс обращения фаз. В общем случае сливочное масло — это сложная высококонцентрированная эмульсия типа в/м и м/в с преобладанием эмульсии в/м: в сливочном масле в среднем 16% воды диспергировано в виде капель в 80% жира.

Распространенным пищевым продуктом является маргарин. Он представляет собой в основном концентрированную эмульсию воды /молока/ в предельно рафинированном /очищенном от примесей/ пищевом жире. В качестве эмульгаторов в маргариновом производстве применяют или натуральные продукты — яичный желток, лецитин, или специальные пищевые эмульгаторы — моноглицериды жирных кислот, сахаро-глицериды. Резкое различие во вкусовых свойствах маргарина и сливочного масла объясняется тем, что маргарин представляет собой эмульсию типа в/м, а сливочное масло —

сложную структурированную эмульсию, содержащую элементы обоих типов эмульсий в разных соотношениях.

Так как жиры нерастворимы в воде, то они лучше усваиваются в эмульгированном состоянии. Если в пищу употребляются жидкие или твердые жиры /растительное масло, животный жир/, то в организме они сначала переводятся в эмульгированное состояние под влиянием желчи, а потом усваиваются.

Эмульгированный жир легче усваивается по той причине, что в мелкораздробленном состоянии он легче атакуется липазами — ферментами поджелудочного и кишечного соков за счет тонкодисперсного, коллоидного состояния и большой поверхности контакта фермента, ускоряющего гидролитический распад жира.

Широко используется в кулинарии и майонез. Это — вязкая концентрированная эмульсия растительного масла /40-70%/ с водой, в которой в качестве эмульгатора используют яичный желток, казеин или сухое молоко, горчицу. Майонез является эмульсией типа м/в, обладает определенной гидрофильностью, что позволяет ему глубоко проникать в продукт /пропитывать его/.

Человек в питании использует не только готовые природные эмульсии; часто он их готовит сам, при этом ингредиентом пищевых эмульсий /эмульгаторами/ могут явиться как продукты природного происхождения, так и различные синтетические добавки.

Для получения устойчивых эмульсий типа м/в необходимы гидрофильные эмульгаторы, хорошо растворимые в воде. В их число неионогенные соединения с достаточно большим числом полярных групп, вещества, образующие особенно прочные адсорбционные оболочки на каплях эмульсий, гидрофильные коллоиды большого молекулярного веса /казеин, альбумин, желатин /, углеводы /декстрин/, сапонины, таннины, соли желчных кислот и др.

Эмульсии типа в/м образуют олеофильные /гидрофобные/ эмульгаторы. В их числе — лецитин, ланолин, смолы и воска. В общем случае эмульгирующая способность определяется строением молекулы эмульгатора и, в первую очередь, соотношением между его гидрофобными и гидрофильными зонами.

К эмульгаторам относят многие высокомолекулярные вещества, содержащие ионогенные группы, и в растворах способные распадаться на ионы. Такие высокомолекулярные электролиты, или полиэлектролиты, могут содержать кислотную группу, например — COOH или —O_3 .

Группу COOH содержит, например, гулмарабик, альгина-

ты, растворимый крахмал, а группу - OSO_3^- - агар. Полиэлектролиты могут одновременно содержать как кислотную, так и основную группы /полиамфолиты/. Сюда следует отнести белки, содержащие группы - COOH^- и - NH_3^+ .

Эмульгаторами являются многие компоненты натуральных продуктов. Яйца - важнейший ингредиент для производства пищевых продуктов. Они имеют способность связывать, стгущать, эмульгировать, очищать и ингибировать кристаллизацию. Их используют для коагуляции, пенообразования, повышения питательной ценности, улучшения аромата и цвета продуктов.

Ключевой компонент яиц - это белок. В качестве эмульгаторов могут выступать также белки молока, кукурузы, соевых бобов, белки мяса и другие белоксодержащие продукты.

Эмульсии белка образуются при их взбивании или других механических воздействиях. Режим взбивания при этом играет существенную роль в устойчивости образуемой эмульсии. При взбивании происходит разрывание молекулы белка в пределах дисульфидных связей, и устойчивость эмульсии возрастает. Однако для достижения оптимальной эмульсионной активности, характеризующейся площадью поверхности раздела, необходимо, чтобы молекулы белка частично сохраняли нативную структуру. При избыточном разрывании молекул вязкость эмульсии возрастает и ее качество снижается. При насыщении поверхности раздела эффективность эмульгирования зависит от ионной силы или концентрации соли, pH среды.

В последнее время в пищевой промышленности получили широкое применение белки молочной сыворотки, соевый белковый изолят, казеинаты натрия, белки плазмы крови, бычий сывороточный альбумин, отходы переработки пищевого сырья /кровь со скотобоев, подсырная сыворотка, картофельный белок/, из которых получают белок, используемый в качестве эмульгатора.

В кулинарной практике часто используется желатин. Он относится к полидисперсным белкам, представляющим собой смесь полимергомологов различной молекулярной массы /от 12000 до 70000/. Желатин выполняет самые разнообразные функциональные свойства: образование требуемой структуры изделий, придание им необходимых вкусовых качеств. С ним связано производство сбитых кондитерских изделий, жевательных конфет гумми, мороженого, замороженных десертных изделий, сухих смесей, супов и напитков, мясных консерв. Желатин используется для осветления вина, пива, соков.

Пищевой желатин также широко используется при производстве высококачественных зельцев твердой консистенции.

Сообщается о разработке в Великобритании нового поколения эмульгаторов, имеющих регулируемые функциональные свойства и многократно превосходящие по эффективности эмульгаторы природного происхождения. На основании теоретических представлений о требованиях к эмульгаторам была предварительно создана модель, которой в наибольшей степени удовлетворяли полипептиды. В основу расчетов были положены такие параметры, как длина аминокислотной цепи и соотношение между гидрофобными и гидрофильными зонами молекулы. Эти полипептиды были впоследствии синтезированы.

В системах пищевых эмульсий используются жирные кислоты и N-амиламинокислоты. Установлено, что в качестве эмульгаторов таких систем пригодны жирные кислоты C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} с неразветвленной углеводородной цепью. L-лизин, D,L-аланин являются лучшими эмульгаторами, чем L-глутаминовая кислота. Токсикологическая безупречность этих соединений обуславливает их пригодность в качестве эмульгаторов для пищевых продуктов.

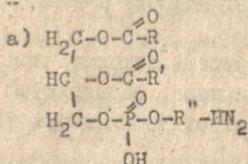
В различные пищевые продукты для получения желательных технологических свойств включают: очищенные глицериды, диспергируемые в воде и смешивающиеся с жирами, крахмалом и другими эмульгаторами. Добавки моноглицеридов в другие смеси эмульгаторов улучшают диспергируемость жира и обеспечивают получение хорошей консистенции, поддерживают стойкость при замораживании и оттаивании и позволяют получить однородную структуру замороженных продуктов /например, мороженое, пудинги/. Смесь эмульгаторов улучшает аэрацию, стойкость пены, обеспечивает быструю взбиваемость, стабилизирует дисперсию жира, поддерживает устойчивость взбитой глазури.

В нашей стране пищевые эмульгаторы используются при выработке продуктов детского и диетического питания путем полной или частичной замены молочного жира растительным маслом. Установлено, что дистиллированные моноглицериды, "мягкие" моноглицериды не уступают по своим свойствам импортным смесям //лецитина и моноглицерида/.

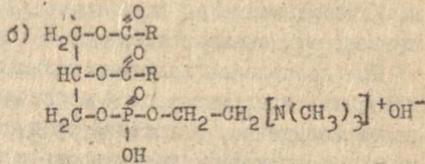
К широкораспространенным пищевым глицеридам относятся смеси моно- и диглицеридов, активной составляющей которых является моноцетилаглицерид. Фракционированные моноцетилаглицериды широко применяются в хлебопекарной промышленности, в производстве макаронных изделий, кремов, быстровзбиваемых паст для кондитерского производства.

Из натуральных эмульгаторов с высокими эмульгирующими свойствами следует отметить растительные фосфатиды, содержащиеся в масличных семенах в виде комплексных соединений с белками, углеводами и пигментами. Эти фосфатиды обладают хорошими коллоидными, поверхностно-активными, эмульгирующими свойствами.

Фосфатиды — это сложные эфиры, образованные глицерином с двумя остатками высокомолекулярных жирных кислот и с одним остатком фосфорной кислоты, связанной эфиробразно с аминокислотой /а/:



фосфатид



α - лецитин

Если аминокислотой является холин, то фосфатид относится к лецитинам /б/. Лецитины были впервые обнаружены в желтке яйца, откуда и произошло их название /греч. *lexithos* — желток/.

Фосфатиды широко распространены в природе, как в растительном, так и в животном мире. Лецитин представляет собой воскообразную, гигроскопическую массу, на воздухе быстро приобретающую желтую или коричневую окраску. Лецитины дают коллоидные растворы, имеют амфотерный характер, поэтому они могут образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями. Многообразие лецитинов обусловлено тем, что высокомолекулярные жирные кислоты, входящие в структуру их молекул, могут быть самые разнообразные. Лецитин соевого масла содержит, например, производные следующих кислот /в %/: пальмитиновой /11,7/, стеариновой /4,0/, пальмитиновой /8,6/, олеиновой /9,8/, линолевой /55,0/, линоленовой /4,0/, кислот C₂₀₋₂₂, включая арахионовую /5,5/.

Состав лецитина и содержание фосфатидов оказывает существенное влияние на эффективность растительных лецитинов. Эмульгирующие и диспергирующие свойства лецитинов обусловлены амфотерными свойствами этих соединений, наличием гидрофильных и гидрофобных групп.

Лецитин используется в качестве эмульгатора в производстве шоколада, а также в качестве функциональных добавок к другим пищевым продуктам /соусы, маргарин, кондитерские и хлебобулоч-

ные изделия/. Добавление лецитина изменяет вязкость шоколадных масс, обеспечивает экономию масла и какао в его производстве.

Содержащаяся в шоколадной массе прослойка воды затрудняет скольжение одних слоев структуры относительно других. Добавление лецитина способствует изменению природы поверхности частиц за счет образования адсорбционного слоя эмульгатора гелеобразной структуры. Молекулы лецитина присоединяются к молекулам воды через гидроксильные группы, а гидрофобные остатки глицеридов $/R$ и $R_1 /$, обращенные во внешнюю среду, изменяют природу поверхности частиц, что снижает вязкость шоколада.

При добавлении лецитина повышается стойкость шоколада при его хранении, предотвращается кристаллизация сахара, замедляется жировое поседение, а готовый продукт приобретает необходимую твердость, равномерную поверхность и блеск.

Эмульсии на основе лецитина нашли широкое применение в хлебо-булочном производстве и кулинарной практике. Внесение жира в тесто в виде тонкодисперсной эмульсии $/м/в/$ заметно улучшает качество хлеба, его пищевую ценность. Фосфатиды улучшают упруго-пластично-вязкие свойства теста и предотвращают прогоркание жира при хранении бисквита. Добавки лецитина облегчают взбиваемость жиросодержащего теста для белого хлеба и других изделий. Газы, образующиеся при выпечке его, благодаря наличию лецитина, благоприятствуют образованию большего объема изделия и равномерности распределения в нем пор по величине.

Лецитин обладает антиокислительными свойствами, улучшает адгезионные свойства теста, может придавать коричневый цвет продуктам, с его помощью можно менять физические свойства теста и др.

Лецитин в концентрации $\sim 10\%$ используется для получения устойчивых эмульсий $м/в$ при изготовлении майонезов и салатных соусов, добавка $0,2\%$ лецитина при производстве маргарина обеспечивает незначительную разбрызгиваемость маргарина в процессе его использования.

Лецитин получают из растительных масел и яиц. Из 2150 г желтков можно получить 283 г готового продукта. Суммарное производство лецитина, добываемое в качестве побочного продукта при получении хлопкового, арахисового, соевого, подсолнечного, рапсового и кукурузного масел, составляет сотни тысяч тонн. Его употребление способствует снижению кровяного давления, содержанию

холестерина в крови, улучшает общее состояние организма потребителя. Поэтому он используется в качестве диетической добавки.

Более предпочтительно внесение добавок лецитина в виде обезжиренных гранул или порошка с содержанием фосфолипидов 98-99%. Если он используется в виде раствора в соевом масле, то продукт имеет посторонний привкус масла.

Многие вещества природного происхождения обладают способностью повышать агрегативную устойчивость дисперсных систем. К ним относят высокомолекулярные соединения дифильной природы, а в водных средах к ним относят белковые вещества: желатин, альбумин, казеинаты; высокомолекулярные углеводы; полисахариды - декстрины, крахмал; гликозиды /сапонин/, таниды и др.

Эти вещества часто называют гидроколлоидами. Они адсорбируются на поверхности частиц с образованием структурированных адсорбционно-сольватных /гидратных/ оболочек. Образуют лиофильную поверхность, они предохраняют частицы от коагуляции, т.е. выполняют защитные функции. Защитные коллоиды - сильные стабилизаторы гидродисперсных систем - суспензий, эмульсий, пен.

Гидроколлоиды обладают желеобразующими, связывающими, эмульгирующими, пленкообразующими и другими свойствами. Они используются при изготовлении различных продуктов для придания им определенной текстуры, стабильности при хранении, различных других физических и органолептических свойств. С использованием гидроколлоидов в настоящее время в пищевой промышленности расширяется производство таких новых, прогрессивных продуктов, как искусственных заменителей мяса, рыбы, молочных продуктов, космических рационов, низкокалорийных продуктов и др.

Они обеспечивают улучшение механических свойств пищевых продуктов, улучшают сенсорные свойства, уменьшают потери влаги, замедляют кристаллизацию, используются как наполнители. Многие загущающие и желеобразующие вещества являются растворимыми в воде и набухающими гидроколлоидами. К ним относятся экстракты из водорослей /агар-агар, каррагинаны, альгинаты/, экстракты из местных растений /пектин и пектиновые соли/, мука из растений /гуммиарабик, трагакант, гумми из карайи/; целлюлоза и крахмал и их производные, желатин и молочный белок.

Гидроколлоиды широко используются как гидрофильные связывающие и стабилизаторы. Молекулы гидроколлоидов агрегируются до размеров от 1 до 100 нм и не осаждаются. Их растворы относят к

ньютонским или псевдопластичным жидкостям.

Способностью загущать, стабилизировать эмульсии, суспендировать, желировать, замедлить кристаллизацию, ингибировать синезреие, стабилизировать пену обладают модифицированные крахмалы.

Наиболее ценными являются такие гидроколлоиды как альгинаты, агар и каррагинаны. Альгинаты и их растворы используются в пищевой промышленности в качестве загустителей /в кремах, мармеладах, супах, соусах, мороженом и др./, желирующих добавок /в кремах, пудингах и реструктурированных продуктах растительного и животного происхождения/; стабилизаторов /для взбитых сливок, маргаринов, соусов, мороженого и др./ и обволакивающих защитных покрытий для выпечки.

В производстве желатинных кондитерских изделий используется пектин двух видов - жидкий /яблочный/ и порошкообразный /цитрусовый/. Последний имеет больше преимуществ: легче хранится, изделия из него обладают приятным ароматом и светлой окраской. В зависимости от степени этерификации карбоксильных групп различают высоко- и низкоэтерифицированные пектины. Высокоэтерифицированные пектины применяют в кондитерской промышленности /мармелад, желе/, в производстве фруктовых соков, мороженого, рыбных консервов, майонеза. Низкоэтерифицированные - в овощных желе, паштетах, студнях.

Температура, при которой происходит желирование, зависит от pH: с уменьшением pH температура желирования повышается. Практически все плоды, фрукты и ягоды содержат пектин, от их содержания зависит их способность желироваться. Желирующая способность пектина определяется также содержанием кислот и сахара, эти вещества способны вызывать дегидратацию, что ослабляет связь с их дисперсионной средой. Механически дробленные ягоды черной смородины образуют желе, а объясняется это тем, что присутствующий в них пектин образует полутвердые студни. Соки красной смородины содержат ~ 1% пектиновых веществ. При добавлении сахара в соки продукт хорошо желируется.

Очень эффективны в качестве эмульгаторов анионные полисахариды. К ним относятся различные производные целлюлозы. Например, карбоксиметилцеллюлоза /КМЦ/ хорошо растворима в воде, взаимодействует с белком, образует соответствующий комплекс. Производные целлюлозы применяют в хлебопечении, производстве напитков, сиропов, пюре, эмульгированных соусов, овощных и фруктовых блюд,

мясных и рыбных продуктов. КМЦ может использоваться в производстве мороженого, десертов.

В качестве загустителей, наполнителей, желеобразующих средств и частично эмульгаторов в отдельных отраслях пищевой промышленности используются продукты крахмалопаточной промышленности.

Эмульгаторами для эмульсий /как первого, так и второго типа/ могут служить порошки /твердые эмульгаторы/. Эмульсии, стабилизированные твердым эмульгатором, недостаточно устойчивы. Порошки, применяемые в качестве эмульгаторов, должны быть высокодисперсными и лучше смачиваться дисперсной средой. Часто поверхность твердого эмульгатора модифицируют покрытием его поверхности химически связывающимися поверхностно-активным веществом.

Растворимые порошки на основе рассматриваемых выше ингредиентов, наоборот, обладают высокими эмульсионными свойствами. Так, например, отличным эмульгатором является фосфолированный порошок белкового изолята из соевых бобов, полученный методом распыления. Свойства растворов фосфолированного белка мало изменяются после замораживания, размораживания, что важно в практическом их использовании.

В кулинарии широко используются малостойкие заправки из растительного масла, воды, уксуса, молотого перца и соли и более стойкие - эмульсии с добавлением горчицы или горчицы и желтков вареных яиц /горчичные заправки для сельди, салатов/. И, наконец, стойкие эмульсии, к которым относятся соусы типа "майонез", или "голландский".

Таким образом, эмульсии в технологии пищи играют большую роль, но иногда их образование не желательно. Так, при варке бульонов всплывающий жир эмульгирует и гидролизуется. Отщепляющиеся жирные кислоты, соли - это мыла, снижающие поверхностное натяжение и этим самым усиливающие эмульгирование жира в варочной среде. Это резко ухудшает вкус бульона и придает ему мутность. Поэтому технологи при варке бульонов, супов стремятся удалить с поверхности жир и не допускают бурного кипения.

4. Пены и пенообразование

Поверхностные явления играют значительную роль не только при эмульгировании, но и при взбивании различных кулинарных изделий: сливок, муссов, белков, бисквитного теста, кремов /кулинарных изделий/, самбуков, суфле и др.

Взбивание этих изделий вызывает пенообразование, придает изделиям пышность, создает чувство насыщения, особые вкусовые качества. В тонких пленках пен может происходить также поверхностная денатурация белков. Она вызвана тем, что силы поверхностного натяжения воздействуют на мицеллы глобул, разрывают водородные связи и лишают белки их нативных свойств.

С точки зрения физической и коллоидной химии пены представляют собой грубодисперсные системы из пузырьков газа /пара/, разделенных тонкими прослойками жидкости. Размер пузырьков может быть от долей мм до нескольких см. Объем дисперсной фазы /пузырьков/ может в сотни раз превосходить объем дисперсной среды /жидкости/. Отношение объема пены к объему жидкости называется кратностью пены. В пенах с очень высокой кратностью пузырьки газа разделены очень тонкими пленками, а при дальнейшем увеличении кратности превращаются в многогранники /рис. 6/.

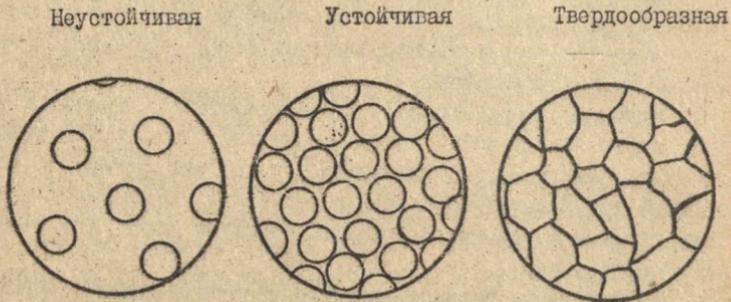


Рис. 6. Структура пен

В последнем случае пены приобретают свойства твердообразных тел: такие пены отличаются формоустойчивостью, что позволяет использовать их для отделки кондитерских изделий. Толщина пленок при этом может составлять от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Такие пленки придают пенам упругость и устойчивость.

Пены по своей природе близки к концентрированным эмульсиям, где дисперсной фазой является газ, а не жидкость. Характерное их свойство – гетерогенность и агрегативная неустойчивость, что роднит их с молочными системами. Однако пены, в отличие от

них, характеризуются своей низкой дисперсностью. Устойчивость пен, также, как и концентрированных эмульсий, определяется свойствами молекулярных адсорбционных слоев, образующих стенки газовых пузырьков. Устойчивую пену можно получить только в присутствии стабилизатора-пенообразователя. Хорошими стабилизаторами пен или пенообразователями являются те же вещества, которые служат эмульгаторами для эмульсий м/в: белки, мыла, сапонины и др.

В отличие от эмульсий, которые в ряде случаев устойчивы в течение многих лет /чаще недель, дней/ пены /кроме твердых пен/ устойчивы лишь в течение минут или часов. Меньшая устойчивость пен, по сравнению с эмульсиями, обусловлена тем, что пленки пен микронной толщины легко подвержены внешним воздействиям /движение воздуха, испарение и т.д./.

В исключительных случаях пены настолько устойчивы, что жидкость дисперсной фазы испаряется, а пена остается в виде твердого каркаса поверхностно-активных веществ. Это так называемые твердые пены.

Для получения пен используют один из двух процессов: 1/ диспергирование газа /воздуха/ встряхиванием сосуда, частично заполненного жидкостью, либо интенсивным перемешиванием вращающимися мешалками или, наконец, пропусканием газа через пористую перегородку в слой жидкости /барботирование/; 2/ выделение газа или пара в виде новой дисперсной фазы при кипячении жидкости, либо в результате реакции, одним из продуктов которой является газ. Все указанные процессы реализуются в практике работы технолога общественного питания.

4.1. Термодинамическая характеристика и параметры пен

Термодинамическим параметром, характеризующим состояние пленки между пузырьками газа, является расклинивающее давление Π /рис. 7/.

В условиях равновесия $\Pi = P_1 - P_2$ /где P_1 - давление в объеме жидкости, из которой образовалась пленка; P_2 - давление на пленку изнутри пузырька газа, пара и т.п./ . Если $\Pi > 0$, то пленка устойчива, если $\Pi < 0$, то пленка неустойчива, она будет самопроизвольно утончаться, вплоть до разрушения.

Таким образом, устойчивость пены зависит от расклинивающего давления и определяется временем полураспада пены, т.е. време-

нем за которое ее объем уменьшается на 50%.

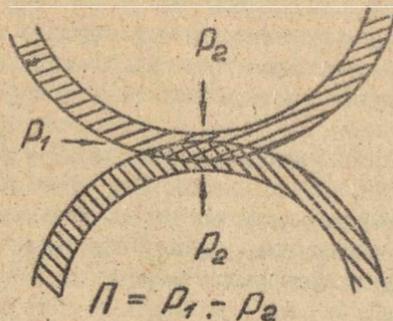


Рис. 7. Расклинивающее давление - эффект ДЛФО

Расклинивающее давление было обнаружено Б.В. Дерягиным и Е.В. Обуховым. Оно образуется при взаимном проникновении поверхности одного пузырька в другой и возникает от взаимодействия сил различной природы: упругого сопротивления сольватных и абсорбционных слоев, межмолекулярных сил поверхностного натяжения, давления газовой среды внутри пузырька и др.

Расклинивающее давление было изучено рядом исследователей и носит название эффекта Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека /сокращенно эффект ДЛФО/. Эта теория положена в основу учения об устойчивости пен, эмульсий и других коллоидных систем.

Известно, что поверхностное натяжение /составляющая P_2 / уменьшается при нагревании. Следовательно, чтобы разница $P_1 - P_2$ была больше Π взбивание пен надо производить при охлаждении. Поэтому муссы, самбуки и др. взбивают на холоде до тех пор, пока не получится устойчивая пена. В дальнейшем ее устойчивость стабилизируется застириванием желирующих веществ /пектинов, желатин/.

Чтобы уменьшить P_2 и этим облегчить сбивание и сделать пену устойчивой, благодаря снижению поверхностного натяжения, применяют ПАВ.

ПАВ - активные пенообразователи, они резко снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз; на пузырьках пены образуется двойной адсорбционный слой. Молекулы ориентируются так,

что гидрофобные части их находятся в воздушной среде, а гидрофильные - в тонкой пленке воды. Именно этим и объясняется большая прочность таких тонких пленок, разделяющих пузырьки пены.

ПАВ имеют самую разнообразную природу и строение. Существуют анионоактивные и катионоактивные ПАВ. Есть и такие ПАВ, которые вообще не диссоциируют в воде - их называют неионогенными. Существуют также амфолитные ПАВ.

При определении пенообразующей способности ПАВ необходимо знать:

- насколько устойчивой получается пена с помощью данного ПАВ, т.е. время жизни или полураспада пены;
- какое количество пены можно получить с помощью данного ПАВ и объем полученной пены;
- условия, при которых ПАВ является стабилизатором /оптимальная концентрация ПАВ/.

Устойчивость пен определяют многие факторы. Действие ПАВ в качестве пленкообразователя связано со строением его молекулы, прежде всего с числом атомов углерода в цепи.

Максимальная продолжительность существования пены приходится на средние члены гомологических рядов одноосновных карбоновых кислот и их производных. Низшие члены обоих рядов мало поверхностно-активны для того, чтобы образовывать устойчивые пены; высшие же члены ряда обладают недостаточной растворимостью.

Низкомолекулярные поверхностно-активные вещества, уменьшая поверхностное натяжение, облегчают образование пены, но не придают ей стабильности и она быстро разрушается. Пенообразующие вещества с более длинной цепью, адсорбируясь на границе вода-воздух, образуют высоковязкую структурированную пленку. Пленка в этом случае может существовать длительное время.

Первая группа веществ относится к слабым пенообразователям, вторая - к сильным. Роль пенообразователей не ограничивается одним понижением поверхностного натяжения жидкой среды. Так, например, сапонин обладает относительно малой поверхностной активностью, но является сильным пенообразователем. Он образует структурные пленки с высокой механической прочностью. К сильным пенообразователям относят полукolloиды типа мыл, поверхностно-активные гидрофильные ВМС, белковые вещества, гликозиды /сапонин/, таннины и пр.

Существенна и энергетика адсорбции. Пена "существует" после

достижения предельной адсорбции. До этой концентрации образуемая пена неустойчива. Чем больше работа адсорбции, тем устойчивее пена. ПАВ являются стабилизаторами пен при достижении концентрации, обеспечивающей насыщенный адсорбционный слой, хотя малоустойчивые пены могут образовываться и до достижения предельной адсорбции. Более мелкие пузырьки газа лучше образуют пену, т.к. они медленно поднимаются вверх и, следовательно, ПАВ успевают сконцентрироваться на их поверхности, т.е. образуется насыщенный адсорбционный слой, необходимый для стабилизации пены.

Многие авторы к факторам устойчивости относят физический процесс стекания жидкости из пленок пены, приводящий к утоньшению пленок. Другие авторы утверждают, что с этим согласиться нельзя, т.к. стекание, в отличие от устойчивости, практически не зависит от природы и концентрации ПАВ.

Помимо природы и концентрации пенообразователя на устойчивость пены влияют температура, вязкость дисперсной среды, введение в жидкую фазу электролитов и изменение pH среды. Повышение температуры обычно неблагоприятно сказывается на устойчивости пены. При этом происходит десорбция пенообразователя с межфазной поверхности и понижение вязкости дисперсионной среды. Ускоряется также испарение дисперсионной среды и пленка обезвоживается.

Введение в систему электролитов уменьшает устойчивость пен, образованных низкомолекулярными пенообразователями. Тем не менее, единой точки зрения влияния электролитов на пенообразование не существует. Устойчивость пен определяется многими факторами и, в первую очередь, природой пенообразователя /ионогенность, агрегация его и т.д./ и условиями получения пен.

4.2. Пенообразование в кулинарии, технологии и пищевой промышленности

Пенообразование и пены имеют большое практическое значение. Образование пены является положительным фактором в ряде технологических производств пищевой промышленности.

Пены получают путем барботирования соответствующего газа /обычно воздуха/ через раствор пенообразователя или путем интенсивного механического перемешивания этого раствора. Образование пены в кулинарии достигается также при взбивании жидких продуктов /например сливок/; пенообразование наблюдается также при различных технологических процессах приготовления пищи /варка

бульонов, варенья и т.д./

Дисперсная система из пузырьков газа, разделенных тонкими пленками жидкости или твердыми перемычками /именуемая в обиходе пеной/, определяет структуру многих продуктов.

Вспениваться могут многие жидкости. Но чтобы пена получалась пышной и стойкой, нужны поверхностно-активные вещества. Иногда они присутствуют в исходном растворе, иногда их вносят специально. Пена может приобретать свойственные твердому телу — упругость и прочность структуры. Эти свойства пена может сохранять минуты, сутки, а при использовании фиксаторов и дольше.

Дисперсной фазой чаще всего выступает воздух, который захватывается при перемешивании и взбивании массы /например яичных белков/. В дрожжевом тесте дисперсной фазой является углекислый газ, а выпечка придает мякишу пышность. Примерно три четверти объема хорошо выпеченного хлеба приходится на поры.

Такие продукты, как хлеб и ряд кондитерских изделий, имеют структуру пены и это определяет не только их вкусовые качества, но и пищевую ценность. Тесто, хлеб и хлебные изделия относятся к системам пенообразной структуры с отвердевшими пленками между ячейками.

ПАВ нашли широкое применение в пищевой промышленности. Добавки ПАВ к хлебу увеличивают его пышность и стойкость к черствению, кондитерские изделия становятся вкуснее и наряднее. ПАВ применяются в производстве майонеза, мороженого, шоколада, взбитых кремов.

Поверхностно-активные вещества снижают поверхностное натяжение жидкости и тем самым облегчают вспенивание. Прекрасными пенообразующими свойствами обладает яичный белок; белок, подверженный сбиванию, увеличивается в объеме более, чем в пять раз. Это очень важное свойство, используемое в кулинарии. Пенообразователями могут служить также некоторые белки молока, семян хлопчатника и сои, фосфолипиды, чайный экстракт и т.д.

При взбивании молекулы белка в начальной стадии располагаются на межфазной поверхности. Затем полипептидные цепи развертываются, начинается поверхностная денатурация белка. Далее наступает агрегирование, вслед за ним коагуляция и разрушение пен. Поэтому при чрезмерном взбивании устойчивость пены взбитых яичных белков уменьшается и пена разрушается. Пенообразующая способность белка особенно отчетливо проявляется, если другие коа-

лоненты - сахар, крахмал, казеин, агар, пектин, желатин - "работают" как стабилизаторы, повышая вязкость среды. Желатин, однако, не только хороший стабилизатор, он и сам по себе дает хорошую пену/.

Важное условие образования пены /стабильной защитной пленки на поверхности пузырька/ заключается в способности белка ассоциироваться на поверхности раздела фаз. Индивидуальные белки обычно обладают худшей пенообразующей способностью, чем смеси; пенообразующая способность белка оптимальна вблизи изоэлектрической точки, полностью денатурированные белки обладают плохой пенообразующей способностью. Пенообразующая способность белков зависит от наличия в них дисульфидных связей: дисульфидные связи препятствуют разворачиванию молекул белка - поэтому данные белки обладают плохими пенообразующими способностями /например II₂ - глобулин сои/. Расщепление этих связей снижает внутримолекулярную стабильность, хотя и не приводит к диссоциации белка. В результате улучшается пенообразующая способность и возрастает прочность пленки.

Пены имеют большое практическое значение как пищевые продукты с высокими пищевыми качествами. К таковым относятся, например, взбитые белки и сливки, где в качестве пенообразователей проявляют себя поверхностно-активные гидрофильно-коллоидные белковые вещества. Широко используется в кулинарной практике бисквитное и сахарно-белковое тесто. Они образуют типичные пенообразные структуры. Пенообразователем в них являются яичные белки. При выпечке этих изделий перегородки между пузырьками затвердевают благодаря денатурации и свертыванию белков и структура пены закрепляется.

Для повышения стойкости пищевых пен в них вводят стабилизаторы - вещества, повышающие вязкость дисперсионной среды /агар, агарин, крахмал/. Увеличение вязкости жидкости в пленках пены повышает ее стойкость. Довольно часто в качестве пенообразователя применяют белок. Образованная структура /рис. 8/ определяет не только вкусовые свойства, но и пищевую ценность продукта, благодаря хорошей его усвояемости. Так, белок яйца очень устойчив против действия пищевых ферментов, а взбитый - хорошо усваивается. Это объясняется тем, что молекулы белка тормозят действие пищеварительных ферментов, а в результате поверхностной денатурации теряют свои индивидуальные свойства и инактивируются.

Хорошая усвояемость взбитых продуктов обеспечивается их высокой развитой поверхностью /рис. 8/ и доступностью ферментов при их воздействии. Изменение внешних параметров /температура, различные добавки и пр./ позволяет регулировать их консистенцию /рис. 9/, что очень важно в кулинарном производстве.

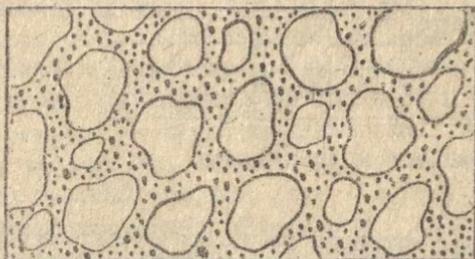


Рис. 8. Схема строения взбитых сливок

Интенсивное пенообразование наблюдается при взбивании сливок. При этом устойчивость пены обеспечивается жировыми шариками, которые, сталкиваясь с пузырьками воздуха, втягиваются в их поверхность и закрепляются в ней поверхностными силами. Происходит пенообразование и при получении сливочного масла. При энергичном перемешивании сливок часть слившихся жировых шариков отщепляется от поверхностей воздушных пузырьков. Они объединяются в комочки — образуется масло, устойчивость воздушных пузырьков снижается и пена разрушается.

Кремы для тортов и пирожных, при всем их разнообразии своей пышностью и пластичностью, всецело обязаны пенообразной структуре.

Масляный крем — это сбитая смесь сливочного масла, стуженного молока и сахарной пудры; а белково-сбивной крем, знаменитое "бизе", — это яичный белок с сахарной пудрой.

Сбитая смесь белка с сахаром вообще очень распространена, а различные добавки дают кондитерам безграничные возможности: при выпечке такой смеси с различными добавками производит самые разнообразные торты. Для конфет "суфле" сбивают горький агаро-сахарс-наточный сироп с пеной яичного белка. По тому же принципу делают многие восточные сладости.

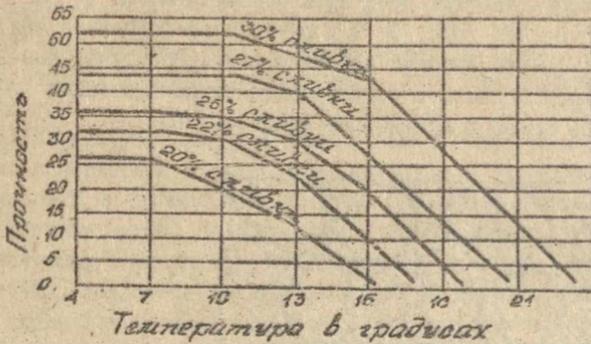


Рис. 9. Графики изменения прочности взбитых сливок в зависимости от содержания жира и температуры

При производстве пастилы и зефира сбивают фруктово-ягодные пюре и сахар с яичным белком, для стабилизации добавляют горчичный агаровый сироп и подсушивают по мере остывания и желирования. Для приготовления вспененных кондитерских изделий иногда, кроме белка, применяют экстракт чая, метилцеллюлозу и пр.

Пастильная масса имеет мелкозернистую пенообразную структуру. Чем больше плотность смеси, тем лучше образуется пена. При взбивании пастилы встряхиванием происходит захват воздуха массой, котсая раздробляется на мелкие пузырьки. По мере увеличения скорости встряхивания уменьшается размер пузырьков воздуха и увеличивается вязкость массы. С течением времени образуется густая пена с высокой агрегативной устойчивостью.

Помада представляет собой пластичную гетерогенную массу, состоящую из трех фаз — твердой, жидкой и газообразной. Твердая фаза — это кристаллы сахарозы; жидкая — насыщенный раствор сахарозы, глюкозы, мальтозы и декстринов /если добавляется патока/; газообразная — это мельчайшие пузырьки воздуха. Если при взбивании добавляют яичный белок, то повышается пышность помады.

Основа халвы — карамельная масса, которой придают пышность с помощью экстракта мыльного корня. Содержащиеся в экстракте сапонины дают обильную пену.

Одна из основных операций производства мороженого — сбивание

массы во фризере, аппарате для замораживания. Без воздушных пузырьков мороженое получается грубым и быстро тающим.

Пенообразование иногда является показателем качества продукции при изготовлении, например, некоторых напитков. Так, вкусовые качества пива во многом определяются пеной. Пенообразователи, обеспечивающие пенящие свойства пива, образуются в процессе приготовления напитка.

Способность к пенообразованию определяется в первую очередь качественным и количественным составом напитка и технологией его изготовления. Установлено, что к веществам, оказывающим отрицательное влияние на состояние пивной пены, относятся спирты, полифенолы, аминокислоты, высокомолекулярные полифенолы, побочные продукты брожения, стеринны, жиры. С другой стороны, ряд других компонентов способствует образованию и устойчивости пены: меланоидины, горькие вещества хмеля, низкомолекулярные полифенолы, гликопротеиды, глюкозаны, пентозаны, углеводы. Так как состав пивного сусла определяется технологическими параметрами, то является вполне закономерным, что качество пива определяется и такими факторами, как качество воды, хмеля, ячменя, солода, условий кипячения пивного сусла, способов затаривания солода, фильтрации, температуры брожения, срока хранения. Полипептиды ячменя, также обуславливающие образование стойкой пивной пены, часто теряются в процессе пивоварения, особенно при варке и брожении пивного сусла. Для предотвращения потерь полипептидов предложено вносить требуемого их количества непосредственно в готовое пиво, при этом используют полипептиды, экстрагируемые из ячменя, или промышленные белковые препараты (последний метод более экономичен). Некоторые патенты предусматривают использование для этой цели вместо полипептидов яичного белка или частично гидролизованного и ацелированного альбумина.

Шампанское и пиво способны образовывать обильную пену. В закупоренной бутылке шампанского углекислый газ, накопленный при брожении, находится под давлением - не менее полутора атмосфер. Резкое снижение давления вызывает выделение пузырьков в бокале и образование обильной, хотя и нестойкой пены.

В закупоренной бутылке пива углекислота находится под давлением в растворе. При открывании и наполнении кружки давление падает, и углекислый газ образует пену. Этому способствуют пенообразователи и стабилизаторы - белки, хмелевые смолы, декстрины и др.

В безалкогольных напитках углекислоту вводят искусственно. Эти напитки не образуют устойчивых пен, так как в их составе недостаточно пенообразователей. В этом случае пузырьки газа не связаны между собой, а свободно перемещаются в жидкости. При наполнении бокала газированная вода вспенивается, но пена крайне неустойчива.

Как видно из приведенных выше примеров, технолог общественного питания в своей практике часто имеет дело с процессом пенообразования, при этом его интересуют как устойчивые, так и нестабильные пены. Но, пожалуй, наибольший интерес в пищевой /кондитерской/ промышленности представляет высокоустойчивые и обильные пены /взбитые сливки, "молочная пена", белки, кремы, пасты и т.д./; качества таких напитков, как пиво, крас, шипучие вина, в значительной степени также определяется их способностью к пенообразованию.

Для получения кондитерских изделий, имеющих пенообразную структуру, технолог использует широкую гамму сильных пенообразователей и загустителей, многие из которых имеют и высокую пищевую ценность. Это - студнеобразующие высокомолекулярные вещества /альгинаты, белки/, либо кристаллизационноотверждающие вещества /сахар/, экстрактивные вещества растений /гликозиды, таннины/ и красители.

Однако иногда пена играет и отрицательную роль. Образование устойчивых пен может препятствовать нормальному ходу технологического процесса /например, образование "пенки" при варке варенья - результат выделения воздуха из ягод и фруктов/; при эксплуатации паровых котлов требуется тщательная очистка воды /во избежание вспенивания и переброса жидкости при интенсивном кипении/.

Нежелательно пенообразование диффузионного сока и в сахарном производстве. Пенообразователем в нем является сапонин /0,1 вес%/. Образует пену, он осложняет процесс упаривания сока. Поэтому сок предварительно очищают коагулированием сапонина и его удалением.

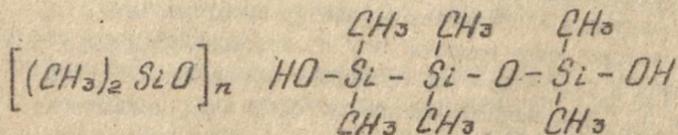
При варке бульонов также возникает пена. Ее образуют денатурирующие белки, перешедшие в раствор из мяса. Для осветления мутных бульонов из мяса и рыбы используют специальную "оттяжку". Для этого измельчают мясо, заливают холодной водой, добавляют поваренную соль и настаивают на холоде в течение 1 часа. Затем

добавляют яичные белки. Эту оттяжку вводят в бульон. При нагревании растворенные белки оттяжки свертываются, образуя пористую пенную массу. Эта масса имеет развитую удельную поверхность, на которой адсорбируются мелкие частицы, придающие бульону мутность и бульон осветляется.

Таким образом, стойкая пена не всегда желательна. Порой ее ликвидация становится проблемой. Например, когда выращивают дрожжи, пена грозит занять немалую часть объема емкости, где происходит брожение. Не приносит пользы пена и на крахмальных заводах.

Для борьбы с пенами используют так называемые пеногасители — они либо разрушают пену, либо препятствуют ее образованию. Кондитеры хорошо знают, например, что примесь желтка препятствует взбиванию белка.

В качестве пеногасителей в дрожжевом производстве применяют водные эмульсии олеиновой кислоты, которые успешно разрушают пену и обеспечивают нормальное выращивание дрожжей. Для этих целей применяют также ряд кремнийорганических соединений, например метилполисилоксаны I и II:



I

II

Применение олеиновой кислоты экономически невыгодно, к тому же она является пищевым продуктом. Метилполисилоксаны обладают высокой способностью к пеногашению и заменяют олеиновую кислоту в дрожжевом производстве.

Пеногасители обладают высокой поверхностной активностью, но сами не дают стойкой пены, они вытесняют пенообразователь с границы раздела фаз, разрушая тем самым структурированную пленку. Обычно пеногасителями являются спирты, жирные кислоты, сложные эфиры. Пены можно разрушить и механическими путями.

При изложении материала мы практически не касались твердых пен. Однако и они очень важны, как теплоизоляционный материал. Твердые пены — это твердые дисперсные системы с газовой дисперсной средой. Пузырьки газа у них отделены друг от друга твердым

ми тонкими стенками. Твердые пенообразные материалы обладают высокими теплоизоляционными свойствами, поэтому нашли широкое применение в теплоизоляции холодильных емкостей. Наибольшее применение для этих целей получили пенопласты и поролон. Пенопласты — это газонаполненные пластмассы. По строению они являются типичными пенами. В отличие от пенопластов у поропластов ячейки соприкасаются друг с другом. В процессе их образования ячейчатая и пористая структура возникает одновременно, в результате чего они проницаемы для газов и воды. Эластичные пеноматериалы — поролон — также образуются из вспененных пластмасс.

5. Аэрозоли /дымы и туманы/

Широкое распространение имеют дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой. При этом дисперсной фазой могут быть как частицы твердых веществ, так и мельчайшие капельки жидкости. Дымы и туманы — типичные представители этих систем. В дымах дисперсионной фазой служат частицы твердого вещества, в туманах — мелкие капельки жидкости.

Характерные свойства дымов и туманов определяются их молекулярно-кинетическими свойствами: они прежде всего связаны с размером их частиц и особенностями газообразной среды.

Как известно, сила тяжести F в газообразной среде всегда больше, чем в жидкости — она пропорциональна разности плотностей фазы a_1 и дисперсионной среды a_2 :

$$F = \frac{4}{3} \pi r^3 (a_1 - a_2) g \quad (1)$$

где r — радиус частиц, g — ускорение свободного падения. По этой причине в системах с газообразной дисперсионной средой относительно быстро наступает седиментация.

Из выражения (1) видно, что сила тяжести в значительной степени определяется и размером частиц. С другой стороны, особенности газообразной фазы predisполагают частицы к броуновскому движению: скорость их диффузии значительно больше, чем частиц такого же размера в жидкой среде, т.к. вязкость газа гораздо меньше вязкости жидкости, а удельная скорость диффузии D обратно пропорциональна вязкости среды η :

$$D = \frac{RT}{N_0 \eta g}$$

Интенсивное броуновское движение и сила тяжести — это два

противоположно направленным фактора, характеризующих устойчи-
вость дымов и туманов. С уменьшением размера частиц определяю-
щим является броуновское движение, при этом образуется седимен-
тационноустойчивые неоседающие дым и туманы. Размеры частиц
таких систем составляют менее 10^{-5} см, т.е. обладают коллоидной
степенью дисперсности. Дым и туманы, обладающие седиментацион-
но-устойчивым характером, объединяют под общим названием аэро-
золи /независимо от агрегатного состояния дисперсной фазы/.
Седиментационно-неустойчивые дым и туманы относят чаще всего
к микрогетерогенным системам /аэрозоли, напротив, - к коллоид-
ным/. И те и другие системы имеют много общего.

Особенности аэрозолей и их отличия от коллоидных растворов в
значительной мере обусловлены отсутствием жидкой дисперсионной
среды, большой разницей в плотностях дисперсной фазы и диспер-
сионной среды и малой вязкостью последней. Благодаря малой вяз-
кости аэрозолей в них легко возникают конвекционные токи, кото-
рые, как и механическое перемешивание, увеличивают вероятности
столкновения частиц друг с другом и, следовательно, скорость ко-
агуляции.

Аэрозоли, обладая при высокой дисперсности достаточной седи-
ментационной устойчивостью, обычно являются агрегативно неустой-
чивыми системами. Этим объясняется сравнительно небольшой срок
жизни любого аэрозоля.

В аэрозолях следует учитывать одновременно идущие диффузию
и седиментацию. Если частицы малы, то диффузия происходит быст-
рее, чем седиментация и разрушение аэрозоля будет вызвано при-
липанием частиц к стенкам /т.к. они лишены какого-либо фактора
устойчивости/, а не оседанием на дно. Если частицы крупные, на-
блюдается обратное явление, т.е. разрушение аэрозолей обусловле-
но в основном седиментацией.

Необходимо, однако, отметить, что аэрозоли в целом обладают
значительно меньшей агрегативной устойчивостью, чем коллоидные
и дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой. Агрегатив-
ная устойчивость последних систем обусловлена существованием
двойного электрического слоя, или сольватной оболочки, или проч-
ной пленки на поверхности частиц. В аэрозолях /системах с газо-
образной дисперсионной средой/ всякое взаимодействие между по-
верхностью частиц и средой отсутствует. Поэтому аэрозоли агре-
гативно неустойчивы, в них всегда наблюдается самопроизвольная

коагуляции.

Коагуляция наступает вследствие значительного броуновского движения, приводящего к столкновению частиц и образованию агрегатов, и характерна в основном для систем с малым размером частиц. Быстрой коагуляции способствует полидисперсность частиц и наличие в аэрозолях противоположно заряженных частиц. Укрупнение частиц аэрозолей, например капель туманов, возможно и при изотермической перегонке, при которой мелкие капельки испаряются и за счет этого увеличивается размер крупных капель. Скорость коагуляции аэрозолей очень сильно возрастает с увеличением концентрации их жидкой или твердой фазы. Аэрозоли, содержащие частицы жидкости с высоким давлением пара, обладают повышенной агрегативной устойчивостью.

Частицы аэрозолей иногда могут приобретать электрический заряд, например, в результате трения при их расщеплении или при адсорбции на поверхности частиц ионов газов /образующихся под действием космических лучей/. Однако электрические заряды отдельных частиц аэрозолей очень невелики и поэтому они не могут определять агрегативную устойчивость аэрозолей.

С кинетическими свойствами связаны также интересные явления, как термофорез и термопреципитация. Явление термофореза заключается в движении частиц аэрозоля в направлении снижения температуры. Под термопреципитацией подразумевают осаждение частиц аэрозоля на холодных поверхностях, поскольку при соприкосновении с такими поверхностями частицы теряют кинетическую энергию. Этим явлением объясняется осаждение пыли на стенах и потолке возле печей, радиаторов, ламп и т.д.

Дымы и туманы образуются двумя путями - дисперсионным и конденсационным. При дисперсионном методе твердое или жидкое тело размельчается или разбрызгивается. Так образуется пыльный воздух мукомольных, других промышленных предприятий, работа которых связана с дроблением материала; дробление жидкости, например, происходит в форсунках, при работе котельных установок - образующиеся в котле пары перегретой воды дробят струю выходящей жидкости, превращая ее в тонкий аэрозоль.

С конденсационными случаями образования седиментационно-устойчивых дымов и туманов часто встречается кулипар или технотум в своей производственной деятельности. Конденсационный метод - типичный случай образования туманов с помощью неодинаково нагретых

тых масс воздуха.

Процесс конденсации зависит от ряда факторов. Прежде всего — от степени пересыщения пара. С ростом пересыщения пара легче происходит конденсация. Второе необходимое условие конденсации — наличие центров или ядер конденсации. Эту роль могут играть твердые или жидкие частицы, постоянно находящиеся в воздухе. При отсутствии зародышей конденсации водяной пар не конденсируется даже при многократном пересыщении.

Аэрозоли играют важную роль в природе и жизни человека. Пыльца, споры некоторых растений, микроорганизмы, обитающие в воздухе — все это представляет собой аэрозоли. К естественным аэрозолям относятся атмосферные аэрозоли — облака.

В результате функционирования промышленных предприятий в атмосферу могут проникать и промышленные аэрозоли, несущие непоправимый вред не только растительному и животному миру, но и серьезную опасность для здоровья человека. Дым предприятий адсорбирует значительное количество влаги из атмосферы и образует так называемый "смог" /производное от английских слов дым и туман — smoke и fog /, который действительно является одновременно и дымом и туманом. Диапазон размера составляющих их частиц достаточно широк: от 10^{-3} до 10^{-7} см. Частицы, размер которых больше 10^{-3} см, образуют пыль — также результат деятельности промышленных предприятий, наносящий ущерб здоровью человека. Особенно опасны аэрозоли для людей, работающих на производствах, на которых возможно образование мельчайших твердых частиц. Даже химически инертные вещества в виде аэрозолей могут вызвать легочные заболевания.

5.1. Аэрозоли в пищевой промышленности, кулинарии и технологии

Аэрозоли с успехом применяют в различных областях производства, в том числе и в пищевой промышленности. Их образование сопутствует многим технологическим процессам приготовления пищи; при этом следует отметить как положительную роль аэрозолей, так и негативное их воздействие.

Широко распространенный процесс в пищевой промышленности — это измельчение продуктов в распылительных сушилках. Сырость, подсушенная сушкой, распыляется до мельчайших капелек в сухом горячем воздухе, образуется аэрозоль с большой удельной поверхнос-

тью, благодаря чему испарение идет очень интенсивно и требует непродолжительного времени. Таким способом получают сухое молоко, кровь, альбумин.

В пищевой промышленности аэрозоли применяются в виде коптильного дыма при получении копченых мясных и рыбных изделий. Дым — это сложная многокомпонентная система газопарообразных, жидких и твердых веществ.

Аэрозоли нашли применение для дезинфекции хранилищ зерна и муки. Ядохимикаты в виде аэрозолей являются более эффективными. С помощью аэрозолей защищают плоды фруктовых садов от внезапных заморозков. Дымовая завеса препятствует тепловому излучению поверхности земли и создает в садах более теплый микроклимат. Аэрозоли применяют при металлизации различных поверхностей путем нанесения распыленных металлов с целью повышения твердости и жаропрочности. Жидкое топливо и большую часть твердого топлива сжигают в распыленном состоянии, т.е. в виде аэрозоля. При этом повышается его коэффициент полезного действия: чем мельче распылено топливо при достатке кислорода, тем топливо сгорает более полно. В результате сгорания топлива образуются дымовые газы, которые, смешиваясь с более холодным воздухом, конденсируются и образуют топочный дым, частицы которого, оседая на холодных поверхностях, образуют сажу. Сажа — это твердый тонкодисперсный углеродистый продукт неполного сгорания или термического разложения углеводородов. В кулинарии и технологии сажа образуется в основном за счет высокотемпературного пиролиза органической части пищевого продукта.

Аэрозоли используются при тушении пожаров. Аэрозоль воды — наиболее эффективное средство тушения очагов возгорания. Вода распылится до мельчайших капелек и подается в зону огня под давлением. Пары воды блокируют доступ кислорода, и пожар локализуется и далее ликвидируется. Однако следует помнить, что использование этого метода при тушении вспыхнувшего масла и электропроводки недопустимо. Это может привести к обратному эффекту — разбрызгиванию масла и расширению зоны возгорания или к короткому замыканию электропроводки.

Выше мы касались, главным образом, положительного значения аэрозолей. Иногда их специально получают, и они являются полезными. В других случаях они образуются самопроизвольно и, в большинстве случаев, нежелательны.

Аэрозоли приносят вред, например в мукомольном производстве. На этих предприятиях при работе разного рода машин-дробилок, мельниц, просеивающих устройств выделяющаяся пыль загрязняет производство, ускоряет износ техники, создает антисанитарные условия для работы человека.

Многие вещества в пылевидном состоянии, в том числе значительная часть пыли пищевых продуктов, образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Опасность взрыва возможна на всех предприятиях, где получают продукцию в мелкодисперсном состоянии и даже в тех случаях, когда получают в обычном виде безопасные вещества, но способны гореть. Здесь реакция окисления при сгорании дисперсной фазы аэрозоля протекает с очень большой скоростью, благодаря ее огромной удельной поверхности. Происходит быстрое выделение тепла и образование значительного объема газообразных продуктов, т.е. процесс горения приобретает взрывной характер. Взрывы аэрозолей опаснее, чем взрывы газов за счет резкого увеличения объема системы.

Взрыв может произойти при достижении определенной критической концентрации пыли в воздухе /табл. I/. Источником воспламенения может быть не обязательно открытый огонь, или искры неисправных электрических приборов, но даже разряд статического электричества достаточен для инициирования взрыва. По этой причине на предприятиях, работа которых связана с образованием тонкодисперсной пыли, очень строго соблюдают противопожарные мероприятия, не допускают искрообразования, и снимают статическое электричество путем заземления.

Таблица I

Предельно допустимая концентрация некоторых веществ
на пищевых предприятиях

Наименование пыли	Предельно допустимая концентрация в воздухе, г/м ³	Наименование пыли	Предельно допустимая концентрация в воздухе, г/м ³
Мука пшеничная	35,3	Порошок какао	103,0
Мука ржаная	27,7	Пыль чайная	32,8
Мука ячменная	32,8	Пыль сахарная	8,9
Крахмал картофельный	40,3	Шрот подсолнечный	7,6
Крахмал кукурузный	63,0	Шрот хлопковый	10,1

Глюкоза кристаллическая

15,0

Для устранения опасности взрыва на мукомольных и хлебопекарных предприятиях используют аэрозольтранспорт и применяют аэрацию муки. Малкодисперсная мука подается на микропористую наклонную поверхность и разрыхляется воздухом, проходящим через поры. Образуется воздушная прослойка между частицами, силы трения и сцепления резко ослабевают и возникает "текучесть" материала. Тем самым исключается возможность накопления на материале статического напряжения и возникновения электрического разряда.

Большие аэрозольные скопления на предприятиях пищевой промышленности очень опасны. Мощность взрыва огромна. Так, 1 г крахмала при взрыве в замкнутом пространстве создает давление около 20 атм.

Поэтому часто возникает необходимость принять меры к разрушению образующихся аэрозолей. Это диктуется прежде всего необходимостью обезопасить производство, а также исключить вредное влияние аэрозолей на здоровье людей и окружающую природу. Возможно при этом также утилизация основного или сопутствующего компонента производства, что часто экономически оправдано.

Существующие методы разрушения аэрозолей можно сгруппировать следующим образом:

- инерционное осаждение;
- фильтрация;
- электростатическое осаждение;
- коагуляция.

Для инерционного осаждения используют циклоны, или центробежные отделители. Суть метода - изменение скорости и направления потока аэрозоля. Аэрозоль движется в металлическом цилиндре сверху вниз по спирали. При этом частицы отбрасываются на стенки цилиндра и оседают на них. Этот способ применим для грубых аэрозолей.

Более мелкие частицы аэрозолей отделяют фильтрацией на сетчатых /тканевых/ и волокнистых фильтрах. Тканевые фильтры легко забиваются и применяют их в основном для осаждения аэрозолей из крупных частиц и при их низкой концентрации. Принцип действия -

механическая фильтрация; используемые материалы - обычные ткани. Волокнистые фильтры изготавливают из смеси шерсти /хлопка/ с асбестом, стеклянной ватой и других материалов. Принцип действия - инерционное осаждение. Поэтому эффективность волокнистого фильтра определится не столько размерами пор, сколько их извилистостью и радиусом волокон.

Аэрозоли можно разрушить действием электрического поля высокого напряжения /25-100 кВ/. В борьбе с вредными топочными газами и производственными пылями, а также для улавливания в заводских трубах ценных отходов производства применяются электрофильтры Коттрели. Схематическое устройство одного из элементов батареи представлено на рис. 10.

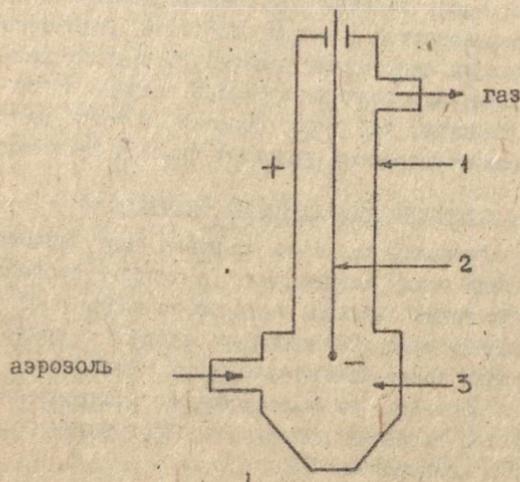


Рис. 10. Схема электрофильтра:

1 - труба; 2 - электрод; 3 - бункер для сбора пыли.

Электрод 2 имеет форму проволоки /заряд обладает наибольшей плотностью/ и является катодом - отрицательным коронирующим электродом. Положительный электрод 1 - внутренняя сторона трубы, несущая положительный заряд. Подача аэрозоля показана стрелкой. При подаче на электроды высокого напряжения образуется электрическое поле и ионный ветер за счет коронного разряда и потока электронов с катода. Частицы аэрозоля получают отрицательный элек-

трический заряд, направляются к аноду I и оседают. При этом они теряют заряд и оседают в низ трубы, в приемник 3. Очищенный газ уходит через верхний патрубок.

Метод коагуляции обычно применяется для разрушения естественных аэрозолей – облаков и туманов – и сводится к устранению действия стабилизирующих факторов.

Нельзя не отметить вредное влияние некоторых аэрозолей на здоровье. Они могут вызвать профессиональные заболевания, некоторые биоаэрозоли могут вызвать аллергию, а аэрозоли вирусов способствуют распространению инфекционных болезней. Следует помнить о канцерогенном влиянии тонкодисперсной сажи, которая способна образовывать как аэрозоли, так и масляные суспензии. Работники кухни и технологи часто соприкасаются с этими системами. Готовочные цеха для создания надлежащих санитарных условий работающих должны хорошо вентилироваться. Аэрозоли переносятся ветрами и конвекционными потоками в воздухе, что имеет большое значение для их распространения в производственных условиях пищевых производств.

6. Коллоидные поверхностно-активные вещества

Некоторые порошки и аэрозоли, как было отмечено выше, занимают промежуточное положение между коллоидами и микрогетерогенными системами. Существуют также системы, которые по своим свойствам являются промежуточными между истинными растворами и коллоидами. Часто они образованы поверхностно-активными веществами, способными переходить в растворах из молекулярного раздробления в коллоидное. Эти вещества называют поверхностно-активными коллоидными веществами, или коллоидными ПАВ.

ПАВ, как отмечалось выше, играют исключительную роль в стабильности ранее рассматриваемых систем – суспензий, эмульсий, пен. Коллоидные ПАВ, занимая промежуточное положение между истинными и коллоидными растворами, также важны для технологов общественного питания, т.к. свойства коллоидных ПАВ проявляют почти все дубильно вещества, красители и другие экстрактивные вещества растений, используемые в пищевой промышленности. Области применения коллоидных ПАВ весьма широки: стабилизация эмульсий, пенообразование /образование стабильных пен/, моющее действие и пр.

Существенная их особенность состоит в том, что коллоидные ПАВ в растворах термодинамически стабильны и агрегативно устой-

чивы. Такие системы обладают одновременно свойствами молекулярных и коллоидных растворов. Сдвиг в сторону свойств тех или иных растворов определяется концентрацией и температурой. При пониженных температурах и повышенных концентрациях проявляются коллоидные свойства; в разбавленных растворах и повышенных температурах выражены преимущественно свойства молекулярных растворов.

Наиболее типичными коллоидными ПАВ являются мыло и синтетические моющие средства, нашедшие широкое применение в различных отраслях народного хозяйства, в том числе и в пищевой промышленности, как главные средства гигиены и дезинфекции.

К мылам и моющим средствам относят соли жирных кислот, ПАВ с достаточно длинной углеводородной цепью и гидродофильной группировкой. Важнейшим ПАВ является мыло. Оно снижает поверхностное натяжение воды, улучшает смачиваемость частиц и улучшает ее моющее действие. В кулинарном производстве чистота рук, оборудования — одна из главных предпосылок качества приготовления пищи.

Моющее действие обычной воды по отношению, например, к маслам, само практически ничтожно. Частицы углерода, из которых состоит сажа, жиры — гидрофобны: они водой не смачиваются, молекулы воды к ним пристаивают слабо. Моющее действие мыла заключается в том, что частицы грязи /или сажи/ образует суспензию или эмульсию /масло/, которые уносятся с водой. Мыло образует на поверхности капель эмульсии или частиц суспензии водный адсорбционный слой — тонкую оболочку прочно связанной воды. Адсорбционный слой действует подобно барьера, и эмульсия /или суспензия/ остается устойчивой. Частицы масла и сажи совершенно теряют способность "цепляться" к чему бы то ни было — и уносятся потоком воды.

В качестве гидрофобного компонента мыла выступает длинная углеводородная цепь. Однако не всякая углеводородная цепь способна образовывать молекулу мыла. Есть минимальная критическая длина такой цепи — II звеньев. Но и слишком длинная цепь не годится. Физико-химики убедились, что самая лучшая оптимальная длина молекулы мыла — 15 звеньев /пальмитиновой кислота/ или 17 звеньев, но с двойной связью — олеиновая кислота.

Обычные мыла представляют собой соли предельных и некоторых непредельных карбоновых кислот. Коллоидные свойства, необходимые для проявления моющего действия ПАВ, проявляются только у солей тех жирных кислот, у которых число атомов углерода в цепи не менее 10 и не более 22. Соли низкомолекулярных жиров хорошо растворимы и не проявляют моющего действия в достаточной сто-

пони. Високомолекулярные жирные кислоты практически нерастворимы в воде, что также затрудняет их использование в качестве моющих средств.

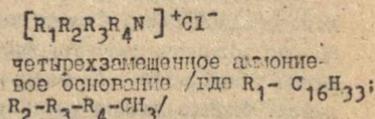
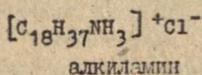
Так как мыла - это соли карбоновых кислот, а из них только растворимы соли щелочных одновалентных металлов, то в жесткой воде мыло не моет. В такой воде мыло "свертывается", так как образуются нерастворимые соли магния и кальция. Указанные ионы, как известно, обуславливают жесткость воды. При жесткой воде применяют синтетические моющие средства, действующие также, как и мыло, но не чувствительные к солям, определяющим жесткость.

Коллоидные ПАВ в соответствии с особенностями строения подразделяются на три основные группы: анионные, катионные и неионогенные.

Обычные мыла и соли сульфокислот - типичные представители анионных ПАВ. Они диссоциируют в воде, образуя отрицательно заряженные поверхностно-активные ионы и придают поверхности при адсорбции из раствора отрицательный заряд.

В качестве ПАВ в настоящее время широко применяют алкилсульфаты - сульфосоединения высших спиртов, $-C_nH_{2n+1}-O-SO_3H$, а также их соли. Сульфомыла используются и в жесткой воде, т.к. сами кислоты и их соли /в том числе и многовалентных катионов/ растворимы в воде - в этом преимущества сульфомыл перед обычными мылами.

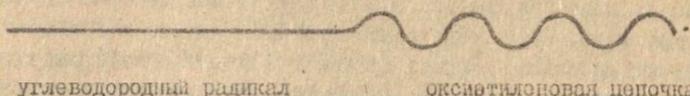
Моющее действие могут проявить не только анионоактивные, но также и катионоактивные поверхностно-активные вещества. Такими веществами являются соли органических оснований типа алкиламинов, соли четырехзамещенного аммония:



В этом случае носителями свойств мыла является катионосоставляющая часть моющего средства.

Моющее действие могут проявить и молекулярные - неионогенные поверхностно-активные вещества /спирты, эфиры и т.д./. Это - вещества, молекулы которых не способны к диссоциации. Дифильные молекулы таких ПАВ обычно состоят из длинной углеводородной цепочки с несколькими полярными, но неионогенными группами на концах, обуславливающими растворимость этих веществ. Такими группами обычно являются гидроксильные или эфирные группы. Схемати-

чески молекулы этих веществ обозначают следующим образом:



Оксиэтиленовая цепь обладает некоторой гидрофильностью вследствие взаимодействия эфирного атома кислорода с молекулами воды, а также за счет энтропийного эффекта. Это предполагает их некоторую растворимость в воде, которая может регулироваться синтезом этих ПАВ путем изменения как длины гидрофобной цепи углеводородного радикала, так и числом оксиэтиленовых групп. Адсорбция неионогенных ПАВ из водных растворов превращает гидрофобные поверхности в гидрофильные.

Катионоактивные и молекулярные ПАВ обладают рядом специфических особенностей, что очень важно для практических целей. Они могут быть применены в кислой, щелочной и нейтральных средах благодаря своей высокой химической устойчивости, а также в жесткой воде — так как не взаимодействуют с солями кальция и магния. Таким образом, по своему применению они более универсальны.

В качестве моющих средств в жесткой и даже в кислой среде могут использоваться, как уже отмечалось, и отдельные представители анионоактивных мыл, например, высокомолекулярные сульфоквотерции: в отличие от других анионоактивных мыл, они не "свертываются", т.е. образуют соли многовалентных катионов, хорошо растворимые в воде.

Следует также иметь в виду, что одновременное использование анионных и катионных ПАВ невозможно /образуются высокомолекулярные нерастворимые соли/, в то время как использование неионогенных ПАВ возможно в сочетании как с катионными, так и анионными ПАВ.

Новое действие ПАВ, различных мыл очень важно для создания соответствующих санитарно-гигиенических условий приготовления пищи и в пищевой промышленности. К наиболее распространенным загрязнениям в пищевой промышленности и технологии относятся сажа, пыль, различные жиры и т.п. Большая часть загрязнений имеет органическое происхождение, т.е. гидрофобна, минеральные частицы — гидрофильны, но могут быть и гидрофобизированы жировой частью загрязнений.

Так как частицы загрязняющих веществ по своей природе гидрофобны, то даже при высокой температуре моеющее действие одной воды очень мало. Применение коллоидных ПАВ существенно облегчает ее моеющее действие. Моющее действие включает в себя ряд коллоидно-химических процессов: адсорбцию, эмульгирование, стабилизацию суспензий и пенообразование. Мыла обеспечивают все эти стадии, благодаря своему универсальному составу.

На первой стадии моющее действие начинается с адсорбции ПАВ — мыла на частицах или капельках загрязненной поверхности. Молекулы ПАВ постепенно проникают между загрязняющими частицами и очищенной поверхностью, создавая так называемое раскливающее действие, которое отрывает частицу загрязнения от поверхности /рис. II/.

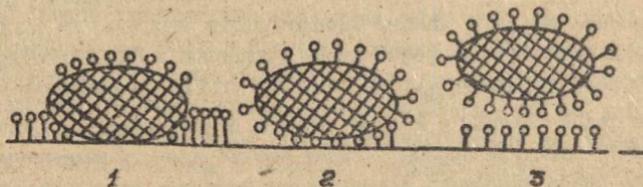


Рис. II. Схема моющего процесса:

- 1 — адсорбция молекул мыла на твердой грязевой частице и отмываемой поверхности;
- 2 — отделение частицы от поверхности;
- 3 — грязевая частица с адсорбционным слоем в растворе.

В присутствии в воде ПАВ понижается поверхностное натяжение раствора, тем самым улучшается смачивание загрязненной поверхности моющей жидкостью. Это способствует проникновению жидкости в тонкие капилляры отмываемой поверхности, в которые чистая вода проникнуть не может. Молекулы мыла, адсорбируясь на поверхности волокна и частицах твердых или жидких загрязнений, создают хорошо гидротированный адсорбционный слой, что и обуславливает возникновение раскливающего давления. Это способствует отрыву частиц загрязнений от поверхности волокна и переходу их в моющую жидкость.

Во второй стадии моющее действие сводится к образованию устойчивых суспензий или эмульсий из маслообразных, сажевых и дру-

гих загрязнений. Адсорбированные грязевые частицы в водном растворе образуют устойчивую суспензию, а адсорбированные масляные капли - устойчивую эмульсию. Молекулы ПАВ являются стабилизаторами образующихся суспензий или эмульсий. Адсорбционные пленки на поверхности частиц загрязнений придают этим частицам высокую агрегативную устойчивость и предупреждают их прилипание к поверхности в другом месте.

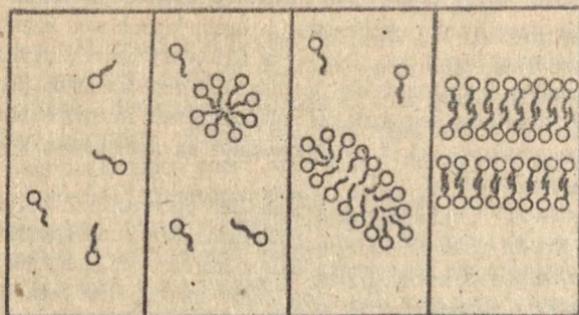
На этой стадии процесса коллоидные ПАВ проявляют свою специфичность, определяемую их молекулярным действием. Эта особенность отражается в склонности коллоидных ПАВ к мицеллообразованию.

Растворение коллоидных ПАВ происходит иначе, чем всех прочих веществ: после достижения предела растворимости они не выпадают в виде осадка или жидкости, а образуют в растворителе конгломераты размерами от нескольких нанометров до микрометра, называемые мицеллами.

Причиной мицеллообразования является наличие в молекуле сильно полярной группы и гидрофобного радикала. Одна из групп обуславливает тенденцию к растворимости, другая - препятствует ей. При образовании конгломератов возникает энергетически наиболее выгодное состояние системы: гидрофильные группы окружены гидрофильными, а гидрофобные - гидрофобными.

Устойчивость образующихся мицелл определяется установившимся динамическим равновесием: скорости вхождения частиц в мицеллы и покидания их выравниваются. Максимально возможная концентрация, при которой коллоидные ПАВ еще находятся в водном растворе в молекулярной /ионной/ форме, т.е. критическая концентрация мицеллообразования /КЦМ/ не велика и изменяется в пределах 10^{-5} - 10^{-3} моль/л. При малых концентрациях моющих средств образуется молекулярный /ионный/ раствор /рис. 12, а/. Затем, по мере роста концентрации коллоидных ПАВ, образуются мицеллы сферической формы /рис. 12, б/. Выше этих концентраций в растворах образуются мицеллы, форма которых зависит от концентрации ПАВ.

За счет частичной диссоциации полярных групп возникает двойной электрический слой, развиваются силы отталкивания и система стабилизируется. Стабилизирующее действие неионогенных ПАВ, видимо, обеспечивается возникающим расклинивающим давлением, за счет уменьшения энтропии или возрастания энтальпии. И тот и другой эффект повышает агрегативную устойчивость образуемых мицелл.



а б в г
 Рис. 12. Схема образования мицелл в растворах коллоидных ПАВ.
 а - молекулярный разбавленный раствор ПАВ;
 б - раствор ПАВ с пластичными мицеллами;
 в - раствор ПАВ с пластичными мицеллами;
 г - концентрированный мицеллярный раствор ПАВ.

При более высоких концентрациях ПАВ в растворах образуются мицеллы уже иного строения: пластинчатые мицеллы, состоящие из двух слоев ПАВ, обращенных друг к другу углеводородными цепями /рис. 12 в, г/. Они заряжены гораздо более слабо, чем сферические, что ослабляет диссоциацию ионогенных групп, и это приводит при достаточно высокой концентрации к образованию геля.

Следует отметить, что мицеллообразование может проявляться не только в коллоидных ПАВ, но и в растворах ПАВ в углеводородах. В этом случае ориентации молекул ПАВ обратная: молекулы ориентированы в мицелле полярными группами внутрь молекулы, а углеводородными концами обращены к растворителю.

Благодаря мицеллярному строению ПАВ способны "растворить" вещества органического происхождения, частицы сажи и т.д. Это явление называется солюбилизацией. Механизм этого процесса заключается в проникновении неполярных молекул веществ в неполярное ядро мицеллы. При солюбилизации в пластинчатых мицеллах неполярные молекулы внедряются между слоями молекул ПАВ и располагаются среди их неполярных углеводородных цепей. В случае непоно-

генных ПАВ молекулы органического вещества не проникают в глубь мицелл, а располагаются на их периферии, образуя, по-видимому, водородную связь с ПАВ. Сольбилизация ведет к образованию устойчивых коллоидных систем.

Сольбилизация и, следовательно, моющее действие мыла определяется концентрацией ПАВ и температурными условиями. Количество сольбилизированного вещества возрастает с увеличением концентрации ПАВ. Для неионогенных ПАВ моющее действие всегда уменьшается при повышении температуры, в случае ионогенных — существует оптимальная температура, выше и ниже которой сольбилизации падает. Это имеет практическое значение, т.к. позволяет определить оптимальный режим моющего действия мыла. Важным является и то обстоятельство, что неионогенные ПАВ могут использоваться при обычных /не повышенных/ температурах.

Дальнейшее действие мыла связано с пенообразованием и удалением водой пены вместе с загрязнением. Трение, перемешивание, кипячение и т.д. способствуют взаимодействию моющих средств с загрязненной поверхностью и повышает эффективность применения моющих средств, т.к. при механической обработке образующаяся пена увлекает за собой загрязнения.

Используемые мыла плохо растворяются в холодной воде, поэтому моющее действие их усиливается при повышении температуры до 60°C. При более высокой температуре моющее действие вновь падает, т.к. ухудшается мицеллообразование /ослабляется межмолекулярные связи и усиливается их молекулярно-кинетическое движение/ и снижаются структурно-механические свойства адсорбционных слоев.

Следует также иметь в виду, что вода, используемая для стирки, должна быть относительно мягкой, т.к. в жесткой воде обычные мыла образуют нерастворимые кальциевые и магниевые соли пальмитиновой и стеариновой кислот. Поэтому они даже загрязняют отмываемые поверхности /особенно пористые по своей структуре/. Для умягчения воды добавляют, как правило, растворимые фосфаты. При этом мешающее влияние солей кальция и магния устраняется за счет их связывания в нерастворимые соединения.

Очень эффективно применение новых синтетических моющих средств. Они имеют и некоторые преимущества: не требуют смягчения воды, проявляют моющее действие не только в слабощелочной, но и в ней-

тральной и кислой среде, отмывает поверхность при более низкой температуре, чем жировое мыло, мощный процесс с синтетическими средствами идет значительно быстрее. Кроме того, их применение позволяет экономить огромные количества пищевых жиров.

Свойства коллоидных ПАВ проявляют почти все дубящие вещества, являющиеся, как известно, производными многоатомных фенолов, в которых полимерными и ионогенными группами являются фенольные и карбоксильные группы. Образование мицелл в водных растворах танидов обуславливается не только агрегацией молекул по гидрофобным участкам, но и возникновением водородных связей. Показано, что мицеллярный вес продуктов ассоциации в растворах дубящих веществ составляет примерно 20 000, в то время как молекулярный вес танидов колеблется в пределах 1000-2000. Таким образом, мицелла в этом случае состоит из 10-20 молекул.

Особенности, свойственные растворам коллоидных ПАВ, характерны и для красителей. Ионогенными группами у коллоидных красителей служат карбоксильные, фенольные, сульфо- и амино-группы и т.д. Растворы этих красителей сходны с растворами высокомолекулярных соединений - они обладают сравнительно высокой агрегативной устойчивостью и способны диспергироваться в чистой воде. Благодаря большому объему молекул красителей ассоциация их в растворах весьма выражена и сильно зависит от концентрации, температуры, pH системы, присутствия электролитов и т.д. Многие красители, дающие коллоидные растворы в воде, в спирте образуют молекулярные растворы.