

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ДЕПАРТАМЕНТ НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПОЛИТИКИ
И ОБРАЗОВАНИЯ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Физико-химические основы
производства пищевых продуктов**

**Учебное пособие
для обучающихся по направлениям подготовки
19.03.04 Технология продукции и организация общественного
питания; 19.03.01 Биотехнология; 19.03.03 Продукты питания
животного происхождения**

**Персиановский
2019**

УДК 637

ББК 36.9

Ф 50

Рецензенты: **Алексеев А.Л.**, д-р биол. наук., профессор каф. пищевых технологий Донского ГАУ;
Тариченко А.И., д-р с.-х. наук, и.о. зав. каф. товароведения и экспертизы товаров Донского ГАУ

Ф50 Физико-химические основы производства пищевых продуктов : учебное пособие для обучающихся по направлению подготовки 19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания; 19.03.01 Биотехнология; 19.03.03 Продукты питания животного происхождения / сост.: П.С. Кобыляцкий; Донской ГАУ. – Персиановский : Донской ГАУ, 2019. - 257 с.

В учебном пособии рассмотрены технологические процессы производства и свойства продуктов питания животного и растительного происхождения, изменения основных веществ пищевых продуктов. Пособие предназначено для обучающихся в помощь при освоении дисциплин направления подготовки 19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания; 19.03.01 Биотехнология; 19.03.03 Продукты питания животного происхождения

УДК 637

ББК 36.9

Утверждено на заседании методической комиссии биотехнологического факультета протокол № 9 от 24 апреля 2019 г.

Рекомендовано к изданию методическим советом университета протокол № 4 от 30.05.19 г.

© ФГБОУ ВО Донской ГАУ, 2019

©Кобыляцкий П.С., составление, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

стр.

1	ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС	5
	ПРОИЗВОДСТВА ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ	
1.1	Механические процессы	7
1.2	Гидромеханические процессы	9
1.3	Тепловые процессы	10
1.4	Принципы и методы консервирования	17
2	СВОЙСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ	24
2.1	Структурно-механические свойства пищевых продуктов	24
2.2	Состояние влаги в продуктах	29
2.3	Набухание и студнеобразование	37
2.4	Эмульсионные и пенообразные структуры	48
2.5	Адгезионные свойства пищевой продукции	60
3	ИЗМЕНЕНИЯ ОСНОВНЫХ ВЕЩЕСТВ	64
	В ПРОЦЕССЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ	
3.1	Изменения углеводов при технологической обработке пищевых продуктов	64
3.2.	Физико-химические свойства и изменения белков при технологической обработке продуктов	149
4	ПЕРВИЧНАЯ И ТЕПЛОВАЯ ОБРАБОТКА	213
	ПЛОДОВ И ОВОЩЕЙ	
4.1	Первичная обработка плодов и овощей	213

4.2	Тепловая обработка плодов и овощей	228
	Список используемой литературы	257

1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

Технологический процесс производства пищевой продукции состоит из ряда стадий и операций, включающих прием и хранение сырья, производство полуфабрикатов, готовых изделий и их реализацию.

Продовольственные товары можно подразделить на сырье, полуфабрикаты и готовую к употреблению продукцию.

Сырье - это продукты, из которых готовая к употреблению пищевая продукция производится по полной технологической схеме.

Полуфабрикаты - продукты, готовая к употреблению пищевая продукция из которых производится по сокращенной технологической схеме.

Готовая продукция - изделия, которые реализуются на предприятиях общественного питания.

На разных стадиях технологического процесса образуются отходы, которые в зависимости от последующего использования подразделяют на пищевые, кормовые и технические.

Пищевые отходы после соответствующей обработки употребляют в пищу (икра и молоки рыб, хрящи осетровых рыб, кости и др.).

Кормовые отходы используют в качестве корма скоту. Состоят они из остатков готовой пищи и очистков овощей, кроме картофельных, которые идут на получение крахмала.

Технические отходы (жир промывных вод и др.) применяют в качестве сырья для различных отраслей промышленности.

Важными нормативными документами для предприятий пищевой промышленности являются отраслевые стандарты, технические условия и технологические инструкции, которыми руководствуются при составлении сборников рецептур. Приводимые в сборниках рецептур нормы расхода сырья и выхода полуфабрикатов и готовых изделий являются обязательными.

Отраслевыми стандартами и техническими условиями определяются

требования к качеству сырья, полуфабрикатов и готовых изделий, условия и сроки их хранения, правила упаковки и транспортировки, порядок приема и условия реализации. В технологических инструкциях приводятся способы обработки сырья для приготовления различных полуфабрикатов, а также даются рекомендации по их правильному использованию.

В технологическом процессе производства пищевой продукции выделяют две стадии - первичную и тепловую обработку продуктов.

Задача первичной обработки сырья состоит в производстве полуфабрикатов, используемых для приготовления готовых изделий. Первичная обработка включает размораживание продуктов, удаление загрязнений, несъедобных частей, деление продуктов на части, имеющие неодинаковую пищевую ценность, придание им соответствующей формы, размера, компоновку продуктов между собой и др.

Главная задача тепловой обработки - это доведение полуфабрикатов до готовности, которая характеризуется определенными органолептическими показателями (консистенция, вкус, запах, цвет), а также соответствующей температурой. Многие продукты после тепловой обработки размягчаются и приобретают лучший внешний вид, вкус и запах. Все это благоприятно сказывается на усвояемости пищи. Кроме того, тепловая обработка способствует обеззараживанию пищи, так как высокая температура губительно действует на микроорганизмы, которыми обсеменены многие продукты.

Первичная и тепловая обработка пищевых продуктов включает следующие группы процессов: механические, гидромеханические, тепловые, биохимические и химические.

Механический процесс представляет собой механическое воздействие на продукт: сортирование, измельчение, перемешивание, взбивание, прессование, дозирование и формование.

Гидромеханический процесс заключается в гидромеханическом воздействии на обрабатываемый продукт, а именно: мойка, замачивание,

осаждение, фильтрование.

В основе тепловых процессов лежит разность температур взаимодействующих сред: нагревание, охлаждение (в естественных условиях и с применением искусственного холода), выпаривание, конденсация.

Биохимические процессы (брожение и др.) вызываются ферментами, химические - введением веществ, реагирующих с составными частями продукта в заданном направлении.

Все процессы сопровождаются изменениями физических, химических и органолептических свойств продуктов.

Электрофизические способы - это способы полиинфракрасного нагрева, СВЧ, УФ.

1.1. Механические процессы

К механическим процессам при производстве продуктов питания относят: сортирование, измельчение, перемешивание, прессование, дозирование, формование, взбивание, панирование и др.

Сортирование. Различают два вида деления продуктов:

- по качеству (цвет, состояние поверхности, консистенция);
- по размеру на фракции (сортирование по крупности).

В первом случае сортирование производят вручную на переборочных машинах путем органолептического осмотра продуктов (корне- и клубнеплоды, овощи, фрукты) с удалением неполноценных экземпляров, во втором - путем просеивания (для отделения примесей) и калибрования по фракциям.

При просеивании через ячейки сита проходят частицы продукта, размер которых меньше этих ячеек (проход), а на сите в виде отходов остаются частицы размером, превышающим размер отверстий сит (сход). Для просеивания применяют металлические сита (решета) со штампованными отверстиями, проволочные из круглой металлической проволоки, а также сита из шелковых, капроновых нитей и других материалов.

Сортирование продуктов по размерам (калибровку) производят в процессе первичной обработки для уменьшения их отходов и увеличения производительности машин при механизированной очистке овощей.

Измельчение - это процесс механического деления обрабатываемого продукта на части для его лучшего технологического использования. В зависимости от вида сырья и его структурно-механических свойств используют следующие способы измельчения: резание (разрезание), дробление, размалывание, протираание.

Резанию подвергают продукты, обладающие высокой влажностью (мясо, рыба, корнеплоды, овощи, плоды и др.), дроблению - продукты с низкой влажностью (зерно, сухари, некоторые пряности).

Резанием очищают и зачищают продукты, производят отделение костей при разделке мясных туш и рыбы. В процессе резания продукты делят на части определенной или произвольной формы (куски, пласты, кубики, брусочки и др.) или измельчают (фарши, котлетная масса и др.).

Режут продукты специальными машинами (мясорубки, овощерезательные машины и др.), рабочими органами которых являются ножи различных конструкций. Для измельчения твердых продуктов, обладающих высокой механической прочностью (например, кости), применяют пилы.

Превращение продуктов в мелкодисперсную массу осуществляют в специальных терочных машинах либо вручную с помощью ручных и механизированных терок (производство соков с мякотью, крахмала и др.).

Для измельчения вареных продуктов с целью получения пюре применяют протирачные машины, оказывающие на продукт комбинированное воздействие: раздавливание его лопастями с одновременным продавливанием через отверстия сит, кромки которых дополнительно разрезают продукт.

Перемешивание. Процессы перемешивания используют при производстве фаршей и котлетной массы из измельченного сырья (мясо, рыба, овощи).

Приготовление ряда изделий (салаты, винегреты) также требует механического перемешивания разнородных продуктов с целью получения однородной массы.

При подготовке пластичных масс, например, замесе теста различной консистенции, производят смешивание ряда компонентов: воды, муки, дрожжей, сахара, жира и т. п. При дальнейшем перемешивании тесто приобретает определенные физико-химические свойства, связанные с биохимическими процессами, происходящими вследствие взаимодействия компонентов.

Прессование продуктов применяют обычно для разделения их на две фракции: жидкую (соки) и плотную (жом).

В процессе прессования разрушается клеточная структура продукта, в результате чего из клеток выделяется сок. Его выход зависит от степени сжатия продукта. Осуществляют прессование с помощью шнековых прессов непрерывного действия (экстракторы различных конструкций).

Дозирование и формование. Поскольку на пищевых предприятиях продукция отпускается в соответствии с установленными нормами выхода (масса, объем), существенное значение имеют процессы деления продуктов на порции (дозирование) и придания им определенной формы (формование).

Процессы дозирования и формования осуществляются вручную и с помощью машин (котлетоформовочных, для приготовления пельменей и вареников, пончиков и др.).

Взбивание жидких продуктов (яичный белок, сливки и др.) производят с целью обогащения их воздухом и получения пен различной дисперсности (белковые кремы, взбитые сливки, муссы и др.).

Панирование - это нанесение панировки на поверхность полуфабриката (для обеспечения сочности структуры).

1.2. Гидромеханические процессы

Гидромеханическое воздействие на продукты, необходимое для

удаления с их поверхности загрязнений и снижения бактериальной обсемененности, состоит в замачивании некоторых видов продуктов с целью интенсификации процессов тепловой обработки.

Мойка. Почти все продукты, поступающие на пищевые предприятия, моют в обязательном порядке. Мытье корне- и клубнеплодов производят механизированным способом в моечных машинах, а также вручную в ваннах с проточной водой. Некоторые виды продуктов (мясные туши, полутуши) моют с помощью фонтанирующих резиновых щеток. Моют также некоторые виды круп.

Замачивание ряда продуктов обеспечивает интенсификацию процессов тепловой обработки.

Осаждение, фильтрование. Фильтрование - это деление суспензий на жидкую и твердую части путем пропуска их через пористую перегородку (ткань, сито), способную задерживать взвешенные частицы и пропускать фильтрат. Данный способ обеспечивает почти полное освобождение жидкости от взвешенных частиц.

Осаждение - выделение твердых или жидких частиц из суспензий и эмульсий под действием силы тяжести (в отстойниках) или центробежной силы (в центрифуге, гидроциклоне и других аппаратах). После завершения осаждения получают осветленную жидкость и осадок.

1.3. Тепловые процессы

Тепловая обработка продуктов является основным приемом в технологическом процессе производства. Нагревание продукта с использованием различных сред, передающих тепло, вызывает изменения его структурно-механических, физико-химических и органолептических свойств, которые в совокупности определяют степень готовности продукта.

Нагревание продуктов до определенной температуры (как правило, не ниже 80 °С) имеет также большое санитарно-гигиеническое значение. Пищевые продукты почти всегда обсеменены микроорганизмами. Их

нагревание хотя и не обеспечивает полной стерильности продукта, но оказывает губительное действие на большинство плесневых и бесспорных бактерий, а также вызывает переход спорообразующих бактерий в неактивную форму, обеспечивая тем самым их полную безвредность для организма человека.

Тепловая обработка продуктов осуществляется различными способами: погружением в жидкую среду; обработкой паровоздушной и пароводяной смесями, острым паром; контактным нагревом; нагревом в поле токов СВЧ; инфракрасным облучением, а также путем комбинирования перечисленных способов.

Для сохранения качества продуктов (в первую очередь скоропортящихся) используют охлаждение. В условиях пониженных температур подавляется развитие микроорганизмов и замедляются нежелательные биохимические процессы, протекающие в продуктах.

Охлаждение применяют также для осуществления определенных технологических процессов: взбивания пены, студнеобразования, раскатки слоеного теста и др.

1.3.1. Основные способы тепловой обработки продуктов

Основными способами тепловой обработки продуктов являются варка и жарка. Каждый из этих способов характеризуется большим разнообразием тепловых режимов. Параметрами процессов тепловой обработки продуктов служат вид теплоносителя, соотношение массы продукта и греющей среды, температурный режим.

Варка. В процессе варки продукты нагревают в жидкой среде (вода, бульон, молоко) или в среде насыщенного водяного пара. Различают два режима варки. При первом жидкость нагревают до кипения, после чего нагрев ослабляют и дальнейшую тепловую обработку продукта производят при слабом кипении.

При втором режиме жидкость нагревают до кипения, затем прекращают подвод энергии и доводят продукт до готовности за счет аккумулированного

тепла.

Варку продуктов можно производить острым паром, используя специальные пароварочные шкафы различной конструкции.

Технологический процесс приготовления некоторых блюд должен осуществляться при температуре, не превышающей 90 °С, с её сохранением в течение всего периода обработки. Для этой цели применяют водяную баню с регулированием температуры греющей среды или наплитную посуду: в одну наливают жидкость (воду), нагревают её до необходимой температуры и ставят в неё другую с продуктом.

Варку можно осуществлять при избыточном давлении (в автоклавах) и пониженном (в вакуум-аппаратах). В первом случае температура нагреваемой среды повышается, что ускоряет варку (например, варка костей). Однако такая интенсификация тепловой обработки продуктов не всегда технологически целесообразна. Объясняется это тем, что применение высоких температур (порядка 115-130 °С) наряду с ускорением тепловой обработки продуктов приводит к ухудшению их качества и пищевой ценности.

Применение вакуум-аппаратов позволяет проводить тепловую обработку при температуре нагреваемой среды менее 100 °С и сохранять высокое качество обрабатываемых продуктов.

Припускание - это доведение продукта до готовности с использованием небольшого количества жидкости. Данный способ применяют в основном при тепловой обработке продуктов с высоким содержанием влаги.

Некоторые продукты припускают без добавления жидкости - в собственном соку, выделяющемся при их нагревании.

В процессе припускания нижняя часть продукта погружена в кипящую среду, а верхняя - подвергается воздействию пара. Последний, соприкасаясь с пищевыми продуктами, конденсируется, выделяя скрытую теплоту парообразования, и наряду с кипящей водой нагревает продукты, доводя их до состояния готовности. Если варка продуктов может осуществляться как в открытой, так и в закрытой посуде, то припускание - только в закрытой.

К продукту, полученному в результате припускания, приближается по своим органолептическим свойствам продукт, доведенный до готовности в СВЧ-аппарате. Особенностью нагрева в этом аппарате является прогрев пищевых продуктов по всему объему благодаря способности электромагнитного поля вызывать колебания поляризованных молекул.

При этом способе используется принцип диэлектрического нагрева, при котором в камере СВЧ-аппарата прогревается только продукт.

Из-за потерь тепла в окружающую среду температура периферийных слоев продукта ниже, чем центральных, и на его поверхности не образуется специфическая корочка.

Большим преимуществом этого способа нагрева является быстрота доведения продукта до готовности. Продолжительность тепловой обработки по сравнению с традиционным способом уменьшается в 5-10 раз. СВЧ-нагрев наиболее эффективен при изготовлении вторых блюд, а также при разогревании замороженных готовых изделий.

При СВЧ-нагреве в продуктах полнее сохраняются пищевые вещества, исключается пригорание изделий, улучшаются вкусовые качества приготовляемой пищи и санитарно-гигиенические условия труда обслуживающего персонала.

Жарка. Различают следующие приемы жарки:

- на жарочной поверхности с небольшим количеством жира;
- во фритюре путем погружения в большое количество нагретого жира, помещенного в жарочную ванну;
- в закрытой камере жарочного шкафа.

Разновидностью жаренья в закрытой камере жарочного шкафа является выпечка мучных изделий.

В качестве среды, передающей тепло, используют нагретый жир, способствующий равномерному обогреву продукта и исключаящий локальные перегревы.

В начальный период жарки расплавленный жир обеспечивает

равномерный нагрев поверхности продукта от температуры, не превышающей 100 °С. При этом поверхностный слой продукта обезвоживается за счет испарения влаги и процесса термовлагопроводности, вызывающего перенос влаги в направлении движения потока тепла - от поверхностного слоя продукта к центру.

Дальнейший нагрев обезвоженного поверхностного слоя продукта вызывает термический распад веществ, входящих в его состав, с образованием новых химических веществ (частью, летучих), обладающих специфическим ароматом и вкусом. Начинается этот процесс примерно при температуре около 105 °С и усиливается при дальнейшем повышении температуры. Нагрев свыше 135 °С приводит к ухудшению органолептических показателей продукта в связи с образованием веществ, обладающих запахом и вкусом горелого.

Жарка с небольшим количеством жира. Продукт помещают на жарочную поверхность с небольшим количеством жира, в результате чего поверхность продукта быстро обезвоживается и покрывается корочкой. Для получения корочки с обеих сторон продукт переворачивают или перемешивают. Передача тепла внутренней части продукта производится за счет его теплопроводности.

Жаренье сырых продуктов осуществляют до полной готовности или до полуготовности (обжаривание) с последующей дополнительной тепловой обработкой. Температурный режим, используемый при этом способе жаренья, можно варьировать в зависимости от вида продукта.

В процессе приготовления изделий из жидкого теста (например, при жаренье блинной ленты на жаровне с вращающимся барабаном) жарочную поверхность жиром не смазывают, жаренье происходит за счет жира, выпрессовываемого из теста.

Жарка путем погружения в жир (во фритюре). Продукт полностью погружают в нагретый жир, что приводит к образованию корочки одновременно на всей его поверхности. В этом случае передача тепла от

нагреваемой среды продукту осуществляется теплопроводностью и отчасти конвекцией. Жаренье во фритюре может производиться плавающим или погруженным способом, причем производительность второго значительно выше.

Жаренье во фритюре находит широкое применение при доведении до готовности таких продуктов, как картофель, рыба, а также различных видов мучных изделий (пирожки, пончики) и может осуществляться с использованием аппаратов периодического и непрерывного действия.

Жарка в камере жарочного шкафа (радиационно-конвективный способ). Продукт помещают в жарочный шкаф, где его нагревание происходит за счет радиации от излучателей и нагретых поверхностей камеры и частично благодаря теплопроводности горячего пода и конвекции перемещающихся потоков воздуха.

Выпечку изделий из теста также осуществляют радиационно-конвективным способом в жарочных, пекарских шкафах и хлебопекарных печах при различных температурных режимах в зависимости от вида полуфабриката.

Жарка в поле ИК-излучений. Продукт (мясо, рыба) жарят на открытом огне (без дымообразования), помещая его на металлическую решетку, предварительно смазанную жиром. Можно также нанизывать продукт на вертел или шпажку (шашлык) и жарить до готовности, медленно поворачивая над источником тепла. Этот способ используют при жаренье продукта в специальных аппаратах - электро-грилях, где он подвергается воздействию излучения электронагревательных элементов.

ИК-поле проникает в продукт на сравнительно большую глубину, вследствие чего такой вид нагрева можно считать промежуточным между поверхностным и объемным.

Применение ИК-нагрева позволяет сокращать продолжительность процесса тепловой обработки по сравнению с традиционным способом, уменьшать металлоемкость и размеры аппаратов, автоматизировать

производство и получать продукты высокого качества.

1.3.2. Комбинированные способы тепловой обработки

Тушение. При тушении продуктов используют, как правило, два приема тепловой обработки: предварительное обжаривание до образования корочки и последующее припускание с добавлением пряностей и приправ. Тушение производят в закрытой посуде.

Запекание. Прием запекания применяют для получения поджаристой корочки на поверхности продуктов, уже прошедших тепловую обработку (каши, макароны, мясо и др.) или доведенных до полуготовности. Некоторые виды продуктов (рыба, баранина) запекают в сыром виде. Запекание производят с добавлением соусов, яиц, молока и т.п.

Комбинированную тепловую обработку пищевых продуктов можно производить в поле СВЧ (объемный нагрев) с последующим обжариванием в ИК-поле. Такая обработка продуктов позволяет реализовывать преимущества обоих способов нагрева и осуществлять процесс приготовления пищи в условиях оптимального режима. Комбинированный СВЧ- и ИК-нагрев происходит в аппаратах периодического и непрерывного действия, снабженных СВЧ- и ИК-генераторами, при этом последовательность и продолжительность воздействия СВЧ- и ИК-поля на продукт могут меняться в зависимости от требований технологического процесса.

1.3.3. Вспомогательные приемы тепловой обработки

К вспомогательным приемам тепловой обработки относят опаливание, бланширование, обжаривание (в частности, круп) и др.

Опаливание осуществляют для сжигания шерсти, волосков, находящихся на поверхности обрабатываемых продуктов (головы, конечности крупного рогатого скота, тушки птиц и др.). Производят его с помощью газовых горелок.

Бланширование (ошпаривание) - это кратковременное (от 1 до 5 мин) воздействие на продукты кипящей воды или пара.

Используют данный прием для облегчения последующей механической

очистки продуктов, разрушения ферментов, оказывающих нежелательное действие на очищенные от поверхностных оболочек продукты, удаления привкуса горечи.

Пассерование - это процесс кратковременного нагревания продукта с жиром. Используется пассерование для обработки ароматических кореньев, лука с целью сохранения в жировых растворах ароматических веществ, а также придания продуктам особого вкуса. Пассеруют также муку (с жиром и без него), которая в зависимости от температуры нагрева приобретает различные оттенки цвета, вкуса и др.

Термостатирование применяется для сохранения продуктами заданной температуры, а также для их доставки в горячем состоянии к месту потребления.

1.4. Принципы и методы консервирования

Технологические процессы любого производства должны осуществляться с учётом получения продукции, способной сохраняться более длительное время. Для увеличения сроков хранения пищевых продуктов их подвергают специальной обработке - консервированию.

Все методы консервирования по своей научной основе могут быть подразделены на следующие группы:

I. Физические методы консервирования:

- 1) применение низких температур:
 - охлаждение (медленное и быстрое);
 - замораживание (медленное и быстрое);
- 2) применение высоких температур:
 - пастеризация (медленная и быстрая);
 - стерилизация (медленная и быстрая);
- 3) применение лучистой энергии:
 - токов высокой частоты;
 - ультрафиолетовых лучей;
 - у-лучей радиоактивных элементов;

4) применение ультразвука;

5) фильтрация.

II. Физико-химические методы консервирования:

1) сушка (сублимационная, конвективная, контактная);

2) применение высокого осмотического давления:

- с помощью сахара (более 60 %);

- с помощью поваренной соли (8.. 14 %).

III. Химические и биохимические методы консервирования:

1) добавление пищевых кислот (молочной, уксусной);

2) консервирование этиловым спиртом;

3) хранение продуктов в среде углекислого газа;

4) внесение антисептиков (SO₂, уротропина, сернистой кислоты);

5) консервирование фитонцидами;

6) копчение;

7) использование антибиотиков.

I. Физические методы консервирования.

В основе физических методов консервирования лежат физические явления.

Применение низких температур используется для охлаждения и замораживания продуктов.

Охлаждение - понижение температуры продуктов до минимума (0-1 °С), при этом не происходит замерзание свободной влаги, находящейся в продуктах.

Охлаждение не вызывает уничтожения микроорганизмов и инактивации ферментов, но значительно замедляет все микробиологические и биохимические процессы. Положительная особенность охлаждения - почти полное сохранение первоначальных полезных свойств продукта. Недостаток этого метода - ограничение срока хранения, поэтому чаще применяют замораживание.

Замораживание - охлаждение продуктов ниже точки замерзания, т.е. до

температуры, при которой свободная и физически связанная вода переходит в лёд. Замораживание осуществляется при температуре $-20-25^{\circ}\text{C}$ и ниже, до -36°C . В замороженных продуктах приостанавливается действие большинства ферментов, а следовательно, и биохимических процессов, не происходит развития и микроорганизмов. Замораживают рыбу, мясо, овощи, фрукты. Замораживание не вызывает инактивации ферментов и не уничтожает микрофлору, после размораживания быстро развиваются микроорганизмы и возникают биохимические процессы. Недостаток замораживания - потеря влаги, веса и изменение белков.

Применение высоких температур. Основой данного метода консервирования является малая устойчивость микроорганизмов и ферментов к нагреванию. Различают стерилизацию и пастеризацию.

Пастеризация - нагревание продуктов до температуры $60 \dots 100^{\circ}\text{C}$, обычно 60.65°C в течение 30-40 мин (медленная); применяется для увеличения сроков хранения соков, молока, пива. При нагревании до $85-100^{\circ}\text{C}$ уничтожаются клетки микробов, споры же сохраняют жизнеспособность. Иногда, чтобы уничтожить образовавшиеся из спор микробы, через 2-3 ч повторяют пастеризацию.

Стерилизация используется для полного уничтожения микробов в продуктах прогревом в течение 20-40 мин при температуре $110-120^{\circ}\text{C}$ и высоком давлении. При стерилизации уничтожаются микроорганизмы и их споры, инактивируются ферменты, продукт стерилен. Стерилизацию применяют при консервировании овощей, рыбы, мяса. Недостатки стерилизации: высокая температура отрицательно влияет на качество белков - они денатурируют, витамины разрушаются, жиры окисляются. Где можно обойтись без стерилизации - используют пастеризацию.

Применение лучистой энергии близко к термической обработке пищевых продуктов. К этим способам относится обработка продукта ультрафиолетовыми лучами, токами высокой частоты (100-1000 Гц). Эти методы эффективны по своему действию. С помощью токов высокой частоты

прогрев идёт на всю глубину продукта равномерно, изменения компонентов незначительны, микроорганизмы погибают. Данный метод может применяться для стерилизации консервов в стеклянной таре, для варки и сушки продуктов непосредственно в упаковке - ящиках, бумаге.

Ультрафиолетовые лучи используются для обеззараживания складских помещений и стерилизации поверхности мясных туш и колбасных изделий.

Стерилизующими свойствами обладают также рентгеновские и у-лучи радиоактивных изотопов (10 Гц и выше), но это дорогостоящие методы.

Применение ультразвука (20 кГц) - это механическая стерилизация. Ультразвук способен вызывать изменения веществ, инактивировать ферменты, мгновенно разрушать клетки микробов. Метод эффективен, используется в молочной промышленности.

Фильтрация - механическая стерилизация, применяемая для обеззараживания соков и заключающаяся в их фильтрации через пористые обеспложивающие фильтры.

II. Физико-химические методы консервирования.

Сушка - обезвоживание продуктов, основанное на удалении влаги в такой степени, чтобы исключить или замедлить биохимические, химические и физические процессы. Сушка пищевых продуктов может производиться с помощью тепла и холода (сублимационная сушка).

Сублимационная сушка производится путём создания глубокого вакуума и низких температур. Вода быстро превращается в кристаллы льда, которые испаряются в вакууме. Сублимационная сушка сохраняет пищевую ценность продуктов, в том числе витаминную, но дорого стоит.

Тепловая сушка может осуществляться в естественных условиях (в промышленных - применяется редко); в искусственных условиях - с применением специальных сушильных установок при определённых условиях их работы (относительной влажности и температуры), а также сушка инфракрасными лучами (сухари, макаронные изделия).

При высушивании необходимо соблюдать определённые условия:

- в процессе высушивания не должно быть разрушения витаминов за счёт окислительного действия ферментов;
- следует предохранять продукт от длительного воздействия воздуха, чтобы не окислялись жиры, красящие вещества, не образовывались тёмноокрашенные продукты - меланины и меланоидины;
- необходимо стремиться предотвратить необратимую денатурацию белков.

Чтобы продукты при сушке не окислялись и не темнели, их подвергают короткой температурной обработке паром или горячей водой.

Применение высокого осмотического давления достигается добавлением поваренной соли или сахара (повышением концентрации водорастворимых веществ), при этом происходит обезвоживание протоплазмы. Нарушается процесс дыхания, питания и размножения. Плазмолиз может быть обратимым и необратимым. Высокое осмотическое давление вызывает полную гибель микроорганизмов. Сахароза - сильный дегидрататор, повышающий осмотическое давление.

Для нормального развития клетки нужно, чтобы осмотическое давление в ней было немного больше, чем в окружающей среде. Если повысить осмотическое давление в окружающей среде, происходит явление плазмолиза. Клетка либо погибает, либо на время теряет свою жизнедеятельность, так как протоплазма сжимается. Данное свойство сахаров используется в кондитерской промышленности, при консервировании ягод, сгущении молока. Консервирование основано на повышении осмотического давления.

Аэробные микроорганизмы в среде поваренной соли не развиваются. Применяется слабое, среднее и сильное соленье. Чем больше используется поваренной соли, тем дольше хранится продукт и тем хуже его качество. Соль приводит к порче белков, они укрепляются, ионы Cl ингибируют действие протеиназы.

III. Химические и биохимические методы консервирования.

Эти методы связаны с изменением состава продуктов в результате

добавления к ним каких-либо консервирующих веществ или же образования этих веществ в результате биохимических процессов, протекающих под действием ферментов, выделяемых некоторыми видами микроорганизмов.

Добавление пищевых кислот создаёт рН среды, неблагоприятной для размножения микроорганизмов. Консервирование молочной кислотой основано на молочнокислом брожении. Накопление 0,7-1,5 % молочной кислоты препятствует развитию гнилостных микроорганизмов и способствует сохранению продуктов.

Добавление уксусной кислоты в количестве 1-2 % в виде маринадов замедляет развитие микробов и способствует удлинению сроков хранения продуктов.

Хранение продуктов в среде углекислого газа. Наличие углекислого газа в атмосфере в количестве 20...30 % замедляет, а 50...80 % - приостанавливает развитие микроорганизмов.

Химические и биохимические явления служат одним из факторов сохранности копчёных изделий. Копчению подвергаются мясо и рыбопродукты. Дымовые вещества действуют отрицательно на микроорганизмы. Сейчас используются жидкие коптильные растворы, антисептические вещества из жидкостей и газов: смолы, фенол, крезол, формальдегид. Сохранность продуктов при копчении обеспечивается за счёт таких факторов, как: частичное обезвоживание; образование антисептических веществ; высокая температура; присутствие пова-ренной соли.

Внесение антисептиков (уротропин, сернистая кислота). Широко применяется добавка сернистой кислоты, её солей и сернистого газа для сульфитации пюре, плодов в количестве 0,1...0,2 % к массе сухого вещества продукта. Их использование оказывает сильное бактерицидное действие, упрощает технологию консервирования, улучшает цвет продукта, способствует сохранности витамина С. Однако серосодержащие вещества токсичны для человека, поэтому перед переработкой производится десульфитация продукта.

Применение уротропина разрешается только при консервировании икры.

Бензойная кислота и её натриевая соль используются при консервировании фруктов, овощей: они подавляют развитие плесени, дрожжей, но слабо действуют на бактерии. Наиболее эффективны реагенты в кислых средах при рН среды 2,5. Добавляют их в количестве 0,05...0,1 %. Недостаток их использования - продукт темнеет, и остаётся привкус. Некоторые ягоды (клюква, брусника) содержат бензойную кислоту и способны к самосохранению.

Очень активным консервантом является сорбиновая кислота. Она безвредна, вносится в малых дозах (0,05-0,1 %) в кондитерские, плодоовощные и другие изделия.

Консервирование фитонцидами. Фитонциды выделяются высшими растениями, особенно сильно чесноком, луком, горчицей. Фитонциды лука и чеснока мгновенно губят холерные вибрионы. Многие водоросли выделяют фитон, осветляющий воду. Консервирование данным методом не нашло широкого применения, но опыты ведутся в этом направлении.

Консервирование этиловым спиртом. При концентрации этилового спирта 10-20 % развитие микроорганизмов замедляется, а свыше 20 % (вина) - происходит их гибель.

2. СВОЙСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

2.1. Структурно-механические свойства пищевых продуктов

На исходное сырье и готовую продукцию распространимо понятие системы как объективного единства закономерно связанных друг с другом предметов (компонентов). Одно из важнейших технологических свойств таких систем - это особенность их структуры, т.е. взаимное расположение и взаимосвязь составляющих продукты компонентов. Детальное изучение закономерностей и кинетики структурных изменений в пищевых системах в ходе технологической переработки является основой для усовершенствования и интенсификации самих технологических процессов, а также возможности их механизации и автоматизации.

Многие виды сырья и готовых изделий представляют собой дисперсные системы, состоящие соответственно не менее чем из двух фаз - дисперсной фазы и дисперсионной среды, что позволяет рассматривать их в качестве объектов физико-химических дисперсных систем. Причем большая часть пищевой продукции является многокомпонентными смешанными дисперсными системами, т.е. одновременно пеной и эмульсией или эмульсией и суспензией, с возможным приоритетом одного из типов систем. При этом практика и теория свидетельствуют о том, что им присущи многие свойства и закономерности, характерные для идеальных дисперсных систем того или иного типа.

Определяющая роль поверхностных явлений, которые характерны для дисперсных систем и проявляются в технологических процессах, зависит от дисперсности фазы. Заметно они проявляются, если размер частиц дисперсной фазы составляет 10^{-5} м и менее.

Такие изделия, как муссы, кремы, самбуки, соусы на растительном масле, овощные пюре и ряд других, при механическом способе их получения по дисперсности дозы соответствуют или близки к указанной величине. При ручном грубом измельчении продуктов частицы дисперсной фазы редко

бывают менее 10^{-10} м. Гравитационную устойчивость подобных суспензий на практике повышают посредством увеличения вязкости дисперсионной среды, например при выработке супов-пюре.

Многие естественные пищевые продукты, используемые в практике, - мясо, овощи, крупы, фрукты - по размеру пор и содержащихся в них в растворённом состоянии веществ (белки, жиры в эмульгированном состоянии и др.) представляют собой системы с достаточно высокой дисперсностью фазы.

В соответствии с вышеизложенным структура дисперсных систем определяется:

- свойствами частиц дисперсной фазы;
- свойствами дисперсионной среды;
- взаимодействием частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой;
- взаимодействием частиц дисперсной фазы между собой.

Свойства дисперсной фазы и дисперсионной среды и их взаимодействие в совокупности устанавливают присущие пищевой продукции структурно-механические показатели. И хотя многие изделия имеют сложную неоднородную структуру, в которой можно выделить твёрдые и жидкие компоненты, нарушение непрерывности тела и другие особенности (например, неоднородность котлетной массы), вследствие которых свойства изделий изменяются от одной точки к другой, фактические исследования показывают, что для многих из них теоретические представления о вязкости, упругости и пластичности могут быть с успехом использованы для описания механических свойств и подбора оборудования для их производства и регулирования режимов обработки.

Структурированные дисперсные системы, каковыми является вся пищевая продукция, подразделяют на два типа: жидко- и твердообразные.

К жидкообразным системам относят структурированные жидкости. Течение этих систем происходит при сколь угодно малом напряжении сдвига

с постоянной скоростью, если время действия напряжения превосходит период релаксации. В отличие от истинных (ньютоновских) жидкостей, характеризующихся наличием пропорциональности градиента скорости и действующего напряжения во всем диапазоне напряжений и, следовательно, постоянным значением вязкости, в структурированных жидкообразных системах вязкость зависит от напряжения сдвига.

К твердообразным системам относятся как упруго- или эластично-хрупкие, так и упругопластичные тела. В отличие от жидкообразных систем, твердообразные имеют предел упругости, ниже которого период релаксации и вязкость стремятся к бесконечности, а системы начинают течь лишь при напряжениях выше этой величины.

При напряжениях ниже предела упругости имеют место лишь упругие или высокоэластические деформации, исчезающие после снятия напряжения. При напряжении выше предела упругости имеется участок медленного течения типа ползучести с незначительным разрушением структуры, которое ограничивается предельной деформацией, характерной для твердых тел. Последующее увеличение напряжения превосходит предел прочности системы и вызывает лавинное разрушение жесткого каркаса, и в системе в зависимости от вида структуры возникает или разрыв сплошности (чисто кристаллизационно-конденсационные структуры), или течение, уже не ограниченное предельной деформацией (смешанные кристаллизационно-коагуляционные структуры). До напряжения, вызывающего предельное разрушение структуры, вязкость определяется как эффективная, зависящая от напряжения или скорости сдвига.

Свойствами жидкообразных структурированных систем обладают многие напитки, близки к ним по поведению, вследствие малой величины предела упругости, соусы, супы-пюре и др. Свойства твердообразных систем характерны для изделий из котлетной массы, вареных овощей, желе и др.

В целом для характеристики структурно-механических свойств пищевой продукции целесообразно использовать следующие реологические

показатели: условно-мгновенный модуль сдвига, модуль эластичности (упругого последствия), равновесный модуль сдвига, наибольшую вязкость неразрушенной структуры, эффективную вязкость, наименьшую вязкость разрушенной структуры, предел упругости, границу прочности неразрушенной структуры, напряжение предельного разрушения структуры, а также релаксационные характеристики.

Как сказано выше, любая дисперсная система характеризуется взаимодействием дисперсной фазы с дисперсионной средой и поэтому признаку подразделяется на гидрофильные (лиофильные) и гидрофобные (лиофобные) системы. Для первых свойственно сильное межмолекулярное взаимодействие вещества дисперсной фазы с водной средой, для вторых - слабое.

Типично гидрофильные системы термодинамически устойчивы и характеризуются самопроизвольным диспергированием. Оно может протекать при условии, что увеличение свободной энергии компенсируется уменьшением энтальпии в ходе гидратации и ростом энтропии системы за счет поступательного движения образующихся частиц.

Практика с подобными продуктами встречается нечасто - это сухое обезжиренное молоко, альгинат натрия, некоторые виды пектинов и др. Большая часть продуктов представляет собой гидрофобно-гидрофильные системы.

По характеру связей между частицами фазы (в том числе макромолекулами) дисперсные структуры подразделяют на коагуляционные, конденсационно-кристаллизационные и смешанные коагуляционно-кристаллизационные. При производстве продукции массового питания все они имеют место.

Структурно-механические свойства многих продуктов определяют коагуляционные структуры с жидкой коагуляционной средой. Интенсивность взаимодействия между частицами устанавливается вандерваальсовыми молекулярными силами сцепления через тончайшие прослойки

дисперсионной среды. Фиксированная толщина этих прослоек соответствует минимальной величине свободной поверхностной энергии системы. Сила взаимодействия частиц в коагуляционных структурах составляет около 10^{-10} Н на контакт.

Наличие в коагуляционных структурах прослойки дисперсионной среды между частицами фазы определяет пластичность и пониженную прочность таких структур по сравнению с телами, структура которых фиксирована фазовыми контактами между частицами и прочность которых составляет 10Н на контакт.

Прослойки дисперсионной среды обуславливают также тиксотропию коагуляционных структур - их способность к самопроизвольному восстановлению после механического разрушения.

Высокоэластическая деформация коагуляционных структур заключается в возможной взаимной переориентации частиц фазы, благодаря наличию между ними прослоек дисперсионной среды.

Важная особенность дисперсных систем с коагуляционной структурой состоит также в том, что в условиях механического воздействия их структурно-механические показатели могут изменяться в широком интервале.

Коагуляционная структура присуща таким полуфабрикатам и готовым изделиям, как различные виды теста, фарши, пасты, кремы и пр.

Снижение содержания дисперсионной среды в коагуляционных структурах сопровождается повышением прочностных характеристик систем. При достаточно полном удалении дисперсионной среды образуются плотные и прочные структуры, в которых частицы фазы связаны между собой прямыми контактами. Подобные коагуляционные структуры по своим структурно-механическим свойствам приближаются к конденсационно-кристаллизационному типу.

Существенными признаками конденсационно-кристаллизационных структур являются:

- более высокая по сравнению с коагуляционными структурами

прочность, которая определяется значительной прочностью фазовых контактов между частицами - равной или выше 10^{-6} Н на контакт;

- отсутствие тиксотропного восстановления структуры после разрушения;

- выраженная упругость и отсутствие пластичности и соответственно остаточных деформаций.

Конденсационно-кристаллизационные структуры присущи натуральным продуктам: овощам, фруктам, мышечной ткани животных и рыб и др.

В коагуляционно-кристаллизационных структурах существуют одновременно коагуляционные и кристаллизационные контакты, соотношение между которыми может изменяться в зависимости от тех или иных факторов.

Так как структурообразование в дисперсных системах обусловлено поверхностным взаимодействием на границе раздела фаз, то управлять им можно посредством изменения:

- активной поверхности раздела фаз;
- активности взаимодействия фаз, в том числе за счет использования поверхностно-активных веществ.

2.2. Состояние влаги в продуктах

Вода является основным компонентом большинства пищевых продуктов. Ее содержание и состояние в готовой продукции в значительной степени определяет способ её пищевой обработки и качество.

В пищевых продуктах влага удерживается различными формами связи, в основе классификации которых лежит энергетический принцип.

По энергетическому принципу формы связи влаги в различных системах подразделяют на химическую, физико-химическую и физико-механическую .

Под химически связанной влагой подразумевают воду гидрата, связанную в виде гидроксильных ионов, и воду молекулярных соединений типа кристаллогидратов.

Физико-химически связанной влаге соответствуют такие виды связи

влаги, как:

а) адсорбционно связанная влага (влага моно- и полимолекулярной адсорбции);

б) осмотически связанная влага.

Физико-механически связанной влаге соответствуют следующие виды связи влаги:

а) влага макрокапилляров, средний радиус которых больше 10^{-5} см;

б) влага микрокапилляров, средний радиус которых меньше 10^{-5} см;

в) влага, свободно удерживаемая в тончайшем объемном каркасе тела, захваченная и иммобилизованная в процессе его формирования.

Практика с химически связанной влагой фактически дела не имеет, хотя, например, используемая в пищевой промышленности лимонная кислота может содержать кристаллизационную воду. Основная роль в технологических процессах производства продукции массового питания принадлежит физико-химически и физико-механически связанной влаге.

Адсорбционно связанная влага. Ковалентно связанный в молекуле воды водород, вследствие того, что его положительный заряд экранирован всего двумя электронами, может взаимодействовать с неподеленными электронами атомов других молекул с образованием так называемой водородной связи.

Условием образования такой связи служит сильно выраженная отрицательность и малый объем атома, ковалентно связанного с водородом (донор водорода), что характерно для фтора, кислорода и азота. Особенность атомов, с которыми может взаимодействовать водород, заключается в наличии неподеленных электронов, сконцентрированных в ограниченных по объему орбитах, что также характерно для фтора, кислорода и азота.

Для других элементов указанные условия выражены в значительно меньшей степени, и образование водородных связей с их участием (хлор) обычно не учитывают.

За счет водородных связей имеет место ассоциация молекул самой воды.

Наличие в молекулярном составе продуктов указанных выше атомов кислорода и азота обуславливает адсорбцию ими молекул воды или их гидрофильную гидратацию.

По силе электростатического взаимодействия с молекулами воды некоторые атомные группы могут быть расположены в ряд: COOH - карбоксильная; OH - гидроксильная; CONH₂ - альдегидная; CO - кетогруппа; NH₂ - аминогруппа; NH - иминогруппа; CO-NH - амидогруппа; CO-NH₂ - имидогруппа.

Все указанные группы полярны, но часть из них - ионогенная, и их способность адсорбировать воду зависит от степени ионизации, в то время как способность адсорбировать воду для неионогенных групп является постоянной. Соответственно адсорбцию влаги ионогенными группами определяют термином «ионная адсорбция», а адсорбцию влаги неионогенными группами - «молекулярная адсорбция».

Молекулы воды присоединяются к веществу как целое, и коренного изменения характера веществ не наблюдается.

Гидратация большей частью обратима. Обратный процесс, во многих случаях вызываемый повышением температуры или уменьшением давления паров воды в окружающем пространстве, носит название дегидратации.

Что касается жидких растворов твердых веществ, то процесс гидратации сопровождает их растворение. Молекулы растворенного вещества в водных растворах находятся в гидратированном состоянии, как и отдельные ионы растворенной в воде соли.

Адсорбционные силы обладают дальнедействующим характером, и адсорбция влаги не ограничивается образованием монослоя или мономолекулярной адсорбцией, она также включает образование полимолекулярного слоя влаги - полимолекулярную адсорбцию.

Так как многие продукты (продукция массового питания) являются дисперсными системами, адсорбционные слои влаги меняют взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой, в результате чего имеет

место стабилизация или коагуляция системы.

Для гидрофильных поверхностей адсорбционные слои воды играют роль поверхностно-активного вещества, стабилизирующего систему.

Стабилизирующий эффект адсорбционных слоев воды обусловлен следующими факторами:

- кинетическим, суть которого проявляется во взаимосвязи утончения адсорбционного слоя и возрастания при этом величины поверхностного натяжения;
- термодинамической устойчивостью тонких прослоек жидкости между частицами дисперсной фазы;
- структурно-механическим фактором, который проявляется в реологических характеристиках адсорбционного слоя вследствие упорядоченности в нём молекул воды.

При этом следует учитывать, что аналогичные факторы определяют стабилизирующий эффект межфазных адсорбционных слоев в эмульсиях и пенах.

Количество адсорбционно связанной воды возрастает по мере увеличения количества дисперсной фазы, ее измельчения и равномерного распределения в системе.

Наряду с гидрофильной в природе имеет место гидрофобная гидратация, которая представляет собой определенную упорядоченность молекул воды вокруг неполярных молекул или их групп. Подобно гидрофильной гидратации, гидрофобная гидратация имеет своим следствием стабилизацию или дестабилизацию системы.

Между гидрофобно гидратированными молекулами или их группами существует гидрофобное взаимодействие, именно оно в зависимости от характера системы может играть роль стабилизирующего или дестабилизирующего её структуру фактора.

Гидрофобное взаимодействие углеводородных групп во внутренней области глобулы глобулярных белков стабилизирует их структуру.

Посредством гидрофобного взаимодействия боковых остатков полипептидные цепи белков связываются между собой.

Гидрофобное взаимодействие обладает дальнедействующим характером, за счет которого можно объяснить стабилизацию в водных растворах α -спиральной структуры полипептидных цепей с достаточно длинными гидрофобными звеньями, не контактирующими между собой по стерическим причинам.

Одновременно гидрофобное взаимодействие между углеводородными группами участвует в дестабилизации структуры глобулярных белков в процессе денатурации и последующем свертывании системы.

С повышением температуры системы гидрофобное взаимодействие между углеводородными группами возрастает.

Осмотически связанная влага. Сущность или явление осмоса заключается в переходе растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор, где химический потенциал растворителя ниже. Природа осмоса в термодинамической трактовке обуславливается ростом энтропии системы.

Под осмотическим давлением подразумевают разность давления, которая должна быть приложена к мембране, чтобы предотвратить самопроизвольный переход растворителя через мембрану. Для идеальных растворов осмотическое давление определяется по закону Вант-Гоффа в соответствии с формулой

$$P = CRT,$$

где P - осмотическое давление;

R - газовая постоянная;

C - молярная концентрация раствора;

T - температура.

Расчет по данному уравнению показывает, что при $C = 1$ моль/л $P = 22,4$ атм. Для хлористого натрия при комнатной температуре и при условии полной диссоциации, в случае концентрации, равной $0,16$ М (около 1%), осмотическое давление равно 8 атм. Для сахарозы при концентрации $0,29$ М

(10 %) осмотическое давление составляет 6,55 атм.

К растворам полимеров закон Вант-Гоффа в приведенном виде неприменим. Опыт свидетельствует, что осмотическое давление полимеров значительно выше, чем рассчитанное по данному уравнению. Объясняется это тем, что макромолекулы полимеров вследствие гибкости цепей ведут себя в растворах как несколько более коротких молекул, т.е. роль кинетического элемента в системе выполняет уже не макромолекула, а её сегмент.

Кроме того, для высокомолекулярных структурированных систем предполагается возможность образования высокомолекулярной фракцией структуры в виде замкнутых клеток, содержащих внутри низкомолекулярную фракцию, которая обуславливает осмотическое проникновение влаги внутрь подобных клеток (возможно провести определенную аналогию между подобными клетками и «оболочкой» крахмальных зерен).

Капиллярно связанная влага. В капиллярах, стенки которых смачиваются водой, мениск может иметь шаровидную вогнутую или цилиндрическую форму, когда одно из значений кривизны равно нулю.

Микрокапилляры, средний радиус которых меньше 10^{-5} см, поглощают влагу не только при непосредственном контакте с ней, но и путем её сорбции из влажного воздуха, т.е. для них характерен процесс капиллярной конденсации.

При капиллярной конденсации пары влаги конденсируются в микрокапиллярах при давлениях, меньших давления насыщенного пара над плоской поверхностью, вследствие образования в капиллярах вогнутых менисков. Последние образуются в результате слияния жидких слоев, образовавшихся на стенках капилляров из-за адсорбции паров влаги. При этом капиллярную конденсацию следует отличать от полимолекулярной адсорбции, которая имеет место на плоских поверхностях, тогда как капиллярная конденсация в таких условиях невозможна.

Иногда для классификации капилляров предлагают использовать механизм переноса в них молекул водяного пара при нормальном давлении,

когда средняя длина свободного пробега молекулы водяного пара равна: $X = 10^{-5}$ см. В этом случае в микрокапиллярах перенос молекул водяного пара представляет собой направленное движение одиночных молекул вдоль капилляра - эффузию (молекулярное течение), а в макрокапиллярах перенос молекул водяного пара происходит в виде обычной диффузии (хаотичное движение молекул).

Следует отметить, что капиллярное связывание влаги может иметь место не только в капиллярах, но и между двумя твердыми стенками, расположенными достаточно близко друг к другу.

Влага свободно удерживается в тончайшем объемном каркасе тела, захваченная и иммобилизованная в процессе его формирования. По сути этой формы связи влаги в литературе имеются существенные разночтения, которые в определенной степени связаны с тем, что энергия связи влаги в данном случае не лимитирована. Часто подобную влагу определяют как механически связанную как в сырье, так и в продуктах его переработки. В обоснование такого определения отмечают, что всю подобную влагу можно удалить из продукта механическим путём, например, посредством выжимания сока из продукта. Процесс обезвоживания лимитируется только гидравлическим сопротивлением каркаса продукта.

Однако следует отметить, что вся влага в живом организме животного или растительного происхождения ему подконтрольна и находится в связанном виде.

Сырье растительного происхождения вырабатывается, как правило, из живого организма и сохраняет его нативную структуру, поэтому вся влага в нём также находится в связанной форме. Таким образом, выделяемый механическим путем сок из продуктов растительного происхождения представляет собой влагу, которая была связана в продукте осмотически и, возможно, капиллярно в макрокапиллярах. Определять эту влагу, как механически удерживаемую, представляется неправомерным.

Сырье животного происхождения вырабатывается из наземных и

водных организмов после их смерти. Происходящие в сырье последующие изменения включают процессы перераспределения влаги по формам связи в направлении понижения их энергии. Однако бесспорных доказательств образования чисто механически связанной влаги и в этом случае не имеется.

Под свободно или механически связанной влагой в продукте следует понимать ту её часть, которая превосходит его адсорбционную, осмотическую и капиллярную возможность связывать влагу. Образование такой влаги имеет место в результате изменения гидратационных свойств продуктов при пищевой обработке, когда понижаются адсорбционные возможности белковых и других компонентов, имеет место нарушение осмотических свойств и капиллярной структуры продуктов. В этом случае часть ранее связанной воды превышает водосвязывающую способность подвергнутого пищевой обработке продукта и удерживается в нём только за счет механических особенностей структуры.

Хотя энергетический принцип классификации форм связи влаги в продуктах является наиболее обоснованным, наряду с ним влагу в продуктах часто подразделяют на два вида связи - адсорбционно и структурно связанную влагу. К последней относят осмотически, капиллярно и механически удерживаемую влагу. Во многих продуктах на долю структурно связанной влаги приходится до 90 % и более от ее общего содержания в них.

Отмеченные выше формы гидратации присущи всем пищевым продуктам, выступающим в роли сырья, и произведенной из них пищевой продукции. В одних продуктах они выступают в совокупности с возможным количественным преобладанием той или иной формы, в других - с возможным исключением слабо связанных форм влаги.

В настоящее время гидратационную характеристику продуктов часто определяют понятием «активность воды», которое в термодинамическом смысле отражает условия гидратационного равновесия продуктов (системы).

С химической и биохимической точки зрения чем ниже активность воды, тем в меньшей степени она может принять участие в химических и

биохимических процессах.

В процессе пищевой обработки качественное и количественное содержание влаги в продуктах изменяется. Форма, в которой влага перемещается в продуктах, обусловлена характером её связи.

Адсорбционно связанная влага перемещается в виде пара, и потенциалом переноса является парциальное давление пара, или, иными словами, средняя кинетическая энергия молекул пара, находящегося в единице объема продукта.

Капиллярно связанная влага может перемещаться в виде жидкости (молекулярный перенос) или пара при углублении поверхности испарения. В первом случае потенциалом переноса будет капиллярный потенциал, во втором - парциальное давление пара.

Осмотически связанная влага перемещается в виде жидкости, и потенциалом переноса служит осмотическое давление.

Для характеристики гидратационных возможностей продуктов при пищевой обработке следует знать их максимальное сорбционное влагосодержание при данных условиях (температура и пр.).

Если продукт содержит влагу в большем против максимального сорбционного влагосодержания количестве, он может её отдавать и быть использован в качестве донора влаги, и, наоборот, продукт, который содержит влагу в меньшем против максимального сорбционного влагосодержания количестве, может её поглощать и быть использован в качестве связующего влагу компонента.

2.3. Набухание и студнеобразование

2.3.1. Набухание

Под набуханием понимают начальный этап растворения высокомолекулярных веществ с линейными гибкими макромолекулами, во

время которого имеет место самопроизвольное проникновение молекул низкомолекулярного растворителя в структуру высокомолекулярных тел. При этом целостность тела сохраняется при значительном увеличении объёма.

Природа процесса - сложная, и в разных системах он протекает своеобразно, но во всех случаях для набухания характерны два явления (две формы связи влаги): адсорбционное связывание воды молекулами высокомолекулярного вещества, сопровождающееся тепловым эффектом, и диффузия воды во внутреннюю структуру набухающего вещества (осмотическая форма связи влаги), сопровождающаяся изменением энтропии системы.

Оба явления имеют место с начала процесса набухания, хотя обычно адсорбционное связывание влаги макромолекулами, т.е. их гидратацию, выделяют в качестве первой стадии набухания.

Адсорбция влаги сопровождается выделением тепла и возможным понижением энтропии за счёт упорядочения молекул воды в адсорбционном слое.

Вторая стадия процесса обусловлена энтропийными причинами, значение которых резко возрастает в результате смешения макромолекул набухающего тела с молекулами растворителя.

В пищевой практике процессы набухания высокомолекулярных веществ: полисахаридов, белковых и слизистых веществ - имеют место при замесе теста, клейстеризации крахмала, замачивании круп и бобовых и других процессах.

Набухание может заканчиваться образованием раствора высокомолекулярного вещества - неограниченное набухание, присущее, например, слизистым веществам муки, или образованием студня - ограниченное набухание, характерное для клейковинных белков муки, а также желатина и агара при комнатной температуре.

Ограниченное набухание или растворение высокомолекулярного вещества объясняется рядом причин. В одном случае оно может быть

обусловлено особенностью физико-химического взаимодействия воды и высокомолекулярного вещества, например, в случае белков клейковины. В других случаях ограниченность растворения высоко-молекулярных веществ объясняется наличием поперечных связей разной природы между макромолекулами вещества. Причем эти связи в определённых условиях могут плавиться, например, водородные связи между макромолекулами желатина или агара при повышении температуры, и ограниченное набухание вещества перерастает в неограниченное набухание, т.е. раствор. Если при повышении температуры связи не плавятся, то ограниченный характер набухания сохраняется, например, при набухании целлюлозы в воде.

При описании сорбции влаги телом в зависимости от относительной влажности отмечалось, что слабосвязанную влагу практически невозможно ввести в продукт посредством его увлажнения в атмосфере насыщенного пара.

В процессе набухания, вследствие повышения стерических возможностей молекул, их сегментов и ассоциатов, эффективность энтропийного связывания влаги возрастает, и соответственно увеличивается количество поглощаемой телом влаги.

Следует отметить, что характер изменения термодинамических функций при набухании различных веществ весьма сложен, как и сам процесс набухания, который может включать переориентацию макромолекул, частичное растворение низкомолекулярной фракции, её адсорбцию на макромолекулах высокомолекулярной фракции и другие изменения.

2.3.2. Студнеобразование

Наряду с набуханием студни могут быть также получены посредством изменения термодинамических параметров стабильных растворов студнеобразующих высокомолекулярных веществ: температуры, концентрации, давления. При этом изменение параметров стабильных растворов соответствующих высокомолекулярных веществ предусматривает снижение их растворимости, в результате чего они становятся

метастабильными, пересыщенными, а их последующее изменение в направлении достижения стабильности включает выделение растворенного вещества в виде трехмерной пространственной каркасной фазы студня.

Например, для желатина температура 36...40 °С является «критической» температурой, выше которой его растворы, независимо от концентрации и молекулярной массы, ведут себя как молекулярно-дисперсные системы, молекулы желатина присутствуют в них в конформации статистического клубка.

Охлаждение растворов до температуры несколько ниже «критической» нарушает их термодинамическую устойчивость, и системы из молекулярно-дисперсных переходят в метастабильное состояние (иными словами, в псевдоразтворы со свойствами упруговязкой жидкости). Наличие измеримого предела упругости отличает их от жидкообразных систем, хотя вследствие незначительного по величине предела упругости при обычных условиях они форму не сохраняют, т.е. по агрегатному состоянию близки к жидкости.

Свойства псевдоразтворов обусловлены частичным конформационным переходом макромолекул желатина по типу «клубок - спираль» с образованием коллагеноподобных тройных спиралей и, соответственно, ассоциатов макромолекул.

Дальнейшее охлаждение псевдоразтворов желатина с концентрацией 1 % и выше приводит к нарастанию в них упругих свойств и затвердеванию всей системы в студень, обладающий четко выраженным пределом упругости. Образуется твердообразная система, сохраняющая приданную ей форму.

Высокая активность перехода «клубок - спираль» отмечена в достаточно узком температурном интервале - 17...20 °С, после чего интенсивность образования тройных спиралей замедляется в силу возрастания вязкости системы.

Узлы студней представляют собой коллагеноподобные тройные спирали различной протяженности. Причем для каждой полипептидной цепи характерно наличие не одного, а многих фрагментов (или сегментов),

способных образовывать тройные спирали, что обуславливает возможность ее спирализации с несколькими макромолекулами.

Итак, студнями называют такие системы, в которых линейные или разветвленные цепеобразные молекулы, или вторичные молекулярные структуры высокомолекулярных веществ прочно связаны между собой в относительно немногих точках химическими, водородными или иными молекулярными связями и образуют пространственную сетку, охватывающую своим объемом заключенный в ней растворитель или раствор низкомолекулярных фракций вещества.

После застудневания система не достигает стабильного состояния. Последующие изменения включают в себя дополнительное образование коллагеноподобных тройных спиралей, а также их агрегацию в надмолекулярные (или вторичные молекулярные) структуры, вследствие чего прочность студней возрастает.

Упорядочение структуры студней во времени может привести (сопровождаться) к синерезису, что в практике производства продукции массового питания наблюдается редко. Достижение равновесия в студнях затруднено по причине резкого снижения активности броуновского движения.

Физической основой перехода типа «клубок - спираль» является тот факт, что состояние макромолекулы в конформации клубка выгодно энтропийно, тогда как состояние макромолекулы в конформации спирали с участием водородных связей более выгодно энергетически. В студнеобразующих системах свободные энергии этих двух состояний различным образом меняются при изменении температуры, состава растворителя (например, если его молекулы способны к образованию водородных связей с макромолекулами) или рН раствора (если ионизация мономерных единиц вносит дополнительный энергетический эффект).

Температуре перехода соответствует равенство свободных энергий этих двух конформационных состояний. Кооперативный характер перехода, проявляющийся в узости его температурного интервала, обусловлен сильной

зависимостью изменения свободной энергии молекулы при образовании водородной связи в одной из мономерных единиц от наличия или отсутствия водородной связи в соседних с ней мономерных единицах. Эта кооперативность для полипептидов имеет, видимо, энтропийный характер.

Общим условием студнеобразования для этого способа получения студней является ограниченная растворимость высокомолекулярного вещества или, вернее, его функциональных групп в данных условиях. Для полиэлектролитов, каковым является желатин, растворимость при постоянном растворителе определяется величиной молекулярной массы и заряда его молекул.

Все факторы, изменяющие растворимость желатина, оказывают значительное влияние на свойства его студней.

С увеличением молекулярной массы растворимость макромолекул желатина благоприятно снижается, возрастает стерическая возможность возникновения межмолекулярных связей, и студнеобразующая способность вещества повышается. Возможный в технологических процессах термолиз желатина по указанным выше причинам отрицательно сказывается на его студнеобразующей способности. Удаление из желатина его низкомолекулярных фракций посредством промывания оказывает положительный эффект на студнеобразующую способность вещества.

Вблизи изоэлектрической точки, вследствие значительного снижения растворимости, агрегация макромолекул в процессе студнеобразования возрастает, особенно в отсутствие электролитов, но консистенция сформированных в этих условиях студней очень слабая. Из-за повышенной светорассеивающей способности студни - мутные. Изменение величины рН среды в обе стороны от изоэлектрической точки белка (или белкового вещества) приводит к упрочнению студней. Следует отметить, что желатин вырабатывается кислотным и щелочным способом. Обычно работают с желатином щелочной выработки, изоэлектрической точке которого соответствует значение рН среды в интервале 4,7...5,0. Изоэлектрической

точке желатина кислотной выработки соответствует значение рН среды в интервале 7,5..9,0.

Неоднозначное влияние на свойства студней желатина оказывает сахароза, которая широко используется при производстве сладких желеобразованных изделий на желатине. Сахароза понижает активность воды, поэтому при ее добавлении и одновременном возрастании в системе соотношения «желатин / вода» прочность студней увеличивается. Сахароза в концентрациях 25 % и выше оказывает на структуру студней разрыхляющий и пластифицирующий эффект. Если при концентрации сахара до 20...25 % студни желатина являются упруго-хрупкими системами, то при более высоких концентрациях сахарозы они становятся упруговязкопластичными системами с упругим последствием. Оптическая плотность студней при этом снижается.

Застудневание желатина является фазовым переходом. Однако расслоения системы при этом не происходит, так как желатин выделяется из раствора в микрообъемах, поэтому к студням применимо определение как систем с незавершенным расслоением. Такой процесс возможен при условии, что в состав цепи макромолекулы вещества входят группы различной химической природы, главным образом, полярные и неполярные. Их разная парциальная растворимость приводит к тому, что часть макромолекулы вещества выделяется из раствора в микрообъемах, а другая часть находится в растворенном состоянии.

Рентгенографические исследования указывают на наличие в студнях желатина определенных областей упорядоченного расположения макромолекул, которые относят к вторичным молекулярным структурам с определенной степенью ориентации в них макромолекул, отличной, однако, от упорядоченности, характерной для кристаллических полимеров.

Состав элементов структуры студней и их морфология зависят, в первую очередь, от скорости процесса студнеобразования. Высокая скорость процесса при резком охлаждении растворов желатина до низких температур

препятствует развитию полимолекулярных элементов структуры. Наоборот, при постепенном охлаждении раствора за счет лучшей упорядоченности структуры образуются студни с большей прочностью.

Значительную роль во внутри- и межмолекулярном взаимодействии в студнях желатина играют водородные связи, которые ответственны за упругохрупкие свойства студней. Гидрофобное взаимодействие между неполярными группами макромолекул, участвующих в формировании структуры студня, обуславливают тиксотропные свойства студней, особенно при концентрациях ниже 3,0 %.

Тиксотропность студней желатина и растянутость во времени перехода «статистический клубок - тройная спираль - агрегаты тройных спиралей» позволяют использовать слабо желированные студни для украшения банкетных блюд (например, желирующий майонез). Господствующая роль конденсационных структур в студнях агара и агароида препятствует их использованию подобным образом.

Из высокомолекулярных веществ растительного происхождения, используемых в качестве студнеобразователей, можно отметить полисахариды морских водорослей (агар, агароид, фуцелларан, альгинат натрия) и полисахариды наземных растений: пектиновые вещества, крахмал и его производные, а также производные целлюлозы. Процесс студнеобразования для каждого из этих веществ имеет свою специфику.

Процесс приготовления студней на основе агара, агароида, фуцелларана сходен с процессом приготовления студней на основе желатина: жидкость с ограниченно набухшими полисахаридами нагревают до кипения, полученные молекулярно-дисперсные растворы при охлаждении образуют студни. Узлами трехмерной пространственной структуры являются двойные молекулярные спирали смежных макромолекул и их агрегаты. По студнеобразующей способности полисахариды могут быть расположены в ряд: агар > фуцелларан > агароид. В обратном порядке они стоят по содержанию в них сульфатных групп и, соответственно, их растворимости.

Альгинат натрия представляет собой натриевую соль альгиновой кислоты - полисахарида бурых морских водорослей, полимолекулярная цепь которого состоит из двух компонентов: маннуровой и гулуруновой кислот в разных сочетаниях и расположении вдоль цепи. Альгинат натрия неограниченно набухает в воде и образует молекулярно-дисперсные системы, которые желируют при добавлении ионов кальция (растворимой соли кальция). Узлами трехмерной пространственной структуры студня являются сегменты смежных макромолекул, связанные между собой межмолекулярными координационными связями с участием ионов кальция, и их агрегаты. Повышенным сродством к кальцию обладает гулуруновый компонент кислоты. Активное связывание альгиновой кислотой тяжёлых металлов и радиоактивных продуктов обуславливает её использование в профилактическом и лечебном питании.

Метилцеллюлоза неограниченно набухает в воде при комнатной температуре и образует молекулярно-дисперсные системы, которые создают студень при нагревании. Узлами трехмерной пространственной структуры служат гидрофобно-связанные сегменты различных макромолекул с повышенным содержанием метилированных мономеров. При охлаждении студень плавится.

Структура студней пектиновых веществ имеет свою специфику в зависимости от степени метоксилирования полисахаридов. Узлы трехмерной пространственной структуры в студнях высокометоксилированных пектинов - сегменты различных макромолекул с высоким содержанием метоксилированных мономеров, связанные между собой гидрофобным взаимодействием и водородными связями. Размер зон взаимодействия и свободная энергия студнеобразования пропорциональны квадрату степени метоксилирования полисахарида. Условия студнеобразования для высокометоксилированных пектинов предусматривают наличие в системе 60-65 % сухих веществ (обычно сахара) и кислотности среды в пределах значения рН среды от 2,8 до 3,5. При значении рН среды более 3,5

высокометоксилированные пектины студней не образуют, при значении рН среды менее 2,8 часто наблюдается синерезис.

Узлами трехмерной пространственной структуры в студнях низкометоксилированных пектинов являются сегменты различных макромолекул с высоким содержанием неметоксилированных мономеров, связанные между собой межмолекулярными координационными связями с участием ионов кальция, и их агрегаты. Условия студнеобразования для них предусматривают наличие в системе ионов кальция в количестве 30-40 мг на 1 г пектина, избыток солей кальция может привести к синерезису или высаливанию полисахарида. Оптимальная кислотность соответствует значению рН среды 3,3. Возможные колебания - в пределах 2,6-6,5. Наличие сахара не обязательно.

Принято пектиновые вещества со степенью метоксилирования более 50 % (обычно около 70 %) относить к высокометоксилированным, пектиновые вещества со степенью метоксилирования менее 50 % (чаще около 30-40 %) - к низкометоксилированным. Степень метоксилирования 50 % - это граница, при которой заметно меняется сродство пектина к ионам кальция.

Специфика образования крахмальных студней состоит в следующем. На первом этапе набухания крахмальных зерен имеют место адсорбционно-капиллярные формы связи влаги, общее количество которой составляет до 40 % от массы зерен. Поглощение влаги не влечет за собой заметных изменений в структуре зерен и обратимо, если температура системы не превышает температуры клейстеризации крахмала, которая, например, для картофельного крахмала составляет около 55 °С. При достижении температуры клейстеризации и последующем нагревании внутри- и межмолекулярные связи полисахаридов в зерне плавятся, и интенсивность процесса набухания резко возрастает. Значительно увеличивается объём крахмальных зерен, растворимая фракция амилозы переходит в водную фазу. Если процесс на этом заканчивается, то каркас образованного студня состоит из набухших крахмальных зерен, вкрапленных в трехмерную молекулярную сетку амилозы.

Фактически такая картина не наблюдается по ряду причин: во-первых, из-за наличия в крахмале разрушенных зерен; во-вторых, вследствие высоких концентраций крахмальных систем, с которыми имеет дело практика; в-третьих, образование трехмерной молекулярной сетки амилозы с вкрапленными в неё набухшими зёрнами крахмала зависит от температурного и временного факторов. Все эти причины могут влиять на структуру крахмальных студней порознь или совместно. Наличие в крахмале разрушенных зерен обуславливает присутствие в дисперсионной среде наряду с амилозой амилопектина и «оболочек» крахмальных зерен. При высоких концентрациях крахмала набухшие крахмальные зерна могут заполнить весь объём системы. Избыточное температурное воздействие может привести к разрушению набухших зерен, что обычно наблюдается в картофельном крахмале и сопровождается разжижением системы.

Таким образом, в структуре крахмального студня могут участвовать макромолекулы амилозы, амилопектина, набухшие крахмальные зерна, а также их «оболочки» в разрушенном состоянии. Взаимосвязь между элементами структуры осуществляется за счет водородных связей, гидрофобного и молекулярного взаимодействия (прямые контакты и вандерваальсовы силы). Гидрофобное и молекулярное взаимодействие обуславливают тиксотропные свойства крахмальных студней.

Упорядочение структуры студней в процессе хранения (старение студней) включает процесс ретроградации амилозы, который заключается в снижении ее растворимости и выделении из раствора в спиралевидной нативной форме. Процесс ретроградации амилозы может привести к выделению ее в виде хлопьев или к образованию в системе трехмерной сетки из ретроградированной амилозы, которая способна укрепить ранее существовавшую структуру или быть её основой. Посредством выдерживания крахмальных студней при температуре порядка 80 °С или разогревания охлажденных студней ретроградацию амилозы можно предотвратить или обратить, т.е. перевести ретроградированную амилозу в растворимое

состояние. Амилопектин ретроградации не подвергается.

Упорядочение структуры крахмальных студней во времени может привести к синерезису.

Несмотря на высокую активность воды в системах, которая, например, в мясном и рыбном желе близка к единице, она достаточно прочно удерживается в структуре студней и в обычных условиях из неё не выделяется. Хотя в результате электронно-микроскопических исследований в структуре студней желатина установлены микрополости с размером около 0,5 мкм, а в студнях альгината натрия - с размером 20 - 80 нм, что на несколько порядков превышает размеры молекул воды, одновременно имеются данные, что в результате механического воздействия на студни агара и в ходе ультрацентрифугирования студней желатина часть влаги из них может быть выделена.

Подобное поведение воды в студнях объясняют, с одной стороны, гидравлическим сопротивлением каркаса студня, а с другой - её связанностью и структурированием каркасом студня в такой степени, что она ведет себя как твердое вещество, сохраняя давление пара обычной воды.

2.4. Эмульсионные и пенообразные структуры

2.4.1. Эмульсионные структуры

Переработка сырья и производство готовой продукции с эмульсионной структурой имеет свою специфику и представляет значительный интерес для технолога в системе массового питания. Эмульсионная структура позволяет вводить в продукт значительное количество жира, который как таковой органолептически не воспринимают, она допускает также одновременное широкое использование вкусовых добавок и пряностей, растворимых в воде и жире. Термостойкие эмульсии дают возможность сохранять жир или влагу в продуктах, подвергающихся тепловой обработке. Чтобы в полной мере

использовать технологические возможности эмульсионных структур, следует рассмотреть особенности их формирования и факторы, обуславливающие их устойчивость.

С термодинамической точки зрения эмульсии представляют собой гетерогенные системы, состоящие из двух взаимно нерастворимых жидкостей, одна из которых диспергирована в другой. В зависимости от того, какая фаза находится в диспергированном состоянии, различают два типа эмульсий: прямую (масло / вода), где масло является внутренней дисперсионной фазой, например соус, майонез, и обратную (вода / масло), где масло служит внешней дисперсионной средой, например маргариновая эмульсия.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы эмульсии условно подразделяют на разбавленные, в которых концентрация фазы не превышает 0,1 %, концентрированные с содержанием фазы до 74,0% и высококонцентрированные с содержанием фазы более 74,0 %. Подобное подразделение связано также со спецификой получения и устойчивости структуры эмульсий.

Типичная продукция массового питания с эмульсионной структурой относится к группе концентрированных эмульсий, поэтому далее рассматриваются свойства, главным образом, этой группы эмульсий.

При диспергировании одной жидкости в другой происходит увеличение поверхности раздела между фазами, вследствие чего возрастает запас свободной энергии системы. Согласно второму закону термодинамики, поверхностная энергия стремится к минимуму за счет уменьшения поверхности раздела фаз. При объединении двух капель фазы происходит уменьшение межфазной поверхности, а значит, и поверхностной энергии системы. Следовательно, процесс коалесценции (слияния) частиц фазы - процесс самопроизвольный, в то время как процесс получения эмульсии требует затраты энергии.

Повышение термодинамической устойчивости системы достигается посредством добавления третьего компонента - эмульгатора, понижающего

поверхностную энергию и адсорбирующегося на поверхности раздела фаз в виде межфазного адсорбционного слоя.

Однако многие вещества, обладающие поверхностно-активными свойствами, хорошо растворимые в воде и плохо или нерастворимые в жирах, например винная или лимонная кислота, не образуют практически устойчивых эмульсий типа «масло/вода». Кроме того, когда говорят о поверхностной активности тех или иных веществ, следует иметь в виду, что величина поверхностного натяжения на границе «вода - воздух» может существенно отличаться от величины поверхностного натяжения на границе «вода - жир».

Устойчивость концентрированных эмульсий достигается только в том случае, если на межфазной поверхности образуется стабилизирующая адсорбционная пленка, механически препятствующая агрегированию и коалесценции частиц дисперсной фазы.

Образованная эмульгатором адсорбционная оболочка, сольватированная с одной стороны дисперсной фазой, а с другой - дисперсионной средой, рассматривается как самостоятельная, третья фаза, разделяющая в эмульсии водную и масляную среды. Именно наличие этой пленки, а не низкое межфазное натяжение исключает возможность слияния частиц дисперсной фазы. Понижение поверхностного натяжения способствует образованию адсорбционного слоя.

Для устойчивой стабилизации концентрированных эмульсий на внешней поверхности частиц дисперсной фазы должен образоваться адсорбционный слой эмульгатора со структурой, механически препятствующей агрегированию и коалесценции частиц дисперсной фазы. В концентрированных эмульсиях структурно-механические свойства адсорбционной оболочки являются наиболее эффективным и универсальным стабилизирующим фактором.

В плане структурно-механического фактора стабилизации эмульсий к «хорошему» эмульгатору предъявляются два требования: способность понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз и способность

образовывать прочные межфазные адсорбционные слои.

Эмульсии стабильны в том случае, если адсорбционные слои обладают повышенной структурной вязкостью, а при высоких степенях насыщения - упругостью и механической прочностью на сдвиг.

Для повышения устойчивости структуры эмульсий можно применять комбинированные эмульгаторы: один снижает поверхностное натяжение, другой в комбинации с первым формирует прочный межфазный адсорбционный слой.

Наряду с высокой прочностью межфазные адсорбционные слои должны быть легкоподвижными и быстро восстанавливаться при случайном разрыве. Поэтому наилучшими стабилизаторами являются вещества с некоторой средней гидрофильностью, которые образуют межфазные адсорбционные слои, обладающие наряду с прочностью тиксотропными свойствами.

По механизму, определяющему адсорбцию в межфазном слое, эмульгаторы подразделяют на три класса:

1) вещества с гетерополярной молекулярной структурой и цепочечным строением типа жирных кислот;

2) макромолекулярные вещества типа белков, молекулы которых в разных направлениях не равномерны, но не обладают такой несбалансированностью, как жирные кислоты. Длина и структура основной цепи, а также природа, размер и частота распределения боковых цепей определяют их растворимость и поведение на поверхности раздела фаз;

3) тонкодиспергированные нерастворимые твердые тела, способные концентрироваться на поверхности раздела фаз и образовывать на частицах фазы твердые защитные оболочки.

При производстве продукции массового питания обычно используют эмульгаторы второго и третьего классов: молочные и яичные белки, фосфатиды, пектиновые вещества, молотую горчицу, молотый перец, желатин и др.

В случае использования в качестве эмульгаторов глобулярных белков, в

адсорбционном слое имеет место разворачивание белковых глобул и возрастание подвижности их сегментов, что способствует формированию межфазного слоя и увеличению его прочности. При умеренной тепловой (а также поверхностной) денатурации белков, когда структура глобул нарушается и изменяется гидрофобно-гидрофильный баланс молекул, также наблюдается увеличение прочности межфазного адсорбционного слоя. Например, изменение гидрофобно-гидрофильного баланса яичных желтков имеет место при их нагревании до 75-80 °С при производстве голландского соуса. При более глубокой денатурации белков они подвергаются свертыванию, и прочность образуемого ими межфазного слоя понижается.

Основным типом связей для глобулярных белков в межфазном адсорбционном слое является гидрофобное взаимодействие. Помимо температурного фактора, прочностными свойствами белковых межфазных адсорбционных слоев можно управлять посредством регулирования рН среды и введения в систему полисахаридов. Максимальная прочность межфазных адсорбционных слоев имеет место при значениях рН среды, близких к изоэлектрической точке (ИЭТ) белков.

Использование перца и горчицы в качестве твердых эмульгаторов обусловлено наличием на поверхности их частиц гидрофобных и гидрофильных групп, способных смачиваться соответственно неполярными и полярными жидкостями.

При перемешивании воды и масла в присутствии перца или горчицы их частицы концентрируются на межфазной поверхности, причём большая часть их собственной поверхности при этом находится в воде, которая их лучше смачивает. Таким образом, на частицах жира образуется прочная пространственная коагуляционная структура, препятствующая их коалесценции.

Однако наличие на поверхности капелек жира только одного слоя твердого эмульгатора ещё недостаточно для агрегативной устойчивости эмульсии. Капельки жира при столкновении должны были бы слипаться,

поскольку всегда существует межфазное поверхностное натяжение на границе раздела «твердый эмульгатор - дисперсионная среда». Относительную устойчивость эмульсии в данном случае можно объяснить либо возникновением на поверхности частиц заряда, либо достаточно толстой сольватной оболочкой со стороны воды.

Образование и стабилизация эмульсии твердыми эмульгаторами возможны только при условии, что размер частиц перца и горчицы (и любого другого эмульгатора) меньше размера капелек жира. Но слишком высокое измельчение может привести к тому, что очень мелкие частицы эмульгатора вследствие высокой интенсивности броуновского движения не будут адсорбироваться на межфазной поверхности, т.е. не будут являться эмульгаторами.

Для каждой эмульсии существует оптимальное соотношение между количеством эмульгатора, воды и масла.

В прямых эмульсиях типа «масло/вода» при недостатке эмульгатора адсорбционные слои не насыщены и механически слабы, вода, не связанная эмульгатором, стекает между оболочками дисперсной фазы. При избытке эмульгатора, вследствие недостатка свободной воды, его дисперсность снижается, и он используется не в полной мере. Неиспользованные возможности эмульгатора позволяют ввести в систему дополнительное количество масла. Вместе с тем, если дисперсность эмульгатора очень высока, ему необходимо и соответствующее количество воды для гидратации, и доля масла в системе снижается.

При наличии двух фаз: масла и воды возможно образование и существование как прямой эмульсии (масло/вода), так и обратной (вода/масло). Тип эмульсии, или какая из жидкостей будет являться фазой, а какая - средой, определяется гидрофобно-гидрофильным (или гидрофобно-липофильным) балансом эмульгатора. Межфазный адсорбционный слой состоит из трех частей: собственно монопленки эмульгатора и двух прослоек - водной и неводной, связанных с полярными и неполярными частями

(группами) эмульгатора. Дисперсионной средой будет та жидкость, которая образует более толстую сольватную оболочку либо с полярными, либо с неполярными группами эмульгатора. В случае преобладания сольватной оболочки со стороны воды образуется устойчивая эмульсия типа «масло/вода».

В случае введения в эмульсию эмульгатора с обратным гидрофильно-гидрофобным балансом при энергичном перемешивании возможно обращение эмульсий, т.е. дисперсионная среда обращается в дисперсную фазу, и наоборот.

В практике производства продукции массового питания с обращением эмульсий практически не встречаются, но может наблюдаться другое явление - образование множественной эмульсии. Образование межфазного адсорбционного слоя включает две стадии: на первой идет адсорбция эмульгатора, а на второй - формирование структуры межфазного слоя. Каждая из стадий протекает во времени. Поэтому высококонцентрированные эмульсии обязательно, а концентрированные - желательно получать путём последовательного введения в систему небольших объёмов масла, чтобы эмульгатор успевал адсорбироваться на границе раздела фаз, о чём часто упоминается в технологии производства голландского соуса. Несоблюдение этого условия может привести к образованию множественной эмульсии, где дисперсная фаза сама является эмульсией, содержащей капельки другой фазы.

Стабильность или устойчивость эмульсий в значительной степени зависит от вязкости системы: чем она выше, тем стабильнее эмульсия. Свой вклад в вязкость системы вносят и дисперсионная среда, и дисперсная фаза.

Чем выше концентрация и дисперсность фазы, тем больше вязкость системы. Поэтому при высокой концентрации фазы не всегда стараются добиться её высокой дисперсности, так как вязкость системы и без того достаточно большая и эмульсия стабильна. И наоборот, когда концентрация фазы невысокая, увеличить вязкость и устойчивость эмульсии возможно за счёт повышения дисперсности фазы.

Вязкость системы зависит от состояния дисперсионной среды. При введении в дисперсионную среду загустителей вязкость всей системы увеличивается, одновременно возрастает её устойчивость к коалесценции. В случае добавления студнеобразующих веществ система приобретает свойства студня, её устойчивость к коалесценции становится практически неограниченной во времени существования студня.

Присутствие в эмульсиях водной и жировой среды позволяет использовать при их производстве как жиро-, так и водорастворимые различные вкусовые добавки. При этом следует учитывать не только вкусовые достоинства добавок, но и их физико-химические свойства, которые могут проявиться в поверхностной активности, влиянии на pH среды, электростатическое взаимодействие компонентов в межфазном адсорбционном слое и др.

2.4.2. Пенообразные структуры

Классическому определению пен как дисперсных систем, в которых дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой - газ, соответствуют такие изделия, как взбитые сливки, коктейли и некоторые другие. Близкими к ним по технологии производства являются суфле, муссы, самбуки и кремы с твердообразной дисперсионной средой.

Вся продукция с пенной структурой относится к «влажным» пенам, в которых соотношение объёмов или кратность фаз менее 10.

Пенные системы получают при диспергировании газа в жидкости в присутствии пенообразователей. Без последних жидкости сколько-нибудь устойчивой пены не дают. Роль пенообразователя, как и эмульгатора в эмульсиях, заключается в понижении поверхностного натяжения на границе раздела фаз и, главное, в образовании на поверхности раздела прочных защитных плёнок, препятствующих коалесценции. По требованиям, которые предъявляются к структурно-механическим свойствам межфазных

адсорбционных слоёв в пенах, принятой классификации пенообразователей, формам разрушения (седиментация, флокуляция, коалесценция) пенные системы также не отличаются от эмульсий.

Подобно эмульсиям, процесс формирования межфазного адсорбционного слоя в пенах включает две стадии: адсорбцию пенообразователя на границе раздела фаз и формирование структуры межфазного слоя. Прочность сформировавшегося межфазного адсорбционного слоя определяет важнейшую технологическую характеристику пищевых пенных структур - их устойчивость в ходе таких технологических процессов, как перемешивание и смешивание с другими компонентами, а также в ходе охлаждения и нагревания.

В соответствии с этими условиями многие пенообразные изделия представляют собой твердообразные упруговязкопластичные системы с коагуляционной структурой.

В системе массового питания в качестве пенообразователей широко применяют белок куриного яйца, желатин, а также метилцеллюлозу и белки молока.

Белок куриного яйца используют в свежем, высушенном и замороженном виде. В качестве эффективного начала, ответственного за пенообразующую способность белка, отмечают овоглобулин. Присутствие желтка, содержащего жир, снижает пенообразующую способность белка.

Пенообразующая способность желатина в значительной степени зависит от молекулярной массы: чем она больше, тем выше пенообразующая способность вещества.

Характеристика пенообразующей способности указанных веществ установлена в процессе встряхивания их растворов в закрытом цилиндре.

При механизированном способе взбивания систем кратность пены возрастает, для белка куриного яйца она составляет 5,0 - 8,0, для желатина - 3,0 - 3,5.

Управлять процессом пенообразования возможно посредством

воздействия на свойства пенообразователей, дисперсионной среды, а также на условия формирования межфазного адсорбционного слоя.

Имеется определенная взаимосвязь между процессом формирования межфазного адсорбционного слоя и режимом взбивания смеси: скоростью и продолжительностью взбивания, а также формой рабочего органа. Указанная зависимость носит сложный и специфический для каждой системы характер, главное - режим взбивания (или условия взбивания) должен обеспечить максимально благоприятные условия для проявления свойств пенообразователя - скорости адсорбции и формирования слоя.

В существующих рецептурах пищевой продукции с пенной структурой учитывается соотношение между количеством пенообразователя и прочих компонентов, при котором в достаточной мере проявляется пенообразующая способность пенообразователя. При разработке новых рецептур это обстоятельство следует учитывать, так как и недостаток и избыток пенообразователя сказываются на качестве готовой продукции. Следует иметь в виду также возможность совместного применения нескольких пенообразователей.

При использовании в качестве пенообразователя белка куриного яйца глобулы белка в адсорбционном слое претерпевают конформационные (денатурационные) изменения, которые на первом этапе процесса способствуют формированию прочных эластичных межфазных структур. По мере увеличения продолжительности взбивания и углубления денатурационных изменений белка межфазные слои утрачивают эластичность и приобретают жесткость.

Для выпекаемых изделий межфазный адсорбционный слой должен быть эластичным, иначе под давлением расширяющегося от нагревания воздуха они могут лопнуть, что повлечёт за собой уменьшение объёма и увеличение плотности изделий.

Вместе с тем, если пенная масса (белковая) взбита недостаточно и межфазные слои не сформировались в достаточной степени, пена вследствие

её неустойчивости при перемешивании с другими компонентами будет разрушаться.

На практике необходимую устойчивость взбитой белковой массы и достаточную прочность межфазного адсорбционного слоя определяют по способности пены сохранять приданную ей форму и держаться на венчике, не сползая с него.

Температурный оптимум для пенообразования белка куриного яйца лежит в интервале 20-30 °С, максимальная устойчивость пены наблюдается при 20 °С.

Влияние добавок сахарозы к массе белка куриного яйца проявляется в связывании ею влаги и соответствующем увеличении вязкости системы, что ухудшает условия адсорбции пенообразователя в межфазный слой, поэтому системы на основе белка куриного яйца с сахаром взбивают при температуре порядка 50 °С.

Максимальная пенообразующая способность и устойчивость пены проявляется при значении рН среды 7,5-9,4. Используемое на практике подкисление белковых систем, как и добавление поваренной соли, несколько снижает пенообразующую способность белка и незначительно сказывается на устойчивости пены.

При характеристике процесса пенообразования для систем с желатином следует учитывать его студнеобразующую способность. Пены, образованные при температурах 35 °С и выше, представляют собой жидкообразные системы с возможным отделением жидкости. При понижении температуры пенообразования, вследствие агрегации макромолекул желатина, пенообразующая способность последнего уменьшается, а водоудерживающая - увеличивается. При взбивании желирующей системы возникают трудности по разливанью массы в формы, хотя объём взбитой массы может быть большим за счёт резкого возрастания вязкости взбиваемой структуры.

Одновременно следует учитывать, что целостность и устойчивость взбитой желированной системы в этом случае обусловлены только

тиксотропными свойствами студня желатина, поэтому прочность массы ослаблена.

Обычно процесс взбивания смесей с желатином начинают при температуре 30-35 °С и ведут его при охлаждении массы. Взбитую массу, не давая ей зажелироваться, разливают в формы и охлаждают.

Минимальная пенообразующая способность и одновременно максимальная устойчивость пены для желатина наблюдаются при значении рН среды, близком к ИЭТ белкового вещества.

С ростом дисперсности прочность пены на основе желатина, подобно пенам на основе белка куриного яйца, возрастает, однако очень высокая дисперсность пены отрицательно сказывается на её органолептических достоинствах. Лучшие результаты получаются при взбивании сливок, содержащих 30...35 % жира и охлажденных до 4...7 0С. Взбивание следует вести при охлаждении, не допуская повышения температуры системы.

В качестве пенообразователя в сливках выступают молочные белки, которые одновременно являются эмульгаторами молочного жира.

Поэтому чем ниже дисперсность жира, тем лучше сливки взбиваются. И наоборот, при взбивании гомогенизированных сливок пена не образуется, видимо, вследствие повышенного участия белков в эмульсионной структуре системы. Отрицательный эффект на пенообразующую способность сливок оказывает также процесс их пастеризации, в ходе которой белки претерпевают нежелательные денатурационные изменения. Можно подвергать пастеризации только сливки с жирностью не менее 30 %. После пастеризации их необходимо быстро охладить до 15 °С и выдержать при этой температуре некоторое время.

Кислотность сливок практически не сказывается на их пенообразующей способности.

Объём сливок при взбивании увеличивается в 2 - 2,5 раза, прочность пены в процессе взбивания возрастает и становится максимальной спустя 2-3 мин после достижения максимального объёма.

Эффективно повысить устойчивость пены возможно посредством увеличения вязкости дисперсионной среды в результате добавления к системам загустителей, в качестве которых используют крахмал, пектиновые вещества и др. Желатин, добавляемый во взбитую массу самбуков и кремов, служит фиксатором пенной структуры этих изделий.

2.5. Адгезионные свойства пищевой продукции

Термином «адгезия» определяют слипание поверхностей двух разнородных тел, а сцепление частиц внутри рассматриваемых тел - термином «когезия». Соответственно разрыв двух контактирующих тел по поверхности соприкосновения будет адгезионным, а с нарушением целостности одного из тел - когезионным.

Наряду с адгезией способность одних веществ (особенно жидкообразных) налипать на поверхности других веществ называется также липкостью. Вещество, которое прилипает к другому веществу (телу), - это адгезив, а тело, к которому оно прилипает, - субстрат.

Количественно адгезию, или липкость, материала характеризуют силой, или энергией, отрыва адгезива от субстрата. Силу, преодолеваемую при таком разделении адгезива и субстрата, называют давлением прилипания.

Известно несколько теорий, объясняющих физико-химическую сущность адгезионных явлений: адсорбционная, диффузионная и ряд других. Согласно адгезионной теории, адгезия является результатом межмолекулярного взаимодействия контактирующих тел с образованием между молекулами различных связей. В соответствии с диффузионной теорией при контакте двух тел имеет место взаимная диффузия макромолекул или их сегментов с образованием между ними различных связей. В случае контакта высокомолекулярных веществ с металлами возможна диффузия макромолекул в поры или трещины металлической поверхности, а также в поверхностный слой рыхлой гидроокиси, которая всегда образуется на

поверхности металла.

Специфичность адгезионного процесса для высокомолекулярных веществ, которые входят в состав или образуют основу многих продуктов, перерабатываемых в системе массового питания, заключается в их способности образовывать большое количество слабых межмолекулярных связей на одну молекулу или звено. В результате сумма слабых связей на определенном звене макромолекулы может превысить энергию первичных химических связей, и при напряжениях, разрушающих структуру вещества, последние будут разрываться. Так как отношение массы молекулы на контакт для высокомолекулярных соединений может значительно превосходить это отношение для низкомолекулярных соединений, то они обладают более высокой адгезионной способностью, чем низкомолекулярные соединения.

Для явления адгезии имеются определенные закономерности, знание которых позволяет понимать и управлять процессами липкости пищевых масс при производстве продукции. Установлено, что прочная адгезионная связь возникает только между полярными или, наоборот, неполярными веществами.

В технологических процессах в качестве неполярного вещества используют различные жиры, которые при жарке и выпекании изделий одновременно выступают в качестве теплопередающего и антиадгезионного агента. В качестве антиадгезионного агента жир используют также, например, при разделке теста для пирожков жареных. Чтобы тесто не прилипало к инвентарю и оборудованию, их рекомендуют смазывать растительным маслом.

На липкости, или адгезионных свойствах, продуктов может отражаться изменение характера связи влаги в них в ходе технологического процесса. Так, при добавлении сахара в тесто или поваренной соли и влаги в мясной фарш вязкость продуктов снижается, возрастает доля осмотически связанной влаги, в результате чего продукты «разжижаются», и их липкость возрастает. Или только что замешанное дрожжевое тесто не прилипает так к рукам, как прилипает выброженное тесто, так как в процессе брожения растворимость

составляющих тесто компонентов возрастает, а способность удерживать влагу за счет набухания понижается, т.е. тесто также «разжижается», его вязкость понижается, а липкость возрастает.

Липкость сахарной помады определяется наличием в её структуре раствора инвертного сахара, который образуется в процессе её изготовления. При его недостатке помада на поверхности изделий не держится.

В качестве примера повышения вязкости и липкости продукта можно также отметить добавление с этой целью в рыбный фарш части предварительно сваренной рыбы, содержащей раствор желатина (глютина).

Адгезионная способность продуктов в значительной степени зависит от коагуляционно-кристаллизационного характера их структуры.

Развитая коагуляционная структура в студнях желатина позволяет готовить на его основе многослойное нерасплаивающееся желе с содержанием сахара 16 - 25 %. Приготовить при таком содержании сахара нерасплаивающееся желе на основе агароида не удастся, так как в его студне высокоразвита кристаллизационная структура и, соответственно, подвижность и активность макромолекул полисахарида резко снижены. При производстве трехслойного мармелада указанные затруднения устраняются за счёт высокого содержания сахара, который разжижает и пластифицирует кристаллизационную структуру студней агароида.

Аналогично нельзя формовать крупяные котлеты из остывшей массы. Вследствие ретроградации амилозы в крахмальном клейстере при пониженных температурах развиваются кристаллизационные структуры, и его адгезионная способность понижается. Сформованные котлеты при нагревании разваливаются.

Повышение кристаллизационных структур в тесте в результате введения в него овощей или чистой клетчатки снижает его липкость.

Наряду с влажностью и вязкостью на прилипание влияют такие факторы, как давление при контакте, продолжительность контактирования, температура, чистота поверхности субстрата и ряд других.

Реальный контакт при соприкосновении тел значительно меньше площади геометрического соприкосновения, поэтому давление и продолжительность контактирования способствуют прилипанию.

С повышением температуры, при всех прочих равных условиях, прилипание возрастает.

Помимо чистоты поверхности субстрата, в качестве антиадгезионных покрытий в пищевой промышленности используют фторопластовые покрытия, кремнийорганические лаки, винипласт и др.

В посуде с тефлоновым покрытием продукт можно жарить без жира, и он не пригорает. При этом следует использовать умеренный нагрев, так как высокая температура для такого покрытия нежелательна.

ГЛАВА 3. ИЗМЕНЕНИЯ ОСНОВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

3.1. Изменения углеводов при технологической обработке пищевых продуктов

Углеводы широко распространены в природе, они встречаются в свободной или связанной форме в любой растительной, животном или бактериальной клетке. На долю углеводов приходится три четверти сухой массы растений и водорослей, они содержатся в зерновых, фруктах, овощах. Например, плоды и ягоды содержат 3...23 % сахаров. Углеводы играют важную роль в приготовлении теста и хлеба, выступая не только как источник энергии, но и как субстрат в спиртовом и молочнокислом брожении. Они оказывают влияние на формирование клейковины теста и мякиша хлеба, его пористость и объём, вкус и аромат, окраску корки и глянец.

Углеводам в питании человека принадлежит чрезвычайно важная роль. Они являются главным источником энергии для человеческого организма (примерно 60.80 % калорийности пищевого рациона), необходимой для жизнедеятельности всех клеток, тканей и органов. Эта группа веществ и их производные входят в состав тканей и жидкостей, т.е. являются пластическими материалами. Регуляторная функция углеводов разнообразна, они противодействуют накоплению кетоновых тел при окислении жиров. Ощущение сладкого, воспринимаемое рецепторами языка, тонизирует центральную нервную систему. Следует отметить важную роль углеводов в защитных реакциях организма, особенно протекающих в печени.

Углеводные запасы человека очень ограничены, их содержание не превышает 1 % массы тела. Суточная потребность человека в углеводах составляет 400.500 г, при этом примерно 80 % приходится на крахмал.

Согласно принятой классификации, углеводы подразделяются на три основные группы:

- 1) моносахариды (глюкоза, фруктоза, галактоза, манноза);
- 2) олигосахариды (сахароза, лактоза, мальтоза);
- 3) полисахариды (крахмал, клетчатка, гликоген, пектиновые вещества).

В муке углеводы разделяют на собственные сахара муки и на образованные в процессе ферментативного гидролиза крахмала. Собственные сахара муки представлены моно- и полисахаридами. К моносахарам относятся: гексозы (D-глюкоза, D-фруктоза), пентозы (α-арабиноза, D-ксилоза, D-рибоза), а также высокомолекулярные полисахариды - пентозаны, которые при гидролизе превращаются в пентозы.

Физико-химические и биохимические изменения, происходящие с этими веществами в процессе технологической обработки продуктов, оказывают существенное влияние на качество готовых изделий. Наиболее глубокие изменения протекают под действием ферментов, кислот, при нагревании. В процессе производства пищевых продуктов часть содержащихся в них сахаров расщепляется. В одних случаях расщепление ограничивается гидролизом дисахаридов, в других - происходит более глубокий распад сахаров.

Одна из особенностей состава и структуры сахаров - это присутствие в молекулах значительного количества гидроксильных групп, обуславливающих гидрофильную гидратацию и хорошую растворимость сахаров в воде, а также наличие карбонильной группы, что определяет возможность их взаимодействия с аминокислотами, белками и некоторыми другими веществами, содержащими свободные аминогруппы, с образованием различных продуктов, в том числе меланоидинов. Высокая молекулярная масса крахмала определяет его набухание в процессе растворения.

Олиго- и полисахариды могут подвергаться кислотному и ферментативному гидролизу.

При высоких температурах сахара и крахмал подвергаются химическим превращениям с образованием разнообразных низко- и высокомолекулярных веществ с различной степенью растворимости или летучести, окраски и

аромата. Одним из основных продуктов разложения сахаров на начальном этапе процесса является вода.

При производстве пищевых продуктов имеют место следующие превращения углеводов: инверсия, брожение, карамелизация, меланоидинообразование, клейстеризация, ферментативный гидролиз крахмала, декстринизация, ретроградация и модификация крахмала.

3.1.1. Гидролиз дисахаридов и полисахаридов

Дисахариды и полисахариды гидролизуются под действием как ферментов, так и кислот. На первых стадиях гидролиза из дисахаридов образуются моносахариды, из полисахаридов - более низкомолекулярные вещества. Например, конечным продуктом гидролиза крахмала является глюкоза, на промежуточных стадиях образуются декстрины, три- и тетрасахара, мальтоза.

При нагревании, в присутствии пищевых кислот, под действием фермента сахарозы в водных растворах гидролизуется (присоединяет молекулу воды) с образованием раствора равных количеств глюкозы и фруктозы. Ион водорода кислоты действует при этом как катализатор. Этот процесс распада носит название инверсии (перестановки), так как происходит изменение направления вращения плоскости поляризации системы. Правовращающийся раствор сахарозы превращается в левовращающийся раствор равных количеств глюкозы и фруктозы. Смесь равных или эквимолекулярных количеств глюкозы и фруктозы называют инвертным сахаром, который имеет более сладкий вкус. Если сладость сахарозы принять за 100 %, то для глюкозы она равна 730 %, а для фруктозы - 173 %. Инверсия характерна только для гидролиза сахарозы и не наблюдается при гидролизе других дисахаридов.

Ферментативный гидролиз сахарозы под действием фермента сахарозы (р-фруктофуранозидазы, инвертазы) играет положительную роль в ряде пищевых технологий. Инвертному сахару свойственна не только повышенная сладость, но и высокая гигроскопичность. Присутствие инвертного сахара в

помадке предохраняет её от засахаривания, т.е. инвертный сироп является антикристаллизатором и способен задерживать кристаллизацию сахарозы. Подобным свойством обладают также некоторые продукты превращения глюкозы и фруктозы, образующиеся наряду с ними в сиропах, особенно при повышенных концентрациях и температурах.

Инверсия сахарозы имеет место на начальной стадии производства виноградных вин. Инвертный сахар образуется при варке киселей, компотов, варенья, запекании яблок, приготовлении помадок для кондитерских изделий за счет как кислотности используемых продуктов, так и добавляемой кислоты. Смесь равных количеств глюкозы и фруктозы также образуется при брожении теста и на начальной стадии выпечки хлеба. Инвертные сиропы применяются при производстве безалкогольных напитков, карамели, являются заменителями патоки.

Степень и глубина инверсии сахарозы в различных изделиях зависит от продолжительности теплового воздействия, вида и концентрации кислоты. Инверсионная способность различных органических кислот при одних и тех же условиях неодинакова. Она зависит от силы кислоты, т.е. константы её диссоциации, концентрации кислоты и продолжительности нагрева. Скорость гидролиза сахарозы пропорциональна концентрации водородных ионов в среде (рН среды). Органические пищевые кислоты обладают различной инверсионной способностью: наибольшей - щавелевая кислота, в 10 раз меньшей - лимонная, в 15 раз - яблочная, в 17 - молочная, в 35 - янтарная, в 45 раз меньше - уксусная кислота.

Так, например, при варке до готовности в сахарном сиропе нарезанных яблок количество инвертировавшейся сахарозы составит 14-19 % от её общего количества в сиропе и яблоках. Яблоки иногда варят в сиропе, подкисленном лимонной кислотой, что увеличивает степень инверсии сахарозы. При запекании яблок в жарочном шкафу инвертируется около половины содержащейся сахарозы.

При изготовлении помадки всегда добавляется лимонная или уксусная

кислота, чтобы помадка не засахаривалась и не спадала с изделий, на которые она наносится. В этом случае также происходит инверсия сахарозы, но здесь важно свойство образующейся фруктозы - ее высокая гигроскопичность. Фруктоза обладает свойством поглощать влагу из воздуха, что препятствует засахариванию помадки.

Если готовить сахарные сиропы высокой концентрации (для помад) в присутствии кислоты или фермента инвертазы, то из сахарозы образуются не только глюкоза и фруктоза, но и продукты их изменения. В сиропе при получении инвертного сахара в присутствии фермента инвертазы обнаруживаются соединения фруктозы с сахарозой (кетозы), наличие которых предохраняет сироп от засахаривания. Сироп, приготовленный в результате кислотного гидролиза сахарозы, засахаривается быстрее, чем приготовленный с инвертазой.

3.1.2. Брожение

Брожение - важный процесс, в котором участвуют углеводы, - используется в ряде пищевых технологий: в процессе тестоприготовления при производстве хлеба, в производстве пива, кваса, спирта.

К основным типам брожения относятся: спиртовое, молочнокислое гомо- и гетероферментативное, пропионовокислое, бутиленгликолевое, ацетонэтиловое, ацетонобутиловое и маслянокислое.

Брожение - это процесс получения из сахаров углекислого газа для того, чтобы изделия из теста были пористыми. В процессе брожения формируются не только физические свойства, определяющие объём, структуру пористости мякиша, - главное, что в тесте накапливаются продукты брожения, определяющие вкус и аромат хлеба. Это кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, эфиры и др. (более 400 наименований).

Углекислый газ выделяется при всех видах брожения, кроме гомоферментативного молочнокислого. При ацетонобутиловом, ацетонэтиловом и бутиленгликолевом брожении выделяется водород. Этиловый спирт образуется при всех типах брожения, кроме

пропионовокислого. Наиболее универсальным продуктом кислого характера является уксусная кислота, выделяющаяся в значительных количествах при всех типах брожения, кроме спиртового. Молочная кислота образуется только при молочнокислом и бутиленгликолевом брожении.

Спиртовое брожение. Этот процесс осуществляется благодаря жизнедеятельности ряда микроорганизмов. Наиболее типичными организмами спиртового брожения являются дрожжи рода *Saccharomyces*. Хлебопекарные дрожжи относятся к виду *Saccharomyces cerevisiae*, но в зависимости от принадлежности к тому или другому штамму могут отличаться поведением при брожении.

В отсутствие кислорода единственным путём получения энергии для жизнедеятельности дрожжевых клеток является сбраживание углеводов. В хлебопечении преобладает анаэробный путь с образованием в качестве конечных продуктов этилового спирта и углекислого газа. Этот процесс осуществляется через целый ряд промежуточных реакций с участием многочисленных ферментов зимазного комплекса дрожжей.

Суммарное уравнение процесса спиртового брожения углеводов, следовательно, может быть представлено следующей формулой:



Это уравнение не отражает того факта, что кроме главных продуктов брожения образуются также другие вещества. Например, при спиртовом брожении в незначительном количестве всегда образуются янтарная, лимонная и уксусная кислоты, а также смесь амилового, бутилового и других спиртов, дикетоны, уксусный альдегид, глицерин и ряд других соединений, количество которых увеличивается с повышением рН среды.

Живые дрожжевые клетки продуцируют биокатализаторы - ферменты. Доказано, что если в системе имеются все необходимые ферменты, то дрожжевые клетки необязательны для брожения.

Сбраживаться могут только простые сахара. Ферментная система дрожжей (зимазный комплекс) сбраживает разные сахара с различной

скоростью. Наиболее легко подвергаются сбраживанию глюкоза и фруктоза, медленнее - манноза и еще медленнее - галактоза; пентозы дрожжами не сбраживаются.

Из дисахаридов хорошим субстратом спиртового брожения являются сахароза и мальтоза. Дисахариды непосредственному брожению не подвергаются. Сахароза и мальтоза подвергаются при брожении теста и в начальной стадии его выпечки ферментативному гидролизу. Дрожжевое тесто готовят по рецептуре с добавлением 2,5...25 % сахара к массе муки. При замесе теста в процессе брожения под действием фермента муки α -амилазы из крахмала непрерывно образуется мальтоза. Содержащаяся в муке и дрожжах сахароза очень быстро инвертирует сахарозу. При добавлении сахарозы в тесто даже в таком большом количестве, как 7,5 %, её инверсия заканчивается буквально через несколько минут. Образующийся инвертный сахар в определенной степени усиливает сладость изделий, а также предохраняет их от засахаривания.

Хлебопекарные дрожжи обладают малой мальтазной активностью, т.е. в единицу времени они гидролизуют мальтозы меньше, чем сахарозы. Поэтому быстрая инверсия сахарозы вызывает задержку разложения мальтозы. Достаточно интенсивно мальтоза расщепляется лишь в тесте, в которое сахароза не добавляется (в опаре). В таком тесте дрожжи настолько приспособляются к сбраживанию мальтозы, что введение через некоторое время сахарозы не оказывает заметного влияния на мальтазную активность дрожжей. А присутствие значительного количества сахарозы в тесте, приготовленном безопасным способом, приостанавливает гидролиз мальтозы.

Активную мальтазу содержат некоторые ферментные препараты, которые применяются в качестве улучшителей хлеба. При их внесении интенсивность расщепления мальтозы увеличивается даже в присутствии сахарозы. При брожении теста глубокому расщеплению подвергаются моносахариды (глюкоза и фруктоза), содержащиеся в муке, и образующиеся в результате гидролиза сахарозы и мальтозы.

Спиртовое брожение осуществляется под действием алкогольдегидрогеназы, которая, с одной стороны, катализирует восстановление ацетальдегида в этанол, с другой - окисление этанола. В присутствии кислорода спиртовое брожение прекращается, и дрожжи получают энергию, необходимую для их развития и жизнедеятельности, путём кислородного (аэробного) дыхания. При этом дрожжи тратят сахар значительно экономнее, чем в анаэробных условиях. Прекращение брожения под влиянием кислорода получило название эффекта Пастера.

Процесс спиртового брожения в значительной степени зависит от активной кислотности среды и некоторых других условий. В среде, близкой к нейтральной, а также в слабощелочной накопление глицерина в бродящей жидкости повышается. К резкому повышению выхода глицерина приводит добавление бисульфита, который связывает ацетальдегид и тем самым выводит этот промежуточный продукт брожения из реакции. Большое влияние на ход сбраживания оказывают ионы K, Mg, NH₃, а также сульфаты и фосфаты. Ярко выраженное стимулирующее влияние на брожение имеют витамины группы B (пиридоксин) и ниацин; при отсутствии этих веществ брожение идет на 25 % менее интенсивно.

Важным фактором, воздействующим на сбраживающую активность дрожжей, является также наличие органических соединений азота, в частности аминокислот и их амидов. Добавление в сбраживаемую среду аспарагина, например, сильно повышает выделение дрожжами углекислого газа. Кислотный оптимум сбраживания глюкозы дрожжевыми клетками лежит в очень широких границах: pH 3...7. При повышении температуры от 25 до 35 °C интенсивность брожения повышается примерно в 2 раза.

Молочнокислое брожение. Этот тип брожения, всегда сопутствующий спиртовому брожению, играет очень важную роль при производстве молочных продуктов, кваса, хлебных заквасок и жидких дрожжей, при квашении овощей. Молочнокислое брожение вызывается гомо- и гетероферментативными молочными бактериями, которые попадают в

полуфабрикат с сырьём.

При гомоферментативном молочнокислом брожении продуцируется в основном молочная кислота и незначительная часть летучих кислот, этанола, диоксида углерода, фумаровой кислоты.

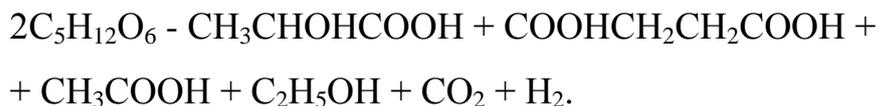
Суммарное уравнение гомоферментативного молочнокислого брожения имеет следующий вид:



Фактически, если брожение происходит в кислой среде при рН среды 5, образуются небольшое количество уксусной и муравьиной кислоты и этиловый спирт. Молочнокислое брожение этого типа вызывается несколькими видами бактерий, обнаруживаемых в муке, опаре и тесте.

Гетероферментативное молочнокислое брожение ведет к образованию наряду с молочной кислотой ряда органических соединений, накапливающихся в значительных количествах (масляная, пропионовая кислота и т.д.).

Суммарное уравнение гетероферментативного молочнокислого брожения имеет следующий вид:



Заметное содержание молочной и уксусной кислот в ржаном тесте и хлебе объясняется тем, что при брожении ржаного теста наряду со спиртовым происходит и молочнокислое брожение.

Гетероферментативные бактерии характеризуются принципиально другим, чем гомоферментативные, путем разложения глюкозы - пентозофосфатным. Молочнокислые бактерии подавляют жизнедеятельность таких микроорганизмов, как бактерии уксусного, маслянокислого брожения и другие, которые ухудшают вкус и аромат выпеченных изделий.

Спиртовое и молочнокислое брожение вызывает глубокий распад сахаров, т.е. в результате образуются несахара. Замес и брожение осуществляется при 30 °С (28...32 °С), это оптимальный температурный

режим, при котором активность всех ферментов зимазного комплекса дрожжей максимальна. Это относится как к гидролитическим процессам расщепления, так и к тем, которые вызывают спиртовое и молочнокислое брожение. Ферментативное расщепление сахарозы и мальтозы и распад моносахаров до спирта, углекислого газа и молочной кислоты может продолжаться и при выпечке, но только в начальный период, так как при повышении температуры до 50.. 60 0C ферменты погибают и не могут воздействовать на сахара.

3.1.3. Карамелизация

Карамелизация - это процесс превращения сахаров под действием высокой температуры в аморфную массу, более или менее интенсивно окрашенную в желто-коричневый цвет.

Карамелизация представляет собой комплекс реакций, в настоящее время недостаточно изученный. В зависимости от интенсивности теплового воздействия, условий нагревания, количества и видов сахаров образуются различные продукты карамелизации. Происходящие в ходе карамелизации процессы катализируются небольшими концентрациями кислот, щелочей и некоторых солей. При этом образуются коричневые продукты с типичным карамельным ароматом. Регулируя условия, можно направить реакции в основном на получение аромата или в сторону образования окрашенных продуктов.

Важное условие карамелизации - сухой нагрев.

Карамелизация сахаров протекает с отщеплением молекул воды и образованием реакционноспособных веществ: оксиальдегидов, ок-сикетонов, оксиметилфурфуrolа, который может преобразовываться в муравьиную и левулиновую кислоты.

На начальной стадии расщепления моносахаридов происходит образование ангидридов в результате потери молекулой сахара воды. Так, из глюкозы при её нагревании до температур выше температуры плавления (145-149 0C) был получен глюкозан ($C_6H_{10}O_5$), а из фруктозы при температурах

выше температуры плавления (98-102 °C) - фруктозан (C₆H₁₀O₅).

Глюкозан представляет собой стекловидную аморфную массу, фруктозан - белый порошок. При дальнейшем нагревании ангидриды сахаров могут взаимодействовать между собой или с неизменным сахаром и давать продукты реверсии (конденсации) - диангидриды, дисахариды и другие, более сложные соединения (производные фурфурола, альдегидов, акролеина, углекислый газ, окись углерода, летучие вещества). Под продуктами реверсии, образующимися при разложении сахаров, понимают соединения с большим числом глюкозных единиц в молекуле, чем у исходного сахара:



глюкозан фруктозан изосахаразан

Основные изменения моносахаридов в ходе карамелизации представлены на нижеприведенной схеме. Обезвоживание моносахаридов приводит к образованию альдегида оксиметилфурфурола, который может разлагаться с образованием муравьиной и леволиновой кислот, катализирующих процесс гидролиза сахаров. Кроме того, как и все альдегиды, оксиметилфурфурол легко вступает в реакции уплотнения (полимеризации и конденсации). При этом образуются окрашенные в желто-коричневый цвет продукты, растворимые в воде, обладающие антикристаллизационными свойствами, несладкие и несбраживающиеся.

Присутствующая в сиропах вода способствует необратимым изменениям сахаров. При недостатке влаги активизируются процессы реверсии (конденсации).

Изменения дисахаридов начинаются с их гидролиза. Сахароза в растворах менее устойчива при нагревании, чем в сухом состоянии. Если сахар нагревать не в сухом виде, а в концентрированном растворе (70 % и выше) сахарозы, например, при изготовлении помадки, сахарных сиропов, можно наблюдать появление окрашенных веществ уже при температуре 125 °C, что свидетельствует о частичной инверсии дисахарида. Образовавшиеся при этом D-глюкоза и D-фруктоза быстро разрушаются с образованием

кислот, катализирующих процесс. Продукты гидролиза сахарозы подвергаются дегидратации с образованием соответствующих ангидридов (глюкозана и фруктозана). Дальнейшее нагревание сопровождается образованием продуктов реверсии. Полимеризация образующихся альдегидов обуславливает появление окрашенных веществ. В этом случае карамелизация сахара проходит при более низких температурах. Глубина процессов нарастает по мере повышения температуры.

Сухая сахароза начинает карамелизоваться при температуре 160 °С. Можно говорить о наличии в продуктах карамелизации сахарозы таких веществ, как карамелан, карамелен и карамелин. При высоких температурах (190...200 °С) от молекулы сахарозы отщепляются две молекулы воды и образуется карамелан - растворимое в воде соединение светло-желтого цвета. При отщеплении от трех молекул сахарозы восьми молекул воды образуется карамелен (- ярко-коричневое с рубиновым оттенком, растворимое в холодной и горячей воде вещество. Более сильное обезвоживание нагреваемой массы приводит к образованию темнокоричневого вещества - карамелина, растворяющегося только в кипящей воде. Первые два вещества - порошки горького вкуса.

Подобные продукты образуются при расщеплении глюкозы. При длительном нагревании образуются гуминовые вещества, растворимые только в щелочах. Продукты карамелизации сахарозы являются смесью веществ различной степени полимеризации, поэтому их деление на карамелен, карамелан, карамелин - условное; все эти вещества можно получить одновременно. Смесью продуктов карамелизации сахарозы в практике известна под названием «жженка» (пищевой краситель, обладающий канцерогенными свойствами), она употребляется для подкраски бульонов, соусов, сладких блюд. Явлением карамелизации обусловлено образование румяной корки при обжаривании растительных продуктов. При расщеплении фруктозы образуется карамелан.

Одновременно наблюдается образование оксиметилфурфура и других

альдегидов, кетонов, а при более высоких температурах - окиси и двуокиси углерода и иных летучих веществ. В результате конденсации и полимеризации альдегидов образуются окрашенные вещества.

Продукты карамелизации сахарозы могут образовывать соединения с металлами, аминокислотами, обладают редуцирующей способностью. Некоторым продуктам карамелизации сахаров присуще свойство люминесценции.

В процессе карамелизации таких сахаров, как мальтоза и лактоза, образуются вещества, активно участвующие в формировании аромата изделий. Одним из таких веществ является мальтол, который участвует в формировании аромата хлеба и ряда других продуктов и используется в подслащивающих смесях, так как он усиливает сладкий вкус. Приятным ароматом обладает также оксиметилфурфурол.

Итак, глубина процессов карамелизации сахаров, природа образующихся продуктов зависят от многих факторов, в том числе от вида сахара, условий нагревания, влажности продуктов, кислотности среды и др. Большинство образовавшихся продуктов карамелизации сахаров участвует в реакции меланоидинообразования.

3.1.4. Меланоидинообразование

Окраска, вкус, аромат многих блюд и кулинарных изделий в значительной степени обусловлены веществами, образующимися в результате реакций между углеводами и белками. В совокупности эти реакции определяют термином «меланоидинообразование» или реакциями неферментативного потемнения Майяра - учёного, впервые их описавшего в 1912 году.

Меланоидинообразование - это реакция взаимодействия альдегидных групп редуцирующих а-сахаров (альдосахаров) с аминогруппами продуктов гидролиза белков (аминокислот, пептидов, полипептидов и некоторых других соединений, содержащих аминогруппы) с образованием различных

карбонильных соединений и темноокрашенных продуктов - меланоидинов:

Особенно энергично редуцирующие сахара (альдозы) реагируют с аминокислотами, удельный вес аминогрупп в которых наиболее высок. В ходе реакции происходит глубокий распад как сахара, так и аминокислоты.

Для протекания меланоидиновой реакции оптимальным соотношением аминокислот к сахарам является 1 : 4 (по массе).

В процессе меланоидинообразования образуется больше ароматических и вкусовых веществ, чем при карамелизации сахаров, хотя некоторые из них присущи обоим процессам. Как и продукты карамелизации, меланоидины имеют окраску от желтой до темно-коричневой, специфический вкус и аромат (за счёт преобладания летучих компонентов). В процессе карамелизации в основном происходит обезвоживание, а при меланоидинообразовании изменение сахара идёт в присутствии веществ, содержащих в своем составе аминогруппу. Но большая часть реакций меланоидинообразования (как и карамелизации) касается компонентов сахара и может быть осуществлена при отсутствии аминов.

Ход реакций меланоидинообразования зависит от многих факторов: температуры, влажности, рН среды, концентрации реагирующих компонентов, присутствия кислорода и др.

Температура. Реакция меланоидинообразования происходит при более низких температурах, чем карамелизация. При температуре 95... 100 °С в продукте можно наблюдать образование меланоидинов. Повышение температуры свыше 100 °С (до 120-135 °С) обуславливает увеличение скорости реакций меланоидинообразования, усиление интенсивности окраски продукта и формирование аромата. Оптимальная температура меланоидинообразования – 140-160 °С.

рН среды. Реакция среды в разных системах может иметь свою специфику. Меланоидинообразование протекает в слабокислых, нейтральных, щелочных средах, оптимум рН - в пределах 7-10. Степень потемнения продукта зависит от рН среды, влияющей на карбонильную группу.

Изменение рН среды значительно сказывается на стабильности белков. Этим объясняется различная устойчивость пищевых продуктов с неодинаковыми значениями рН среды при термической обработке. Установлено, что образование меланоидинов происходит не только в интервале рН 6-9, но и в кислой среде (рН среды 3-4) при самых незначительных количествах аминокислот. Кислая среда затормаживает процесс, при значении рН среды 2,1 реакция не протекает. В щелочной среде взаимодействие моносахаров с аминокислотами происходит наиболее интенсивно.

Концентрация реагирующих компонентов. С ростом концентрации реагирующих веществ скорость реакции меланоидинообразования увеличивается. Интенсивность окраски образующихся продуктов возрастает пропорционально квадрату концентрации реагирующих веществ. В результате тепловой обработки (сгущение соков, уваривание продуктов) происходит постоянное изменение концентрации углеводов, аминокислот, что влияет на интенсивность образования красящих веществ.

Кислород воздуха ускоряет образование меланоидинов. Хотя есть противоположное мнение, что при сильном продувании воздухом происходит разрыв гексозных цепей и красящих веществ образуется мало. При мягком окислении цветность нарастает интенсивнее.

Ионы металлов. Некоторые из металлов переменной валентности катализируют реакцию меланоидинообразования (Fe^{2+}), другие же оказывают меньшее влияние или вообще не влияют на процесс. Например, алюминий не оказывает влияния на ход этой реакции, так как образующийся осадок гидроокиси алюминия адсорбирует часть красящих веществ и снижает цветность раствора по сравнению с контролем.

Активность воды (влажность). В безводной среде меланоидины не образуются. При активности воды в системе 0,4-0,7 увеличивается скорость реакций меланоидинообразования. Надо полагать, что последующее снижение активности воды повлечет за собой не только увеличение концентрации реагирующих веществ, но и резкое нарастание вязкости среды, в связи с чем

скорость процесса упадет.

Процессы, приводящие к образованию меланоидинов, ещё недостаточно точно установлены, но можно выделить основные стадии меланоидинообразования с характеристикой некоторых реакций и образующихся продуктов.

Меланоидинообразование довольно часто наблюдается при тепловой обработке продуктов как животного, так и растительного происхождения, так как все они содержат некоторые количества редуцирующих сахаров и свободных аминокислот или таковые образуются в ходе технологического процесса.

Меланоидины оказывают различное влияние на качество готовой продукции. При соблюдении режимов технологических процессов производства продукции они улучшают её органолептические показатели. Особенно это проявляется при изготовлении жареных изделий из мяса, рыбы, различных запеканок, выпеченных изделий из теста и др. Они же придают приятную желтоватую окраску бульонам и т.д.

В случае нарушения технологических процессов производства продукции, выражающегося в излишней длительности обработки продуктов или повышенных температурах, в результате реакций меланоидинообразования могут появиться вещества с горьким вкусом и запахом пригорелого.

Желтоватая окраска бульонов (мясных, рыбных, овощных) и её усиление при их длительном кипячении или упаривании - это следствие реакции меланоидинообразования. Появление коричневого оттенка при длительном уваривании с сахаром плодов и ягод также результат образования меланоидинов. Они входят в состав корочки, образующейся на поверхности животных и растительных пищевых продуктов при их жарке и запекании, а также окрашивают в желтовато-коричневый цвет пенку на поверхности молока (происходит взаимодействие лактозы с мочевиной).

Образование меланоидинов служит причиной появления желто-

коричневой окраски в пищевых продуктах, подвергнутых тепловой обработке, а также накопления в них новых вкусовых и ароматических веществ. Реакцией меланоидинообразования обуславливается аромат сыра, свежесдобитого хлеба, обжаренных орехов. Образующиеся ароматические вещества зависят от природы аминокислот, вступающих в реакцию с сахарами, а также от стадии реакции. Каждая аминокислота может образовывать несколько веществ, участвующих в формировании аромата пищевых продуктов. Следствием меланоидинообразования является нежелательное потемнение масел при их многократном использовании для фритюрной жарки, потемнение и изменение аромата и вкуса плодовых соков, джемов, желе и овощей в процессе их производства, которые сопровождаются увеличением содержания альдегидов и потерями некоторых аминокислот и сахаров.

Свойства меланоидинов. Состав меланоидинов зависит от состава исходных веществ, от глубины и условий протекания реакций. Нерастворимые меланоидины в условиях длительного нагревания отличаются по элементарному составу от меланоидинов, полученных в условиях стерилизации консервов.

Элементарный состав меланоидинов включает углерод, азот, кислород, водород. Их химический состав непостоянен и зависит от природы перерабатываемого сырья.

Устойчивость водных растворов меланоидинов к воздействию солнечного света достаточно велика, даже через 55 суток интенсивность окраски не меняется. Молекулярную массу меланоидинов нельзя считать постоянной, так как под воздействием ряда ферментов происходит изменение радиуса частиц, а следовательно, и молекулярной массы. Так, меланоидины, выделенные из раствора глюкозамина, состоят из трех фракций различной молекулярной массы (1500-2000, 10000-15000, 20000-25000). При производстве свекловичного сахара молекулярная масса меланоидинов не превышает 1000, у меланоидинов из мяса кальмаров - 10000-25000, из сушеных грибов - до 30000.

Цвет меланоидинов колеблется от светло-желтого до черного. За точку плавления меланоидинов принята температура, при которой резко увеличивается объём красящего вещества (160 °C).

3.1.5. Изменение крахмала при технологической обработке

В растительной ткани крахмал содержится в клеточных структурах (пластидах) в виде зерен размером от единиц до 100 мкм и более в разном количестве.

Крахмал - растительный полисахарид со сложным строением - состоит в основном из двух полимеров: амилозы и амилопектина, их соотношение различно в разных крахмалах (на долю амилозы приходится 15...30 %, амилопектина - 70...85 %). И амилоза, и амилопектин являются полимерами глюкозы. Этим полисахаридам сопутствует небольшое количество других веществ (фосфорная, кремниевая, жирные кислоты). Фосфорная кислота связана с обоими полисахаридами, при этом в картофельном крахмале её больше в амилопектине, в пшеничном - в амилозе.

Амилоза и амилопектин в растениях формируются в виде крахмальных зёрен, структура которых до конца не выяснена. Крахмальное зерно представляет собой биологическое образование с хорошо организованной формой и структурой. В его центральной части имеется ядро, называемое зародышем или «точкой роста», вокруг которого располагаются ряды концентрических слоев - «колец роста» (толщиной 0,1 мкм).

В нативных крахмальных зернах полиглюкозидные цепи амилозы и амилопектина образуют спирали с тремя глюкозными остатками на каждом обороте спирали. Длина цепей полисахаридов может достигать 0,7 мкм. Молекулярные спирали полисахаридов в «кольцах роста» уложены в складки с близкой к кристаллической упорядоченностью. Макромолекулы имеют радиальную ориентацию и связаны между собой в значительной степени водородными связями. В клубнях картофеля крахмальные зерна плавают в клеточном соке; в крупах и бобовых они заполняют клетки, располагаясь

среди алейроновых зёрен и частиц высохшей протоплазмы. В поляризованном свете обнаружены светлые пятна в виде мальтийского креста, что указывает на кристаллическую структуру.

Цепи полисахаридов крахмала находятся в складчатой форме, причём, в отличие от амилозы, амилопектин имеет вид слабо разветвленных структур. Больше всего амилозы концентрируется в центральной части зерна. В наружном слое крахмального зерна полисахариды образуют структуру с повышенным содержанием амилопектина, не обладающую свойством полупроницаемости, но имеющую способность к расширению и растягиванию, которую иногда отмечают как подобие оболочки. Все крахмальное зерно пронизано микропорами. Амилоза и амилопектин представляют собой высокомолекулярные соединения, отличающиеся размером и строением молекул.

Изменение крахмала в продуктах происходит в процессе их тепловой обработки, т.е. в условиях повышенной температуры, только в тесте крахмал изменяется при 25... 30 °С. При тепловой обработке продуктов может происходить растворение, клейстеризация, декстринизация и гидролиз крахмала.

Растворимость крахмала. Нативный крахмал практически нерастворим в холодной воде. На этом свойстве основан метод его выделения из растительных продуктов. Однако вследствие гидрофильности он может адсорбировать до 30 % влаги к собственной массе. Низкомолекулярные полисахариды, в частности амилоза, содержащая до 70 глюкозных остатков, растворимы в холодной воде. При дальнейшем увеличении длины молекулы полисахариды (амилопектин) могут растворяться только в горячей воде. Ввиду относительно большого размера молекул крахмальных полисахаридов процесс их растворения происходит медленно.

Линейные полимеры перед растворением сильно набухают, поглощая большое количество растворителя, и при этом резко увеличиваются в объёме. Растворению крахмальных полимеров в воде также предшествует набухание.

Оксигруппы полисахаридов определяют их гидрофильную гидратацию и, соответственно, растворимость в воде, которая также зависит от молекулярной массы полисахаридов и температуры системы.

По растворимости различают три вида амилозы:

- низкомолекулярная (легкая) - число глюкозидных остатков не превышает 2000;
- высокомолекулярная (тяжёлая) - число остатков превышает 6000;
- средняя амилоза, степень полимеризации которой лежит в пределах 2000-6000.

Легкая амилоза растворяется в холодной воде, средняя - в горячей, самая тяжёлая - растворяется только в растворах щелочей.

Растворимость у амилозы низкая (до 1 %), её растворы очень неустойчивы. Амилоза при хранении очень быстро выделяется из растворов и выпадает в осадок в виде хлопьев - подвергается ретроградации (от лат. *retro* - назад и *gradus* - шаг, ступень). Это происходит потому, что в горячих растворах цепочки амилозы находятся в форме деформированных спиралей за счет гидроксильных групп, имеющих в молекуле. Спирали удерживаются в растворе, сохраняя гидратную оболочку. При охлаждении, хранении раствора скрученные спиралы теряют гидратную оболочку и начинают вытягиваться, располагаясь одна возле другой. При этом между гидроксильными группами возникают водородные связи, которые связывают большое число молекул, что приводит сначала к опалесценции раствора, а затем к образованию хлопьев и их выпадению в осадок. Склонность к ретроградации зависит от особенностей крахмала, из которого выделена амилоза. Амилоза просяного крахмала ретроградирует значительно быстрее, чем гречишного и пшеничного, а последнего - быстрее, чем амилоза картофельного крахмала.

Выделяемая при ретроградации амилоза даёт такую же дифракционную рентгенограмму, как и исходные гранулы крахмала, поэтому термин «ретроградация» включает в себе возвращение амилозы к нативному состоянию.

Амилопектин - самый большой в природе полимер, но ответвления его короткие, они содержат 20-30 глюкозных остатков. Чем больше в молекуле такого сложного вещества простых остатков, тем больше его молекулярный вес и тем хуже растворяется это вещество.

Амилопектин в холодной воде не растворяется. В обычных условиях технологической обработки он только набухает, образуя гели. Однако, если удаётся получить раствор частично растворённого амилопектина в горячей воде (что довольно затруднительно из-за высокой степени полимеризации и молекулярной массы), он, в отличие от раствора амилозы, более устойчив и не ретроградирует, так как этому мешают ответвления цепочки амилопектина.

Набухание и клейстеризация крахмала. Способность к клейстеризации является одним из важнейших технологических свойств крахмала, так как определяет консистенцию, объём и выход изделий из крахмалосодержащего сырья.

Клейстеризация крахмала - это разрушение нативной структуры крахмального зерна, сопровождающееся набуханием. Необходимое условие клейстеризации - присутствие воды и повышение температуры. Неповрежденные крахмальные зерна нерастворимы в холодной воде, но могут обратимо впитывать влагу и легко набухают. Увеличение диаметра зёрен при набухании зависит от вида крахмала.

Набухание - одно из важнейших свойств крахмала, которое влияет на консистенцию, форму, объём и выход готовых изделий. Степень набухания зависит от температуры среды, продолжительности нагрева, соотношения воды и крахмала, вида крахмала, степени дисперсности (раздробленности) крахмальных зёрен.

Так, при нагревании водной суспензии крахмальных зёрен до температуры 55 °С происходит медленное поглощение ими воды (до 50 %) и частичное набухание. При этом повышения вязкости суспензии не наблюдается. Набухание обратимо: после охлаждения и сушки крахмал оказывается почти неизменным.

При дальнейшем нагревании суспензии (в интервале температур от 60 до 100 °С) набухание крахмальных зерен ускоряется, последние увеличиваются в объёме в несколько раз. В этом случае процесс набухания необратим, так как протекает с изменением структуры крахмального зерна.

По мере повышения температуры увеличивается колебание крахмальных молекул, разрушаются межмолекулярные связи, что приводит к освобождению мест связывания для взаимодействия с молекулами воды через водородные связи. Диссоциируемые молекулы воды начинают поступать внутрь зерна и проникать между цепями, в основном, амилозы. Это проникновение воды и увеличивающееся разделение больших и длинных сегментов крахмальных цепей уменьшает число и размер кристаллических областей.

При нагревании водородные связи между полисахаридными цепочками разрываются, что способствует разрыхлению структуры зерна. Наряду с разрыхлением происходит его набухание. Присоединение воды при набухании осуществляется за счёт вновь образующихся водородных мостиков. Чем выше температура нагрева, тем больше образуется этих связей, больше присоединяется к полисахаридам молекул воды и в большей степени набухает крахмальное зерно.

В ходе последующего нагревания колебательные движения полисахаридных цепей усиливаются. Водородные мостики между молекулами воды и ОН-группами полисахаридов начинают разрываться. Такое состояние наблюдается при температуре 50...55 °С. Это - первая стадия клейстеризации. Зерно набухает без нарушения своей нативной структуры (увеличивается в объёме, сохраняет слоистость, но теряет оптическую анизотропию).

На первой стадии клейстеризации амилоза частично растворена, и если крахмальную суспензию отцентрифугировать и высушить, то крахмал вновь приобретёт нативную структуру, т.е. первая стадия клейстеризации крахмала представляет собой обратимый процесс.

Свойство крахмальных зерен расширяться под действием термической

обработки с образованием внутренней полости («пузырёк») и появлением на их поверхности складок, бороздок, углублений, называется кавитацией (от лат. *cavitas* - пустота). Природу кавитации связывают с тем, что внутри крахмального зерна (в «точке роста») происходит ослабление и разрыв некоторых водородных связей между крахмальными цепями, которые в результате этого раздвигаются, что приводит не только к увеличению размеров крахмального зерна, но и к разрушению его кристаллической структуры. При наблюдении набухших зерен под поляризационным микроскопом мальтийский крест не обнаруживается.

В процессе набухания и клейстеризации часть полисахаридов растворяется и остается в полости зерна, а часть переходит в окружающую среду. Температура, при которой наступает такое изменение крахмального зерна, называется температурой клейстеризации, она колеблется в интервале 55-77 °С в зависимости от вида крахмала. Отдельные виды крахмала содержат неодинаковое количество амилозы, имеют разную температуру клейстеризации и обладают различной способностью к набуханию. Установлено, что для получения крахмального клейстера одинаковой вязкости надо взять или 1 кг картофельного крахмала, или 2,2 кг рисового, 2,1 кг пшеничного, 2,3 кг кукурузного.

На начальном этапе, до достижения температуры клейстеризации, идет адсорбционно-капиллярное, а возможно, и осмотическое в аморфных областях зёрен поглощение влаги в количестве до 50 % от массы зёрен, их структура в целом сохраняется, объём возрастает. При температуре клейстеризации и выше, когда имеет место разрушение межмолекулярных связей и нативной структуры зёрен, полисахариды приобретают растворимость и частично, в первую очередь амилоза, переходят в раствор. Объём зёрен и вязкость системы значительно возрастают.

Нагревание выше температуры начала клейстеризации влечёт за собой более сильное разрушение нативной структуры крахмальных зёрен. Их слоистое строение исчезает, они увеличиваются в объёме в несколько

десятков раз и превращаются в пузырьки, наполненные растворенной амилозой и сильно набухшим амилопектином. Вязкость клейстера повышается, увеличивается выход полисахаридов в раствор (за пределы зерна), наступает вторая стадия клейстеризации. Таким образом, полученный при нагревании суспензии клейстер представляет собой оклейстеризованные набухшие зерна, между которыми растворенная спиралевидная амилоза. Эта система представляет собой крахмальный золь.

Растворение полисахаридов при нагревании крахмала в воде подтверждается данными хроматографического анализа центрифугата крахмальной суспензии на колонках из окиси алюминия. При пропускании раствора крахмальных полисахаридов через хроматографическую колонку амилопектин адсорбируется в её верхней части, а амилоза - в нижней. При последующем пропускании через колонки раствора йода амилопектин окрашивается в фиолетовый цвет, а амилоза - в синий.

При нагревании крахмальной суспензии до 50 °С полисахариды практически не растворяются, а при 55 °С на колонке появляется зона амилозы, хотя и незначительной высоты, что указывает на растворение этого полисахарида и его переход из крахмальных зёрен в окружающую среду. С повышением температуры нагревания суспензии количество растворенной амилозы увеличивается, что подтверждается увеличением высоты зоны, окрашенной в синий и темно-синий цвета. Нагревание крахмальной суспензии при 80 °С вызывает наряду с растворением амилозы и растворение амилопектина.

Дисперсия, состоящая из набухших крахмальных зёрен и растворенных в воде полисахаридов, называется крахмальным клейстером, а процесс его образования - клейстеризацией.

Процесс клейстеризации крахмала сопровождается разрушением структуры крахмального зерна. Одним из признаков клейстеризации является значительное повышение вязкости крахмальной суспензии. Вязкость клейстера обусловлена не столько присутствием набухших крахмальных

зёрен, сколько способностью растворённых в воде полисахаридов образовывать трёхмерную сетку, удерживающую большее количество воды, чем крахмальные зёрна. Этой способностью в наибольшей степени обладает амилоза, так как её молекулы находятся в растворе в виде изогнутых нитей, отличающихся по конформации спиралей от амилопектина. Хотя амилоза и составляет меньшую часть крахмального зерна, но именно она определяет его основные свойства - способность зёрен к набуханию и вязкость клейстера.

В зависимости от продукта, в котором находится крахмал, структурированные амилопектиновые системы получают различными по своим свойствам. Системы с амилопектином из крахмала клубневых (картофель, батат, маниок) или каштана имеют достаточную прозрачность, бесцветность и хорошо выраженные упруговязкие, желеобразные свойства. Системы с амилопектином из зерновых (пшеница, рис, кукуруза) отличаются развитыми пластическими свойствами, пастообразной консистенцией, отсутствием прозрачности, наличием молочно-белой мутной окраски. В связи с этим различают группы пшеничного и картофельного крахмала. Крахмалы бобовых и гречихи занимают промежуточное положение, но ближе к картофельному крахмалу. Клейстер кукурузного амилопектинового крахмала по своим свойствам ближе к клейстеру картофельного. Эти свойства необходимо учитывать при замене одного вида крахмала другим. Картофельный крахмал используют при приготовлении ягодных киселей, чтобы сохранить цвет и прозрачность сока плодов и ягод. Крахмал зерновых применяется при варке молочных киселей.

Сохранность набухших зёрен при увеличении их объёма зависит от вида крахмала и количества влаги в системе. Если кисель с картофельным крахмалом после закипания продолжать нагревать или медленно охлаждать, то вследствие распада набухших зёрен крахмала и перехода в окружающую среду растворимых фракций полисахаридов его вязкость снижается. Так, зёрна картофельного крахмала при клейстеризации обладают более высокой набухаемостью и одновременно меньшей устойчивостью при последующем

нагревании систем по сравнению с зёрнами рисового крахмала.

При охлаждении крахмальных клейстеров вследствие понижения растворимости обоих полисахаридов имеет место их агрегация (главным образом, амилозы) и вязкость или прочность системы увеличивается.

Значительное повышение вязкости клейстера рисового крахмала при охлаждении до температуры 50 °С, сравнительно с увеличением вязкости клейстера картофельного крахмала, возможно, является следствием меньшей растворимости полисахаридов рисового крахмала, а также лучшей сохранности структуры клейстера в процессе выдерживания системы при температуре 95 °С.

В пищевых продуктах вода не просто среда для реакции, а активный ингредиент в происходящих процессах, причём значение имеет не общее количество воды, а её доступность для участия в превращениях или её активность. На активность воды влияют соли, сахара и другие связывающие воду компоненты. Поэтому, если эти вещества присутствуют в больших количествах, активность воды будет ниже, и клейстеризация крахмала может не происходить или будет идти ограниченно.

Высокая водосвязывающая способность крахмала позволяет посредством изменения в системах соотношения «крахмал : вода» на основе одного и того же сырья производить продукцию с различным вкусом, технологическими свойствами и назначением. Так, из одних и тех же круп можно получать рассыпчатые, вязкие и жидкие каши или на основе муки - тесто для блинов, пирожков, пельменей и других изделий, главным образом, за счёт различного количества используемой влаги.

Разнообразие и качество продукции определяются видом использованного крахмала. Известно, например, что молочные кисели на основе кукурузного крахмала имеют более нежную консистенцию, чем из картофельного крахмала, а используя амилопектиновый крахмал, можно получить долго не черствеющие или подлежащие замораживанию изделия.

Крахмальные клейстеры служат основой многих изделий. Клей-стеры в

киселях, соусах, супах-пюре обладают относительно жидкой консистенцией вследствие невысокой концентрации в них крахмала (2... 5 %). Более плотную консистенцию имеют клейстеры в густых киселях (до 8 % крахмала). Еще более плотной консистенции получают клейстеры в картофеле, подвергнутом тепловой обработке, кашах, в отварных бобовых и макаронных изделиях, так как крахмал в них находится в соотношении с водой как 1:2 - 1:5.

В изделиях из теста, содержащих, как правило, небольшое количество воды (менее 100 % массы крахмала), состояние крахмала отличается от его состояния в упомянутых выше изделиях. Крахмальные зёрна в них мало обводнены, частично сохраняют свою форму и структуру; в окружающую среду переходит незначительное количество растворимых полисахаридов.

Клейстеризация крахмала, вязкость крахмальных растворов, характеристика крахмальных гелей зависят не только от температуры, вида крахмала, но и от вида и количества других присутствующих компонентов. С этим необходимо считаться, поскольку в процессе производства пищевых продуктов крахмал находится в присутствии таких веществ, как сахар, белки, жиры, пищевые кислоты, минеральные соли, ПАВ, вода.

Например, сахароза в концентрациях до 20 % повышает температуру клейстеризации крахмалов и увеличивает вязкость клейстеров, хлористый натрий даже в очень незначительных концентрациях - снижает. Высокое же содержание сахара уменьшает скорость клейстеризации крахмала и снижает пик вязкости. Причем дисахариды являются более эффективными с точки зрения замедления клейстеризации и снижения пика вязкости, чем моносахара. Кроме того, сахара уменьшают силу крахмальных гелей, играя роль пластификатора и вмешиваясь в образование зон связывания.

При характеристике влияния тех или иных веществ на свойства клейстеров следует учитывать вид крахмала, на основе которого они получены. Так, отмеченный эффект поваренной соли на вязкость клейстера картофельного крахмала не проявляется заметным образом для клейстеров

крахмала зерновых культур. Причина заключается в том, что картофельный крахмал из-за полиэлектролитного характера, обусловленного эфирно связанными фосфатными группами, более чувствителен к присутствию в растворах других ионов, чем крахмалы зерновых культур.

Благодаря нейтральному характеру крахмала, низкие концентрации солей, как правило, не оказывают влияния на клейстеризацию или образование геля. Исключение составляет картофельный амилопектин, который содержит фосфатные группы. В этом случае соли могут, в зависимости от условий, либо увеличивать, либо уменьшать набухание. Это необходимо учитывать при выборе длительности температурного режима процессов приготовления соответствующих пищевых продуктов с использованием крахмала в качестве загустителя.

Заметно влияют на вязкость клейстеров поверхностно-активные вещества. На клейстеризацию крахмала воздействуют и липиды - триглицериды (жиры, масла), моно- и диглицериды. Глицериды понижают вязкость клейстеров и одновременно стабилизируют их структуру. В большей степени этот эффект присущ моноглицеридам, чем диглицеридам. Он проявляется в снижении липкости макаронных изделий, стабилизации структуры соусов, задержке черствения изделий из теста. Жиры, которые могут давать комплексы с амилозой, тормозят набухание крахмальных зёрен. Вследствие этого в белом хлебе, в котором мало жира, 96 % крахмала обычно полностью оклейстеризовано.

Из фосфатидов следует отметить лецитин, который заметным образом увеличивает вязкость клейстера пшеничного крахмала. Моноглицериды жирных кислот приводят к повышению температуры клейстеризации и температуры, соответствующей пику вязкости, уменьшению силы геля. Это связано с тем, что компоненты жирных кислот в моноглицеридах могут образовывать соединения с амилозой, а возможно, и с длинными цепями амилопектина. Образование этих комплексов препятствует доступу воды в гранулу. Кроме того, липидамилозные комплексы оказывают влияние на

образование зон связывания.

В охлаждённом состоянии крахмальный клейстер относительно высокой концентрации превращается в студень.

Вследствие ограниченной растворимости крахмальных полисахаридов и их относительно высокой концентрации в системах, крахмальные клейстеры в практике - это всегда студни с различным по величине пределом упругости. Исключением являются щи и борщи, заправленные мучной пассеровкой, говорить о пределе упругости жидкой части которых беспредметно.

Во многих продуктах, где используется крахмал в качестве загустителя, присутствуют кислоты. Однако большинство пищевых продуктов имеет рН среды в области 4...7, и эти концентрации водородных ионов не оказывают большого влияния на набухание крахмала, его клейстеризацию и вязкость клейстеров. При более низких значениях рН среды (около 2,5) (салатные приправы, фруктовые начинки) вследствие гидролиза полисахаридов имеет место заметное снижение вязкости систем при нагревании. Скорость набухания сильно увеличивается при рН среды 10, но это значение находится за зоной рН пищевых продуктов.

Поскольку при низких рН имеет место интенсивный гидролиз с образованием незагустевающих декстринов, необходимо, во избежание кислотного разжижения, в кислых продуктах использовать в качестве загустителя модифицированные поперечно-сшитые крахмалы. Вследствие большого размера их молекул снижение вязкости в результате гидролиза становится малоощутимым.

Для многих пищевых продуктов, особенно для пшеничного теста, значение имеет взаимодействие «белок - крахмал» при формировании структуры хлеба, которая связана с образованием клейковины во время замеса теста, клейстеризацией крахмала и денатурацией белка благодаря нагреванию в присутствии воды. При повышении температуры по мере денатурации белков вода выпрессовывается и используется крахмалом (происходит перераспределение влаги в системе, это - длительный процесс). Белки

связывают воду осмотически до 300 % к их основной массе в тесте. Крахмал непрочно связывает микрокапиллярной поверхностью такое же количество, что и белки, за счёт своего численного превосходства. Белки оказывают также стабилизирующее действие на крахмальные клейстеры. Например, соусы с мукой более стабильны при хранении, замораживании и оттаивании, чем клейстеры на крахмале, выделенном из муки. Однако точная природа взаимодействия между крахмалом и белком в пищевых системах остается неясной. Это объясняется трудностями при изучении взаимодействия двух неподобных макромолекул.

Ретроградация крахмала. Это - переход крахмальных полисахаридов из растворимого состояния в нерастворимое за счёт образования водородных связей путём соединения молекулярных цепей в агрегаты. Данный процесс происходит как с образованием осадка (в жидкой системе), так и без него (в густой). При этом физически связанная с полисахаридами вода вытесняется из студня, вследствие чего изделия приобретают более жесткую консистенцию. Например, у многих крахмалосодержащих пищевых продуктов (в первую очередь, хлебобулочных) при хранении наблюдается черствение, которое связано с ассоциацией амилозных молекул.

Ретроградация усиливается при замораживании изделий и резко ухудшает качество продуктов, прошедших тепловую обработку. Неоднократное замораживание и оттаивание приводят к полной и необратимой ретроградации полисахаридов и, как следствие, резкому ухудшению качества изделий.

Растворы амилопектина ретроградируют значительно медленнее, чем амилозы. Поэтому при изготовлении продуктов, подлежащих длительному хранению, используют амилопектиновый крахмал.

Ретроградированный крахмал менее чувствителен к действию ферментов. Ретроградацию полисахаридов частично можно устранить нагреванием. Ретроградированная амилоза труднее возвращается в растворимое состояние, чем амилопектин.

Ретроградация является обратимым процессом. Для предотвращения или замедления черствения в изделиях целесообразно применять в качестве добавок улучшители, жиры, которые образуют комплексы с амилозой, а также белки, ПАВ, сахара и другие комплексообразующие вещества (пектины, желатин). Эффект черствения может быть (но лишь частично) реверсирован в хлебе прогревом и смачиванием водой. При этом в результате термического движения крахмальных молекул имеет место частичный возврат к более аморфной структуре, которая менее плотно упакована, и поэтому текстура изделия становится мягче.

С увеличением количества воды в крахмалосодержащих продуктах при тепловой обработке возрастает содержание водорастворимых веществ, что обуславливает лучшую усвояемость продукта. Например, по сравнению с крупной количество водорастворимых веществ в кашах возрастает в 2 - 5 раз. Особенно велико их содержание в рисовой и манной кашах. В кашах с различной влажностью, приготовленных из одного и того же вида крупы, содержание водорастворимых веществ тем больше, чем выше влажность каши. Например, в пшенной каше влажностью 58 % содержится 7,5 % сухих веществ, влажностью 70 % - 13 % сухих веществ, а в каше влажностью 78 % количество водорастворимых веществ повышается до 19,5 %. Объясняется это тем, что растворение крахмальных полисахаридов находится в прямой зависимости от количества воды, поглощаемой клейстеризующимся крахмалом.

При остывании и хранении в остывшем состоянии изделий, содержащих оклейстеризованный крахмал, происходит его старение. Оно сопровождается ретроградацией растворённой амилозы, что приводит к уменьшению содержания растворимых веществ, и это является одним из факторов, обуславливающих ухудшение органолептических показателей качества. Степень старения крахмала зависит от исходной влажности продукта. Чем выше влажность готового изделия из одного и того же вида сырья, тем в большей степени уменьшается количество растворимых веществ

при хранении, тем с большей скоростью будет происходить черствение. В кашах с одинаковой влажностью, приготовленных из разных круп, оклейстеризованный крахмал стареет с разной скоростью. Так, в кашах с влажностью 78 % уменьшение водорастворимых веществ через 4 часа составляет: для пшенной - 19,4 %, рисовой - 14 %, гречневой - 12,2 %, манной - 8 %, а через 24 часа хранения - 24,5; 18,5; 14,9 и 13 % соответственно.

Старение крахмала - это экзотермический процесс, поэтому если вновь нагревать остывшие продукты (каши), то ретроградация амилозы будет замедляться. Чтобы предотвратить старение крахмала вообще или свести его к минимуму, необходимо свежеприготовленные изделия сохранять в горячем состоянии до момента их потребления. При повторном разогреве доля водорастворимых веществ восстанавливается. Например, в подогретой манной каше содержание водорастворимых веществ восстанавливается полностью, в пшенной - на 50 %, в рисовой - на 20 %.

При производстве замороженных пищевых продуктов, в которых крахмал играет роль загустителя, необходимо считаться с возможностью ретроградации амилозы в процессе оттаивания. Если используется обычный крахмал, то при оттаивании изделия приобретают волокнистую или зерноподобную структуру. Для таких изделий предпочтительны кукурузный крахмал, который практически не содержит амилозы или фосфатные поперечно-сшитые крахмалы.

Ферментативный гидролиз крахмала. Расщепление крахмала под действием амилолитических ферментов - ферментативный гидролиз крахмала - наблюдается в таких технологических процессах, как брожение дрожжевого теста и выпечка хлеба, варка и жарка картофеля и т.д.

В крахмалосодержащих продуктах наряду с крахмалом всегда присутствуют амилолитические ферменты. Крахмал гидролизуется под действием α - и ρ -амилазы. Причём оклейстеризованный крахмал в большей степени подвержен ферментативному гидролизу, чем нативный. Обводнение муки при замесе теста активизирует деятельность содержащихся в ней

ферментов.

В муке из нормального, непроросшего зерна α -амилаза находится в неактивном состоянии, и в гидролизе крахмала участвует практически только β -амилаза. В муке из проросшего зерна пшеницы наряду с β -амилазой содержится и активная α -амилаза. Совместное действие обеих амилаз обеспечивает наибольший гидролиз крахмала.

Действие β -амилазы (α -1,4-глюкан-мальтогидролазы) состоит в том, что она полностью гидролизует амилозу и внешние боковые ветви амилопектина по месту гликозидных связей - α -1,4 (между 1-м и 4-м атомами углерода), отщепляя от полисахаридов одну за другой молекулы мальтозы. Этот фермент не обладает способностью разрушать связи в точках ветвления амилопектина (α -1,6). Его действие на амилопектин замедляется и прекращается у точек ветвления (α -1,6-связи) или фосфатных групп. Нерасщеплённая часть амилопектиновой молекулы представляет собой высокомолекулярный декстрин, который иногда определяют термином « β -декстрин». Образованная в тесте из крахмала под влиянием β -амилазы мальтоза способствует процессу брожения, так как перерабатывается дрожжами. С учётом продуктов гидролиза β -амилазу иногда называют сахарогенной амилазой, α -амилаза (α -1,4-глюкан-4-глюкангидролаза) беспорядочно гидролизует α -1,4-связи полисахаридов крахмала в случайных точках и вызывает его частичную деполимеризацию с образованием продуктов деструкции, ухудшающих качество изделий из теста. Это объясняется тем, что температура инактивации α -амилазы выше, чем β -амилазы, её действие продолжается при выпечке и после неё и приводит к значительному накоплению низкомолекулярных водорастворимых полисахаридов, снижению способности крахмала связывать влагу. Низкомолекулярные декстрины не могут связывать большое количество воды. Снижение водосвязывающей способности крахмала отрицательно сказывается на качестве выпеченных изделий: тесто начиная с замеса разжижается, расплывается в расстойке, мякиш становится влажным и липким, заминаемым (сыропёклый мякиш). Сами изделия кажутся

непропеченными. Продолжительный гидролиз крахмала α -амилазой приводит к накоплению некоторого количества мальтозы, глюкозы и ряда других низкомолекулярных сахаридов (амилотриоза, амило-тетраоза, амилопентаоза). Продукты деструкции амилопектина могут в дальнейшем расщепляться β -амилазой.

β -амилаза при действии на крахмал образует, главным образом, мальтозу и незначительное количество высокомолекулярных декстринов, которые удерживают в свободном состоянии воду, в то время как α -амилаза образует в качестве основного продукта гидролиза крахмала низкомолекулярные декстрины и незначительное количество мальтозы, глюкозы и других моносахаров, α - и β -амилазы различаются по своему отношению к температуре и реакции среды. α -амилаза, по сравнению с β -амилазой, имеет оптимум действия и инактивируется при более высокой температуре, но более чувствительна к pH среды, в то время как β -амилаза более стойка к повышению кислотности среды. Чем выше кислотность среды, тем ниже температура инактивации амилаз, особенно резко снижается при этом температура инактивации α -амилазы.

Оптимальная для действия амилаз реакция среды неодинакова при различной температуре действия амилаз в данной среде. В тесте из пшеничной муки I сорта, приготовленном на прессованных дрожжах (pH среды 5,9), оптимальная температура действия β -амилазы - 62...64 °C, для α -амилазы - 70...74 °C. Полная инактивация β -амилазы при этом происходит при 82-84 °C.

α -амилаза в этих условиях способна сохранять известную активность при температуре, достигающей 97-98 °C. Даже в выпеченном хлебе α -амилаза в центре мякиша сохраняет свою активность.

Инактивация β -амилазы во время выпечки наступает в зависимости от скорости прогрева, продолжительности теплового воздействия и лежит в интервале температур 70... 84 °C. Для мелких изделий из дрожжевого теста активность β -амилазы в центре изделий может сохраняться почти до самого окончания выпечки.

Кислотность среды влияет на температуру инактивации амилаз:

- Р-амилаза в процессе выпечки ржаного хлеба инактивируется полностью: при кислотности теста 10-11,4 град (рН среды от 4,3 до 4,6) - при температуре 60 °С, а при кислотности теста 4,6-6,3 град (рН среды от 4,7 до 4,9) - при температуре 73-78 °С;

- а-амилаза при кислотности теста 4,4 град (рН среды 4,9) сохраняет активность до конца выпечки хлеба, т.е. до температуры 98 °С, а при кислотности теста 10,5-11,5 град (рН среды 4,9) инактивируется при температуре 71 °С.

Степень осахаривания крахмала Р-амилазой возрастает с повышением температуры теста и увеличением продолжительности замеса. В процессе выпечки осахаривание (гидролиз) крахмала усиливается. Это обуславливается его клейстеризацией, облегчающей действие ферментов и их доступность по отношению к субстрату. В отличие от термостабильной зерновой а-амилазы, сохраняющей активность до конца выпечки, Р-амилаза ферментных препаратов плесневых грибов инактивируется при более низкой температуре (68 °С).

Однако в некоторых случаях в тесто добавляют препараты а-амилазы, полученной из микроорганизмов *Aspergillus oryzae* и других, с целью усиления действия Р-амилазы. При выпечке действие грибной а-амилазы прекращается при более низких температурах (70-75 °С), чем зерновой а-амилазы, поэтому низкомолекулярных полисахаридов накапливается меньше, и качество изделий не снижается. Полученные низкомолекулярные полисахариды быстрее гидролизуются Р-амилазой, вследствие чего процесс брожения интенсифицируется. Таким образом, при использовании ферментных препаратов исключается чрезмерная декстринизация крахмального клейстера, обуславливающая липкость мякиша (минуя появление нежелательных декстринов).

Мальтоза обеспечивает процессы, происходящие при созревании теста, расстойке, выпечке тестяных заготовок. Следовательно, степень расщепления

крахмала является одним из основных факторов, определяющих качество мякиша выпеченного изделия.

Степень осахаривания крахмала зависит от размера крахмальных зерен, степени их целостности и поврежденности (от удельной свободной поверхности). При действии Р-амилазы на разные крахмальные субстраты и различные по крупности частицы пшеничного крахмала образуется разное количество мальтозы.

Интенсивность процесса тем выше, чем мельче мука и чем больше она содержит повреждённых при помолё зёрен крахмала. За счёт повреждения крахмальных зёрен при дополнительном измельчении муки можно увеличить выделение углекислого газа в тесте в той же степени, в какой это имеет место при добавлении к нему 2,5...5 % сахара.

Деструкция крахмала. Это - изменение структуры крахмальных зёрен (вплоть до разрушения) и составляющих их полисахаридов (деполимеризация амилозы и амилопектина) при сухом нагреве с образованием декстринов (пиродекстринов).

При тепловой обработке крахмалосодержащих продуктов декстринизация крахмала происходит при его нагревании в присутствии воды, а деструкция - при сухом нагреве при температуре выше 100 °С. Кроме того, крахмал может подвергаться деструкции под действием амилолитических ферментов.

Чем выше температура нагрева и длительнее продолжительность тепловой обработки, тем более глубоким изменениям подвергается крахмал, его большая часть деполимеризуется, разрушается структура крахмальных зёрен, что влечет за собой изменение окраски крахмала, образование пиродекстринов, увеличение количества водорастворимых и летучих продуктов распада.

Изменение окраски начинается с появления едва заметного кремового оттенка у крахмала, нагретого до 115 - 120 °С. При дальнейшем повышении температуры крахмал становится сначала кремовым, а затем приобретает

коричневую окраску, изменяющуюся от светлой до темной.

Различные виды крахмала неодинаково устойчивы к действию сухого нагрева, и его эффект зависит также от температуры. Например, при температуре 180 °С в картофельном крахмале накапливается водорастворимых веществ в 6 раз больше, чем в пшеничном и в 9 раз больше, чем в кукурузном. Образование водорастворимых веществ сопровождается разрушением нативной структуры крахмальных зёрен, что снижает вязкость клейстера из декстринизированного крахмала тем сильнее, чем выше температура нагрева. В результате деструкции способность крахмала к набуханию в горячей воде и клейстеризации уменьшается.

Следует отметить, что деструкция крахмала наблюдается как в ходе сухого нагрева, так и при последующей гидротермической обработке.

В отличие от нативного крахмала, в зоне амилозы предварительно нагретого до 120 °С пшеничного крахмала появляются более низкомолекулярные фракции, которые с йодом дают не синюю, а фиолетовую или розовую окраску различных оттенков.

С повышением температуры нагревания суспензий эти вещества накапливаются в водорастворимой фракции. Амилопектин в этом случае появляется при более низких температурах по сравнению с нативным крахмалом (70 °С).

Снижение молекулярной массы полисахаридов обусловлено деструкцией последних в процессе предварительного сухого нагрева крахмала и последующего нагревания его с водой.

Повышение температуры предварительного нагрева крахмала до 150 °С вызывает более глубокую деструкцию полисахаридов. В этом случае амилоза деполимеризуется до такого состояния, что легко вымывается холодной водой. При этом появляется и растворимая фракция амилопектина. При нагревании водной суспензии такого крахмала при температуре 60 °С высота фиолетовой зоны амилозы уменьшается, а при 70 °С зона амилозы практически отсутствует, так как продукты деполимеризации последней, по-

видимому, получают такой низкой молекулярной массы, что не могут давать с йодом окрашенные комплексы.

Особый интерес представляет деструкция крахмала в продуктах, подвергнутых предварительной термической обработке (пассерованная мука, обжаренная крупа), так как при последующей варке полученные из них изделия будут отличаться по консистенции от изделий из необработанных продуктов.

Деструкцию крахмала в кулинарной практике целенаправленно проводят при пассеровании муки для приготовления соусов или для заправки супов. Для белых соусов пшеничную муку пассеруют при 120 °С, для красных - при 150 °С. В результате деструкции полисахаридов крахмала и изменения белковых компонентов муки ослабевают высокоэластические свойства приготовленных на её основе соусов, понижается их вязкость, структура становится короткорвущейся, удобной для их потребления.

Степень деструкции крахмала при нагревании муки до 150 °С значительно выше, чем при нагревании до 120 °С. Степень набухания крахмальных зёрен белой пассеровки практически не отличается от степени набухания крахмальных зёрен непрогретой муки и составляет более 700 %. Степень набухания крахмальных зёрен красной пассеровки приблизительно втрое меньше, чем белой.

Аналогичная картина наблюдается для вязкости суспензий одной и другой муки. Мука, прогретая до 120 °С, при температурах выше 80 °С образует клейстеры с высокой вязкостью, а вязкость суспензии муки, прогретой до 150 °С, при этих температурах не только не повышается, а даже падает.

Крахмал, содержащийся в различных пищевых продуктах, подвергается деструкции в той или иной мере в процессах их жарки, запекания, выпечки. В корочке, образующейся на поверхности кулинарных изделий, приготовленных этими способами, всегда содержится некоторое количество продуктов декстринов.

Продукты декстринизации крахмала участвуют также в формировании вкуса и аромата кулинарной продукции.

В качестве дополнительных примеров целенаправленной декстринизации крахмала можно отметить обжаривание или подсушивание некоторых круп и гренок. При изготовлении из сырой крупы рассыпчатых каш консистенция последних не всегда получается удовлетворительной. Поэтому гречневую крупу перед варкой обжаривают, а рисовую и манную подсушивают. Протекающая при этом деструкция крахмала, снижая его способность к набуханию и клейстеризации при дальнейшей варке круп, обуславливает улучшение консистенции рассыпчатых каш.

Декстринизация крахмала круп при обжаривании или подсушивании предусматривает сокращение времени приготовления на их основе каш, а также снижение липкости разварившихся зёрен круп при приготовлении рассыпчатых каш. Прожаривание и сушка гречки осуществляется для ограничения набухания и достижения рассыпчатой структуры. Так, из манной крупы можно получить рассыпчатую кашу: липидная оболочка при прожаривании в масле препятствует проникновению воды, а следовательно, набуханию и клейстеризации.

Декстринизация крахмала в гренках способствует их скорейшему увлажнению и пластификации структуры в увлажненном состоянии, что для сухарей определяют выражением «тают во рту».

Модификация крахмала. Свойственная тому или иному кулинарному изделию структура создаётся различным путём, в том числе посредством использования загустителей и студнеобразователей, одним из которых является крахмал. В этом качестве к крахмалу предъявляются определённые технологические требования, например, растворяться в холодной воде, образовывать клейстеры с низкой вязкостью, но высокой студнеобразующей способностью и др.

Крахмальные полисахариды являются весьма лабильными реакционноспособными соединениями. Они активно взаимодействуют с

ионами металлов, кислотами, щелочами, окислителями, поверхностно-активными веществами. Это позволяет модифицировать молекулы крахмала, изменяя их нативные свойства: гидрофильность, способность к клейстеризации и студнеобразованию, а также механические характеристики студней. Одни виды модификации способствуют повышению растворимости крахмала в воде, другие ограничивают набухание.

С заданными свойствами модифицированный крахмал можно получить посредством селекционного отбора сырья или химической деструкции с помощью кислот, щелочей, а также в результате действия физических факторов: температуры, давления, механической обработки, замораживания, оттаивания и др.

Если реакция протекает в кислой среде, то наблюдаются процессы деструкции, которые приводят к получению ряда продуктов - жидко-кипящего крахмала (с низкой вязкостью), патоки, глюкозы.

Примером действия механической обработки может служить сухое расщепление крахмала вибрационным помолом, при котором наряду с механическим измельчением крахмальных зёрен происходит процесс деструкции молекул.

Учитывая влияние, которое имеют те или иные свойства крахмала на качество пищевых продуктов, целесообразно применять в целом ряде производств модифицированные крахмалы.

Предварительно оклейстеризованный крахмал получают путём клейстеризации крахмальной суспензии, последующего высушивания в виде тонкой плёнки на вальцовых сушилках и измельчения в порошок. Отличительной особенностью этого крахмала является способность быстрой регидратации в воде, что даёт возможность использовать его в качестве загустителя в пищевых продуктах без нагревания (пудинги, начинки).

Крахмал, модифицированный кислотой, получают путём обработки крахмальной суспензии серной кислотой при температуре 25-55 0С (обычно при температурах, близких к началу клейстеризации), время обработки

зависит от степени вязкости, которую хотят получить, и может составлять 6-24 часов. Крахмал практически нерастворим в холодной воде, но хорошо растворим в кипящей воде. Для него, по сравнению с исходным, характерны более низкая вязкость горячих клейстеров, уменьшение силы крахмального геля, увеличение температуры клейстеризации крахмала. Благодаря способности этого крахмала образовывать горячие концентрированные клейстеры, обладающие достаточно высоким студнеобразованием, которые при остывании дают гель, крахмал можно с успехом применять в качестве смягчителя при производстве жележных конфет, пудингов и ряда других изделий с желированной структурой, а также для получения защитных пленок.

В результате реакции гидроксильных групп крахмала с органическими и неорганическими веществами образуются простые и сложные эфиры, в том числе амилофосфорнокислые сложные эфиры, которые часто называют фосфатно-модифицированными крахмалами, а также продукты окисления крахмала.

Этерифицированные крахмалы получают введением в молекулу крахмала небольшого числа замещающих групп посредством сложно-эфирной связи. В основном это ацетильные, фосфорные группы.

Ацетаты крахмала получают обработкой зёрен крахмала уксусной кислотой или ацетангидридом в присутствии катализатора. Растворы ацетатов крахмала очень стабильны, поскольку наличие ацетил-групп препятствует ассоциации двух амилозных молекул и длинных боковых цепей амилопектина. Ацетаты крахмала обладают пониженной способностью к ретроградации, образуют прозрачные и стабильные клейстеры; применяются в замороженных продуктах, пекарских изделиях, инстант-порошках.

Крахмалофосфаты получают при нагревании смеси крахмала и водорастворимых фосфатов. Монофосфатные эфиры зернового крахмала получают реакцией сухой смеси крахмала и кислых солей орто-, пиро- или триполифосфата при повышенной температуре (50-60 °С) в течение 1 ч. Такие

крахмалы имеют более низкую температуру клейстеризации, набухают в холодной воде. Монофосфатный крахмал применяют в замороженных продуктах в качестве загустителя, благодаря его исключительной стабильности при замораживании (оттаивании). Моноэфиры фосфорной кислоты имеют высокую вязкость и прозрачность клейстеров, обладают значительной устойчивостью к ретроградации, что важно при производстве замороженной продукции. Используют их также в качестве эмульгаторов. В дифосфатном крахмале фосфат этерифицируется с двумя гидроксильными группами, часто из двух соседних крахмальных цепей, эти крахмалы относят к поперечно-сшитым. В полиэфирах фосфорная кислота выступает в качестве поперечно связывающего полисахаридные цепи агента. Наиболее значительные свойства поперечно-сшитого крахмала - высокая стабильность при повышенных температурах, низких значениях рН среды, механических воздействиях, снижение способности к ретроградации, при хранении таких крахмалов не наблюдается синерезис. Благодаря этим свойствам поперечно-сшитые крахмалы применяют в детском питании, салатных приправах, фруктовых начинках, кремах.

Набухающий в холодной воде крахмал получают из картофельного крахмала, который после клейстеризации сушат. При смешивании с молоком или водой и прочими компонентами он образует нежные желеобразные пищевые продукты.

В зависимости от назначения крахмала разработаны различные варианты проведения клейстеризации, введения добавок (соль, жиры, белки) или наполнителей, как отдельно, так и в комбинации друг с другом. Карбоксиметил крахмала получают обработкой картофельного крахмала монохлоруксусной кислотой в спиртовой среде с последующей нейтрализацией смеси и отмочкой продукта 8%-м спиртом. Как загуститель он используется при получении маложирных стабилизирующих эмульсий. Этот крахмал совместим с желатином, т. е. их одновременное использование приводит к увеличению прочностных характеристик продукта почти в 5 раз.

Его применение позволяет также снизить коагуляцию желатина без снижения прочности системы.

Крахмал со структурой, подобной образующейся при выпечке хлеба, получают в результате нескольких циклов замораживания и оттаивания крахмального клейстера. Вследствие глубокой ретроградации крахмальных полисахаридов образуется пенная, нерастворимая в холодной воде система, которую после пропитывания сиропами используют, например, в качестве начинки для конфет.

Модифицированные крахмалы усваиваются в организме легко и выполняют, прежде всего, энергетическую функцию. Модифицированный крахмал применяют при изготовлении жележных изделий, мучных кондитерских изделий, отделочных полуфабрикатов типа кремов, в качестве загустителей и стабилизаторов для соусов, мороженого и др.

3.1.6. Структурно-функциональные свойства полисахаридов в пищевых продуктах

Роль структурообразователей в формировании структуры и консистенции пищевых продуктов. Структурообразователи - это вещества, изменяющие консистенцию пищевых продуктов (загустители, желе-, студне- и пенообразователи, эмульгаторы, стабилизаторы, плен- кообразователи и т.п.).

Структурообразователи вносят для загущения, эмульгирования, водоудержания, пенообразования, флокуляции, седиментации, предотвращения синерезиса, ингибирования кристаллизации и черствения, дегазации, коалесценции и т.д.

По источникам выделения различают структурообразователи животного, растительного и микробиологического происхождения, за исключением хитозана, промышленным источником которого являются ракообразные. Структурообразователи могут быть натуральными, биосинтетическими, модифицированными, синтетическими.

Структурообразователи, содержащиеся в сырье животного или

растительного происхождения, образуют группу натуральных, которые, в свою очередь, делятся на эксудаты, водорослевые сухие экстракты и порошки, получаемые из семян растений. К эксудатам относятся смолы, выделяемые растениями: гуммиарабик, смола гатти, смола карая. Экстракты, получаемые из морских водорослей, представлены агарагаром, агароидом, альгинатами, каррагинанами, фулцеллараном. К натуральным структурообразователям, получаемым из зёрен и плодов растений, относятся крахмалы (из пшеницы, кукурузы, картофеля, тапиока, ржи), арабиногалактан, пектины.

Биосинтетические гидроколлоиды (биокамеди) - это структурообразователи микробиологического происхождения. Они представлены такими полисахаридами, как: ксантан, рамзан, велан, геллан, керко-гель R, леван, декстран, курдлан.

Группу модифицированных структурообразователей составляют: производные целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, оксипропилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза), производные крахмала (оксипропилкрахмал, карбоксиметилкрахмал), производные хитина (хитозан), альгинатов (пропилен альгинат), пектин с небольшим содержанием метоксильных групп, оксипропил гуар.

К синтетическим относятся метилвиниловый эфир малеинового ангидрида, поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль-полимеры.

Студнеобразователи - это вещества (агар-агар, соли альгиновых кислот, каррагинаны и пр.), способные формировать при определенных условиях (концентрация, температура и др.) трёхмерные структуры геля, относящиеся к конденсационно-кристаллизационным нетиксотропным структурам.

Загустители - вещества (микрочеталлическая целлюлоза и простые эфиры целлюлозы), образующие в воде высоковязкие растворы. Причём с повышением концентрации растворов их вязкость возрастает, и при определенных значениях структура системы может перейти из коагуляционной в конденсационно-кристаллизационную. Это значит, что все

студнеобразователи могут быть загустителями. Например, каррагинаны, используемые для изменения реологических свойств продуктов питания, в зависимости от дозировки и условий могут образовывать все промежуточные стадии полученной структуры - от слабых тиксотропных до структуры геля.

Эмульгаторы - вещества, уменьшающие поверхностное натяжение и способные образовывать адсорбционные слои на границе раздела фаз. Эмульгаторы можно разделить на две группы:

1) вещества, которые способствуют эмульгированию. Они образуют адсорбционные слои, но не формируют структурные сетки геля или хотя бы их элементы, т.е. не обладают эффектом сгущения (лецитин, жирные кислоты и их соли и др.);

2) высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (ВПАВ), способные на внешней поверхности капелек жира образовывать коллоидные адсорбционные слои, а в непрерывной фазе формировать структурную сетку геля.

Поэтому эмульгаторы ВПАВ одновременно являются и загустителями (желатин, альгинат, яичный белок и др.). Однако высокомолекулярные соединения, образующие гели, но не являющиеся поверхностно-активными веществами, стабилизировать эмульсии не могут.

Пенообразователи - это вещества, способные образовывать защитные адсорбционные слои на поверхности раздела жидкой и газообразной фаз. Они выполняют две функции: при диспергировании газа в жидкости способствуют образованию пены и обеспечивают устойчивость структуры последней. Как правило, эмульгаторы являются и пенообразователями, лучшие из которых - белки.

Связующие вещества, или пищевые клеи, обладают высокой адгезионной способностью по отношению к поверхности частиц пищевых продуктов и благодаря этому связывают их в единое целое. Наиболее типичными представителями связующих веществ являются хитозан, карбоксиметилцеллюлоза, тонко измельчённая мышечная ткань рыбы.

Пленкообразователи - высокомолекулярные вещества, растворы которых, обладая соответствующей вязкостью и адгезией, при формировании через фильеры заданного профиля фиксируются в виде плёнок. Для формирования плёнок применяют два метода: сухой, основанный на испарении растворителя, и мокрый, при котором фиксацию плёнки проводят в осадительной ванне. В пищевой технологии в качестве пленкообразователей широко используют желатин и альгинат натрия.

Таким образом, одни структурообразователи проявляют многофункциональность свойств; применение других возможно только в одном или двух направлениях.

Структурообразующие полисахариды. Ассортимент полисахаридных структурообразователей обширен и постоянно пополняется благодаря поиску новых источников выделения, модификации известных гидроколлоидов физическими, химическими и ферментативными методами, культивированию микроорганизмов-продуцентов.

Полисахариды растительного происхождения. В зависимости от источника получения полисахариды растительного происхождения можно разделить на две группы: полисахариды из морских растений (агар-агар, агароид, каррагинаны, фуцелларан, альгинаты) и из наземных растений (крахмалы, в том числе модифицированные, пек-тины, производные целлюлозы, галактоманнаны, камеди, из зёрен тамаринда и др.).

Агар-агар и агароид. Основу агар-агара составляет агароза, молекула которой имеет чередующуюся структуру дисахарида, постро-енную из D-галактозы и 3,6-ангидрогалактозы, соединённых связями β -1,4 и α -1,3.

Агар состоит из смеси агароз, различающихся по степени полимерности; в их состав могут входить металлы (калий, натрий, кальций, магний) и присоединяться по месту функциональных групп. В зависимости от соотношения полимеров, вида металла значительно меняются свойства агар-агара. Например, при наличии в агарах одновалентных металлов повышается или понижается прочность студня, что не отмечено в отношении

двухвалентных металлов.

Структура агарозы представляет трёхскладковые левосторонние двойные спирали.

Источниками сырья для получения агара являются виды красных водорослей - гелидиевых (*Gelidium*), грацилярии (*Gracilaria verrucosa* [Huds]), эucheумы (*Eucheuma*) и анфельтии (*Ahufeltia tobuchiensis*): дальневосточная и беломорская. Содержание агар-агара в водоросли зависит от её вида, района произрастания, сезона добычи и возраста. Получают агар-агар тепловым методом по следующей технологической схеме:

подготовка анфельтии > варка > очистка водорослевого напара > > желирование > резка студня > очистка студня > сушка > хранение.

Чистые водоросли замачивают в 0,2 - 0,5%-м известковом молоке для облегчения извлечения из них агара и ослабления окраски получаемых наваров. Агар-агар извлекают из водорослей при варке их в кипящем растворе окиси кальция (рН среды не ниже 8). В зависимости от свойств сырья, конструкции варочных машин устанавливают продолжительность и кратность повторных варок, количество и концентрацию раствора окиси кальция, температуру. Полученный после варки водорослевый навар освобождают от механических загрязнений отстаиванием в течение 4-5 ч при температуре 80-85 °С, а затем в горячем виде очищают на сепараторах или в центрифугах с последующим охлаждением до образования студня в специальных аппаратах. Студень режут на пластины толщиной 5-6 мм или тонкие полоски и бруски, которые направляют на очистку от неагаровых и красящих веществ. Очищают студни промывкой в воде или путём их замораживания и оттаивания в естественных условиях. Промывают студень водой температурой 18-20 °С 10-12-кратно, общая продолжительность промывки составляет 30-36 ч.

По второму способу очистки при снижении температуры происходит вымораживание воды и концентрирование студня до образования коагеля и раствора, содержащего органические вещества и минеральные соли. При повышении температуры вода, образующаяся при таянии льда, вместе с

неагаровыми веществами стекает с коагеля, в результате чего он становится чистым. Полученный коагель сушат в естественных условиях до содержания влаги не более 20 %.

Студень, полученный после промывки пресной водой, нагревают до полного растворения в воде, упаривают под вакуумом до содержания сухого агара 2,5-2,8 % и сушат в распылительной или вальцовой сушилке до содержания влаги не более 18 %. Выход агара составляет в среднем 10 % к массе сырья. Для получения агара особой очистки промытый студень плавят, охлаждают до температуры 55-60 °С и при слабом перемешивании в него вводят суспензию карбоната кальция, массу дважды сепарируют и желируют. Студень измельчают и отжимают на прессе (при этом вместе с водой из него удаляются растворимые неагаровые примеси), сушат под вакуумом. При этом способе выход агара составляет 8 % к массе анфельции.

Агар относится к полиэлектролитам. Он почти не растворим в холодной воде, но набухает. В процессе набухания связывает 4-10-кратное количество воды к собственной массе. При нагревании агар растворяется полностью, осаждается спиртом или ацетоном.

Агар-агар растворим в воде, растворах солей и сахара, молоке при температуре выше 90 °С; пределы растворимости - 0-80 %. Вязкость растворов - низкая, оптимум рН среды - 2,5-10.

Растворы агара и гели совместимы с белками, несовместимы с водорастворимыми спиртами и кетонами.

Гелеобразование разных видов агаров происходит в интервале температур 30-42 °С. Гели агар-агара имеют свободную сетчатую структуру, состоящую из длинных цепей макромолекул, удерживающихся вместе в ряде зон двух спиральных соединений. Гели агар-агара термообратимы, их прочность увеличивается с ростом концентрации полимера, а также рН среды и содержания сахара.

Эластичность геля 2%-го раствора агарозы после добавления ионов щелочных металлов (Li, Na, K, Cd) в количестве 0-4,5 моль/л изменяется

незначительно, так как щелочные металлы способствуют стабилизации спиральной структуры агарозы.

Нагревание агарового раствора, содержащего поваренную соль (0,2-1,8 %), уменьшает прочность студня, способствует влагоотделению, повышает температуру застудневания. С увеличением продолжительности термообработки агарового раствора уменьшается прочность полученного из него студня. Нагрев раствора агара в присутствии кислоты также оказывает влияние на прочность студня. В частности, она резко уменьшается при pH среды ниже 3, хотя при pH среды более 4 проявляется её устойчивость к кислотному разложению. При применении агара совместно с кислыми специями их растворы готовят отдельно. Рекомендуется их смешивать при температуре ниже 80 °C.

Для исследования влияния желатина на процесс гелеобразования агарозы была приготовлена смесь геля из агарозы (2 %) и желатина концентрацией 4-40 % при pH среды 6,86. Эластичность такого комбинированного геля зависит от концентрации желатина. В смеси при гелеобразовании агарозы и уменьшении концентрации желатина проявляется влияние боковых цепочек молекул желатина, а при увеличении концентрации последнего в значительной степени - влияние сближения цепочек его молекул.

Основной характеристикой агара является способность к гелеобразованию, определяемая прочностью студня. Согласно требованиям стандартов к отечественному пищевому агару, прочность его 0,85%-го студня, определенная на приборе Валента, должна быть не менее: для высшего сорта - 300 г, первого - 200 г, агара особой очистки - 400 г. Добавление сахара увеличивает прочность агарового геля. Так, прочность 0,85%-го студня при добавлении 70 % сахара возрастает для высшего сорта до 1600 г, первого - 1000 г. При повышении концентрации агара (от 1 до 5 %) реологические параметры гелей возрастают.

Другая важная характеристика агар-агара - температура застудневания раствора и плавления студня. Первая температура для 0,85%-го раствора агар-

агара должна быть не ниже 30 °С, вторая для студня такой же концентрации - не выше 80 °С. Температура плавления агар-агара зависит от его вида и концентрации. Например, студень из агар-агара торговой марки S-7 (японская классификация) плавится при 84 °С, в то время как агар марки M-13 имеет температуру плавления 93 °С при одной и той же концентрации 0,4 %. Для всех видов агар-агара характерна закономерность: с повышением температуры плавления возрастает концентрация агар-агара.

С гигиенической точки зрения агар-агар безвреден, и во всех странах допускается его использование в пищевых целях. Согласно кодексу питания ФАО/ВОЗ, агар-агар имеет статус пищевой добавки, для которой допустимая суточная доза не оговаривается, что означает отсутствие ограничений для его пищевого использования. При производстве разнообразных продуктов питания агар-агар применяется в количестве 0,07-2,50 %.

Мировое потребление агар-агара в среднем составляет около 6000 т в год. При этом отмечается устойчивая тенденция ежегодного увеличения его потребления на 2-3 %.

В настоящее время в Японии производится более 100 видов агар-агара, имеющих специфические свойства. Рекомендуется использовать агар-агар в качестве загустителя при производстве эмульсионных продуктов, кремов, заливок; студнеобразователя - в кондитерской промышленности и кулинарном производстве, фармацевтической и микробиологической промышленности.

Агар применяется в кондитерской области не только благодаря высокой студнеобразующей способности, но, главным образом, по причине низкой температуры застудневания (30 °С). Поэтому можно вводить вкусовые добавки, содержащие органические кислоты, при более низкой температуре, не боясь гидролитического расщепления. Кислоты вводят при температуре 50 °С.

Другим структурообразующим биополимером, основу которого составляет агароза, является **агароид**. В молекулу агароида входят сульфокислые (22-40 %) и карбоксильные (3-5 %) группы, а в молекулу агар-

агара - 2-5 и 20-25 % соответственно. Различия в структуре полимеров определяют и разную гелеобразующую способность, которая у агарида выражена в 2-3 раза слабее. Агароид, кроме того, имеет более низкие температуры плавления и застудневания, меньшую химическую устойчивость к действию органических кислот и обладает повышенной зольностью. Агароид образует стандартный студень при соотношении: 3 % агарида; 67 % сахара; остальное количество составляет вода. В состав агарида входят галактоза, глюкоза, фруктоза, сера, натрий, калий, магний, йод.

Агароид хорошо растворим в холодной воде, гидрофильные свойства выражены слабее, чем у агара и пектина. Поэтому стойкость агароидных студней к высыханию и засахариванию в процессе хранения ниже, чем у агара и пектина.

Сырьём для получения агарида служит черноморская филофора (*Phyllophora nervosa*), в составе которой его содержится 20-25 %. Технологическая схема получения агарида напоминает схему получения агар-агара. Однако режимы проведения технологических операций имеют существенные различия. При подготовке филофоры к варке её замачивают в 0,05%-м растворе гидроксида калия в течение 1 ч при гидромодуле 1:9. Варят водоросль в воде с применением многократной экстракции по принципу противотока (гидромодуль 1:9). Общая продолжительность варки одной порции водоросли - около 46 ч. Полученные водорослевые отвары очищают с помощью активированного угля и фильтруют на фильтрах-прессах. Сушат агароид до влажности не более 18 %. Согласно требованиям стандарта, 2,5%-й раствор агарида должен иметь температуру застудневания не ниже 20 °С, плавления студня - не ниже 50 °С, прочность студня по Валента - не менее 180 г. Агароид используют в качестве загустителя и студнеобразователя.

Отечественная промышленность может получать из красной водоросли - филофоры новый структурообразователь - филофорин, проявляющий большую гелеобразующую способность, чем агароид. Технология производства филофорина включает обработку водоросли раствором щелочи при

температуре 80-85 0С, промывку, экстрагирование филлофоры с добавлением кислоты, фильтрацию экстракта и его сушку. Прочность водного студня, содержащего 2,5 % филлофорина, по Валента - в пределах 300-500 г.

Каррагинаны. Название этих полимеров происходит от названия ирландского приморского города Каррик. Иногда их также называют ирландским мхом. Они входят в состав красных водорослей и имеют некоторую гетерогенность структуры. Можно выделить различные типы идеальных каррагинанов, обозначаемых греческими буквами «лямбда», «кси», «каппа», «иота», «мю» и «ню».

В действительности не существует полимеров, отвечающих данным формулам, так как в макромолекуле одного типа всегда есть несколько димеров другого. Например, во фракциях каппа и иота всегда встречаются димеры, соответствующие фракциям мю и ню, которые являются их биологическими предшественниками. В этой связи более точным определением каррагинанов является следующее: каррагинаны - это полимеры, состоящие из сульфатированных в различной степени звеньев галактозы и сульфатированных или несульфатированных звеньев 3,6-ангидрогалактозы, поочередно соединенных 1-3- и 1-4-связями. Сложные сульфатные эфиры могут содержать катионы натрия, калия, кальция, магния.

Фракционировать каррагинаны можно путём растворения в водных растворах хлорида калия. Каррагинаны могут быть выделены из следующих видов водорослей: *Furcellaria*, *Chondrus*, *Gigartina*, *Hypnea*, *Phyllophora*, *Gymnogongrus*, *Ahnfeltia*, *Euchenma*, *Meristocheca* и др. Наиболее широко в качестве сырья для производства каррагинанов используют *Gigartina*, *Chondrus*, *Euchenma*.

Вид водоросли влияет на тип получаемого из неё полимера. Например, *Gigartina acicularis* содержит в основном сгущающую фракцию, лямбда и немного кси, а такие водоросли, как *Gigartina stellata* и *Chondrus crispus*, растущие у скалистых берегов Северной Атлантики, содержат все фракции каррагинанов. В водорослях *Chondrus* содержание каррагинана достигает 50 %

сухого вещества. Технологическая схема производства каррагинанов: мойка > измельчение > обработка раствором щелочи > фильтрование > выделение каррагинанов из водных экстрактов > очистка > > обезвоживание > измельчение > хранение.

От водорослей, поступивших на обработку, отделяют посторонние примеси (ракушки), тщательно моют, измельчают и направляют на обработку щелочью. Температура и концентрация последней зависят от того, какой каррагинан необходимо получить. Например, для производства загустителей применяют умеренную температуру и небольшое количество щелочи, студнеобразующих - высокую температуру и большое количество щелочи, способствующих образованию фракций каппа и иота.

При щелочной обработке в раствор, помимо каррагинанов, переходят минеральные соли, некоторые пигменты. В нерастворимую фракцию входят гемицеллюлоза и большая часть протеинов, которые удаляют из раствора с помощью фильтрации. Чаще всего каррагинаны выделяют из экстрактов путём осаждения в растворе хлористого калия или спирта. По первому способу выделяют студнеобразующую фракцию каппа, которую потом с целью очистки замораживают в растворе хлористого кальция и прессуют с целью удаления солевого раствора. По второму способу экстракт выливают в изопропаноловый спирт, в котором каррагинан выпадает в осадок в виде волокон. После прессования осадок сушат в вакууме. Если осадок при прессовании хорошо удерживает воду, к нему добавляют небольшое количество хлористого кальция. Каррагинан сушат до содержания влаги не более 10 %, затем измельчают до частичек диаметром 200-300 мкм.

Каррагинаны растворяются в воде с образованием вязких растворов. Скорость растворения зависит от фракционного состава полимеров и температуры. Лямбда-каррагинан, содержащий три сложных сульфатных эфира в двух углеводных звеньях, растворяется при комнатной температуре и является наиболее гидрофильным. Каппа-каррагинан, содержащий один сложный сульфатный эфир, расположенный в цикле галактопиранозы в

положении 4, является менее гидрофильным и растворяется при повышенных температурах. Иотакаррагинан с двумя сложными сульфатными эфирами в двух углеводных цепях занимает промежуточное положение.

Каррагинаны несовместимы с водорастворимыми спиртами, кетонами, высокомолекулярными соединениями, макромолекулы которых относятся к катионному типу. Дифракция рентгеновских лучей на волокнах иота- и каппа-каррагинанов показала, что их структуры представляют собой трёхскладковые правосторонние двойные спирали. Агрегация этих упорядоченных конформаций в водных системах зависит от таких факторов, как содержание сульфата в каррагинане, ионная сила и тип катиона. Формирование геля идёт при условиях, когда может происходить агрегация двойных спиралей.

При охлаждении растворов каррагинана вследствие межмолекулярного взаимодействия образуются упорядоченные конформации в виде «доменных» спиралей, которые при нагревании переходят обратно в состояние «случайной» спирали. Из доменных спиралей при дальнейшем охлаждении формируются агрегированные домены, представляющие в совокупности трёхмерную ячеистую структуру геля.

Структурообразующие свойства каррагинанов, так же как и растворимость в воде, зависят от их фракционного состава. Например, очень гидрофильный лямбда-каррагинан, макромолекулы которого могут находиться друг от друга на значительном расстоянии, препятствующем образованию связей, является только загустителем. Макромолекулы каппа- и иота-каррагинанов, растворяющиеся при повышенных температурах, во время охлаждения образуют зоны сцепления, характерные для структурной сетки геля. Это говорит о том, что они проявляют свойства студнеобразователей.

Поскольку каппа-каррагинан несёт меньший отрицательный заряд по сравнению с иота-каррагинаном, он показывает большую степень агрегации двойных спиралей, и, следовательно, его гели являются более прочными и непрозрачными.

Все гели каррагинанов - термообратимые, причём температура

плавления всегда отличается на несколько градусов от температуры застудневания. Кроме того, на гелеобразующие свойства каррагинанов большое влияние оказывают электролиты. Ионы металлов способствуют формированию структуры геля. Соли калия - наиболее активные в этом отношении. В частности, почти в 10 раз увеличивается эластичность 2%-го геля каппа-каррагинана после добавления хлористого калия в количестве 0,3 моля на 1 л. Такое увеличение эластичности в присутствии ионов щелочных металлов объясняется экранированием радикалов кислоты в молекулах каррагинана.

Ионы кальция также влияют на гелеобразующие свойства каррагинанов, но их действие более заметно на фракции иота. Каррагинаны обладают оригинальным свойством стабилизировать мицеллы казеина, что обеспечивает возможность их применения в молочной промышленности. Это обусловлено их способностью образовывать связи с казеином путём электростатического взаимодействия в присутствии ионов калия и кальция.

Гелеобразующие свойства каррагинанов можно регулировать, комбинируя их фракции или добавляя другие гидроколлоиды. Так, совместное применение каппа- и иота-каррагинанов делает возможным получение прочных, но недостаточно эластичных гелей. Добавление к каррагинану камеди рожкового дерева увеличивает усилие деформации геля, не изменяя его других показателей.

Каррагинаны не расщепляются ферментами в желудочно-кишечном тракте и могут применяться в области производства энергоредуцированных продуктов.

Каррагинаны, используемые в пищевой промышленности как структурообразующие добавки, следует отличать от деградированных каррагинанов, служащих в фармакологии активными элементами. Различия между этими двумя видами полимеров заключаются в том, что пищевые каррагинаны имеют большую молекулярную массу, а их растворы являются высоковязкими. Так, по спецификации ФАО-ВОЗ (Продовольственная и

сельскохозяйственная организация ООН совместно с Всемирной организацией здравоохранения) вязкость каррагинанов, предназначенных для использования в пищевой промышленности, должна быть не менее 0,005 Па с. Условия определения вязкости растворов следующие: 1,5%-й раствор, температура - 75 °С, применение вискозиметра Брукфильда (скорость вращения ротора - 0,5 с⁻¹). Что касается фармакологического каррагинана, то для получения вязкости 0,002 Па с требуется концентрация его раствора не менее 5 %. У каррагинанов, применяемых в пищевой промышленности, микромолекулярная масса составляет около 1106. Такие высоко-молекулярные вещества не усваиваются организмом и не травмируют стенки кишечника. А фракции деструктурированного каррагинана, попадая в организм в больших количествах (до 5 г на 1 кг массы тела), вызывают поражения слизистой оболочки кишечника с образованием абсцессов. Поэтому при производстве пищевых каррагинанов следует применять их очистку от низкомолекулярных фракций, учитывая при этом, что нагревание в кислой среде способствует расщеплению высокомолекулярных каррагинанов на низкомолекулярные.

Экспертный комитет по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ установил новый «пищевой статус», обозначаемый в Кодексе Алиментариус (Codex Alimentarius - свод международных пищевых стандартов, принятых Международной комиссией ФАО/ВОЗ по внедрению кодекса стандартов и правил по пищевым продуктам - как обработанным и полуфабрикатам, так и необработанным) заглавной буквой А, и допустимую суточную дозу 0-75 г на 1 кг массы тела.

Используют каррагинаны в качестве загустителей и студнеобразователей в количестве 0,01-3,00 %.

Мировое потребление каррагинанов составляет около 14 000 т и увеличивается на 1-3 % в год.

Фурцелларан, или датский агар, - это полисахарид, выделяемый из красных водорослей (*Furcellaria fastigiata*) и имеющий общие свойства с каррагинаном. В его молекуле присутствует эфирно-связанная серная кислота

в количестве одной сульфидной группы на три-четыре галактозных остатка. Молекулярная масса - 20000-80000. Структурная формула фуцелларана аналогична формуле каррагинана. Хотя, в отличие от последнего, фуцелларан содержит меньше серы, для него характерны все свойства, присущие каррагинанам. По химическому составу, по содержанию золы и сульфат-ионов, по свойствам он близок к агароиду. Одна сульфогруппа приходится у фуцелларана на три-четыре галактозных остатка. В гидролизатах фуцелларана содержатся D-галактоза и α-галактоза, глюкоза, фруктоза, ксилоза. Прочность студня в 1,25 - 1,5 раза меньше, чем у агара, но больше, чем у агароида. Фуцелларан лучше растворяется в горячей воде, менее чувствителен к кислоте, чем агароид. Экспертным комитетом ФАО/ВОЗ определена допустимая доза фуцелларана, которая составляет до 75 мг на 1 кг массы тела. Выпускаемый в России фуцелларан (высшего сорта) должен иметь влажность и зольность не более 18 и 14 % соответственно. Показатели физических свойств студней и растворов, содержащих 2,5 % сухого фуцелларана, должны быть следующими: температура плавления - не ниже 65 °С, застуднивания - не ниже 23 °С, прочность студня по Валента - не менее 350 г.

Фуцелларан применяется при производстве ароматизированных молочных напитков, пудингов, желе.

Пектины. Пектиновые вещества представляют собой углеводы высшего порядка, имеющие линейную структуру и состоящие из остатков галактуроновой кислоты, соединенных гликозидной связью, и являющиеся составной частью фруктов, ягод, овощей, стеблей, листьев, корней. Их главное местонахождение - клеточные оболочки и срединные пластинки растений, в которых они выполняют функцию структурообразующего материала, а также являются регуляторами водного баланса. Играя роль цементирующего материала, пектины оказывают тем самым влияние на консистенцию пищевых продуктов.

Пектиновые вещества представлены протопектинами, пектиновыми

кислотами (пектовая и пектиновая) и пектином. У этих веществ первичная спиртовая группа окислена в карбоксильную группу - степень этерификации.

Протопектин - это нерастворимое в воде природное вещество, содержащееся в растительных тканях; при гидролизе дает пектин или пектиновые кислоты. Пектиновые кислоты - вещества, образованные из коллоидных полигалактуроновых кислот, совершенно свободных от метоксильных групп или содержащих их в таком количестве, что не образуют студней ни с сахаром и кислотой, ни с ионами металлов. Пектин образуется при гидролизе протопектина и является линейным полимером, в котором карбоксильные группы частично заменены метанолом. Молекулярная масса пектинов колеблется в пределах 25 000 - 30 000. У низкометоксильных пектинов большая часть мономерных единиц содержится в виде неэтерифицированной свободной D-галактуроновой кислоты, которая структурно напоминает гулурановую кислоту.

В плодах пектиновые вещества присутствуют в растворимой и нерастворимой формах. В свежих яблоках протопектин преобладает над растворимым пектином и составляет 52 - 97 % от их общего количества. Содержание пектина в яблоках в зависимости от сорта находится в пределах 0,42 - 1,08 %. При хранении яблок соотношение фракции пектиновых веществ изменяется, а их общее содержание уменьшается. Содержание пектиновых веществ в яблоках в зависимости от сорта составляет 0,50-1,36 %, в алыче - 0,68-1,41 %, в сливе - 0,61-1,44 %, в абрикосах - 0,56-0,77 %. Высоким содержанием пектиновых веществ отличается черная смородина (0,84-1,68 %). Технологическая обработка (замораживание, измельчение и пр.) ведёт к уменьшению содержания пектинов в плодах и овощах.

В промышленности пектины выделяют из сырья, экстрагируя их кислотами или щелочами, а также методом ферментативного расщепления. Традиционные виды сырья для производства пектина - это ко-жура цитрусовых, яблочные выжимки, свекловичный жом. Для Средней Азии перспективным сырьем может служить створка хлопковой коробочки.

Традиционная технология получения пектина включает следующие операции: заготовка сырья > промывка > гидролиз-экстракция пектина > > выделение экстракта > выделение пектина > очистка > сушка.

На качество пектина оказывают существенное влияние концентрация гидролизующего агента, температура, продолжительность гидролиза. Так, при повышении температуры (более 80-85 °С) может проявляться термическая деградация пектиновых веществ. Кроме того, при повышении температуры в процессе кислотного гидролиза понижается степень этерификации. Это связано с тем, что гидролиз протопектина и водорастворимых макромолекул пектина по 1,4-гликозидным связям, омыление метильных групп протекают одновременно. Скорости этих реакций с повышением температуры возрастают, что приводит к образованию низкоэтерифицированных пектинов.

Оптимальные параметры получения высокоэтерифицированного пектина (степень этерификации - 80,6 %) из яблочных выжимок: концентрация соляной кислоты - 0,2 %, температура - 70 °С, продолжительность гидролиза - 1,5 ч, соотношение твердой и жидкой фаз - 1:5.

Для получения низкоэтерифицированного (36,8 %) пектина концентрация соляной кислоты должна быть 0,4 %, температура - 80-85 °С, прочность обработки - 3 ч, соотношение твердой и жидкой фаз - 1:5.

Низкометоксилированные пектины также производятся из натуральных высокометоксилированных пектинов путём омыления, понижающего уровень метилового этерификации приблизительно с 70 до 30 %.

Получение пектина из створки хлопковой коробочки предусматривает дополнительные операции по очистке створки от полифенолов и утилизации отходов производства путём превращения органических примесей в удобрение (биогузмус), а хлопкового жома - в белково- витаминизированный корм.

Физико-химические показатели пектина хлопковой створки следующие: влажность - 10-12 %, количество ацетильных групп - 0,25 %, степень этерификации - 50-56 %, молекулярная масса - 40 000 - 50 000, прочность 2%-

го стандартного студня по Валента - 450-600 г, рН среды 1%-го раствора пектина - 3,0-3,6. В Российской Федерации разрешено пищевое использование данного пектина.

Свекловичный пектин быстро набухает (13 мин) в подогретом до 80 °С растворе уксусной кислоты и мясокостном бульоне. При 20 °С время набухания пектина в этих же средах составляет 45 мин. Пектины растворимы в воде (холодной и горячей) (при нагревании растворимость увеличивается), молоке, растворах сахара в пределах 30-80 % и нерастворимы в солевых растворах.

Для высокометоксилированного пектина растворимость возрастает с уменьшением молекулярной массы, увеличением беспорядочности расположения групп СООН, уменьшением количества сахара и ионов кальция. Для низкометоксилированного пектина растворимость усиливается с уменьшением количества сахара и концентрации ионов кальция.

Вязкость растворов пектинов - низкая, оптимум рН среды - 2,5-5,5.

Исследования влияния свободных карбоксильных и метоксильных групп в пектине на реакционную способность его по отношению к двухвалентному металлу показали, что способность пектина образовывать комплексы зависит от количества метоксильных групп: чем их меньше, тем лучше идёт комплексообразование.

Условия образования гелей для высокометоксилированного пектина - ниже 4, и концентрация растворенного вещества, прежде всего сахара, - 55-80 %. Низкометоксилированный пектин образует гель в присутствии ионов кальция (10-70 мг на 1 кг пектина) и при температуре ниже температуры застудневания. Гели высокометоксилированного пектина - устойчивые, нетермообратимые. Гели низкометоксилированного пектина - устойчивые, хрупкие, причём хрупкость увеличивается с ростом концентрации ионов кальция и уменьшением сахара. Кроме того, они термообратимы. Прочность гелей возрастает с увеличением концентрации и молекулярной массы полимеров, а в случае низкометоксилированного пектина - ионов кальция.

Формирование гелей низкометоксилированных пектинов, как и альгинатных гелей, идёт в соответствии с моделью «яичной коробки». Фрагменты D-галактуроновой кислоты соединены гликозидными связями в нитеобразные гигантские молекулы. Цепи макромолекул имеют поры или полости, размеры которых соответствуют полному радиусу ионов кальция. Гелеобразование идёт интенсивно при заполнении пор ионами кальция.

Высокометоксилированные пектины проявляют меньшее сродство к кальцию, они образуют гель в условиях низкого значения рН среды и невысокой активности воды. Образование геля высокометоксилированных пектинов происходит при концентрации сахара 65 % и выше. При низкой активности воды взаимодействие «полимер - вода» уменьшается, и предпочтительнее объединение полимера «цепь - цепь». Тем не менее такого взаимодействия полимерных цепей недостаточно для образования геля, так как имеются силы отталкивания между отрицательно заряженными молекулами пектина. Это преодолевается посредством уменьшения рН до величины менее 4,0 за счёт сдерживания ионизации карбоксильных функциональных групп. Предположительно формирование пектиновых гелей с малой водной активностью происходит через агрегаты из упорядоченных ленточных конформаций различного размера.

Студнеобразующая способность пектина обусловлена свойствами высокомолекулярного соединения, растворимого в воде. Она зависит от молекулярной массы, степени полимеризации молекул, содержания свободных карбоксильных групп и степени замещения их водородом, который может быть замещён теми или иными катионами (катионами кальция, натрия).

Особенности пектина в образовании студня заключаются в том, что пектин образует студни только в присутствии сахара и кислоты.

Молекулы пектина заряжены отрицательно. За счёт того, что пектин обладает свойством гидрофильности, отрицательные молекулы имеют гидратную оболочку (рис. 12). Чтобы они были готовы к образованию студня, надо лишить их гидратной оболочки, для этого в раствор вводится кислота.

Она диссоциирует на ионы водорода, посредством которых происходит соединение одноименно заряженных молекул пектина. Образование пектинового каркаса происходит за счёт ионов водорода. Регулируя количество сахара и кислоты, можно задать нужную прочность студня.

Альгинаты. Для придания продуктам структуры, которая соответствовала бы требуемым реологическим характеристикам и консистенции, используют часто альгинат натрия - производное альгиновой кислоты. Также в пищевой технологии находят применение альгинаты калия, кальция и аммония.

Альгиновые кислоты - это смеси линейных полимеров, состоящие из маннуроновой кислоты и галуроновой кислоты, которые содержат гомополимерные последовательности D-маннуроната и L-галуроната вместе с областями, в которых эти два сахара чередуются. Альгиновые кислоты входят в состав бурых водорослей в количестве от 8 до 37 %. Например, в сухом веществе японской ламинарии их содержится от 18,2 до 28,7 % в зависимости от района и стадии развития водоросли. Больше всего альгиновых кислот в слоевищах двухлетней водоросли.

Альгиновые кислоты из водорослей извлекают либо осаждением из щелочных растворов альгинатов, либо выделением из альгината кальция.

Для получения раствора альгината натрия альгиновую кислоту смешивают с углекислым натрием. Вследствие нейтрализации карбоксильных групп альгиновой кислоты образуются альгинаты. Полученный вязкий раствор альгината натрия высушивают до воздушно-сухого состояния.

Пищевой альгинат натрия представляет собой пластинки неправильной формы или порошок от светло-коричневого до тёмно-коричневого цвета. Он должен иметь влажность не более 18 %; зольность - не более 29 %; содержать солей не более 4,5 %; веществ, не-растворимых в горячей воде, - не более 0,5 %. Выход альгината натрия из сухой двухлетней ламинарии японской составляет 20-25 %, молекулярная масса - 120-200 тыс. ед.

Альгинаты калия, натрия и аммония растворимы в холодной и горячей

воде, альгинат кальция нерастворим при нейтральном значении pH. Альгинаты нерастворимы в солевых растворах, но растворяются в горячих растворах сахара.

Растворы альгината имеют низкую вязкость при pH среды выше 5,5 и высокую - при pH среды ниже 5,5. Пределы растворимости альгинатов - 0-80 %.

Образование геля альгината происходит при pH среды ниже 4 или в присутствии ионов Ca^{+2} в количестве 20-70 мг/т альгината. Кислотный альгинатный гель - мягкий, устойчивый и тиксотропный. Кальциевый гель - сильно ломкий, термонеобратимый. Прочность геля увеличивается с ростом концентрации Ca^{+2} и при pH среды ниже 3,6.

Механизм образования альгинатных гелей включает совместное связывание ионов кальция между расположенными в одну линию лентами полигалуроната, т.е. известная модель «яичной коробочки». Цепи макромолекул, упакованные в такой конфигурации, имеют поры или полости, соответствующие размеру ионного радиуса Ca^{+2} . Гелеобразование идет интенсивно при заполнении пор ионами кальция.

Известно несколько способов образования альгинатного геля: применение непосредственно солей кальция, как неорганических, так и органических, включая альгинат кальция; использование производных соединений; сбраживание молочной кислоты; применение морской воды и др.

Непосредственное применение солей кальция заключается в обработке 1-3%-го водного раствора альгината натрия неорганическими или органическими соединениями кальция, которые могут быть в виде растворов или твёрдых веществ. В качестве солей кальция используют хлорид, глюконат, сульфат кальция или уксуснокислый кальций. Суть процесса состоит в том, что в раствор солей кальция впрыскивают по каплям раствор альгината натрия, в результате чего образуется гель в виде шариков.

По другому способу на поверхность пластиковой ленты наносят слой альгината натрия, которую затем опускают в раствор соли кальция, после чего

получают слой, нерастворимый в воде. Если соли кальция добавлять непосредственно в раствор альгината натрия, то происходит быстрое образование геля, и очень сложно получить его однородным. Однако, если использовать зернообразные соединения лимоннокислого кальция, можно избежать вышеуказанного недостатка, задавать определенную норму и регулировать время получения геля.

При использовании производных соединений, как правило, применяют сульфит кальция. Раствор альгината натрия смешивают с измельчённым до состояния пудры сульфитом кальция и хорошо перемешивают (растворимость при 18 0С - 0,0043 г / 100 мл). Реакция протекает медленно, за 24 ч не появляется её видимых признаков. После того как раствор станет однородным, необходимо добавить в небольшом количестве перекись водорода. Тогда сульфит кальция дает серную кислоту, непосредственно вступающую в реакцию с альгинатом натрия. Кроме того, сульфит кальция под действием кислорода переходит в сульфат кальция, который также может превращаться в гель альгината кальция.

Способ использования морской воды предусматривает приготовление из ламинарии водного раствора, содержащего альгинат натрия, который помещают в морскую воду. Обработка морской водой при отсутствии ветра и волн продолжается от недели до месяца, после чего получают гель высокого качества.

Альгинатные гели устойчивы к действию как низких, так и высоких температур, что выгодно отличает их от гелей агар-агара, желати-на, каррагинана и др. Они совместимы с белками (желатин) и полисахаридами (агар-агар), несовместимы с водорастворимыми спиртами, кетонами, арабик-клейковиной. При добавлении молочных продуктов в гели альгиновой кислоты значительно увеличивается их стойкость по отношению к хелатам. В гели альгината натрия из молочных продуктов можно вводить различные пищевые добавки, при этом повышается стойкость вкуса, запаха, цвета. Такие смеси легко поддаются термической обработке в условиях высокого давления,

не теряют свойств при хранении.

Исследование эмульгирующей способности альгината натрия показало, что наибольшей прочностью обладают межфазные слои при рН среды 5, когда создаются наиболее подходящие условия для конформационных изменений макромолекул альгината и их взаимодействия. Однако наиболее прочные адсорбционные слои получены при совместном действии эмульгаторов альгината натрия и желатина в концентрациях 0,4 и 1,6 % соответственно.

Альгинаты не усваиваются организмом человека, но способствуют выводу тяжёлых металлов и некоторых других веществ.

Согласно данным экспертного комитета по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ, альгиновая кислота, альгинаты натрия, кальция и пропиленгликоль-альгинаты имеют статус пищевой добавки, и суточные допустимые дозы для первых трёх биополимеров составляют 0-50 мг/кг, для пропиленгликоль-альгината - 0-25 мг/кг.

Мировое потребление альгинатов в среднем составляет около 19 000 т в год и увеличивается ежегодно на 2-3 %. Максимальный объём производства альгиновой кислоты и её соединений приходится на США - около 6000 т ежегодно. В Японии также отмечается большой объём производства альгиновой кислоты и её производных. В последние годы альгинаты стали вытесняться другими полисахаридными структурообразователями, такими как ксантан, гуар, каррагинаны.

Альгинаты применяются в пищевой технологии как студнеобразователи и стабилизаторы в количестве 0,004-7,000 %.

В США и Японии альгинаты используют в производстве мороженого для регулирования процесса кристаллизации, создания равномерной структуры и замедления таяния; в производстве кондитерских изделий, паст, пудингов - для регулирования структуры; в соусах, заливках - для получения гладкой, приятной на вкус, нерасслаивающейся на фракции эмульсии; в сбитых кремах - для предотвращения выделения воды при замораживании; в производстве пива - для контроля пенообразования в заданных пределах.

Крахмал. Среди природных полимеров в пищевой технологии самыми дешёвыми и доступными являются крахмалы. Крахмал - полимер глюкозы с большинством связей между группами, примыкающими к 1-му и 4-му углеродным атомам. При этом образуется линейный полимер амилозы, которая имеет мало боковых цепей или они отсутствуют вовсе (в основном 1,4-связи), и разветвленный полимер амилопектин с боковыми цепями, образованными по 1-му и 6-му атомам углерода. Соотношение между амилозой и амилопектином колеблется в пределах от 1:1,5 до 1:4,5.

Сырьём для получения крахмалов служат картофель, кукуруза, пшеница, тапиока, рис и другие растения. Содержание крахмала зависит от вида сырья. Например, в пшеничной муке его содержится около 70 %, кукурузной - 85 %.

Крахмалы могут различаться не только соотношением содержания амилозы и амилопектина, но и средней молекулярной массой в целом и распределением молекулярных масс в каждой из двух фракций. Кроме того, молекулы крахмала, помимо глюкозных остатков, могут содержать и другие группы. Так, например, картофельный крахмал содержит ортофосфаты, составляющие концевые группы молекул.

Технология получения крахмала может быть представлена на примере его выделения из картофеля. В растительном сырье крахмал находится в виде зёрен, размещённых внутри клеток. Поэтому выделение крахмальных зёрен включает разрушение клеточных структур и очистку освободившихся зёрен от нерастворимых и растворимых примесей.

Чистые клубни картофеля измельчаются на терках или других измельчающих машинах. Полученную кашку обрабатывают на осадительных центрифугах для отделения клеточного сока, являющегося отходами производства. Кашку после центрифугирования промывают водой или жидким крахмальным молоком с целью вымывания зёрен крахмала. Промывание в зависимости от условий может быть многократным с дополнительным измельчением кашки. Получаемое после промывания кашки

крахмальное молоко поступает на центрифугирование. Сырой крахмал разбавляют водой и направляют на рафинирование в ситовые аппараты с тонкой капроновой сеткой, отделяющие мелкие частицы мезги.

Окончательную очистку крахмального молока осуществляют в гидроциклонных станциях. В результате этой операции получают чистый сырой крахмал, который направляют на сушку. Небольшую часть крахмала низкого качества используют для получения крахмала низких сортов или направляют на дополнительную переработку. Выход крахмала зависит от его содержания в сырье, длительности хранения последнего, условий выделения. Ниже приведена типовая технологическая схема производства крахмала: картофель > мойка > измельчение > отделение клееночного сока ~> > очистка крахмального молока > обезвоживание крахмала > крахмал.

Крахмал картофельный вырабатывают четырех сортов: экстра, высший, первый, второй. Цвет крахмала в зависимости от сорта может быть от белого с кристаллическим блеском до белого с сероватым оттенком; массовая доля воды - 17-20 %, золы - 0,3-1,0 %; кислотность - от 6 до 20 мл натриевой щелочи, необходимой для нейтрализации 100 г сухого вещества. При комнатной температуре крахмал, не растворяясь в воде, образует в ней взвесь. Однако при заваривании крахмала горячей водой получают крахмальный клейстер, состоящий из коллоидного раствора амилозы, в котором распределены набухшие частицы амилопектина.

Реологические свойства клейстеризованных растворов крахмала зависят от длины цепей и типа молекул полисахарида, его концентрации, рН среды, условий образования. С повышением температуры и увеличением длительности термообработки уменьшается вязкость крахмальных студней. Крахмалы, полученные из разного сырья, имеют различную температуру клейстеризации (°С): картофельный - 65, кукурузный - 68, пшеничный - 67,5, рисовый - 72. При нагревании крахмалов макромолекулы расщепляются на меньшие фрагменты, давая так называемые декстрины.

Крахмалы, содержащие в большом количестве амилопектин, образуют

гели пониженной жёсткости, обладающие эластичностью. Желе кукурузного крахмала при концентрации не менее 5 % обладает повышенными эластичностью и плотностью.

Особенность крахмальных гелей состоит в кристаллизации растворённых молекул крахмала. Осаждение связано с изменением линейного расположения молекул, которые вследствие образования во-дородных связей и ванн-дер-ваальсового взаимодействия располагаются в правильные параллельные ряды. В конечном счете крахмальный гель теряет непрерывность, и амилоза осаждается в виде нерастворимых хлопьев. Поэтому крахмалы, содержащие много амилозы, проявляют в большей степени склонность к ретроградации. Наиболее устойчивы к ретроградации крахмалы картофеля и маниоки, наименее - кукурузные и пшеничные.

Хотя амилопектин в большей степени устойчив к ретроградации, чем амилоза, его при определённых условиях можно осадить из желе. Кроме того, осаждённый амилопектин при умеренном нагревании может быть снова переведён в растворимую форму. Крахмалы, полученные из разного сырья, сильно различаются по функциональным свойствам, что обеспечивает возможность выбора того или иного вида крахмала для придания пищевым продуктам заданных структурных характеристик.

В промышленности находят применение модифицированные крахмалы, выделенные из нативных (прежде всего кукурузного) крахмалов. Получают их нагреванием крахмальных зелей до полной клейстеризации с последующей сушкой полученного желе на вальцовых сушилках. Для модификации крахмалов может быть применен также и ферментативный метод. Модифицированные крахмалы растворяются в холодной воде, образуя вязкие пасты и гели. Другой способ модифицирования заключается в нагревании крахмала в разбавленных растворах серной или соляной кислоты в течение нескольких часов при температуре 49 °С. Такая обработка приводит к уменьшению полимерных цепей молекул крахмала, что обуславливает увеличение плотности крахмального желе.

Прочные гели на основе крахмала, в том числе и модифицированных крахмалов (оксидированных гипохлоритом натрия), получить невозможно. Хотя известно, что линейный компонент крахмала - ами-лоза при гелеобразовании агрегирует двойные спирали упорядоченной конформации подобно агароиду.

Введение в молекулу крахмала небольшого числа замещающих групп посредством сложноэфирной связи позволяет получить высоковязкие крахмалы. Такого типа производные крахмалов представляют наибольшую ценность, как загустители пищевых продуктов. Сложноэфирные группы могут вводиться в молекулы крахмала при помощи моно- либо полифункциональных соединений. Монофункциональные соединения позволяют вводить в основном ацетильные фосфорные группы, что даёт в результате этерификации такие продукты, как ацетат или первичный фосфат крахмала.

Замещение может произойти у 2, 3 или 6-го атомов углерода молекулы крахмала. В случае разветвленных молекул 6-й атом углерода в местах разветвления не реагирует. Степень замещения (моль на моль крахмала) в препаратах крахмала, вырабатываемых для пищевой промышленности, невелика и колеблется в пределах 0,2-0,0001. Большая часть глюкозных звеньев остаётся неизменной. Поэтому модифицированные подобным образом крахмалы имеют такую же усвояемость и питательность, как исходный нативный крахмал.

Образование ацетата крахмала при низкой степени замещения происходит в результате этерификации уксусным ангидридом в щелочной среде или же винилацетатом при щелочном катализе. В ходе реакции образуются такие побочные продукты, как ацетат натрия или уксусный альдегид, которые после реакции нейтрализации вымываются водой.

Первичный фосфат крахмала получают нагревом сухой смеси крахмала с малым количеством ортофосфата натрия (или калия) или триполифосфата натрия. В реакции с триполифосфатом натрия побочным продуктом является

третичный дифосфат натрия, который удаляют из среды реакции путём вымывания водой.

При использовании полифункциональных соединений, по меньшей мере, две гидроксильные группы соседних молекул крахмала вступают в реакцию с би- или полифункциональным агентом. Введённые при помощи полифункциональных соединений фосфатные или адининовые группы образуют мостики между соседними молекулами крахмала. Эти мостики, усиленные водородными связями, удерживают вместе молекулы крахмала сильной химической связью. В качестве мостикообразующих агентов применяют хлорокись фосфора (POCl_3), триметилфосфат натрия и адининовый ангидрид.

Наилучшими структурообразующими действиями обладает крахмал, в молекулу которого введены карбоксиметильные группы. Карбоксиметилкрахмал проявляет высокую гидрофильность, устойчивость к воздействию различных технологических факторов (температура, механическое воздействие и др.).

Карбоксиметилкрахмал получают обработкой картофельного крахмала монохлоруксусной кислотой в спиртовой среде с последующей нейтрализацией смеси и отмочкой продукта 8%-м спиртом. Степень замещения гидроксильных групп в молекуле крахмала карбоксиметильными - 0,1. Так как структурные изменения незначительны, то данный крахмал по свойствам близок натуральному крахмалу. Однако вследствие частичного разрушения водородных связей происходит некоторое ослабление структуры крахмального зерна. Поэтому карбоксиметилкрахмал растворяется уже в холодной воде, его растворы более устойчивы к механическим и термическим воздействиям, не склонны к ретроградации и синерезису, что выгодно отличает его от натуральных крахмалов.

Водная адсорбция у природных крахмалов - незначительная. Только фосфатные крахмалы хорошо растворяются в воде при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эти же крахмалы проявляют высокую способность адсорбировать жир - 1,45-2,50 см

/г (у таких полисахаридов, как каррагинан, она составляет 0,5-1,2 см³/г). Однако эмульгирующих и пенообразующих свойств как природные, так и модифицированные крахмалы не проявляют. Они стабилизируют системы путём увеличения их вязкости благодаря образованию слабого геля.

Исследована способность таких крахмалов, как карбоксиметилкрахмал, фосфатный крахмал, натуральный крахмал и специальный производства фирмы «Акрас» (Австрия), повышать вязкость водной фазы. Карбоксиметилкрахмал растворяли в холодной воде, остальные крахмалы - при нагревании до температуры кипения. Определяли вязкость 0-4%-х растворов крахмала при 20 °С. Установлено, что увеличение концентрации крахмалов повышает вязкость растворов, при этом наилучшим загустителем является карбоксиметилкрахмал. Поэтому он может успешно использоваться при получении маложирных (30-40 %) стабильных эмульсий. При этом его дозировка должна составлять от 0,5 до 1,0 %. Карбоксиметилкрахмал совместим с желатином. Кроме того, увеличение его концентрации в образцах с одинаковым содержанием желатина (2,5 %) приводит к повышению прочностных характеристик гелей, предельное напряжение сдвига при этом возрастает почти в 5 раз.

В пищевой промышленности крахмалы используются в качестве загустителей и водосвязывающих компонентов при условии термической обработки систем.

Термически измененные крахмалы пока ещё мало применяются в пищевой промышленности. Имеются только сведения об использовании белых декстринов для придания хлебной корке хорошего блеска.

Крахмалы, модифицированные этерификацией и образованием эфирных сочленений, находят многостороннее применение при производстве резиноподобных конфет, защищающих и вяжущих средств. Эфирные мостики повышают механическую прочность зерен и их устойчивость к действию кислот и нагреванию.

Использование крахмалов в пищевых продуктах является давней

традицией, поэтому их нельзя рассматривать как химические добавки. Крахмалы легко усваиваются в организме человека, выполняя, прежде всего, энергетическую функцию. Противопоказания и ограничения по применению крахмалов в пищевой промышленности в специальной литературе отсутствуют.

Целлюлоза. В пищевой технологии находят применение целлюлоза и её производные: микрокристаллическая целлюлоза, метил- и карбоксиметилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза, метилэтилцеллюлоза. Целлюлоза является основным веществом растительных клеток и составляет от 50 до 70 % древесины, 98 % хлопка; волокна льна и конопли состоят преимущественно из целлюлозы.

В промышленности целлюлозу получают из древесины культурных растений, трав, семенных волосков.

Чистая целлюлоза не растворяется в воде. Чтобы сделать целлюлозу растворимой, её подвергают химической модификации путём введения реакционноспособных групп в гидроксильные группы гигантской молекулы полисахарида (метил, карбоксиметил, гидрокси-пропил и др.). Благодаря этому получают продукты разрыхленной структуры. Среди производных целлюлозы наибольшее значение имеют метил- и карбоксиметилцеллюлоза, которые получают, воздействуя алкилирующими реактивами, например галоидными алкилами или диалкисульфатами, на алкалицеллюлозу.

Метилцеллюлоза имеет вид волокнистого порошка от белого до серо-белого цвета. При содержании менее двух метильных остатков на один остаток глюкозы она растворима в холодной воде, а в тёплой - переходит в гель. Растворимость метилцеллюлозы уменьшается с повышением температуры. Она практически не растворяется в воде при температуре, близкой к температуре кипения.

Студнеобразование в растворах метилцеллюлозы вызвано, главным образом, гидрофобным взаимодействием неполярных группировок макромолекул. Студни эфиров целлюлозы устойчивы к действию низких

температур, кислот и щелочей, имеют низкую зольность, нетоксичны. Исследование влияния алифатических спиртов на термическую устойчивость студней метилцеллюлозы показало, что с увеличением длины углеводородного радикала в одноатомном спирте растёт устойчивость студня к воздействию температуры. Количество метил-целлюлозы, выделившейся из студня, снижается в присутствии метанола на 60 %, а этанола и пропанола - соответственно на 80 и 90 %. Сахароза, в отличие от спиртов, снижает термическую устойчивость студней метилцеллюлозы, способствуя выделению твердой фазы. При концентрации сахарозы свыше 50 % растворимость метилцеллюлозы резко падает, она начинает коагулировать и выпадать в растворе в виде хлопьев.

Карбоксиметилцеллюлоза имеет вид белого волокнистого порошка, растворимого в воде. Её получают из чистой целлюлозы хлопка. Она адсорбирует воду в 50-кратном количестве (в весовом соотношении), образуя коллоидные системы. Производные целлюлозы используют в качестве диетических волокон при создании сбалансированных продуктов питания. Они являются эффективными загустителями, стабилизаторами, эмульгаторами.

Микрокристаллическая целлюлоза - это частично гидролизованная кислотой целлюлоза. Поэтому она отличается от натуральной целлюлозы огненными молекулами, отсутствием ассоциативных связей. Микрокристаллическая целлюлоза представляет собой длинные частицы, имеющие форму игл.

Источником получения микрокристаллической целлюлозы могут быть водоросли, такие как водяной гиацинт. Препарат, полученный из относительно дешёвого сырья, по совокупности свойств не уступает коммерческим препаратам микрокристаллической целлюлозы.

Водные дисперсии микрокристаллической целлюлозы гелеподобны при концентрации около 1 %. Причём с увеличением концентрации дисперсных систем (около 1-1,5 %) псевдопластичность становится более заметной. Кроме

того, вязкость систем возрастает во времени, особенно через 18 ч хранения.

Использование микрокристаллической целлюлозы в эмульсиях типа «вода/масло» в качестве загустителя позволяет снизить содержание масла в них до 20 %. При этом стабильность и вязкость маложирных эмульсий очень близки эмульсиям, содержащим 60 % масла, но не содержащим микрокристаллической целлюлозы.

Для получения эмульсий метилцеллюлозу используют в виде 1,5-2,0%-х растворов.

В соответствии с Кодексом питания ФАО/ВОЗ для таких производных целлюлозы, как гидроксипропилцеллюлоза, гидроксипропил метилцеллюлоза, метилцеллюлоза, метилэтилцеллюлоза, натрийкар боксиметилцеллюлоза, этилцеллюлоза, установлена допустимая суточная норма потребления - 0-25 мг/кг массы. Ограничения на применение микрокристаллической и порошкообразной целлюлозы при производстве пищевых продуктов отсутствуют.

Мировое потребление карбоксиметилцеллюлозы составляет около 7000 т в год, при этом отмечается тенденция увеличения её потребления в среднем на 2-3 % ежегодно.

Гидроколлоиды семян. Из растительных структурообразователей полисахаридной природы, получаемых из семян, промышленное значение имеют мука из бобов рожкового дерева, мука гуар и мука тара. Данные структурообразователи называют также галактоманнанами, так как их полисахаридные структуры состоят из маннозных остатков, соединённых между собой связями β -1,4, к части которых присоединены галактозные остатки связями α -1,6.

Муку из бобов рожкового дерева (мука из цареградского стручка, мука из цератонии) получают, используя плоды дерева *Ceratonia siligua*, произрастающего в странах Средиземноморья. Полисахаридная структура основана на длинных линейных цепях элементов D-маннозы с единой боковой цепью D-галактозы. Соотношение маннозы и галактозы - 4:2. Распределение

боковых цепей галактозы не упорядочено.

Молекулы состоят из «гладких» (незамещённых) и «ворсистых» (густо замещённых) участков, первый из которых лишён боковых цепей галактозы. Мука из плодов рожкового дерева плохо растворяется и набухает в холодной воде. Необходимо нагревание до 63 °С с целью интенсификации процесса гидратации. Растворы полимера имеют высокую вязкость. При концентрации 2-3 % образуется густая, нетекучая пастообразная масса (но не гель). Однако небольшое количество соли борной кислоты способствует формированию геля. В пищевой технологии мука из бобов рожкового дерева применяется в основном в качестве загустителя.

Используемая в пищевой промышленности мука гуар содержит (%): полисахарид - 85,0; протеин - 4,0; сырую клетчатку - 1,5; золу - 0,5; воду - 9,0. Определяющими показателями качества служат содержание полисахарида и чистота. Мука гуар имеет нейтральный вкус и запах, растворяется в холодной воде, образуя вязкие растворы в области рН среды 2,5 - 7,0. Соли борной кислоты способствуют более интенсивному формированию геля, но гуаровая камедь даёт менее экстенсивный синергический эффект, чем камедь плодов рожкового дерева. Мука гуар нечувствительна к кислотам и ферментам, обладает высокой устойчивостью к нагреванию и охлаждению. Муку гуар применяют как загуститель при производстве мороженого, соусов, низкокалорийных продуктов. Она хорошо совместима с другими гидроколлоидами (ксантан, каррагинан). При этом их совместное применение взаимно усиливает структурообразующие свойства, проявляемые каждым полимером в отдельности. Мука гуар (из зёрен циамопсиса) после крахмала и гуммиарабика является наиболее распространенным гидро-коллоидом в производстве пищевых и кормовых продуктов. Её мировое потребление составляет около 25 000 т в год.

Муку тара получают из эндосперма семян *Caesalpinia-Arten* (*Tara-strauch*).

Допустимые дозы потребления муки из бобов рожкового дерева и муки

гуар экспертным комитетом по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ не нормируются.

Что касается муки тара, то временная суточная норма потребления составляет 0-12,5 мг/кг массы тела.

Камеди вырабатываются некоторыми видами деревьев, растущими в тропиках и субтропиках. В пищевой промышленности используют камеди гуммиарабика (*Gum Acacia*), трагаканта (*Astogalus gummifer*), карайя (*Strechlia usrens*) и гатти (*Anogeissus Latifolia*). Камеди получают путём снятия части коры с деревьев, что приводит к выделению вязкой смолы на поверхности древесины, которая стекает в приготовленные сосуды. Этот процесс длится около двух недель, после чего продукт очищается и поставляется промышленности.

Камеди не гидролизуются имеющимися в продаже ферментными препаратами из-за структурных свойств, обусловленных наличием в них сахаров со специфической структурой. Эта особенность благоприятна в технологическом отношении и используется, прежде всего, для улучшения консистенции мясных и рыбных консервов, мороженого, кремов, разного рода студней, пудингов.

Трагакант - это смесь нейтральных и кислых полисахаридов, образованных в основном на базе L-арабинозы, D-ксилозы, D-галактозы и галактуроновой кислоты. Трагакант медленно набухает в воде, образуя вязкие коллоидные суспензии или полугели, растворяется в тёплой воде, образуя вязкие растворы, максимальный уровень гидратации достигается через 24 ч. Реологические свойства растворов трагаканта стабильны во времени, но изменяются в зависимости от категории и происхождения камеди и стадии очистки. Растворы - стойкие в пределах рН среды от 3,0 до 8,5, с природным показателем рН среды между 4 и 5. Гидрофильно-липофильный баланс варьирует от 11 до 13,9. Трагакант особенно устойчив по отношению к кислотному гидролизу.

Камеди трагаканта в производстве продуктов питания применяют

издавна. Установлено, что трагакантовая камедь не является мутагеном для бактерий и клеточных систем млекопитающих. Короткосрочные исследования на мышах, включая воспроизводство одного поколения, показали, что при содержании в рационе камеди до 60 г/кг пищи вредные воздействия отсутствуют. Относительно высокое содержание камеди - около 10 г/сут хорошо переносится человеком. Объединённый экспертный комитет ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам установил для трагаканта допустимую точную дозу - «не оговорено».

Гуммиарабик (аравийская камедь) - это полисахарид, в состав которого входят D-галактоза, L-арабиноза, L-рамноза и D-глюкуроновая кислота. Гуммиарабик выделяется только двумя видами африканской акации: *Acacia Senegal* и *Acacia seyal*. Существуют значительные химические различия между этими типами камедей, которыми и обусловлены соответствующие свойства. Гуммиарабик из акации сенегальской имеет большую молекулярную массу, высокоразветвлённую химическую структуру. Водные растворы этой камеди не обладают высокой вязкостью при концентрации менее 30 %.

Гуммиарабик содержит клетчатку, имеет гидрофильно-липофильный баланс, равный 13, являясь эмульгатором эмульсий типа «масло/вода». Недавно установлено, что гуммиарабик содержит 2-3 % термочувствительных белков, которые ответственны за эмульгирующие свойства этого полисахарида.

Мировое потребление гуммиарабика - в среднем около 20 000 т в год.

Ограничения по применению гуммиарабика в пищевых целях отсутствуют. Экспертный комитет по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ установил допустимую суточную дозу - «не оговорено».

Камедь карайя «индийский трагакант» - это частично ацетилированный полисахарид, содержащий L-рамнозу, D-галактозу и D-остатки галактуроновой кислоты. Она гидратирует и набухает в холодной воде в течение нескольких часов, образуя неоднородный густой гель. Показатель pH среды растворов варьируется от 4 до 5 с некоторой способностью к

буферному действию. Однако добавление щелочи вызывает деацетилирование камеди и модификацию её функциональных свойств. Камедь карайя применяется в качестве эмульгирующего, вяжущего компонента. Она не является нейтральным веществом, иногда имеет запах уксусной кислоты. Камедь карайя у некоторых людей вызывает аллергические состояния при её введении в рацион в больших количествах. В организме человека не происходит метаболического распада карайи, и толерантный уровень содержания этого вещества - 10 г в день - воспринимается без побочного действия. Объединённый экспертный комитет ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам установил для камеди карайи допустимую суточную дозу 0-20 мг/кг массы тела.

Полисахариды животного происхождения. **Хитозан.** Это вещество является производным природного целлюлозоподобного биополимера, относящегося к классу полисахаридов, - хитина. Структурная формула последнего состоит из неразветвлённой цепи P-(1-4)-связанных остатков N-ацетил-глюкозамина.

Хитин, так же как и целлюлоза, широко распространён в природе, в частности, он входит в состав опорных тканей и внешнего скелета ракообразных, насекомых, микроорганизмов. Содержание хитина (%) в панцире краба - от 9,0 (у плавунца) до 25,9 (у стригуна), креветки - до 32,4. Ещё в больших количествах хитин входит в состав скорпиона (до 31,9 %) и тутового шелкопряда (44,2 %). В природе деацетилированный хитин, т.е. хитозан, обнаружен в различных грибах. Годовая биологическая продуктивность хитина и хитозана на земном шаре предположительно оценивается в 100 млн. т, однако практически эти биополимеры используются в объёме 150 тыс. т. Нативный хитин может быть в виде α-, β- и γ-формы, которые различаются пространственным расположением цепей молекул и присутствием связанной воды. Самым стабильным, устойчивым к реагентам и широко распространённым в природе является хитин γ-формы. Известно много способов получения хитина, но все они сводятся к попеременной

обработке сырья растворами кислоты и щелочи с целью удаления минеральных и белковых веществ. Освободить хитин от сопутствующих веществ можно также и с помощью ферментов.

Для всех видов хитинсодержащего сырья может быть применена упрощенная блок-схема получения хитина и хитозана химическим способом: панцирь ракообразных > сбор и накопление > измельчение > депротеинизация > промывка > деминерализация > промывка и обезвоживание > хитин > деацетилирование > промывка и обезвоживание > хитозан.

Длительность, температура, кратность и порядок кислотной и щелочной обработки зависят от вида сырья, степени его минерализации и протеинизации, требуемого качества хитина и хитозана и устанавливаются конкретно для каждого случая. Например, в Японии панцири краба промывают в воде, обрабатывают 5-10%-й соляной кислотой при комнатной температуре и перемешивании в течение нескольких часов. Деминерализованную массу промывают в воде, обрабатывают 5-8%-м раствором натриевой щелочи при нагревании. Полученный хитин промывают в воде, высушивают и измельчают. В высушенном виде он представляет собой сухие чешуйки, волокна, хлопья или порошок от белого или светло-розового до кремового цвета, содержание воды и золы в нём не более 10 и 1 % соответственно, рН среды - 6,5-7,8.

Из хитина реакцией деацетилирования получают хитозан. Считается, что в деацетилированном хитине содержание азота - более 7 %. Для проведения реакции деацетилирования хитин обрабатывают 40-50%-й натриевой щелочью при высокотемпературном нагревании.

Применение такого жёсткого режима способствует высокой степени деацетилирования хитина (до 80-93 %), однако происходящая при этом деструкция приводит к уменьшению молекулярной массы полимера и, соответственно, ухудшению его функциональных свойств как структурообразователя. Во избежание этого используют деацетилирование хитина в атмосфере азота при пониженной температуре или обработку

гидразингидратом при температуре 120-150 °С в течение 2-42 ч. По окончании деацетилирования хитозан промывают водой до нейтральной реакции и сушат до воздушно-сухого состояния.

Хитозан в зависимости от назначения целесообразно подразделить на медицинский, пищевой, кормовой и технический; он предназначен для использования соответственно в медицине, пищевой технологии; кормовой хитозан находит применение в производстве гранулированных рыбных комбикормов, а технический - для улучшения качества бумаги, как коагулянт, сорбент и т.д. В зависимости от назначения хитозана предъявляются определённые требования к качеству пищевого, кормового и технического полимеров.

Хитин и хитозан образуются и разлагаются живыми организмами, поэтому являются экологически чистыми высокомолекулярными природными соединениями. В настоящее время в Японии хитин и хитозан получают из панцирей крабов и креветок, в США - из панцирей крабов, в Индии - из креветок. В Японии объём производства хитина и хитозана больше (30-500 т в год), а качество полимера выше, чем в других странах.

Сферы хозяйственного использования хитина и хитозана определяются их свойствами. Причем хитин в силу своей инертности находит меньшее практическое применение, чем хитозан. Химическая реакционная способность хитозана обусловлена наличием в его макромолекулах свободных аминогрупп. Этот полимер обладает слабощелочными и анионообменными свойствами, и его можно классифицировать как смолу, вызывающую образование хелатных соединений. Свойство хитозана растворяться в разведённых органических и минеральных кислотах с образованием бесцветных вязких растворов положено в основу его использования в самых различных отраслях промышленности, прежде всего в пищевой, в качестве структурообразователя.

Скорость растворения хитозана - невысокая. Так, продолжительность растворения порошкообразного хитозана составляет 35-40 мин, но её можно

сократить до 15 мин, применяя перемешивание и нагревание. При температуре 80 °С хитозан растворяется в три раза быстрее, чем при 20 °С, что объясняется увеличением скорости диффузионных процессов. Предварительное набухание хитозана в воде позволяет в ещё большей степени сократить продолжительность его растворения. Водопоглощение хитина, микрокристаллического хитина и хитозана значительно выше, чем микрокристаллической целлюлозы. Внесение хитозана в воду, которая химически не взаимодействует с ним, обеспечивает быстрое набухание полимера, причём каждая частичка хитозана набухает отдельно от других и полученная масса (золь) является однородной (не содержит комочков). При добавлении в эту массу концентрированной кислоты и последующем перемешивании последняя, прежде всего, растворяется в воде, а получившийся раствор кислоты взаимодействует с хитозаном, переводя его в солевую форму (происходит растворение). При этом взаимодействие между растворителем и хитозаном происходит по всей поверхности каждой частички полимера, что и обеспечивает увеличение скорости растворения. Общая продолжительность приготовления растворов хитозана с предварительным набуханием составляет 7-9 мин.

Минимально необходимое для растворения хитозана содержание органических кислот, обладающих различной способностью к образованию ионной связи с аминогруппой полимера, неодинаково и составляет для уксусной кислоты 0,5 %, лимонной - 2,5 % и щавелевой - 5 %. Каждой концентрации кислоты соответствует максимальное количество хитозана, способное к ионному растворению в ней. Например, получить 12%-й раствор хитозана можно, используя раствор уксусной кислоты не ниже 2%-й концентрации. Рост содержания хитозана в растворе сдвигает рН к значениям, характерным для нейтральной среды, так как благодаря наличию аминогрупп хитозан проявляет свойства слабого основания. При подщелачивании растворов хитозана последний выпадает в осадок в интервале рН среды от 6,8 до 7,0.

Плотность растворов хитозана возрастает с увеличением в них концентрации полимера. При концентрации хитозана 0,2-1,0 % плотность растворов увеличивается от 1000 до 1006 кг/м .

Свежеприготовленные растворы хитозана имеют низкую степень обсеменённости микроорганизмами.

В процессе хранения происходит отмирание микробных клеток, которое можно объяснить присутствием в растворе уксусной кислоты, а также известным бактерицидным действием самого хитозана.

Вязкость растворов хитозана зависит от типа растворителя, концентрации биополимера и растворителя, температуры, молекулярной массы биополимера, рН и присутствия определённых солей в растворе, ионной силы растворителя. Вязкость и предельное напряжение сдвига растворов хитозана, как большинства высокомолекулярных веществ, увеличиваются с ростом концентрации полимера. Объясняется это тем, что в области низких концентраций макромолекулы хитозана перемещаются независимо друг от друга. При достижении определенной концентрации они не могут рассматриваться как независимые кинетические единицы, и перемещение одной из них ведет к изменению пространственного положения других, что вызывает увеличение вязкостных характеристик системы. Вязкость растворов возрастает с ростом концентрации кислоты (соответственно снижени-ем рН), что связано с разворачиванием хитозановых цепочек, возрастанием числа аминогрупп, протонирующих в целом снижение рН среды, в результате чего цепочки сильно удлиняются, распрямляются.

Ксантан. Камедь ксантан впервые была получена в конце 50-х годов и стала производиться в коммерческих масштабах с 1964 г. Ксантан образуется в результате брожения культуры *Xanthomonas campestris* в углеводных растворах, служащих питательной средой для микроорганизмов. Когда интенсивность брожения уменьшается, образовавшийся вязкий бульон пастеризуют, осаждают раствором изопропилового спирта, высушивают и измельчают. Ксантан - это линейный полисахарид, содержащий большое

число боковых трисахаридных цепей. Главная цепь имеет структуру целлюлозы, она построена из звеньев D-глюкозы, соединенных связями α -1,4, а боковые образуют два звена D-маннозы и одно звено глюкуроновой кислоты. К ним присоединены ацетильные группы и группы пировиноградной кислоты. Благодаря такой структуре боковых цепей, цепь ксантана прочно защищена от химического и ферментативного гидролиза. Молекулярную массу и свойства ксантана можно регулировать, изменяя условия жизнедеятельности ферментной среды. Этот же способ можно использовать для модификации ксантана и получения его производных.

Ксантан растворим в холодной и горячей воде, растворах сахара, молоке. Его 1%-е растворы тиксотропны. Вязкость растворов - высокая при температуре ниже 100 °C. Изменение pH среды в пределах 1-13 существенного влияния на свойства ксантана не оказывает.

Водные растворы ксантана проявляют необычное свойство: при механической нагрузке (размешивание, перекачивание насосом и т.д.) они утрачивают вязкость, но, как только механическое воздействие заканчивается, моментально восстанавливается первоначальная вязкость. Ксантан образует гель в присутствии муки тара и других полисахаридов при температуре ниже температуры застудневания. Прочность геля увеличивается с ростом концентрации ксантана. Ксантан способен стабилизировать эмульсии, проявляет антисинерезисный эффект. Он несовместим с водорастворимыми спиртами, кетонами, гуммиарабиком при pH среды ниже 5. Вязкостные свойства растворов ксантана сохраняются при действии солей, высоких температур, ферментов и изменений pH, что очень важно при применении этой камеди в различных технологических процессах.

Ксантан используется почти исключительно в комбинации с другими гидроколлоидами, особенно для получения структуры стужённых пищевых продуктов, которые употребляются в холодном виде. Применяется ксантан как загуститель при получении соусов, растворимых супов, кетчупа, замороженных продуктов. Допустимая суточная доза потребления ксантана,

установленная экспертным комитетом по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ, - от 0 до 10 мг/кг массы тела. Ежегодное мировое потребление ксантана составляет в среднем около 4000 т, а тенденция на его увеличение - 5-6 % в год.

Рамзан. Основная цепь биополимера состоит из D-глюкозы, D-глюкуроновой кислоты, D-глюкозной и L-рамнозной единицы с двумя глюкозными остатками боковой цепи. Хотя основная и боковые цепи отличаются от таковых ксантановой камеди, полная архитектура биополимера, имеющая вид повторяющейся единицы типа «гребня» или «подвески», является такой же, и это ведёт к аналогиям в функциональности.

Однако растворы камеди рамзан более вязкие и устойчивые к действию температуры, чем растворы ксантановой камеди.

Велан. Основная цепь молекулы велана идентична цепи рамзановой камеди, но боковая цепь является либо единичной L-маннозной, либо единичной L-рамнозной.

Велан образует растворы, обладающие более высокой вязкостью, чем растворы ксантана и камеди рамзан. Вязкость растворов стабильна при нагревании до температуры 71 °С и выдерживании при этой температуре в течение 1 ч.

Геллан. В отличие от ксантана, рамзана и велана, геллан не содержит боковых цепей сахара, вместо этого у него имеются ацетильные и глицериновые заместители на глюкозном остатке в основной цепи полимера. Дифракция рентгеновских лучей на волокнах геллана показала структуру левосторонней трёхскладчатой двойной спирали, и эта упорядоченная конформация является основой гелеобразования этого полисахарида.

Вязкость геллановой камеди очень низкая при повышенных температурах, а при комнатных - очень чувствительна к соли.

Геллан даёт слабые гели в присутствии одно-, двух- и трёхвалентных ионов. Гели образуются при нагревании водных растворов геллана до 70 °С, введении соли и последующем охлаждении.

Керкогель R. Биокамедь с коммерческим названием «керкогель R»

продуцируется микроорганизмами *Pseudomonas elodea*, собранными с водорослей, произрастающих в озерах штата Пенсильвания (США). Рентгеноскопический анализ керкогеля R показывает, что его молекулярная структура представляет собой двойную спираль, закрученную влево.

Керкогель R хорошо растворяется в воде при температуре 90 °С (5 мин). Раствор переходит в гель при введении в него ионов металлов (кальций, натрий и др.) или углеводов с последующим охлаждением. Совершенно прозрачный гель образуется при концентрации керкогеля R 0,2 % и ионов кальция - 0,008 %.

Процесс гелеобразования происходит при температуре 30-40 °С. Температура плавления такого геля - 100 °С и выше. При увеличении содержания катионов температура гелеобразования также повышается, при этом двухвалентные ионы дают больший эффект повышения температуры, чем одновалентные. Кроме того, чем выше концентрация керкогеля R и ионов металлов, тем выше термостойкость геля. Последний может выдерживать температуру 121 °С в течение 10 мин.

Гель стабилен в широком диапазоне рН среды (3-9), но в кислой среде его стабильность уникальна. Об этом свидетельствуют данные исследования прочности геля различных полисахаридных структурообразователей, которые подвергали тепловой обработке в течение 45 мин при 80 °С и рН 3,8-4,0. Остаточный коэффициент прочности геля составил при использовании керкогеля R 81 % (каррагинана - 56 %, агара - 62,1 %).

Керкогель R обладает крайне высокой устойчивостью к ферментам (пептидаза, амилаза, целлюлаза, протеаза, липаза).

Керкогель R совместим с ксантаном, мукой из бобов рожкового дерева, желатином.

Рекомендуется применять керкогель R как гелеобразователь в количестве 0,2-0,4 %.

Леван. Этот полисахарид бактериального происхождения производится в промышленном масштабе из сахарозы при помощи бактерий *Aerobacter*

Levanicum. Полисахарид построен из Р-D-фруктофуранозы. Линейная цепь содержит Р-2,6-гликозидные связи.

Декстран. Это высокомолекулярный полимер с длинной разветвленной цепью, состоящей из глюкозы, соединенной, главным образом, α-4,6-гликозидными и, в меньшей мере, р-1,4- и α-1,3-гликозидными связями. Молекулярная масса декстрана (C₆H₁₀O₅) - от 20 000 до 200 000. Он представляет собой аморфный светло-желтый или белый порошок, создающий в воде коллоидный раствор. Декстран образуется из сахарозы под действием бактерий *Leuconostoc mesenteroides*.

Курдлан. Он представляет собой нейтральный бактериальный гетерополисахарид 1,3-Р-Э-глюкан. Синтезируется в большом количестве мутантом *Alcaligenes foecalis var. mixogenes*. Степень полимеризации приблизительно 135.

3.2. Физико-химические свойства и изменения белков при технологической обработке продуктов

3.2.1. Общая характеристика белков пищевых продуктов

Белками или белковыми веществами (протеинами) (от греч. *protos* - первый, важнейший), называют высокомолекулярные (молекулярная масса варьируется от 5-10 тыс. до 1 млн и более) природные полимеры, молекулы которых построены из остатков аминокислот. Число последних очень сильно колеблется и иногда достигает нескольких тысяч. Каждый белок обладает своей, присущей ему последовательностью расположения аминокислотных остатков.

Величина ежедневной потребности человека в белках колеблется от 45 до 120 г. Белки пищевых продуктов состоят из незаменимых (эссенциальных) аминокислот, к которым относятся триптофан, лейцин, изолейцин, валин, треонин, лизин, метионин, фенилаланин, и заменимых аминокислот. Иногда в число эссенциальных аминокислот включают гистидин и аргинин, которые не

синтезируются в организме ребенка.

Для нормального питания необходимо определенное количество незаменимых и заменимых аминокислот. Незаменимые аминокислоты (не могут синтезироваться в организме человека) в сумме (с учетом также цистина и тирозина) должны составлять примерно 36 % от суммы аминокислот в питании взрослых, т. е. при суточной норме белка 80-90 г должно потребляться с пищей около 30 г незаменимых аминокислот в оптимальном соотношении.

Растительные белки играют важную роль в питании человека. Оптимальное соотношение животных и растительных белков находится в пределах 60:40 и 50:50. При этом растительные белки в большинстве являются неполноценными, так как содержат некоторые незаменимые аминокислоты в значительно меньших количествах, чем идеальный белок (белок, содержащий незаменимые и заменимые аминокислоты в оптимальном соотношении (в мг): изолейцин - 40, лейцин - 70, лизин - 55, метионин и цистин - в сумме 35, фенилаланин и тирозин - в сумме 60, триптофан - 10, треонин - 40, валин - 50).

Поступление должного количества белков в организм позволяет последнему оказывать сопротивление внешним загрязнениям. В условиях воздействия ионизирующей радиации имеют значение метионин и цистеин (содержащие SH-группы), связывающие активные радикалы. Их источниками служат белки молока, яиц, бобовых, овсянки, творог (495 мг в 100 г продукта), сыр (715 мг), мясо кур (115 мг). Много цистеина содержится в семечках, поэтому зёрна подсолнуха являются продуктом с выраженными радиозащитными свойствами. Потребность в метионине - 4 г, а в цистеине - 3 г в сутки.

При увеличении в питании количества животного белка (казеина - на 6 %) происходит уменьшение накопления цезия в организме на 30-40 %.

Белки, содержащиеся в сырье животного и растительного происхождения, в процессе производства продуктов питания при механической и тепловой обработке претерпевают существенные изменения.

Белки лабильны, т.е. всякое изменение внешних условий: повышение температуры, механическое воздействие, изменение реакции среды - приводит к изменению свойств белка, а последнее, в свою очередь, - к изменению свойств самого продукта (выход изделий, консистенция, объём, масса, цвет, структурно-механические и органолептические показатели качества полуфабрикатов и готовой продукции).

Глубина физико-химических изменений белков определяется их природными свойствами, характером внешних воздействий, концентрацией и другими факторами.

3.2.2. Строение белков

В продуктах содержатся белки, разнообразные по своим свойствам. По составу белки делят на простые (протеины) и сложные (протеиды).

В построении белков участвуют «-аминокислоты, в молекулах которых аминокетильная группа расположена у соседнего с карбоксильной группой углеродного атома. Аминокислоты подразделяют на природные (обнаруженные в живых организмах) и синтетические. Среди природных аминокислот (около 150-ти) выделяют протеиногенные, которые входят в состав белков.

В молекулах протеидов, кроме белковой части, имеется небелковая часть (жир, красящие вещества, углеводы). В зависимости от природы этой части протеиды имеют различные названия: белок и жир дают липопротеид; красящее вещество «гем» и белок «глобин» образуют группу сложных белков - хромопротеидов (гемоглобин); углеводы и белки входят в состав сложных белков - гликопротеидов.

Протеины, или простые белки, делятся по растворимости на альбумины - растворимые в воде, глобулины - растворимые в солевых растворах (10% р-р NaCl), проламины - растворимые в спирте (60-80% р-р), глютелины - растворимые в растворе щелочей.

Белки обладают оптической активностью, т.е. способны вращать плоскость поляризации света. Это свойство обусловлено оптической активностью входящих в их состав аминокислот, молекулы которых

несимметричны (асимметрические аминокислоты), так как они содержат углеродные атомы, связанные с четырьмя различными заместителями (за исключением глицина).

Молекулы белков построены из большого количества L-аминокислот, связанных в длинные цепочки полипептидов при помощи непрочных водородных связей (водородный атом притягивается к двум атомам углерода одновременно). Последовательность аминокислотного остатка и водородных связей в структуре белка различна, что создаёт на поверхности белковой молекулы специфический рельеф из боковых цепей аминокислот, который отличает одни белки от других. Создаётся центр ферментативной активности, и выявляются другие специфические свойства. Благодаря пространственному расположению валентностей у атомов углерода и водорода, цепочки аминокислот приобретают характерную спиральную форму.

По характеру упаковки белковой молекулы различают глобулярные (шаровидные) и фибриллярные (нитевидные) белки. К первым относятся почти все растворимые белки, а ко вторым - нерастворимые в нейтральных растворителях (эластин, коллаген). Большинство белков животных, растений и микроорганизмов относится к глобулярным белкам. Фибриллярные белки выполняют структурообразующие функции. Их свойства (прочность, растяжимость) зависят от способа упаковки полипептидной цепи. Это белки мускульной и роговой ткани.

В фибриллярных белках спирали вытянуты, и водородные связи в структуре направлены перпендикулярно к оси спирали, т.е. связывают между собой отдельные, параллельно расположенные цепочки аминокислот. Молекула глобулярных белков состоит из одной или нескольких полипептидных цепочек, которые складываются в глобулу в виде складок или пружин. Глобула - это прочные полипептидные структуры, они не развёртываются, удерживаются прочно и занимают в пространстве одно и то же положение.

Такую жесткую упаковку обуславливают так называемые поперечные

связи, которые возникают между цепочками или их складками. В остатках аминокислот имеются группировки CH , CH_2 , CH_3 , C_2H_5 или же карбоксильная $-\text{COOH}$, гидроксильная $-\text{OH}$, аминная $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$ и другие радикалы. В том случае, когда в молекуле участки цепочки близко расположены друг к другу, между этими группировками вследствие их взаимодействия могут возникнуть поперечные связи.

Дисульфидная связь, или дисульфидные мостики ($-\text{S}-\text{S}-$), возникает в том месте, где две соседние полипептидные цепочки имеют сульфгидрильную группировку, т.е. эта связь возникает при окислении H -групп. Эти связи стабильны при гидролизе белков кислотами, но разрушаются при присоединении к ним водорода, т.е. в результате восстановления. Дисульфидные связи определяются наличием в составе белков молекул цистина. Дисульфидная связь ($-\text{S}-\text{S}-$), присоединяя к себе два атома водорода, переходит в сульфгидрильную ($2 \text{SH}-$). С другой стороны, сульфгидрильные группы, теряя водород, образуют дисульфидные связи.

С помощью сульфгидрильных групп остатков молекул цистеина при отщеплении от них водорода в белковых молекулах появляются дисульфидные связи остатков молекул цистина, которыми связываются между собой отдельные полипептиды.

Основной формой соединения между аминокислотами в белках является прочная ковалентная пептидная связь $-\text{CO}-\text{NH}-$.

Водородные связи появляются между близлежащими участками полипептидных цепей в местах, где есть пептидные связи. Если в белке водородные связи образуются между остатками разных молекул аминокислот, то такие связи можно считать межмолекулярными. В то же время эти связи образуются в пределах одной полипептидной цепи, одной макромолекулы белка, и в этом случае водородную связь следует считать внутримолекулярной. По энергии водородная связь самая слабая, но за счёт численности играет значительную роль в формировании и поддержке структур белка. Водородная связь возникает между молекулами, в состав

которых входят водород и сильно электроотрицательный элемент, в белковых молекулах это связи, идущие от кислорода группы -СО- к водороду группы -NH-. Благодаря им в полипептидах возникают водородные мостики между атомами кислорода и азота. Такие же мостики возникают между атомами кислорода одного полипептида и атомами азота расположенного рядом другого полипептида. Водородные связи как бы сшивают между собой участки полипептида, а также отдельные полипептиды.

Водородные связи создают спиральную структуру полипептида. Лабильность структуры белков часто объясняется тем, что при влиянии различных технологических факторов (нагревание, механическое воздействие и пр.) разрываются водородные связи, при этом ковалентные связи могут оставаться без изменений.

Ионные связи возникают в молекуле белка, как правило, между кислыми и основными группами аминокислот. В их образовании принимают участие чаще всего диаминомонокарбоновые (лизин, аргинин) и моноаминодикарбоновые (аспарагиновая, глутаминовая) аминокислоты. При физиологической концентрации водородных ионов, благодаря диссоциации этих групп, между ними возникают электростатические силы стягивания.

Наличие ионных связей объясняет изменения в свойствах белков, наступающие уже при небольших колебаниях рН, когда новые ионные связи остаются незатронутыми.

Между неполярными остатками различных аминокислот действуют силы Вандер-Ваальса. В случае если эти остатки аминокислот расположены близко друг к другу, они притягиваются, и между ними образуются неполярные (гидрофобные) связи.

Гидрофобные связи возникают в тех местах между складками полипептидных цепей, где есть углеводородные группировки СН, СН₃, С₂Н₅. Эти группировки обладают свойством притягиваться друг к другу, образуя между цепочками связь, которая удерживает их в определённом положении относительно друг друга. Благодаря взаимному притяжению гидрофобных

группировок наблюдается скручивание полипептидных цепей в глобулу.

Все эти связи держат молекулу именно в той форме, которая специфична для данного белка. Пока сохраняется присущая данному белку форма, свойства белка не меняются. Если удастся изменить эту структуру, или конформацию, меняются свойства белка, т.е. свойства становятся не такими, как у нативного белка (натурального), белок денатурирует.

В пространственном строении белков большое значение имеет характер радикалов (остатков) в молекуле аминокислот. Неполярные радикалы аминокислот располагаются внутри макромолекулы белка и обуславливают гидрофобные взаимодействия. Полярные радикалы, содержащие ионогенные (образующие ионы) группы, находятся на поверхности макромолекулы белка и характеризуют электростатические (ионные) взаимодействия. Полярные неионогенные радикалы (например, спиртовые -ОН-группы, амидные группы) могут располагаться как на поверхности, так и внутри белковой молекулы. Они участвуют в образовании водородных связей.

При функционировании белковая молекула может претерпеть динамические превращения, отличающиеся не порядком расположения аминокислот (этот порядок сохраняется всегда), а способами упаковки белковой нити. Структура белка зависит от количества и качества ионов в растворе, от кислотности среды, а также от многих других факторов.

Пространственное строение макромолекул белка. Различают первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуру молекул белка. Последовательность соединения аминокислотных остатков в полипептидной цепи получила название первичной структуры белка. Белковая молекула состоит из одной или нескольких полипептидных цепей из сочетания различного числа аминокислотных остатков.

Первичную структуру белковой молекулы создают ковалентные пептидные связи. Благодаря этим связям аминокислоты соединяются между собой с образованием полипептидной цепи, каждое звено которой представлено остатком молекулы какой-либо одной аминокислоты. В том

случае, когда полипептид достигает большого размера (молекулярного веса), он приобретает свойства белка. В построении полипептидной цепи каждая аминокислота участвует своими карбоксильной и аминной группами.

В природе часто встречаются белки, молекулы которых построены из нескольких полипептидов, соединенных между собой дисульфидными мостиками. Дисульфидные связи играют большую роль в организации первичной структуры белков.

Во вторичной структуре полипептидная цепь белковой молекулы, благодаря водородным связям, скручивается в пространственную спиральную форму.

3.2.3. Технологические свойства белков

Растворимость белков. Растворимость белков зависит от их состава, структуры, рН среды, количества и природы солей и других факторов. Одни и те же соли способны повышать растворимость одних и снижать растворимость других белков. Растворимость также зависит от способа и режима выделения белков, сушки, хранения.

Растворимость более чем другие физико-химические характеристики чувствительна к изменению фракционного состава белка, степени его денатурации, деструкции и модификации. Растворимость определяют прежде других функциональных свойств и широко используют как первичный показатель качества пищевого белка. Растворимость обуславливает реологические и другие физико-химические показатели белоксодержащих пищевых систем.

Повышение растворимости белка благоприятно для увеличения устойчивости стабилизируемых им эмульсий и пен, но неблагоприятно для тестообразных свойств белковых суспензий и сорбции ими жиров.

Растворимость чаще характеризуют коэффициентом (индексом) растворимого азота (КРА) или коэффициентом (индексом) диспергируемого белка (КДБ). По КРА определяют количество азота (в % от общего

содержания), по КДБ - количество белка (в % от общего содержания), перешедшего в раствор при контролируемых условиях растворения.

Показатель растворимости характеризуют кривыми зависимости растворимости (КРА, КДБ) от количества азота и белка и называют профилями растворимости белка. Так поступают и при оценке других функциональных свойств белка, зависящих от рН, содержания солей, концентрации белка.

Стабилизация эмульсий и пен. Поверхностно-активные свойства белка, его поведение на поверхности раздела фаз (вода - масло, вода - газ) имеют большое практическое значение при получении пищевых эмульсий и пен. Белки являются стабилизаторами и эмульгаторами при получении традиционных и новых продуктов питания. Пищевые белоксодержащие эмульсии играют важную роль при производстве аналогов молочных и комбинированных мясных продуктов, салатных заправок, соусов и т.д. Белковые пены используются при производстве кремов, мороженого, взбивных кондитерских изделий, выпеченных мучных кондитерских изделий, текстуратов белков и т.д.

В соответствии с разнообразием способов получения эмульсий и пен способность белка стабилизировать эти дисперсные системы обозначают множеством терминов (пенообразующая и эмульгирующая способность, взбиваемость, аэрируемость и т.п.) и оценивают различными методами.

Пены представляют собой дисперсные системы с газообразной дисперсной фазой и жидкой или твердой дисперсионной средой.

Пены можно получать двумя способами: диспергационным и конденсационным. При диспергационном способе пена образуется в результате интенсивного совместного диспергирования пенообразующего раствора и воздуха. При интенсивном перемешивании жидкости, в которой присутствует пенообразователь, захватывается воздух и дробится на мелкие частички. При диспергировании часть работы расходуется на увеличение свободной поверхностной энергии системы:

$$\Delta E = \Delta A_{\text{св}},$$

где ΔE - изменение свободной энергии;

$\Delta A_{\text{св}}$ - изменение величины поверхности раздела;

σ - поверхностное натяжение на границе раздела фаз «газ - жидкость».

Снижение поверхностного натяжения растворов белка обуславливает снижение затрат работы на получение того же объёма пены из растворов с одинаковой вязкостью, т.е. отвечает повышению пенообразующей способности белка.

При продолжительном перемешивании концентрация воздушных пузырьков в жидкости растёт, повышается их дисперсность, увеличивается объём пены. Эффективность перемешивания зависит от ёмкости сосуда, его формы и размеров, числа расположенных мешалок, их размеров, формы и наклона, числа лопастей, скорости вращения. Когда в раствор пенообразователя вовлекается много воздуха, образующиеся пузырьки, всплывая, создают на поверхности жидкости пенный слой, толщина которого увеличивается в процессе диспергирования газа. В конечном счёте вся жидкая фаза превращается в пену. По мере того как жидкость насыщается воздушными пузырьками, толщина перегородок между ними уменьшается, форма пузырьков постепенно изменяется от сферической до многогранной.

Многогранные пены отличаются малым содержанием жидкой фазы и характеризуются высокой стабильностью. В таких пенах отдельные пузырьки сближены и разделены тонкими растянутыми, упругими плёнками. Эти плёнки в силу упругости препятствуют коалесценции газовых пузырьков. По мере утончения разделительных пленок пузырьки всё плотнее сближаются, прилегают друг к другу и приобретают чёткую форму многогранников. На каждом ребре многогранника сходятся три тонкие пленки, образуя угол в 120° . Такая пена характеризуется минимальной поверхностной энергией, и, следовательно, она наиболее устойчива. В подобной системе броуновское движение ограничено, она приобретает некоторые свойства твёрдого тела, но в то же время сохраняет ряд свойств, присущих компонентам пены: сжимается

как газ, а раствор в плёнках имеет свойства жидкости.

Конденсационный способ получения пен основан на изменении параметров физического состояния системы, приводящем к перенасыщению раствора газом. К этому же способу относится образование пен в результате химических реакций и микробиологических процессов, сопровождающихся выделением газообразных продуктов.

Получение пен может быть обусловлено действием нескольких источников пенообразования одновременно. Так, некоторые технологические процессы проводят при аэрации и перемешивании.

Механизм образования пузырька пены заключается в формировании адсорбционного слоя на межфазной поверхности газо- или парообразного включения в жидкой среде, содержащей ПАВ. Скорость формирования этого слоя определяется скоростью диффузии молекулы ПАВ из глубины раствора к поверхности включения. При выходе пузырька на поверхность раствора он окружается двойным слоем ориентированных молекул.

Пенную систему всесторонне характеризуют следующие свойства:

1. Пенообразующая способность раствора (вспениваемость, пенообразовательная ёмкость) - количество пены, выражаемое её объёмом (в см³) или высотой столба (в мм), полученного пеной при соблюдении определённых условий в течение данного времени, отнесённой к массе белка в исходном растворе. Эти величины показывают количество пены, стабилизируемой единицей массы белка.

2. Кратность (или индекс) пены, представляющая собой отношение объёма пены к объёму раствора, пошедшего на её образование.

3. Стабильность (устойчивость) пены - промежуток времени, при котором пена не теряет своего вида; это способность сохранять общий объём, дисперсный состав и препятствовать истечению жидкости (синерезису). Стабильность пены характеризуется периодом полураспада пены. Период полураспада - время, необходимое для произвольного распада половины первоначального объёма пены в выбранных условиях (включая нагревание и

замораживание). Эта величина характеризует кинетическую стабильность пены. Распад пены обусловлен стеканием раствора из тонких плёнок, разделяющих пузырьки воздуха, и коалесценцией.

Стабильность пены повышается при увеличении концентрации белка и вязкости его растворов. Минимальная стабильность характерна для изоэлектрической точки (ИЭТ) белка.

4. Дисперсность пены, которая может быть задана средним размером пузырька, распределением пузырьков по размерам или поверхностью раздела «раствор - газ» в единице объёма пены.

5. Удельный объём воздушной фазы, который характеризует степень насыщения продукта воздухом и определяет структурно-механические характеристики пены.

Структура пен определяется в основном соотношением объёмов газовой и жидкой фаз, и в зависимости от этого соотношения ячейки пены могут иметь сферическую или многогранную (полиэдрическую) форму. Ячейки пены принимают форму, близкую к сферической, в том случае, если концентрация газа в пене - менее 50 %. В таких пенах плёнки пузырьков имеют относительно большую толщину.

При объёмной концентрации газа более 50 % ячейки пен разделены очень тонкими жидкими пленками и представляют собой многогранники. Предельный объём воздушных пузырьков у качественной пены должен быть не ниже 70 %, иначе пена не будет устойчива. В процессе старения пен шарообразная форма пузырьков превращается в многогранную.

Яичные белки состоят из овальбумина, который хорошо растворяется в воде, овоглобулина, который выполняет роль ПАВ, и овомуцина, который обладает свойством придавать устойчивость полученной пене. Яичные белки применяются в нативном состоянии, сушеном и замороженном виде, а также их консервируют с сахаром. Для того чтобы безводный белок перевести в нативное состояние, его смешивают с водой в соотношении 1:6, температура не должна превышать 60 °С. Замороженные белки выдерживают на водяной

бане, температура которой не выше 45 0С, при постоянном перемешивании в течение 30 мин.

В качестве пенообразователей также используют:

- кровяной альбумин. Это высушенная сыворотка крови, обладающая меньшей пенообразующей способностью, чем белок. Две с половиной части кровяного альбумина заменяют одну часть белка. Кровяной альбумин используют при производстве халвы;

- желатин. Чем выше в желатине содержание глюкозы, а не глютена, тем выше его пенообразующая способность и ниже - студнеобразующая. При введении сахара пенообразующая способность желатина снижается;

- экстракт мыльного корня. В его состав входят сапонины (ПАВ), имеющие белковую природу. Сапонины мыльного и солодкового корня разрушают красные кровяные тельца. Экстракт мыльного корня используется при производстве халвы, так как липиды снижают разрушающее действие лейкоцитов.

К пенообразным или губчатым массам относятся массы, в которых дисперсионной средой является сахаро-фруктово-белковый, агаро-сахаро-белковый или пектино-сахаро-белковый золь, способный при определенных условиях переходить в гель или студень, а дисперсной фазой служат недоформированные пузырьки воздуха.

Иными словами, пеной называют массу, в которой дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой - газ, причём количество дисперсной фазы велико, и пузырьки газа отделены друг от друга тонкими плёнками жидкости. Чтобы дисперсионная среда могла давать пены, необходимо образование вокруг пузырьков эластичных и достаточно прочных плёнок.

Пищевые эмульсии - это дисперсные системы, содержащие две и более несмешивающиеся жидкости.

Наибольшее распространение получили прямые эмульсии (масло в воде). Существуют и обратные эмульсии (вода в масле), а также эмульсия

«вода в воде». Наибольшую роль в белоксодержащих пищевых продуктах играют эмульсии «масло в воде» и «вода в воде».

Эмульсии получают путём механического диспергирования одной жидкости в объёме другой с помощью различных мешалок, насосов, мельниц, ультразвуковых диспергаторов.

Процессы получения эмульсий (эмульгирования) протекают за счёт деформаций капель дисперсной фазы в поле сил сдвига, роста анизодиаметрии дисперсных частиц вплоть до образования жидких нитей, соответствующего увеличения поверхности раздела фаз и самопроизвольного распада деформированных частиц на более мелкие частицы дисперсной фазы. Последние деформируются и распадаются в поле сил сдвига. Со снижением размеров дисперсных частиц возрастает их упругость, интенсифицируются тепловое движение и коалесценция. В результате возможно установление динамического равновесия между скоростью распада деформированных частиц и коалесценцией.

Белки являются хорошими стабилизаторами эмульсий (масло в воде), хотя и различаются по эмульгирующим свойствам. Белки обладают рядом преимуществ по сравнению с низкомолекулярными поверхностями веществ.

Повышению агрегативной устойчивости масла в воде благоприятствуют следующие факторы:

- > формирование на поверхности дисперсных частиц прочного адсорбционного слоя белка, играющего роль структурно-механического барьера, препятствующего коалесценции капель масла;

- > повышение вязкости дисперсионной среды, вызывающей снижение скорости коалесценции. С ростом вязкости дисперсионной среды замедляется разделение фаз эмульсий, различающихся по плотности, под действием сил тяготения. Повышение вязкости дисперсионной среды эмульсии и усиление взаимодействия между дисперсными частицами позволяют регулировать реологические свойства эмульсий и переходить от сравнительно низковязкостных к тиксотропным и гелеобразным системам,

которые можно рассматривать как белковые гели, наполненные каплями масла.

Эмульгирующие свойства белка оценивают разными методами и характеризуют различными величинами, такими как: эмульгирующая активность, эмульгирующая способность, эмульсионная ёмкость, характеристическая эмульсионная активность, предел эмульгирования.

Для оценки эмульсионной стабильности используют отношение объёма эмульсии к общему объёму системы после нагревания, замораживания, продолжительного хранения эмульсии с последующим центрифугированием в стандартных условиях.

Для определения эмульсионной ёмкости белка эмульсию готовят в режиме непрерывного добавления масла в раствор белка при перемешивании вплоть до точки инверсии фаз эмульсии, отвечающей переходу от эмульсии «масло в воде» к эмульсии «вода в масле». Регистрируют данный переход по резкому спаду электропроводности системы.

Точке инверсии фаз отвечает максимальное количество масла, эмульгированного в растворе белка при получении эмульсии «масло в воде» в условиях эксперимента.

Эмульсионную ёмкость белка характеризуют наличием максимального количества эмульгированного масла к количеству белка в системе.

Для оценки эффективности белка в качестве стабилизатора эмульсии готовят с различной объёмной долей масла, нагревая в течение 5 мин при температуре 95 °С, охлаждают и центрифугируют 30 мин при скорости 3000 об./мин. Определяют объём отделившихся слоёв масла в водной фазе и фазе эмульсий.

Критерием агрегативной стабильности служит отношение объёма (высоты) слоя масла, отделившегося после испытания эмульсии, к её общему объёму.

Показателем кинетической стабильности служит отношение объёма (высоты) слоя водной фазы к объёму (высоте) слоя эмульсии.

Свойства белковых суспензий. Белки в форме суспензий широко применяются в качестве обогащающих добавок, наполнителей и загустителей жидких пищевых продуктов, компонентов комбинированных, молочных, мясных, тестяных изделий для получения аналогов, паштетов, выпеченных и других пищевых продуктов.

Суспензии ограниченно набухающих частиц белка получают различными способами (водные дисперсии концентратов и тестуратов белка, процесс производства которых включает ряд операций, снижающих растворимость белка: термоденатурация, обработка водноспиртовыми, щелочными и кислотнo-солевыми растворами, замораживание, размораживание). Используют осаждение белка из раствора в процессе получения изолятов при определённой величине рН, температуры, в присутствии солей кальция и получают изоляты белка с пониженной растворимостью.

На функциональные свойства белка влияют обработка его частиц поверхностно-активными веществами и регулирование параметров процесса сушки.

Белковым суспензиям присущи такие функциональные свойства, как: степень набухания частиц, содержание в них растворённого белка, адгезионные и когезионные свойства частиц, их средние размеры и распределение по размерам, способность суспензий связывать воду, удерживать жир, образовывать тестяные массы и гели.

Для белковых суспензий как загустителей молочных продуктов, супов, паст, тестяных масс и других систем значение имеют реологические свойства. Вязкость суспензий повышается с ростом их концентрации и зависит от температуры, присутствия солей и липидов.

Жидкие пищевые системы (при внесении белков с высокой растворимостью) могут становиться излишне вязкими. Возникают трудности при пастеризации и стерилизации из-за гелеобразования белков при нагревании. Введение белка в жидкие пищевые системы в виде гель-частиц

позволяет повысить содержание белка в системе и её жиро- и водоудерживающие свойства. Это обусловлено тем, что вязкость суспензий обычно ниже, а критическая концентрация гелеобразования выше, чем для растворов тех же белков. Кроме того, для суспензий характерен иной, чем для растворов, механизм связывания жиров (в адсорбированном, а не эмульгированном состоянии). Существенна также способность суспензий сгущать и стабилизировать пены и эмульсии. Еще одним важным функциональным свойством суспензий, ввиду высокого содержания в них белка, является величина рН и буферная емкость суспензий. Это существенно для поддержания рН пищевой системы или изменения рН среды в желаемом направлении.

Жиро- и водоудерживающая способность белковых суспензий, величина их рН, буферная ёмкость, липкость, способность к гелеобразованию существенны при получении фаршей.

Липкость суспензий и комбинированных фаршей оценивают измерением усилия отрыва от поверхности системы пластины из определённого материала; характеризуют величиной усилия отрыва от поверхности контакта. Относительность этой характеристики обусловлена влиянием на результаты измерений природы материала, характера поверхности и массы пластины, предыстории контакта между пластиной и испытуемой системой, прочностных и вязкостных свойств последней. Водо- и жиросвязывающую способности белковых суспензий можно характеризовать теми же методами, которые применяют для исследования традиционных мясных фаршей, например, регистрацией количества отделившейся жидкой фазы при прессовании или центрифугировании. Высокие водо- и жирудерживающие способности комбинированных фаршей обеспечивают снижение потерь при варке и жаренье, более нежную, однородную консистенцию изделий, снижение брака в результате отделения жира, сокращения объёма изделий, сморщивания и отделения оболочки.

Для практического применения белковых суспензий существен ряд

обстоятельств. Дисперсные частицы растворимых (неограниченно набухающих) препаратов белка могут ограниченно набухать в реальных пищевых системах при недостатке воды.

Используя дисперсные системы, можно регулировать количество растворимых и нерастворимых фракций белка в системе.

В большинстве случаев белковые суспензии (как и растворенные белки) одновременно выполняют различные структурные функции в пищевых системах - с разной эффективностью играют роль загустителей, сорбентов воды, жира, эмульгаторов, стабилизаторов пен и гелеобразователей.

Так, удержание воды и жира в комбинированных мясопродуктах хотя и обеспечивается в значительной мере в результате сорбции дисперсными частицами, а эмульгирования - растворимыми фракциями белка, но важен перевод системы в гелеобразное состояние и свойства получаемого геля, наполненного жидкими и твердыми дисперсными частицами. Для белковых суспензий тестообразной консистенции, получаемых при добавлении к сухим препаратам белка ограниченного количества воды, помимо реологических свойств существенны также водопоглощающая способность, стабильность, липкость и способность к гелеобразованию при нагревании. При добавлении соевого белка в тестяные массы на основе пшеничной муки стабильность получаемого теста положительно коррелирует с количеством растворимого белка бобов сои, а водопоглощение теста прямо пропорционально коррелирует с общим содержанием белка, количеством нерастворимого белка и отрицательно - с содержанием растворимого белка. Существенное значение для функциональных свойств суспензий имеет содержание в них небелковых компонентов. Так, полисахариды, присутствующие в соевой муке, могут адсорбировать большее количество воды, чем равное по массе количество белка, хотя степень набухания частиц и их водоудерживающая способность коррелируют с величиной КРА. Для регулирования функциональных свойств белковых суспензий в качестве дисперсионной среды используют растворы белка.

Гелеобразующие свойства белков. Из курса коллоидной химии известно, что подавляющее большинство окружающих тел представляют собой дисперсные системы. Одним из широко распространённых типов дисперсных систем являются коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой и твёрдой дисперсной фазой, называемые коллоидными растворами или золями. Водные коллоидные растворы принято называть гидрозолями, спиртовые - алкозолями, эфирные - этерозолями.

В обычных условиях золи обладают всеми основными свойствами жидкостей: текучестью, броуновским движением, осмотическим давлением. Однако при определённых условиях золи некоторых гидрофобных (лиофобных) коллоидов способны целиком переходить в особое «твёрдообразное» состояние без видимого разделения на фазы.

Свойством затвердевать обладают и многие растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), т.е. полимеров (водные растворы желатина, агар-агара и др.). «Твёрдообразное» состояние золь или раствора ВМС называется гелем. По аналогии с золями различают гидро-, алко-, этерогели.

В учебниках даются различные по форме, но близкие по содержанию определения понятия «гель». Например:

«Твёрдообразная нетекучая система, образованная коллоидными частицами или макромолекулами высокомолекулярного соединения в форме пространственного сетчатого каркаса, ячейки которого заполнены иммобилизированной жидкостью или газом, называется гелем».

«Гелями и студнями называются твёрдообразные нетекучие структурированные системы, образовавшиеся в результате действия молекулярных сил сцепления между коллоидными частицами или макромолекулами полимеров. Ячейки пространственных сеток гелей и студней обычно заполнены растворителем».

Таким образом, гели представляют собой коллоидные системы или растворы ВМС, потерявшие текучесть из-за возникновения в них

определённых внутренних структур в виде пространственного сетчатого каркаса, ячейки которого заполнены дисперсионной средой. Поскольку заключённая в ячейках дисперсионная среда при этом теряет свою подвижность, её называют иммобилизированной.

Гели, или студни, - это многокомпонентные системы, содержащие макромолекулярные вещества и низкомолекулярную жидкость с преобладающим содержанием воды и имеющие свойства твёрдых тел.

Гели пищевых продуктов содержат 50-90 % воды. В качестве геле- и студнеобразователей служат белки (желатин), полисахариды, их смеси. Упругие свойства гелей обусловлены образованием пространственной сетки взаимодействующих макромолекул, ассоциатов или агрегатов макромолекул-гелеобразователей.

Большинство пищевых продуктов представляют собой твёрдые тела, механические свойства которых обусловлены их гелеобразными свойствами.

Важное значение для применения белков как гелеобразователей, с точки зрения технологии получения новых форм пищи и белковых текстуратов, имеют условия перевода жидкой системы в гелеобразное состояние. При получении новых форм пищи используют три основных процесса гелеобразования: термо-, ионо- и лиотропный. Процессы гелеобразования могут быть положены в основу одной из систем классификации пищевых гелей.

Термотропные гели образуются при нагревании или охлаждении жидкой системы, содержащей один или несколько гелеобразователей. Примером может служить образование гелей желатина при охлаждении его растворов или получение варёных колбас при нагревании фарша.

Ионотропные гели возникают при изменении рН среды (ионного состава системы) и взаимодействии гелеобразователей с ионами металлов. Например, процессы получения пищевых белков и полисахаридных волокон методом мокрого прядения.

Лиотропные гели образуются в результате концентрирования жидких

растворов или дисперсных систем, содержащих гелеобразователь. Процесс лиотропного гелеобразования лежит, например, в основе получения сыровяленых колбас, текстуратов белка пористой структуры, получаемых методом замораживания-размораживания белковых суспензий и т. д.

При выборе белка в качестве гелеобразователя необходимо, чтобы его концентрация в продукте и соответственно расход были минимальными и в то же время обеспечивали требуемые физико-химические свойства готовых изделий. Это диктуется не только экономическими соображениями, но и тем обстоятельством, что снижение концентрации гелеобразователя благоприятно для его совместимости с пищевыми веществами, другими гелеобразователями или наполнителями гелей. Исключение составляют гели белков с относительно высокой биологической ценностью, концентрация которых в продукте может превышать 10-15 %.

Возможность повышения концентрации гелеобразователя с целью увеличения биологической ценности продукта ограничена возрастанием упругих свойств геля до определённых пределов, связанных с консистенцией готового изделия.

Ввиду разнообразия составов, физико-химических свойств пищевых продуктов, многообразия форм пищи, их назначения, условий производства, хранения и кулинарной обработки комплекс требований к функциональным свойствам пищевых гелей чрезвычайно широк. Он включает такие характеристики, как прочность; твёрдость; эластичность; тиксотропия и анизотропия механических свойств; области температур размягчения и плавления; степень и скорость набухания; способность к синерезису и старению в различных условиях производства и хранения; способность к вынужденному синерезису и фибриллированию при деформации в условиях переработки и потребления; смачиваемость и адгезия; способность сорбировать и десорбировать ароматические вещества и пищевые красители; скорость и степень высушивания и регидратации; термомеханические свойства; продолжительность сохранения реологических и адгезионных

свойств, формы и целостности в нагретом, набухшем и нагруженном состояниях; скорость перехода пищевых веществ в воду при варке и т.д.

Перечисленные функциональные свойства гелей определяют не только консистенцию, сочность, липкость и другие органолептические свойства пищевых продуктов, но и приёмы их технологической, кулинарной обработки, хранения и сферу применения. Они специфичны для тех или иных пищевых продуктов. Так, для получения новых форм пищи, применяемых в холодном виде и не требующих высокотемпературной кулинарной обработки (аналоги зернистой икры, мясных завтраков, паст, паштетов, молочных продуктов и т. п.), можно использовать сравнительно низкоплавкие гели, например желатин или ряд полисахаридов (агароид, каррагинан и др.), наполненные белком. С другой стороны, многие пищевые продукты применяют в горячем виде и подвергают интенсивной термической (запекание, жарка) или гидротермической (варка) обработке. В этом случае гели должны выдерживать нагревание в воздушной, масляной и водной средах. Для их получения используют белки, денатурирующие при нагревании, например изоляты белка соевых бобов, пшеничный глютен, миофибриллярные белки, яичный альбумин, а также наполненные белками гели полисахаридов, пространственные сетки которых образованы ионно-координационными связями, например гели альгината или пектината кальция. Как правило, термонеобратимы (не плавятся) и нерастворимы (ограниченно набухают) при нагревании гели белков, в организации пространственных сеток которых ведущая роль принадлежит ковалентным связям. К таковым относятся гели пшеничной клейковины, ряда альбуминов, а также гели, получаемые при высокотемпературной экструзии белка бобов сои и других белков. Термотропные гели, образованные относительно слабыми, нековалентными связями, например гели желатина, обычно являются термообратимыми (плавятся при нагревании) и зачастую тиксотропными.

Тиксотропия гелей, т. е. способность обратимо переходить в жидкое состояние при механической обработке и вновь восстанавливать

твёрдообразные свойства после снятия нагрузки, имеет большое практическое значение. Подобными свойствами обладают, например, мясные фарши, котлетные массы, паштеты, мясные пасты, аналоги этих систем и комбинированные изделия. Тиксотропные свойства гелей характеризуются вязкостью разрушенной (минимальная вязкость) и неразрушенной (максимальная вязкость) структуры, а также предельным напряжением сдвига.

Для пищевых продуктов, подвергаемых варке или регидратации, значение имеет набухание гелей, которое протекает во времени вплоть до достижения максимальной в данных условиях степени набухания. При изменении рН, ионной силы и температуры среды ограниченное набухание гелей может перейти в неограниченное или растворение. Это явление нежелательно при переработке и использовании белков в виде объёмных изделий и волокон. Также нежелательны и чрезмерно высокие степени набухания гелей. Они могут, например, приводить к разрыву оболочек и разрушению гелей при варке сосисок и колбас, снижению прочности и устойчивости к нагреванию белковых волокон и других текстуратов. Набухание гелей в зависимости от состава и температуры внешней среды характеризуют скоростью и предельной степенью набухания. Эти величины оцениваются отношением массы или объёма набухшего геля к его исходной массе или объёму.

Явление синерезиса гелей, т. е. отделение дисперсионной среды с сокращением объёма геля, феноменологически обратное их набуханию. Оно крайне нежелательно для пищевых систем. Синерезис гелей происходит в результате изменения внешней среды, а также в процессе хранения, в том числе при внешних механических воздействиях (вынужденный синерезис). Синерезис обусловлен протеканием процессов структурообразования с уплотнением трёхмерной сетки геля и может быть описан в терминах снижения водо- и обычно жирудерживающей способности пищевой системы.

Синерезис вызывает потерю пищевыми изделиями товарного вида, снижение выхода и изменение консистенции изделий. Он приводит к

сморщиванию сосисочных и колбасных оболочек, отделению водной фазы из мясных и кисломолочных продуктов, выделению жидкости на поверхности жележных кондитерских изделий и т.п. На практике достижение равновесных концентраций геля при его набухании или синерезисе затруднено ввиду медленно протекающих процессов структурообразования в гелеобразном состоянии.

Структурообразующие белки. Белки являются наиболее широко применяемыми в пищевой технологии структурообразователями. В продуктах питания белки определяют не только пищевую ценность, но и формируют их структуру, обеспечивающую заданные потребительские свойства. Способность белков оказывать влияние на структуру продуктов связана с такими их функциональными свойствами, как хорошая растворимость в водных средах, возможность образовывать суспензии и гели, стабилизировать эмульсии и пены, проявлять адгезионные свойства и др.

В производстве пищевых продуктов заданного состава и свойств белки, как правило, применяются в виде концентратов и изолятов, выделенных из доступного сырья (малоценная в технологическом отношении рыба, отходы переработки рыбы и теплокровных животных, отходы переработки молока, а также сои, пшеницы и др.). В состав рецептурных композиций для придания требуемой консистенции готовым продуктам они входят в количестве 0,5-30 %, выполняя при этом функции как структурообразователей, так и источников заменимых и незаменимых аминокислот. Из применяемых в пищевой технологии белков наибольшее распространение получили белки, выделяемые из растительного (соя, пшеница, сафлор) и животного (ткани теплокровных животных, молоко) сырья.

Белки животного происхождения. Рыбные белковые концентраты (РБК) и рыбные белковые изоляты (РБИ). Производство этих белковых препаратов постоянно возрастает. Их наиболее крупными производителями являются Япония, США, Норвегия, Польша, Германия. Связано это не только с высокой пищевой ценностью и структурообразующей способностью РБК и РБИ, но и с

происшедшими изменениями в сырьевой базе рыбной промышленности. Мелкая и пониженной товарной ценности рыба содержит 16-22 % азотистых веществ. Доля миофибриллярных белков с высокой структурообразующей способностью достигает у некоторых рыб (например, у трески) до 76 % от общего количества белка.

Для производства РБК на практике чаще применяют экстракционный способ, а также ферментативный или комбинированный.

При экстракционном способе рыбное измельчённое сырьё в сыром или варёном виде многократно обрабатывают растворителями (этанол, изопропанол, этилендихлорид и др.) при температуре их кипения (71-90 °С) до остаточного содержания липидов в сухом продукте 0,30-0,75 %. Однако РБК, полученные таким способом, плохо набухают в воде, не проявляют эмульгирующей и пенообразующей способности, поэтому их применение в качестве структурообразователей затруднительно. Используются они, как правило, в качестве белковых обогатителей.

Суrimi - это концентрат миофибриллярных белков. Суrimi приготавливают путём вымывания пресной водой из измельчённой мышечной ткани рыб саркоплазматических белков, пигментов, ферментов, небелковых азотистых веществ, придающих в процессе хранения фаршу неприятный запах, тёмный цвет и способствующих реакциям окисления, гидролиза и денатурации белков.

Качество суrimi зависит от физиологического состояния рыбы в стадии посмертных изменений. Лучший суrimi получается из рыб в период нагула. Рекомендуется на производство суrimi направлять рыбу после завершения стадии посмертного окоченения. Суrimi хорошего качества получается из рыбы, хранившейся не более 1-2 сут в охлаждённом виде. Длительное выдерживание рыбы и замораживание, например в течение 20 сут при температуре от -5 до -20 °С, приводит к получению суrimi, образующего гранулированный малоэластичный гель. Способ предварительной разделки также влияет на качество суrimi. Лучшим считается суrimi, изготовленный

из филе, в то время как разделка на тушку или балычок приводит к получению фарша серой окраски и недостаточно высокой гелеобразующей способности. Чем выше степень измельчения мышечной ткани, тем лучше качество сурими, оптимальные размеры частичек - 3-4 мм.

Функциональные свойства сурими - это свойства, определяющие возможность его применения в качестве структурообразователя. К ним относятся растворимость белков, их гелеобразующая, эмульгирующая, влагоудерживающая, адгезионная способность.

Наиболее полно изучена уникальная способность сурими образовывать упругие эластичные гели. Гели сурими из минтая обладают большей прочностью и упругостью, чем гели из тканей свинины, говядины, индейки, имеющие приблизительно равные концентрации белка (сурими - около 15 %, другие - около 16 %). Выдерживание сурими в термостате при температуре 40 °С значительно увеличивает его прочность, в то время как для белковых гелей млекопитающих такой эффект не наблюдается.

Многочисленными исследованиями установлено, что гелеобразующая способность сурими зависит от вида рыбы, концентрации белка, количества содержания поваренной соли, температуры и pH среды.

Сурими, получаемый из тканей рыб, обладающих способностью активно образовывать формальдегид (путассу, тресочка Эсмарха, мерланг, сайра и др.), быстро теряет технологические свойства и способность формировать структуру геля. Это объясняется сильным денатурирующим действием остаточного количества формальдегида на белковые структуры сурими.

Сурими из минтая проявляет высокую скорость гелеобразования, при этом сформировавшийся гель обладает средней эластичностью. Чем больше содержание в сурими миофибриллярных белков, тем выше гелеобразующая способность фарша. Исследование гелеобразования сурими из минтая показало, что гладкий и прочный гель образуется при концентрации белка более 10 %.

Коллаген и желатин. Коллаген - самый распространенный белок в

природе, являющийся структурным элементом кожи, костей, сухожилий, хрящей, соединительных плёнок. Он представляет интерес как источник получения желатина, а также как компонент, влияющий на структурные свойства мяса и определяющий его жесткость, нежность, разжёвываемость. На долю коллагена приходится около 30 % общего количества органической материи и 60 % белковых веществ, содержащихся в тканях млекопитающих.

В мышечной ткани хека содержится 1,71-1,75 % коллагена. Содержание коллагена в спинных мышцах меняется в зависимости от вида рыбы от 1,6 до 12,4 % общего количества белка в ткани. Отмечена взаимосвязь между содержанием коллагена и плотностью сырого мяса рыбы: чем она выше, тем плотнее сырое мясо. Однако такой взаимосвязи между содержанием коллагена и плотностью мяса рыбы, прошедшего тепловую обработку, не обнаружено. Предполагается, что на структуру мяса влияют растворимый белок, желатин и претерпевшее усадку волокно, сформировавшееся из коллагена мышц, денатурированных при нагревании. Поэтому логично предположить, что мышечный коллаген частично влияет на степень плотности приготовленного мяса рыбы.

Напряжения, которые возникают благодаря усадке коллагена, считаются первичным фактором, обуславливающим потерю воды и последующую общую усадку мяса при температурах между 65-75 °С. Также потери уменьшают выход и влияют на текстурные свойства миофибриллярных белков.

Значительно больше, чем в мышечной ткани, коллагена содержится в коже, плавниках и головах рыб.

Коллаген проявляет гетерогенность; известно примерно 10 различных типов его, характерных для животных тканей, из которых наиболее распространён коллаген типа 1, состоящий из тропоколлагеновых мономеров. Любой мономер тропоколлагена состоит из трех полипептидных цепей, каждая из которых включает 95000 D. (В фибриллярных коллагенах молекулы смещены относительно друг друга примерно на 67 нм [единица, которая

обозначается буквой «D» и меняется в зависимости от состояния гидратации вещества]).

Коллагены разного «происхождения» дают желатин с различными свойствами. При превращении коллагена в желатин начальная пространственная структура разрывается в различных точках. Спирали тропоколлагена могут находиться в областях, либо связанных поперечными связями, либо полностью разделённых, образуя гетерогенную совокупность молекул. Степень разрушения начального коллагена зависит от его структуры и интенсивности воздействия. Поэтому желатин может состоять из полностью разделённых тропоколлагеновых полипептидов, неупорядоченно связанных поперечными связями подгрупп, и нескольких свободно ассоциированных цепей коллагена.

Производство желатина включает четыре основных этапа: подготовку коллагенсодержащего сырья к извлечению желатинизирующих веществ; извлечение последних из сырья в виде водных растворов (бульонов); очистку, концентрирование и подготовку бульонов к сушке; сушку желатина. К подготовительным операциям относятся измельчение, обезжиривание, мацерация и золка коллагенсодержащего сырья.

Измельчение сырья проводят с целью обеспечения высокой скорости диффузии при осуществлении таких технологических операций, как обезжиривание, мацерация, золка, обработка щелочью, извлечение желатина. Пасту дробят с помощью молотковых, вальцовых и гребенчатых дробилок. Мягкое сырьё измельчают на валках или дисковых резательных машинах. Измельчённое сырьё обезжиривают одним из способов: горячей водой, экстракцией летучими растворителями и гидромеханически.

Мацерацией кости называют её обработку слабым раствором соляной кислоты с целью последующего выделения желатина при более мягком режиме. Под действием кислоты происходят деминерализация кости и набухание коллагена. Оптимальные условия процесса мацерации: концентрация кислоты - 5 %, температура - 15 °С, продолжительность - от 5 до

15 сут в зависимости от вида сырья и степени его измельчения.

Обработка сырья щелочью (золка) осуществляется с целью разрушения морфологических структурных элементов ткани, расщепления вредных и балластных примесей и расшатывания связей между полипептидными цепями. В качестве щелочного раствора используют, как правило, гидроксид кальция, рН зольной жидкости -12,0-12,5; оптимальная температура - около 15 °С.

Желатинизирующие вещества извлекают путём варки предварительно подготовленного сырья в котлах с паровой рубашкой. Число фракций варок - от четырех до шести. Температура варки первой фракции не выше 60 °С, а каждой последующей - на 5 °С выше, чем предшествующей. Общая продолжительность варки - 36 ч (шесть фракций). Желатиновые бульоны первых четырёх фракций используют для выработки пищевого желатина.

Полученные бульоны осветляют с помощью активированного угля и упаривают до содержания сухих веществ 20-25 %. Желатинизация заключается в переводе бульона из состояния золя в состояние геля. Необходимость такого перевода связана с тем, что желатин обезвоживают сушкой в студнеобразном состоянии. При использовании распылительной сушки необходимость в желатинизации бульонов отпадает. Скорость застудневания бульонов зависит от концентрации, температуры, наличия в бульоне посторонних веществ.

Желатин сушат в канальных или туннельных сушилках при температуре воздуха 35-40 °С в течение 14-24 ч.

Молекулярная масса желатина очень изменчива и составляет в среднем 100 000 D.

Желатин проявляет при определённых условиях способность к гелеобразованию. В водных растворах макромолекулы желатина находятся в виде клубков (гибкие цепи). Однако при температуре 35-40 °С в макромолекулах желатина имеет место конформационный переход «клубок-спираль» (жесткая цепь), в результате чего система переходит в гелеобразное состояние. Это связано с образованием внутримолекулярных водородных

связей между карбоксильным кислородом и амидным водородом звеньев полипептидной цепи. Однако одним конформационным переходом макромолекул желатина из клубка в спираль нельзя достаточно полно объяснить явление гелеобразования. На этот счёт существует две гипотезы: согласно первой, спирализованные макромолекулы подвергаются локальной кристаллизации; согласно второй гипотезе, макромолекулы желатина при охлаждении теряют растворимость вследствие перехода в жесткую конформацию. Это обуславливает распад системы на две фазы и образование пространственной структуры, основой которой является концентрированная полимерная фаза. К сожалению, единой точки зрения на причину гелеобразования пока нет.

Физические свойства гелей желатина зависят от концентрации белка, размера молекулярного порядка компонентов, температуры, присутствия солей и других реагентов. Прочность и жесткость гелей из желатина пропорциональны концентрации белков и увеличиваются с ростом молекулярной массы полипептидов.

Температура плавления желатина также повышается с увеличением молекулярной массы в пределах узкого ряда от 70 000 до 100 000 D.

Средние соли могут повышать или снижать температуру застуднивания раствора желатина. По интенсивности снижения последней анионы можно расположить в следующем порядке: сульфат > > цитрат > ацетат > хлорид > хлорат > нитрат > бромид > йодид.

pH влияет на прочность геля в небольшой степени, что указывает на незначительный вклад ионных взаимодействий. Максимальная жесткость появляется в основном при pH среды 5-10. На жесткость гелей влияют ионная сила и присутствие сахаров. Низкие концентрации сахарозы (0,02-0,03M) увеличивают время застудневания, в то время как её высокие концентрации (0,1 M) способствуют быстрому формированию структуры геля.

Желатин - естественный компонент пищевых продуктов, поэтому ограничений по его применению нет. Однако следует учитывать, что

продукты, содержащие желатин, могут иметь посторонний, не свойственный им привкус; кроме того, они в большей степени подвержены микробиологической порче.

Желатин широко используют в пищевой промышленности как загуститель, добавляя его в различные композиции в количестве 1,5-2,5 %. Он обладает хорошими эмульгирующими и пенообразующими свойствами. В частности, желатин используют при производстве мясных и рыбных продуктов для стабилизации их структуры. При производстве мороженого применяют 0,2-0,5%-е растворы желатина с целью придания гладкости и контроля размеров кристаллов льда.

Белковые гидролизаты из рыбных коллагеновых тканей. Отходы, образующиеся при производстве рыбного филе или фарша, можно рассматривать как коллагенсодержащее сырьё. При тепловой обработке таких отходов часть коллагена в виде желатиноподобных веществ переходит в водную среду, образуя бульоны различной концентрации. Рыбные бульоны проявляют поверхностную активность, зависящую от содержания в них сухих веществ и температуры. Так, чем выше содержание сухих веществ, которые представлены в основном белковыми веществами, тем меньше α . Например, α уменьшается от $19,5 \times 10$ до $9,5 \times 10$ Н/м при повышении содержания сухих веществ в бульоне от 2,0 до 7,6 % соответственно.

С повышением температуры α снижается, причём это характерно как для рыбных бульонов, содержащих сравнительно небольшое количество сухих веществ (2,0 %), так и для достаточно концентрированных бульонов (7,63 %). Аналогичная зависимость поверхностного натяжения от температуры получена для цельного и обезжиренного молока. При нагревании цельного молока от 15 до 60 °С α уменьшается на 1210 Н/м. Причём подобная зависимость α от температуры характерна не только для сред, содержащих белки, но и для растворов полисахаридов. Например, поверхностное натяжение растворов альгината натрия в температурном интервале 0-50 °С уменьшается на 410 Н/м. Такое влияние температуры может быть объяснено

ослаблением межмолекулярных сил.

Ферментные гидролизаты. Протеолитические ферменты находят довольно широкое применение в обработке материалов, основу которых составляют коллагеноподобные белки.

С ростом концентрации ферментов: протосубтилина Г20Х (активность - 70 ед/г), мацеробацеллина ГЗХ (900 ед/г) и щелочной протеазы (318558 ед/г) при гидролизе азотистых веществ кожи минтая и длительности процесса ферментализации при соотношении воды и кожи 1:2, рН среды 7, температуре 21 °С в гидролизатах увеличивается содержание сухих веществ и, соответственно, их плотность и вязкость. Эти изменения можно объяснить тем, что с ростом концентрации фермента и продолжительности ферментализации происходит накопление в ферментных гидролизатах продуктов гидролиза коллагена. Однако все используемые ферменты в течение 6 ч ферментализации не обеспечивают в гидролизатах необходимого для получения стабильных эмульсий количества желатиноподобных веществ.

При длительности ферментализации 24 ч получены гидролизаты, используя которые, можно успешно осуществлять процесс эмульгирования. Однако получаемые эмульсии быстро расслаиваются (в течение 5-15 мин) и имеют консистенцию сливок или жидкой сметаны. Поэтому, при использовании таких ферментных гидролизатов для стабилизации структуры эмульсий, необходимо вводить в систему ещё один структурообразователь, выполняющий функции загустителя.

Кроме того, при фильтрации ферментных гидролизатов определённое количество желатиноподобных веществ в виде сгустков слизи остаётся на фильтрах. Вязкость эмульсий на основе профильтрованных гидролизатов мала, следовательно, они содержат недостаточное количество структурообразующих веществ для формирования структурной сетки геля в непрерывной фазе эмульсии.

Если же из технологической схемы приготовления эмульсионных продуктов на основе ферментных гидролизатов исключить фильтрацию, то

структурообразующие вещества, оставаясь полностью в гидролизатах, кроме функции эмульгатора, будут выполнять и функции загустителя.

Нефильтрованные ферментные гидролизаты не менее чем через 3 ч после начала ферментализации приобретают эмульгирующую способность, достаточную для образования эмульсий, стабильных и имеющих требуемую консистенцию. Критерием приемлемости ферментных гидролизатов для получения стабильных эмульсий может быть такой показатель, как эмульгирующая активность. Гидролизаты с эмульгирующей активностью меньше 1,61 см/м не образуют стабильных эмульсий. Эмульсии, полученные на гидролизатах с эмульгирующей активностью более 1,61 см/м, имеют одинаковые органолептические показатели: белый цвет, консистенцию густой сметаны, приятный запах, отдалённо напоминающий рыбный, и кисловатый вкус. Все эмульсии являются эмульсиями прямого типа (масло в воде), и стабильны в течение более чем двух недель.

Таким образом, органолептические, физические и химические показатели ферментных гидролизатов зависят от условий ферментализации. Фильтрованные гидролизаты можно использовать только в качестве эмульгаторов, нефильтрованные - в качестве как эмульгаторов, так и загустителей.

Казеин. Белки молока представлены в основном казеином (80-83 %) и сывороточными белками. Основными компонентами казеина являются α 1-, β - и κ -казеин, на которые приходится около 95 % казеиновой фракции белков молока.

Белки присутствуют в молоке в виде глобул (мицелл, субмицелл) с высоколиофилизированными поверхностями. Что касается казеина, то 75-98 % его находится в составе крупных коллоидных частиц - мицелл, а остальные 10-20 % - в растворённом виде.

Способ получения казеина предусматривает его осаждение из обезжиренного молока при изоэлектрической точке (рН среды 4,6) и температуре 20 °С. Осаждение осуществляют добавлением кислоты, солей

кальция, молочнокислых бактерий, реннина. В зависимости от реагентов, используемых для осаждения, выпускают солянокислый, молочнокислый, хлоркальциевый и другие виды казеина. Осаждённый казеин промывают и сушат, получая продукт в виде изоэлектрического изолята белка.

Функциональные свойства казеина зависят от вида осадителя, режима осаждения, способа промывки, сушки и других технологических процессов. С целью регулирования его функциональных свойств осаждённый казеин предварительно нейтрализуют и растворяют, смешивая с карбонатом натрия или добавляя натриевую, калиевую или кальциевую щелочь до pH среды 6-7 с последующей сушкой, получая так называемые казеинаты. Также для регулирования функциональных свойств казеина применяют его частичный гидролиз, обычно ферментативный. Казеин и казеинаты содержат (%): белка - 89-95; золы - 2,22-7,5; лактозы - 0-0,2; липидов - 3-1,5; натрия - 0,02-1,3; кальция - 0,08-3,0; фосфора - 0,8-1,5; их влажность - 4-12 %.

Растворы казеина при определенных условиях переходят в гелеобразное состояние. В образовании структуры геля казеина (трёхмерной) важную роль играют водородные связи, в то время как роль дисульфидных связей незначительна.

Процесс структурообразования геля развивается во времени и достигает максимума при температуре 20 °С через 10-12 сут. Пространственная структура геля возникает при определённой концентрации макромолекул белка, составляющей 15 г/100 мл. С повышением концентрации белка скорость гелеобразования возрастает вследствие увеличения числа контактов межмолекулярных пространственных связей. Причём низкоконцентрированные системы имеют коагуляционные структуры, а концентрированные гели - конденсационно-кристаллизационные структуры, не обладающие тиксотропией.

В пищевой технологии казеин используют как эмульгатор и загуститель. Эмульгирующие свойства казеина обусловлены его рыхлой молекулярной структурой: на границе раздела «вода - масло» подвижные гидрофильные и

гидрофобные радикалы аминокислот интенсивно приобретают различную направленность. Однако эмульгирующая способность казеина при рН, близком к изоэлектрической точке, низкая.

На основе функциональных свойств казеина разработаны рецептуры майонезных соусов, кондитерских жележных изделий.

Белки растительного происхождения. Белки сои. Соевые белки производятся в больших количествах, чем другие пищевые белки. Среди белковых продуктов, вырабатываемых из бобов сои, широкое применение находят обезжиренная мука, белковые концентраты и изоляты.

В сое содержится свыше 30 % белка, который представляет основную ценность, около 20 % липидов, а также значительное количество лецитина, витаминов и минеральных веществ. По составу белок сои близок к белку молока. В нём имеются почти все основные аминокислоты, поэтому он обладает повышенной пищевой ценностью.

Технология получения обезжиренной соевой муки включает следующие операции: измельчение бобов, удаление оболочек, экстракцию, удаление растворителя, помол. Как правило, экстракцию проводят гексаном. Растворитель удаляется тремя способами: обработкой обезжиренной соевой муки перегретыми (до 71-82 0С) парами гексана, обработкой водяным паром или обжариванием. Последний способ часто называют тестированием. В зависимости от способа обработки получают продукт разной степени денатурации, а соответственно, и различных функциональных свойств.

В состав обезжиренной соевой муки входят (%): вода (8,0), зола (5,6), липиды (2,0), клетчатка (3,3), белок (51,1), прочие безазотистые вещества (30,0). Обезжиренная соевая мука служит сырьём для производства белковых концентратов и изолятов. При получении концентрата обезжиренную соевую муку обрабатывают экстрагентами для удаления пигментов, липидов, ароматических и вкусовых веществ, а также их предшественников. Экстракцию осуществляют либо водным 60-80%-м этанолом, либо раствором кислоты с рН среды 4,5-4,6 или водой после термической денатурации белка

паром. Последний способ даёт возможность получать концентрат с наиболее выраженными функциональными свойствами. По окончании экстракции и после удаления экстрагента твёрдый остаток промывают, нейтрализуют и сушат. Выход белкового концентрата составляет 60–70 % массы обезжиренной муки. В нём содержится (%): белка - 70–72; воды - 3,1-6,7; липидов - 0,3-1,2; золы - 3,6-5,7.

При производстве изолятов соевый белок экстрагируют из обезжиренной муки 10-кратным количеством щелочи при рН среды 7-9, температуре 50-60 °С и перемешивании. Затем экстракт отделяют от плотного остатка, фильтруют и в нём осаждают белок при рН среды 4,5-4,6. Осадок белка отделяют от жидкой фракции (сыворотки), промывают раствором кислоты с рН среды 4,5-4,6 и высушивают. Такой изоэлектрический белок имеет низкую растворимость в воде, поэтому его нейтрализуют, добавляя раствор щелочи (натриевая, калиевая и др.). Полученный раствор белка высушивают, получая так называемые протеинаты. Для регулирования функциональных свойств белковых изолятов применяют частичный гидролиз протеолитическими ферментами, термообработку, мембранную технологию концентрирования и очистки белка. Выход белковых изолятов сои составляет по белку 76-85 %. Изоляты содержат (в %): белка - 73-78; липидов - 1,9-9,8; золы - 3,5-4,2; углеводов общих - 4,8-7,5.

Как структурообразователи белковые соевые концентраты и изоляты используются в качестве загустителей и эмульгаторов. Высокими эмульгирующими свойствами обладают соевые изолированные белки (протеинаты натрия и калия, полученные распылительной сушкой). Применение этих препаратов, взамен яичного порошка, позволяет снизить количество растительного масла в майонезе с 65 до 46 %. Однако следует учитывать, что эмульгирующая способность соевых белков при рН, близком к изоэлектрической точке, низкая.

При исследовании эмульгирующих свойств соевого белка, вносимого в эмульсионные системы совместно с казеином, установлено, что на

поверхности масляных шариков адсорбируется только казеин, а соевый белок полностью остаётся в растворе. Объясняется это тем, что казеин, обладая подвижной рыхлой структурой, сразу же с началом эмульгирования образует на поверхности раздела фаз адсорбционные слои, в то время как соевый белок, имея сравнительно твердую молекулярную структуру, практически теряет возможность быть адсорбированным масляными шариками и остаётся в водной фазе.

3.2.4. Изменения белков в процессе производства пищевых продуктов

Наиболее значимые изменения белков связаны с их гидратацией, дегидратацией, денатурацией, деструкцией. Амфотерность белков определяет возможность их взаимодействия с кислотными полисахаридами с образованием белково-полисахаридных комплексов, а наличие карбонильных групп обуславливает их участие в реакциях меланоидинообразования. Поверхностная активность белков характеризует их эмульгирующую и пенообразующую способность. При высоких температурах нагрева белки подвергаются пиролизу.

Денатурация белка. Денатурация - это нарушение нативной пространственной структуры белковой молекулы под влиянием внешних воздействий, приводящее к изменению свойств белка и продукта. Так, изменяется окраска миоглобина, теряются ферментные свойства миозина мяса, овомукоидов яйца, ингибиторов пищеварительных ферментов бобовых и т. д. В результате денатурации увеличивается активность некоторых химических групп, облегчается воздействие на белки протеолитических ферментов, а следовательно, они легче гидролизуются. При денатурации изменяются вторичная, третичная и четвертичная структуры белковой макромолекулы. Первичная структура, а следовательно, и химический состав белка не изменяются.

К внешним факторам, вызывающим денатурацию белков, относятся:

- воздействие температур (нагревание или охлаждение) - тепловая

денатурация; интенсивная дегидратация при сушке и замораживании продуктов;

- механические воздействия (встряхивание, взбивание и другие) - поверхностная денатурация;

- действие химических агентов, высокая концентрация водородных или гидроксильных ионов - кислотная или щелочная денатурация;

- действие ультрафиолетовых лучей, ионизирующей радиации, ультразвука.

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

Поверхностная денатурация. При взбивании яичных белков, сливок от механического воздействия образуется пышная пена. Она представляет собой воздушные пузырьки, окружённые тонкой оболочкой в виде плёнок из белкового раствора. В хорошо взбитых белках эти оболочки делаются настолько тонкими, что глобулы молекул белка, которые должны уложиться по плоской плёнке, вынуждены развёртываться, т.е. изменять свою структуру (конформацию) за счёт разрыва связей при механическом воздействии. Таким образом, при образовании плёнок происходит частичная или полная денатурация белка. При чрезмерном взбивании яичных белков, благодаря поверхностной денатурации, плёнки пены теряют упругость, и пена оседает.

Химическая денатурация - это изменение структуры белка под действием кислот или щелочей. Денатурация в результате изменения рН

среды часто встречается в производстве продуктов питания: свертывание белка молока при добавлении кислот (скисание молока, при котором кислота разрушает ионные и водородные связи, в результате чего разрыхляется структура и изменяется форма молекул белка), помутнение желе вокруг ломтиков лимона, быстрое свёртывание поверхности яйца при варке его без скорлупы в подкисленной воде.

Белок, денатурированный слабыми кислотами, легче переваривается. Так, усвояемость простокваши в несколько раз выше, чем молока. Это можно объяснить следующим образом. При употреблении молока белок коагулирует под воздействием соляной кислоты желудочного сока, и сгусток получается грубым. Плотным он менее доступен пищеварительным ферментам, и требуется больше времени для его переваривания. В простокваше белок свёртывается под воздействием более слабой молочной кислоты, и образуется нежный хлопьевидный сгусток, который легко переваривается.

При значениях рН среды, близких к изоэлектрической точке белка, денатурация происходит при более низкой температуре и сопровождается максимальной дегидратацией белка. Смещение рН среды в ту или иную сторону от изоэлектрической точки белка способствует повышению его термостабильности, растворимости, температуры денатурации и ослаблению денатурационных процессов, что сказывается и на гидратации белка.

Реакция среды влияет и на степень дегидратации белков в студнях при тепловой обработке продуктов. Направленное изменение реакции среды широко используется в технологии для улучшения качества блюд. Так, при припускании птицы, рыбы, тушении мяса, мариновании мяса и рыбы перед жареньем добавляют кислоту, вино или другие кислые приправы для создания кислой среды со значениями рН, лежащими значительно ниже изоэлектрической точки белков продукта. В этих условиях дегидратация белков в студнях снижается, и готовый продукт получается более сочным.

Агрегирование - это взаимодействие денатурированных молекул белка, в результате которого образуются межмолекулярные связи, как прочные,

например дисульфидные, так и многочисленные слабые.

Следствием агрегирования белковых молекул является образование частиц более крупных размеров. Дальнейшее агрегирование частиц белка приводит к разным последствиям в зависимости от концентрации белка в растворе.

Учитывая, что в пищевых продуктах белок находится в виде коллоидных растворов, студней (обводненных гелей) или обезвоженных частиц (в муке, крупах) и растворы белков во многих продуктах могут быть малоконцентрированные (молоко) или концентрированные (яичные, творожные продукты), в зависимости от того, в каком коллоидном состоянии белок находится в сыром продукте, денатурация протекает по-разному.

Удержание белковыми системами влаги за счёт других форм связи (осмотически и капиллярно связанная, а также иммобилизационная влага) или её выделение из системы в значительной степени зависят от характера свёртывания белковых систем.

В малоконцентрированных белковых растворах (до 1 %) (молоко, овощи, фрукты) после денатурации происходит образование агрегатов молекул белка (расслоение коллоидной системы), выпадающих в осадок или всплывающих на поверхность жидкости в виде хлопьев, часто с образованием пены. Такие явления происходят при изготовлении мясных и рыбных бульонов, когда перешедшие в холодную воду растворимые белки мяса и рыбы в ходе их последующего нагревания денатурируют, свёртываются и выделяются из системы в виде хлопьев или пены. В виде хлопьев выделяется свернувшийся при кипячении молока лактоальбумин, а также белки протоплазмы при варке овощей и т.д. Здесь агрегация молекул белка происходит за счёт образования межмолекулярных связей (как прочных, например, дисульфидных, так и слабых, но многочисленных - водородных).

При денатурации белков в более концентрированных белковых растворах (от 1 до 3 %) в результате их агрегирования образуется структурированная белковая система (гель или сплошной студень),

удерживающая всю содержащуюся в коллоидной системе воду. Такой тип агрегирования белков имеет место при тепловой обработке мяса, рыбы, яиц и различных смесей на их основе. Оптимальная концентрация белков, при которой белковые растворы в условиях нагревания образуют сплошной студень, неизвестна. Принимая во внимание, что способность к студнеобразованию у белков зависит от конфигурации (асимметрии) молекул, надо полагать, что для разных белков указанные пределы концентраций различны.

Прочность структур студня белка и желтка куриного яйца при денатурации и свёртывании белков повышается без их выделения из системы. Свернувшиеся белки удерживают влагу в её полном объеме. Часто подобную форму свёртывания белков куриного яйца связывают с их концентрацией в системе, которую определяют термином «средняя». Однако при частичном обезвоживании искусственным путём яичного белка и желтка их последующие денатурация и свёртывание приводят к результатам, аналогичным для исходных систем, что позволяет говорить о влиянии исходной структуры нативных белков на характер свернувшихся систем.

Белки в состоянии более или менее обводненных студней при тепловой денатурации уплотняются, т.е. происходит их дегидратация с отделением жидкости в окружающую среду. Студень, подвергнутый нагреванию, как правило, имеет меньшие значения объёма, массы, пластичности, а также повышенную механическую прочность и большую упругость по сравнению с исходным студнем нативных белков. Эти изменения также являются следствием агрегирования молекул денатурированных белков. Реологические характеристики таких уплотнённых студней зависят от температуры, pH среды и продолжительности нагревания.

Денатурация белков в студнях, сопровождающаяся их уплотнением и выделением воды, имеет место при тепловой обработке мяса, рыбы, варке круп, бобовых, макаронных изделий, выпечке изделий из теста.

Пищевые продукты, доведённые тепловой обработкой до готовности,

могут содержать большее или меньшее количество нативных, неденатурированных белков, в том числе некоторых ферментов.

Тепловая денатурация - процесс необратимый. Следствием такой денатурации является тепловая коагуляция (или свёртывание) белков. Она заключается в том, что водная защитная оболочка на поверхности белковых частиц при денатурации разрушается, частицы соединяются друг с другом и укрепляются.

Каждый белок имеет присущую ему температуру денатурации. В пищевых продуктах и полуфабрикатах отмечают низший температурный уровень, при котором начинаются видимые денатурационные изменения наиболее лабильных белков. Например, для белков рыбы эта температура составляет около 30 °С, яйца свёртываются при температуре 55-75 °С, причём белок яичного белка свёртывается при более низкой температуре - 55 °С, а белок желтка - при более высокой - 75 °С (глазунья), яично-молочная смесь (омлет) - при 80 °С. Белки зерномучного сырья свёртываются при температуре 50-70 °С.

Чем объяснить такую разницу в температурном интервале? В кулинарной практике нагревают чистые белковые системы с другими веществами. Различные сопутствующие вещества, как правило, повышают температуру свёртывания белков. Иными словами, присутствие других, более термостабильных белков и некоторых веществ небелковой природы, например сахарозы, повышает температуру денатурации белков. Это свойство используется в технологических процессах (приготовление безе, крема), когда при тепловой обработке необходимо повысить температуру смеси (например, в целях пастеризации), не допуская денатурации белковой системы. Например, добавление к яичному меланжу сахарозы повышает температуру денатурации до 80-83 °С. Ещё в большей степени повышается температура денатурации яичных белков при приготовлении крема сливочного «Шарлотт».

Гидратация белков. Молекулы нативного белка имеют на своей поверхности полярные группы. Молекулы воды также обладают полярностью,

и их можно представить в виде диполей, имеющих на концах заряды, равные по значению, но противоположные по знаку. При контакте с белком диполи воды адсорбируются на поверхности белковой молекулы, ориентируясь вокруг полярных групп белка, в силу чего эти группы называют гидрофильными.

Различают четыре формы связи влаги с материалами и, в частности, с компонентами пищевых продуктов: химическую, адсорбционную, осмотическую и капиллярно связанную.

Химически связанную воду разделяют на воду гидрата в составе гидроксильных групп (ионная связь) и воду молекулярных соединений в виде кристаллогидратов (молекулярная связь). Из всех форм связи химически связанная вода обладает наибольшей энергией.

Адсорбционно связанная вода характеризуется средней интенсивностью прочности связи. Она образуется в результате притяжения диполей воды полярными молекулами, расположенными на поверхности субстрата. При образовании такой связи молекулы воды могут сохранять свои свойства, в этом случае имеет место физическая адсорбция. Если же молекула воды расщепляется на ионы, то происходит химическая адсорбция, или хемосорбция.

Одновременно с адсорбцией водяных паров или воды поверхностями молекул продукта возможна диффузия влаги в массу сорбента. В этом случае наблюдается процесс абсорбции.

Увлажнение капиллярно-пористых тел, какими является большинство пищевых продуктов, осуществляется в результате адсорбции влаги, образования раствора и его проникновения в клетки пищевого продукта за счёт разности концентраций растворённых веществ. Образуется осмотически связанная вода.

Пищевые продукты представляют собой капиллярно-пористые тела с порами различного диаметра, которые могут быть заполнены жидкостью. Капиллярно связанная влага образуется за счёт адсорбции воды стенками

капилляров и понижения давления водяного пара над вогнутым мениском жидкости.

Основная часть воды, более или менее прочно связываемая в пищевых продуктах белками, является адсорбционной. Различают ионную и молекулярную адсорбцию. Объясняется это постоянным наличием на поверхности белковой молекулы двух видов полярных групп: свободных и связанных.

Свободные полярные группы (аминогруппы диаминокислот, карбоксильные группы дикарбоновых кислот и др.) диссоциируют в растворе, определяя величину суммарного заряда белковой молекулы. Адсорбирование воды ионизированными свободными полярными группами белка называют ионной адсорбцией.

Связанные полярные группы (пептидные группы главных полипептидных цепей, гидроксильные, сульфгидрильные и др.) присоединяют молекулы воды за счет так называемой молекулярной адсорбции.

Величина молекулярной адсорбции воды постоянна для каждого вида белка, величина ионной - меняется с изменением реакции среды. Величину pH среды, отвечающую равенству общего числа положительных зарядов общему числу отрицательных, т.е. суммарному или эффективному заряду глобулы, равному нулю, называют изоэлектрической точкой (ИЭТ) белка. Каждый белок характеризуется своей изоэлектрической точкой (pH): пепсин - 1,0; яичный альбумин - 4,7; сывороточный альбумин - 4,59; желатин - 5,05; лактоглобулин - 5,1; фосфоорилаза - 5,8; гемоглобин - 6,87; химотрипсин - 8,6; рибонуклеаза - 9,4; лизоцим - 10,5; цитохром - 10,65.

Адсорбционная вода удерживается белками за счёт образования между их молекулами и водой водородных связей (между атомом водорода одной молекулы и атомом кислорода другой). Водородные связи относятся к разряду слабых, однако это их свойство компенсируется значительным количеством связей: каждая молекула воды способна образовывать четыре водородные связи, которые распределяются между полярными группами белка и

соседними молекулами воды. В результате этого адсорбционная вода в белке оказывается довольно прочно связанной: она не отделяется от белков самопроизвольно и не может служить растворителем для других веществ.

Белки обладают гидрофильными свойствами. При этом они набухают, увеличивается их масса и объём. Гидратация белков имеет большое практическое значение, так как определяет способность полуфабрикатов удерживать влагу. Эта способность обусловлена не только гидратацией белков, но и особенностью морфологического строения продукта. Однако основную роль играет гидратация белка и иммобилизация воды в ячейках студня.

Способность белка образовывать студень определена конфигурацией его белковых молекул. Чем больше асимметрия молекул белка (отношение длины к толщине или диаметру), тем меньшая концентрация белка необходима для образования студня. Молекулы белка в студне с высокой концентрацией с помощью межмолекулярных связей разной природы образуют пространственную сетку, в ячейках которой удерживается большое количество воды. Вода, иммобилизованная в ячейках пространственной сетки студня, участвует в образовании его структуры, приближающейся к структуре твердого тела (студни обладают способностью сохранять форму, механическую прочность, упругость, пластичность). Отсюда становится понятным, почему белковые студни большинства продуктов более обводнены по сравнению с концентрированными растворами. Например, в миофибриллах мышечных волокон теплокровных животных содержится 15-20 % белков, в саркоплазме - 25-30 %.

Гидратация белков имеет большое практическое значение при производстве полуфабрикатов, когда к измельчённым животным или растительным продуктам добавляют воду, поваренную соль и другие вещества. Так, при перемешивании измельчённых компонентов процесс гидратации белков состоит из накладывающихся друг на друга двух процессов: растворения белков и их набухания с образованием студней. При

этом повышается липкость массы, в результате чего она хорошо формуется в виде полуфабрикатов, предназначенных для тепловой обработки.

Поваренная соль в концентрации до 0,1-0,15 М способствует гидратации белковых систем за счёт ионной гидратации, а также повышению в системах осмотического давления и увеличению растворимости глобулинов.

Фарш представляет собой сложную дисперсионную систему, в которой роль дисперсионной среды выполняет водный раствор белков, низкомолекулярных органических и неорганических веществ, а дисперсную фазу составляют обрывки (частицы) мышечной, соединительной и жировой тканей, а также хлеба и других компонентов. Частицы в фарше связаны между собой молекулярными силами сцепления и образуют сплошную объёмную сетку или своеобразный пространственный каркас. Одновременно частицы связаны и с дисперсионной средой, с которой они составляют единое целое, причём часть дисперсионной среды связана с частицами дисперсной фазы прочнее, чем частицы между собой.

Важной характеристикой сырого фарша является липкость, которая обуславливается количеством белка, находящегося в растворенном состоянии в водной фазе. Липкость определяет связность структуры готового фарша.

Свойства мясного фарша зависят от его состава, степени измельчения, влажности, природы и концентрации растворимых в воде веществ, водосвязывающей способности компонентов фарша и прочности связи между дисперсными частицами.

Степень измельчения мясного сырья определяет характер разрушения клеточной структуры и переход в окружающую среду внутриклеточных структурных элементов, а также величину дисперсных частиц.

При увеличении степени измельчения возрастают дисперсность частиц и доля растворённого белка в дисперсионной среде, что повышает водосвязывающую способность фарша. Последняя зависит также от качества исходного мясного сырья и, в первую очередь, от его рН. Мясо с высоким значением рН (6,2 и более) способно удерживать значительное количество

воды. Увеличение доли прочно связанной белками воды приводит к нарастанию прочностных свойств в системе, что нежелательно. Поэтому количество воды, добавляемой при приготовлении фарша, должно быть таким, чтобы сырой фарш хорошо формовался, а готовое изделие было нежным и сочным. При выработке мясных рубленых полуфабрикатов количество воды определяется рецептурой, но для получения готового изделия высокого качества необходимо учитывать качество мясного сырья и добавок (их водосвязывающую способность).

Набухание и растворение белков. В результате гидратации белки подвергаются набуханию и растворению. Растворению белка всегда предшествует процесс набухания, который характерен для всех высокомолекулярных соединений и никогда не наблюдается у низкомолекулярных веществ.

3.2.5. Белки основных пищевых продуктов

Белки молочных продуктов. Молочные продукты, в первую очередь молоко, являются прекрасным источником полноценных белков. Белки молока - созданные природой белки для вскармливания потомства - обладают высокой усвояемостью и часто принимаются за идеал полноценного белка. Содержание незаменимых аминокислот в белках молока очень близко к оптимальному.

В молоке содержится 3-4 % белков, которые представлены: казеином (2,5-3 %), лактоальбумином (0,5-1 %), лактоглобулином (0,1 %).

Различают две фракции белков молока: казеин (фракции белка, которые выпадают при подкислении молока до pH среды 4,6) и сывороточные белки (при подкислении остаются в растворённом состоянии).

Казеин - главный белковый компонент молока. Способы выделения казеина основаны на осаждении этого белка в кислой среде (изоэлектрическая точка казеина при pH среды 4,6-4,7). Казеин не является однородным белком и может быть разделён на ряд фракций, которые отличаются друг от друга по

аминокислотному составу.

Казеин встречается только в составе молока, так как вырабатывается молочной железой.

Казеин - это сложный белок - фосфопротеид, содержащий 0,85 % фосфора в виде H_3PO_4 , соединённой эфирной связью с ОН-группой молекул серина. Казеин амфотерен и имеет ярко выраженный кислотный характер, в воде почти не растворим. В молоке содержится не свободный казеин, а смесь ди- и трикальциевых солей, образующих непрочный золь с размерами частиц до 200 мкм, что обуславливает белый цвет молока.

Казеин обладает уникальной стабильностью: он не денатурируется при нагревании до 100 °С. Свёртывание казеина наблюдается только при кипячении около пяти часов при сильном подкислении («скисание» молока) или при действии сычужного фермента. Другие белки молока менее устойчивы.

Казеин имеет большое значение как пищевой продукт, являясь главной составной частью творога и сыра. Это полноценный белок, содержащий все необходимые организму аминокислоты. Казеин имеет относительно высокое содержание пролина и оксипролина, молекулы которых представляют собой жёсткие звенья в полипептидной цепи и мешают спирализации казеина. Это обеспечивает его относительно высокую устойчивость к коагуляции.

Средняя молекулярная масса казеина - около 24 000, однако он легко образует ассоциаты - мицеллы размером 300-3000 А. Они стабильны за счёт эффективной гидратации (мицеллы несут отрицательный заряд в результате диссоциации фосфорных солей кальция; фосфорные группы, несущие этот заряд, обращены наружу молекулы и эффективно гидратированы).

Казеины составляют в среднем 79 % общего содержания белка, остальное - сывороточные белки. Казеины и сывороточные белки различаются по аминокислотному составу. Сывороточные белки содержат большее количество важной кислоты - цистина, в то время как в казеине больше глутаминовой кислоты.

При сквашивании молока молочная кислота, вырабатываемая молочнокислыми бактериями, отщепляет кальций от солей казеина, повышает активную кислотность молока, снижая рН. В присутствии кислоты комплекс разрушается, и полученный свободный казеин при рН среды 4,6 (ИЭТ) переходит в состояние геля. Образовавшийся гель (простокваша) удерживает всю воду молока с растворёнными в ней веществами и эмульгированным жиром.

Свёртывание казеина в кислой среде связано с подавлением диссоциации остатков фосфорной кислоты. Снижение заряда вызывает уменьшение гидратации и объединение мицелл, становящихся нейтральными, в большие агрегаты, выпадающие в осадок.

Казеинат - отличный эмульгатор, который способен оказывать влияние на консистенцию продукта, удерживать влагу, улучшать цвет и органолептические показатели мяса. Для этих целей применяются молочные белковые гидролизаты, предупреждающие прогорклость жира.

Очень широко в питании используются кисломолочные продукты. Они усваиваются быстрее молока в 3 раза, являются важным источником белка.

В молоке содержится около 3 % свободных аминокислот, которые служат источником питания молочнокислых бактерий при производстве молочнокислых изделий и сыров.

Ценный продукт питания - сыр. Под действием молочнокислых бактерий и ферментов сычужного комплекса происходит частичный гидролиз белков сыра с образованием растворимых фракций (типа полипептидов и свободных аминокислот). При созревании сыра содержание свободных аминокислот довольно резко увеличивается. Часть аминокислот потребляется молочнокислыми бактериями, другая часть в процессе созревания распадается: например, при дезаминировании могут образоваться аммиак и кетокислота.

Аминокислоты подвергаются и иным превращениям с образованием альдегидов. Все эти соединения участвуют в образовании аромата и вкуса

сыра. Особенно много ненасыщенных карбонильных соединений в летучей фракции сыра.

Творог по своей технологии и вкусовым качествам занимает промежуточное положение между кисломолочными продуктами и сырами. Он, по существу, представляет собой концентрат казеиновых фракций молочного белка. Из творога готовят пудинги, запеканки, сырники, а также используют его при производстве ряда мучных (вареники, блинчики фаршированные) и холодных (сырковая масса) блюд.

Казеины характеризуются уникальной атакуемостью пищеварительными ферментами. Для казеинов, находящихся в нативном состоянии, перевариваемость максимальна. Первичная обработка творога состоит в его отжимании и протирании. Тепловая обработка снижает атакуемость казеинов ферментами, а следовательно, и их биологическую ценность. Уменьшить это отрицательное влияние тепловой обработки при изготовлении творожных блюд можно путём тщательного протирания творога для увеличения площади соприкосновения белка с ферментом.

Отжимают творог только в том случае, если его влажность превышает установленную норму (75 %). Протирают его на протирочных машинах или через мясорубку с мелкой решёткой. Небольшие количества творога можно протирать через решета или сита. Потери составляют от 1 до 2 % в зависимости от способа протирания и количества продукта.

По содержанию жира творог бывает: жирный (не менее 19, 20, 23 % жира), классический (не менее 4, 5, 7, 9, 12, 15, 18 %), нежирный (не менее 2, 3, 3,8 %), обезжиренный (не более 1,8 %). Жирный творог лучше использовать для приготовления творожных масс, обезжиренный - сырников, вареников, запеканок и т. д.

Пищевая ценность творога обусловлена высоким содержанием белков, молочного жира, солей кальция, фосфора. Основным белком творога - казеин, содержащий ряд незаменимых аминокислот, в том числе триптофан, лизин, метионин и др. Аминокислотный состав казеина (в 100 г творога): триптофан -

27 г, лейцин - 1,12 г, изолейцин - 0,52 г, валин - 0,89 г, треонин - 0,51 г, лизин - 1,15 г, метионин - 0,43, фенилаланин - 0,56 г, гистидин - 0,46 г. В питании творог очень ценен как источник кальция. При этом сочетание кальция и фосфора в нём близко к оптимальному. Содержащаяся в твороге молочная кислота является биологически активным веществом, кроме того, она нормализует состав микрофлоры кишечника.

Белки яиц и яичных продуктов. Для приготовления пищевых продуктов используют только куриные яйца, так как яйца водоплавающей птицы (утки, гуси) представляют особую опасность для человека в качестве источника сальмонеллезных токсикоинфекций.

Яичная скорлупа в большинстве случаев загрязнена и заражена бактериями, главным образом, кишечной группы. Для предотвращения попадания загрязнений в яичную массу яйца перед употреблением подвергают дезинфекции с последующей промывкой водой. В цехе обработки яиц предусмотрены два отдельных входа и выхода (для вноса яиц и выноса скорлупы).

Яйца моют в четырёхсекционной ванне. В первое отделение четырёхсекционной ванны наливают воду, во второе - 2%-й раствор питьевой соды, в третье - 2%-й раствор хлорной извести или 0,5%-й раствор хлорамина, в четвертую - проточную воду. Яйца, помещенные в сетчатый ящик, погружают последовательно в первое, второе и третье отделения на 5-10 мин, после чего промывают проточной водой в течение 3-5 мин и затем подают на разбивку. Очень загрязнённые места предварительно протирают солью. Для предотвращения попадания испорченных яиц во всю яичную массу, разбивать следует по три-пять яиц в отдельную посуду. В случае необходимости яичную массу процеживают через сито с размером ячеек 5 мм.

В рецептурах принято указывать закладку яиц в штуках и при расчёте выхода блюда принимать массу яйца равной 40 г (без скорлупы). При использовании яиц других кондиций выход блюд изменяется.

Кроме яиц перерабатывается меланж, яичный порошок. Меланж

представляет собой замороженную смесь белков и желтков. Меланж поступает на предприятия в жестяных банках. После размораживания (на воздухе или в воде температурой не более 50 0С) банку вскрывают, а её содержимое процеживают. Хранить размороженный меланж запрещается.

Яичный порошок быстро прогоркает, темнеет на воздухе, придавая серость изделиям. Во избежание образования комковатости, вследствие избыточного количества жира, яичный порошок просеивают, замачивают в холодной (во избежание денатурации) воде в соотношении 1:3,5, оставляют на 30 мин для набухания и перемешивают. Через 0,5 ч, когда порошок хорошо набухнет, смесь солят и используют вместо свежих яиц.

Яйца являются источником полноценных и легкоусвояемых белков, составляющих около 60 % содержимого яйца (желток - около 40 %). На долю сухого вещества яйца приходится 26 %. Всего в курином яйце содержится около 12,7 % белковых веществ, причём в желтке их больше (16,2 против 10,8 %). В них наблюдается благоприятное соотношение всех эссенциальных аминокислот, и особенно гистидина, триптофана и треонина, создающих оптимальные условия для синтеза тканевых белков и процесса роста молодого организма. Куриное яйцо обеспечивает сбалансированность белка и жира в соотношении 1:1.

Протеины яиц полноценны. Соотношение аминокислот в белках яичных продуктов близко к идеальному. Основную часть белковых веществ белка яиц составляют альбумины: овальбумин (60-70 %), кональбумин (10-15 %); гликопротеиды: овомукоид (10-14 %), авидин (0,05-0,1 %), лизоцим (3 %). Кроме того, в белке содержится овоглобулин и некоторые другие белки. В желтках яиц присутствуют фосфопротеиды (вителлин, ливетин, фосфитин), содержащие в различных количествах фосфор. Количественно преобладает вителлин (1 % фосфора), который частично связан с фосфотидами, образуя липовителлин. Белковые вещества желтка в основном представлены фосфопротеидами: вителлин - свыше 78 %; ливетин - около 24 %; фосфитин - около 9 %; кональбумин и овальбумин - следы. Белки желтка неоднородны, и

каждый из них может быть разделён на несколько фракций.

Белок и желток яйца представляют собой концентрированные золи. При тепловой обработке яиц в результате денатурации и тот и другой коагулирует, превращаясь в гели, удерживающие всю содержащуюся в них воду. Механические свойства свернувшихся белков используют для связывания пищевых масс.

Белки зерна и бобовых культур. Структура и состав муки, круп, бобовых характеризуется ограниченным количеством влаги, высоким содержанием крахмала и достаточным количеством белковых веществ (в пшеничной муке в зависимости от сорта и вида - 10-12 %, в крупе - 10-12 %, во ржи, в кукурузе - 10-13 %, рисе - 6-7 %, бобовых - 20-35 %, горохе - 22 %, сое - 36,5 %). Белки зерна восполняют 30 % общей потребности человека в белках.

Основную долю растительных белков составляют проламины, растворимые в спирте. Водо- и солерастворимых белков в растительном сырье содержится мало.

Первая группа белков зерна - глиадины, которые составляют 35-40 % от всех белков; вторая группа - глютелины (28-38 % от общей массы белков). Кроме этих белков, в зерне встречаются альбумины, например, лейкозин (5 %), глобулины (12-13 %) и нерастворимые белки (8-10 %).

Животный и растительный белок существенно различаются по своему аминокислотному составу. Обычно в растительных белках не хватает лизина. Так, аминокислотный скор (показатель биологической ценности белка, представляющий собой процентное отношение доли определенной незаменимой аминокислоты в общем содержании таких аминокислот в исследуемом белке к стандартному значению этой доли) лизина в белках ржаного формового хлеба составляет 62 %, пшеничного хлеба из муки первого сорта - 41 %, макарон высшего сорта - 49 %, крупы гречневой - 74 %, пшеница - 55 % и т.д.

Белки животных продуктов, по сравнению с белками зерна, содержат гораздо больше незаменимых аминокислот. Так, в молоке и молочных

продуктах не ощущается дефицита лизина. Отсутствует дефицит незаменимых аминокислот в говядине, свинине, почках, сердце, языке и других мясных продуктах.

Кроме того, растительные белки хуже усваиваются (на 70-80 %). Белки же мяса, рыбы, яиц, молока усваиваются на 95-96 %.

Белок зерна является неполноценным. Поэтому пищевые продукты из зерна обычно обогащают путём добавления лизина либо мутанных сортов пшеницы с повышенным содержанием лизина.

Хорошим источником белка являются соя, горох, фасоль. Блюда из фасоли - важный источник дешёвого белка. В отличие от многих других растительных продуктов, белки фасоли недефицитны по лизину.

Наиболее богаты по содержанию белка соевые бобы. Они дают 3500 кг белка с 1 га в год. Волокнистый и текстурированный очищенный белок используют в составе заменителей мяса, а соевое молоко - в качестве добавки к коровьему маслу. Добавки соевой муки в хлебопечении улучшают свойства клейковины и объёмный выход.

При замачивании бобов и круп, в процессе замешивания теста белки поглощают влагу и набухают. При тепловой обработке по достижении температуры 50-70 °С набухшие белки денатурируют, свёртываются и выпрессовывают поглощённую ими влагу, которая не теряется в окружающую среду, а связывается клейстеризующимся крахмалом.

Длительность тепловой обработки, сохранность формы, целостность зёрен круп и бобовых зависит от толщины клеточных стенок. Значительная толщина клеточных стенок у перловки, имеющей прочную структуру, медленно поглощает влагу и требует более длительной тепловой обработки.

Для ускорения процесса проникновения влаги в центральные части зерен круп их следует замачивать в тёплой воде или подвергать отлёжке после промывания. При замачивании влага поглощается полисахаридами клеточных стенок, и они при тепловой обработке быстро разрыхляются, сокращая продолжительность варки.

Тепловая обработка приводит к потере азотистых веществ, в первую очередь незаменимых аминокислот (10-12 %), улучшает (в 2 ра-а) усвояемость белков по сравнению с сырыми растительными продуктами.

Содержание белков в овощах, плодах фруктов, ягодах - 1-3 % (половина из них - структурные элементы мембран, ядер, растительных клеток, цитоплазмы).

При тепловой обработке белки мембран денатурируют, что приводит к их разрушению и усилению диффузии веществ клеточного сока в окружающую среду.

Белки находятся в комплексе с углеводами, липидами и другими соединениями. В одних продуктах белки представлены в виде сухих гелей, в других - в гидролизованном состоянии.

Белки мясных продуктов в первоначальном состоянии обводнены.

3.3. Физико-химические свойства и изменения жиров при технологической обработке пищевых продуктов

Жиры - это сложные эфиры трёхатомного спирта - глицерина и жирных кислот.

Жиры играют роль не только теплопередающей среды в процессах тепловой обработки продуктов, но и являются необходимой составной частью многих кулинарных изделий.

Если жир используется в качестве теплопередающей среды, особенно при жарке продуктов во фритюре, первостепенное значение приобретают такие его свойства, как термостойкость, низкие влажность и вязкость в нагретом состоянии, отсутствие резко выраженного вкуса и запаха. Применять для жарки жиры, содержащие значительное количество влаги (сливочное масло, маргарин), не рекомендуется, так как её испарение влечёт за собой сильное разбрызгивание жира. Для фритюрной жарки нецелесообразно также использовать растительные масла, пищевая ценность которых при продолжительном нагревании существенно снижается.

Входя в состав того или иного кулинарного изделия, жир должен хорошо сочетаться по вкусу, запаху и консистенции с его остальными компонентами. Так, рыба хорошо сочетается с растительными маслами, но плохо - с говяжьим, бараньим и свиным жирами; высокоплавкие термостойкие жиры ухудшают консистенцию и вкус холодных блюд и т. д. Термостойкость жира в данном случае не является определяющим показателем.

Пищевая ценность жиров зависит от состава их жирных кислот (насыщенные и ненасыщенные, по наличию двойных связей, при разрыве которых присоединяются свободные атомы). К насыщенным аминокислотам относятся: пальмитиновая, стеариновая, которые входят, в основном, в состав жиров животного происхождения. Ненасыщенные аминокислоты - это линолевая, линоленовая, арахидоновая, которые являются одной из составных частей жиров растительного происхождения. Их биологическая ценность приравнивается к витамину F. Поскольку организм не может синтезировать линолевую и линоленовую кислоты, они являются незаменимыми.

Биологическая ценность жира зависит от содержания жирорастворимых витаминов F и K, входящих, в основном, в растения, и A, D, источником которых является пища животного происхождения.

Чем больше в жирах насыщенных жирных кислот, тем выше их температура плавления (тугоплавкие), и, наоборот, чем меньше в жирах насыщенных жирных кислот, тем меньше их температура плавления (легкоплавкие).

Температура плавления подсолнечного масла - 16-17 °С, говяжьего жира - 46-48 °С, свиного жира - 33-46 °С, бараньего жира - 44-51 °С, молочного жира - 28-34 °С, маргарина - 30-33 °С. В маргарине, молочном жире и подсолнечном масле лучший коэффициент усвояемости, худший - в бараньем жире.

Усвояемость жиров зависит от температуры плавления. Жиры тугоплавкие хуже усваиваются, так как температура их плавления выше температуры человеческого тела, поэтому их необходимо подвергать

тепловой обработке.

Биологическая ценность жиров не одинакова, потому что в них содержится разное количество арахидоновой, линолевой и линоленовой кислот.

Существует две точки плавления жиров. Это связано с их способностью при остывании приобретать различную кристаллическую структуру в зависимости от условий застывания. Температура застывания на несколько градусов ниже температуры плавления. Попадая в организм в расплавленном виде, жиры остаются жидкими, так как температура их застывания - ниже 36 °С, и они лучше усваиваются.

По мере развития процессов окисления и полимеризации вязкость жиров увеличивается.

Для удовлетворения потребности человека в жирах необходимо, чтобы треть из них была растительного происхождения.

В зависимости от способа тепловой обработки подбирается природа жира с учётом температуры (при жарке в небольшом количестве жира - 5-10 % от массы продукта, его нагревают до 160 °С; при жарке во фритюре с количеством жира в 4-5 раз больше массы продукта (до 20 раз и больше) его нагревают до температуры 180 °С). Поэтому для жарки во фритюре используют специальные жиры с высокой степенью предельности жирных кислот.

При тепловой обработке происходит гидролиз, окисление жиров; при варке в присутствии воды - эмульгирование и омыление.

Характер и степень изменения жиров при тепловой обработке пищевых продуктов зависит от температуры, продолжительности нагрева, степени воздействия на жир воды и воздуха, от присутствия веществ, способных вступать с жиром в химическое взаимодействие.

3.3.1. Окисление жиров при тепловой обработке пищевых продуктов

При свободном доступе воздуха происходит окисление жиров, которое

ускоряется с повышением их температуры. При температурах хранения (от 2 до 25 °С) (без тепловой обработки с доступом кислорода) в жирах происходит автоокисление, при температурах обжаривания (от 140 до 200 °С) - термическое окисление.

Автоокисление обычно сопровождает, а нередко и опережает термическое окисление, и поэтому их необходимо рассматривать вместе. Между ними есть много общего, хотя состав образующихся продуктов может несколько различаться.

В начальный период автоокисления имеет место длительный индукционный промежуток, в течение которого происходит накопление свободных радикалов. Однако как только их концентрация достигнет определённого значения, индукционный период заканчивается, и начинается автокаталитическая цепная реакция - процесс быстрого присоединения к радикалам кислорода. Первичными продуктами автокаталитической цепной реакции являются гидроперекиси, склонные к реакциям распада, в результате которых образуются два новых радикала, увеличивающих скорость цепной реакции. Если два радикала соединяются между собой с образованием неактивной молекулы, может произойти обрыв цепи автокаталитической цепной реакции.

Если жир нагрет до температуры от 140 до 200 °С в воздушной среде (условия, возникающие при жарке продуктов), индукционный период резко сокращается. Присоединение кислорода к углеводородным радикалам жирных кислот происходит более беспорядочно, минуя некоторые стадии, имеющие место при автоокислении. Некоторые продукты окисления жиров (гидроперекиси, эпокиси, альдегиды и др.), относительно устойчивые в условиях автоокисления, не могут длительно существовать при высоких температурах термического окисления и распадаются по мере образования. В результате их распада образуется многочисленная группа новых реакционноспособных веществ, увеличивающих возможность вторичных химических реакций в нагреваемом жире и их многообразие.

Продукты, образующиеся при авто- и термическом окислении, можно подразделить на три группы:

1. Продукты окислительной деструкции жирных кислот, в результате которой образуются вещества с укороченной цепью.

2. Продукты изомеризации, а также окисленные триглицериды, которые содержат то же количество углеродных атомов, что и исходные триглицериды, но отличаются от последних наличием в углеводородных частях молекул жирных кислот новых кислородсодержащих функциональных групп.

3. Продукты окисления, содержащие полимеризованные или конденсированные жирные кислоты, в которых могут находиться и новые кислородсодержащие функциональные группы.

Кроме того, продукты окисления жиров принято делить на термо- и нетермостойкие.

3.3.2. Гидролиз жиров при тепловой обработке пищевых продуктов

Помимо окислительных изменений, при любом способе тепловой обработки в жирах происходят гидролитические процессы, обусловленные действием на жир воды, высокой температуры и воздуха.

В водной среде гидролиз жира проходит три стадии. На первой стадии от молекулы триглицерида отщепляется одна молекула жирной кислоты с образованием диглицерида. Затем на второй стадии от диглицерида отделяется следующая молекула жирной кислоты с получением моноглицерида. И, наконец, на третьей стадии в результате отщепления от моноглицерида последней молекулы жирной кислоты накапливается свободный глицерин. Образующиеся на промежуточных стадиях ди- и моноглицериды способствуют ускорению гидролиза.

При полном гидролитическом расщеплении молекулы триглицерида получают одну молекулу глицерина и три молекулы свободных жирных кислот.

Гидролиз жира сопровождается окислением, так как свободные жирные

кислоты, образовавшиеся при гидролизе, окисляются быстрее. Часть жирных кислот окисляется по месту двойных связей с получением перекисных соединений.

Преобладание гидролитического или окислительного процесса зависит от интенсивности действия на жир перечисленных выше факторов, а также от продолжительности нагревания и присутствия веществ, ускоряющих или замедляющих эти процессы.

Вследствие этого основные способы тепловой обработки различаются между собой по степени и характеру воздействия на жир.

3.3.3. Изменение жира при варке продуктов

Температура плавления жиров животного происхождения значительно ниже температуры кипения бульона. Поэтому при варке продуктов животного происхождения по мере нагревания жир плавится и частично переходит в бульон, собираясь на его поверхности (из-за меньшей удельной массы). Количество поступающего в варочную среду жира зависит от его содержания и характера отложения в продукте, продолжительности варки, величины кусков и других причин. Например, из мяса в бульон переходит около 40 % жира, из говяжьих костей - 25-40 % (в зависимости от вида костей [трубчатые, тазовые, позвоночные, грудные, реберные], степени их измельчения и продолжительности варки), из рыбы - в зависимости от жирности: у осетровых - до 3-6 %, у трески, щуки и других - 14-50 %. Повышение температуры кипения при варке костей под давлением также способствует большему извлечению из них жира.

Изменения, которым подвергается жир при варке продуктов, представляют собой, главным образом, два процесса - эмульгирование и гидролиз жира.

Основная масса извлеченного жира (90-96,5 %) собирается на поверхности бульона (его периодически удаляют), и лишь небольшая часть (3,5-10 %) распределяется по всему объёму бульона в виде мельчайших жировых капелек (эмульгируется). Но даже это небольшое количество

эмульгированного жира (около 0,07 % массы бульона) делает бульон мутным, ухудшая его качество.

Эмульгирование жира - нежелательное явление, придающее мутность бульону. В результате эмульгирования увеличивается поверхность соприкосновения жира с кипящей водой, что вызывает его гидролиз, а образовавшиеся свободные жирные кислоты (стеариновая, пальмитиновая) эмульгируются в бульоне и сообщают ему неприятный привкус.

Процесс эмульгирования жира в этом случае можно рассматривать как процесс мицеллообразования.

Схематично процесс мицеллообразования с участием свободных длинноцепочечных молекул жирных кислот можно представить следующим образом. На начальном этапе гидролиза жира свободные жирные кислоты концентрируются на поверхности бульона, уменьшая тем самым свободную энергию системы. После насыщения поверхностного слоя гидрофобные части нескольких кислот ассоциируются и образуют ядро мицеллы, отделённое от воды гидрофильной оболочкой из полярных групп. Прочность или устойчивость мицелл возрастает в случае частичной нейтрализации поверхностных полярных кислотных групп.

Чем больше эмульгируется и гидролизуется жира, тем ниже качество бульона. Свободные жирные кислоты, образовавшиеся в результате гидролиза, окисляются легче, чем в составе триглицеридов. Увеличение после варки ацетильного числа жира указывает на присутствие в нём не только моно- и диглицеридов, но и оксикислот, являющихся одним из продуктов окисления. Образование оксикислот в процессе варки подтверждается снижением йодного числа жира, которое происходит за счёт присоединения ОН-групп к ненасыщенным жирным кислотам по месту двойных связей.

Поскольку жир находится в водной среде (всплывающий на поверхность жир периодически удаляется), затрудняется его контакт с воздухом. В связи с ограниченным доступом кислорода воздуха и сравнительно невысокой температурой при варке преобладают гидролитические процессы, и лишь

частично происходит неглубокое окисление жирных кислот до перекисных соединений, моно- и диоксикислот.

Органолептические свойства ухудшаются тем сильнее, чем больше жира подвергается эмульгированию. Жир необходимо снимать с поверхности, а затем по окончании приготовления вносить уже в готовый продукт.

3.3.4. Изменение жира при жарке продуктов

Наиболее распространёнными являются два способа жарки: с небольшим количеством жира и в большом количестве жира. Последний способ может осуществляться путём непрерывной (отношение жира и продукта - 20:1) и периодической (отношение жира и продукта - от 4:1 до 6:1) жарки.

При жарке с небольшим количеством жира его масса составляет 10-20 % от массы продукта, а отношение нагреваемой поверхности жира к его объёму - свыше 5. Продолжительность процесса зависит от вида и размера продукта и может варьироваться от 3-10 мин (порционные куски рыбы) до 1,5-2 ч (гусь, индейка, окорок). Несмотря на значительную аэрацию и действие высоких температур (140-200 °С), глубоких изменений в жире не наблюдается из-за небольшой продолжительности нагревания, а повторно при этом способе жарки жир, как правило, не используется. В этом случае основным фактором при выборе жира является его сочетаемость с обжариваемым продуктом.

При жарке с небольшим количеством жира, нагреваемого в виде тонкого слоя, часто допускается его перегрев. Даже при кратковременном нагревании при температуре свыше 200 °С может произойти термическое разложение жира с выделением дыма (пиролиз). Одним из компонентов дыма является альдегид глицерина - акролеин - жидкость с температурой кипения 52,4 °С, обладающая запахом подгорелого жира. Температура, при которой начинается выделение дыма из жира, называется температурой или точкой дымообразования и является характеристикой термостойкости жира. Она колеблется в значительных пределах и зависит от вида и состава жира (от

содержания свободных жирных кислот, которое характеризует степень начавшегося гидролитического распада жира), отношения нагреваемой поверхности жира к его объёму, материала посуды, в которой производится нагрев, и наличия в нём примесей или сопутствующих веществ.

Присутствие в жире очень небольших количеств свободных жирных кислот заметно снижает температуру дымообразования. Так, при повышении содержания свободных жирных кислот в свином жире с 0,02 до 0,81 % температура его дымообразования снижается с 226 до 150 °С. При нагревании одного и того же количества жира на двух сковородах диаметром 15 и 20 см температура дымообразования оказалась соответственно 185 и 169 °С. Иными словами, чем больше площадь нагреваемой поверхности, тем ниже температура дымообразования. Некоторые металлы переменной валентности (железо, медь и др.) способны катализировать пиролиз жира, снижая тем самым температуру дымообразования. В процессе использования температура дымообразования жира всегда понижается.

Различные жиры при одинаковых условиях нагревания имеют разную температуру дымообразования (°С): коровье масло - 208, свиной жир - 221, хлопковое масло - 223, пищевой саломас - 230.

На крупных пищевых предприятиях, оборудованных автоматизированными поточными линиями большой производительности, применяется непрерывное обжаривание в большом количестве жира (обжаривание рыбных полуфабрикатов, картофельных чипсов и крекеров).

При жарке во фритюре последний подвергается более глубоким изменениям. Обусловлено это высокими температурами и продолжительностью нагрева, а также загрязнением жира частицами обжариваемого продукта, которые при высоких температурах подвергаются химическим превращениям, взаимодействуют с жиром и изменяют его физико-химические свойства.

Увеличение количества жира по отношению к обжариваемому продукту позволяет ускорять процесс обжаривания, поддерживать более низкие

температуры фритюра (150-160 °С), снижать скорость его термического разложения и окисления, а следовательно, и расход жира. В жарочной ванне поддерживается равномерное температурное поле, что обеспечивает высокое качество готовой продукции.

Снижение биологической ценности жира при тепловой обработке зависит от степени его ненасыщенности. При одинаковом тепловом воздействии в большей степени снижается пищевая ценность жиров, содержащих значительные количества высоконепредельных жирных кислот, поэтому образуется больше продуктов термического окисления, влияние которых на организм человека - вопрос большой практической значимости.

Потери высоконенасыщенных жирных кислот особо характерны для растительных масел, которые используют в качестве фритюра.

При длительном нагревании в жирах образуются высокополимерные вещества, не усваиваемые организмом. Жир, йодное число которого снижено хотя бы на 5 %, усваивается значительно хуже.

Токсичность фритюра обусловлена возможностью образования в нём циклических мономеров и димеров из полиненасыщенных жирных кислот при температуре свыше 200 °С. При правильном ведении процесса жарки их количество во фритюре незначительно и токсический эффект фактически не проявляется.

Продукты окисления жира, раздражая кишечник и оказывая послабляющее действие, ухудшают усвояемость не только самого жира, но и употребляемых вместе с ним продуктов. Отрицательное действие термически окисленных жиров может проявляться при их взаимодействии с другими веществами. Так, они могут вступать в реакцию с белками, ухудшая их усвояемость, а также частично или полностью инактивировать некоторые ферменты и разрушающе действовать на многие витамины. Поэтому в процессе использования фритюрных жиров необходимо периодически контролировать их качество. Установлена предельно допустимая «норма» содержания продуктов окисления и полимеризации во фритюре, равная 1 %.

ГЛАВА 4. ПЕРВИЧНАЯ И ТЕПЛОВАЯ ОБРАБОТКА ПЛОДОВ И ОВОЩЕЙ

4.1. Первичная обработка плодов и овощей

Для приготовления продуктов питания используют практически все известные овощи, плоды и ягоды, которые поступают чаще всего в свежем виде, а также сушёными, маринованными, солёными, законсервированными в банках, замороженными.

При первичной обработке плодов и овощей и приготовлении из них полуфабрикатов происходит изменение пищевой ценности, цвета, а иногда вкуса, аромата и консистенции этих продуктов. Степень тех или иных изменений зависит от технологических свойств сырья и применяемых режимов обработки.

Технологические свойства плодов и овощей определяются в основном составом и содержанием в них пищевых веществ (белки, жиры, углеводы, минеральные вещества и др.), которые находятся в структурных элементах их тканей.

4.1.1. Строение тканей овощей и плодов

Ткань (мякоть) овощей и плодов состоит из тонкостенных клеток, разрастающихся примерно одинаково во всех направлениях. Такую ткань называют паренхимной. Содержимое отдельных клеток представляет собой полужидкую массу - цитоплазму, в которую погружены различные клеточные элементы (органеллы) - вакуоли, ядра, пластиды и др. (рис. 21).

В центре клетки расположена вакуоль - самый крупный по размерам элемент, который представляет собой своеобразный пузырёк, заполненный жидкостью с растворёнными в ней питательными веществами. Тонкий слой цитоплазмы с другими органеллами занимает пристенное положение.

Все органеллы клетки отделены от цитоплазмы мембранами. Вакуоли окружены простой (элементарной) мембраной, называемой тонопластом. Поверхность ядер, пластид и других цитоплазматических структур покрыта

двойной мембраной, состоящей из двух рядов простых мембран с промежутком между ними, заполненным жидкостью типа сыворотки.

Наружная поверхность цитоплазмы (на границе с клеточной оболочкой) покрыта, как и вакуоль, простой мембраной, называемой плазмалеммой. Внешнюю границу плазмалеммы можно увидеть при рассмотрении под микроскопом препаратов растительной ткани, обработанных концентрированным раствором поваренной соли. Вследствие разницы между осмотическим давлением внутри клетки и за её пределами происходит переход воды из клетки в окружающую среду, вызывающий плазмолиз - отделение цитоплазмы от клеточной оболочки.

Мембраны регулируют клеточную проницаемость, избирательно пропуская молекулы и ионы тех или иных веществ внутрь клетки и за её пределы либо задерживая их. Мембраны препятствуют также смешиванию содержимого двух соседних органелл. Переход тех или иных веществ из одних органелл в другие происходит лишь в строго определённых количествах, необходимых для протекания физиологических процессов в тканях.

Каждая клетка покрыта оболочкой, представляющей собой первичную клеточную стенку. В отличие от мембран она характеризуется полной проницаемостью. Оболочки каждых двух соседних клеток скрепляются с помощью так называемых срединных пластинок, образуя остов паренхимной ткани. Поэтому часто клеточными стенками называют не только оболочки клеток, но и оболочки клеток вместе со срединными пластинками.

Контакт между содержимым клеток осуществляется через плазмодесмы, представляющие собой тонкие протоплазматические тяжи, проходящие через оболочки.

Поверхность отдельных экземпляров овощей и плодов покрыта покровной тканью - эпидермисом (плоды, наземные овощи) или перидермой (картофель, свекла, репа). Покровные ткани обычно имеют пониженную пищевую ценность и при переработке большинства овощей и некоторых

плодов удаляются.

4.1.2. Особенности химического состава отдельных структурных элементов тканей овощей и плодов

Поскольку свежие овощи и плоды отличаются значительным содержанием воды (от 75 до 95 %), все структурные элементы их паренхимной ткани в той или иной степени гидратированы. Способность тканей овощей и плодов сохранять форму и определённую структуру при таком большом содержании воды объясняется наличием в них белков и пектиновых веществ, способных удерживать значительное количество влаги. Это обеспечивает достаточно высокое тургорное давление в их тканях. Тургор - это состояние напряжения, возникающее вследствие давления содержимого клеток на их эластичные оболочки и обратного давления оболочек на содержимое клеток. Тургорное давление может снижаться, например при увядании или подсыхании овощей и плодов, или возрастать, что наблюдается при их погружении в воду. Это свойство овощей и плодов учитывают при их кулинарной переработке. Так, при механической очистке картофеля и корнеплодов с ослабленным тургором их предварительно замачивают с целью сокращения времени обработки и снижения количества отходов.

Вакуоли являются наиболее гидратированными элементами тканей овощей и плодов (95-98 % воды). Жидкость вместе с растворёнными в ней пищевыми веществами представляет собой так называемый клеточный сок. В его состав входят в том или ином количестве практически все пищевые вещества (углеводы, азотистые и минеральные вещества, органические кислоты, витамины, некоторые пигменты и др.).

Основную часть сухого остатка клеточного сока составляют углеводы: глюкоза, фруктоза, сахароза и растворимый пектин.

Общее содержание сахаров в овощах колеблется от 1,5 % (картофель) до 9 % (арбуз, дыня, свёкла, лук репчатый [на сырую массу съедобной части]). Достаточно много их содержится в моркови (6 %) и белых кореньях (петрушка - 9,4 %, пастернак - 6,5 %, сельдерей - 5,5 %); в капустных овощах

содержится более 4 % сахаров. В плодах и ягодах общее содержание сахаров колеблется от 3-4 % (лимон, клюква) до 16-19 % (виноград, бананы).

Соотношение различных сахаров в отдельных видах овощей и плодов неодинаково. Например, в картофеле они представлены в основном глюкозой и сахарозой, фруктозы в нём очень мало; в луке репчатом и моркови - сахарозой и в меньшей степени глюкозой и фруктозой. В белокочанной капусте содержатся в основном глюкоза и фруктоза, сахарозы в ней в 10 раз меньше, чем моносахаров. В яблоках, грушах сахара представлены фруктозой и в меньшей степени глюкозой и сахарозой, в винограде и вишне - практически глюкозой и фруктозой. В абрикосах, персиках, апельсинах, мандаринах больше содержится сахарозы, чем моносахаров. В лимонах все три вида сахаров содержатся в равных количествах.

Основная масса сахаров, содержащихся в овощах и плодах в свободном состоянии, концентрируется в вакуолях.

Пектиновых веществ в овощах и плодах содержится значительно меньше, чем сахаров (от десятых долей процента до 1,1 %). Примерно 1/4 пектиновых веществ представлена растворимой формой - пектином, который входит в состав клеточного сока.

Молекулы растворимого пектина представляют собой цепочки полигалактуроновых кислот различной степени полимеризации, частично этерифицированные метиловым спиртом. Молекулярная масса пектина может достигать 200000. Ниже представлен участок цепи полигалактуроновой кислоты, в которой часть карбоксильных групп метоксилирована:

Пектин обладает желеобразующими свойствами, которые проявляются тем значительнее, чем больше в его молекуле метоксильных групп.

Азотистых веществ в овощах относительно немного: их количество не превышает 3 % (в пересчёте на белок), и только в бобовых (зеленый горошек, фасоль стручковая, бобы и др.) их содержание достигает 4-6 %. В плодах и ягодах азотистых веществ содержится меньше, чем в овощах (0,2-1,5 %). Примерно половину азотистых веществ овощей и плодов составляют белки.

Белки многих овощей и плодов считаются полноценными, так как содержат все незаменимые аминокислоты. Потери или нежелательные изменения белков и аминокислот при кулинарной обработке могут привести к заметному снижению пищевой ценности овощей.

Из небелковых азотистых веществ представляют интерес свободные аминокислоты, хотя их содержание и невелико (менее 0,5 % на сырую массу). Состав и соотношение аминокислот в тканях овощей и плодов могут оказывать влияние на качество полуфабрикатов и готовых изделий. Например, от содержания тирозина в картофеле зависит степень его потемнения при первичной обработке. Изменение окраски овощей в процессе тепловой обработки, происходящее в результате меланоидинообразования, зависит не столько от количества свободных аминокислот, сколько от их качественного состава, так как различные аминокислоты при реакции с сахарами дают тёмную окраску неодинаковой интенсивности. Например, с глюкозой наиболее интенсивное потемнение даёт лизин, меньшее - триптофан и аргинин, наименьшее - глутаминовая кислота и пролин. Образующиеся меланоидины оказывают влияние на цвет и аромат готовых изделий, которые могут варьироваться в зависимости от наличия в овощах тех или иных аминокислот.

Клеточный сок содержит в своем составе как свободные аминокислоты, так и белки (глобулярные), которые вследствие значительного содержания воды в вакуолях образуют в них растворы относительно слабой концентрации.

Количество минеральных веществ (зола) в овощах и плодах составляет в среднем 0,5. Минеральные вещества входят в состав овощей и плодов в виде солей органических и неорганических кислот. В основном это калий, натрий, кальций, магний, фосфор, а из микроэлементов - железо, медь, марганец и др.

В клеточном соке содержится примерно 60-80 % минеральных веществ от их общего количества в овощах и плодах, причём соли одновалентных металлов (калий, натрий и др.) практически полностью концентрируются в клеточном соке. Солей же кальция, железа, меди, магния содержится в нём

несколько меньше, так как они входят в состав других элементов тканей овощей и плодов.

Органические кислоты овощей и плодов, входящие в основном в состав клеточного сока, представлены яблочной, лимонной, щавелевой, винной, фитиновой, янтарной и другими кислотами. Преобладающей является, как правило, яблочная кислота, однако в корнеплодах свеклы - это щавелевая, в цитрусовых плодах и черной смородине - лимонная. В винограде преобладают винная и яблочная кислоты; в персиках и клюкве - яблочная и лимонная.

Органические кислоты находятся в свободном или связанном состоянии. Количество кислот, связанных с различными катионами, значительно превышает количество свободных кислот.

Овощи и плоды содержат почти все известные в настоящее время витамины, кроме витаминов В12 и D (кальциферол). К витаминам, источником которых служат, главным образом, овощи и плоды, относятся: из водорастворимых - витамины С, Р, U и фолацин; из жирорастворимых - витамины Е, К и провитамин А - каротин.

Кроме того, в состав овощей и плодов входят и такие витамины, как тиамин (В1), рибофлавин (В2), витамин В6 (пиридоксин), пантоте- новая кислота, ниацин (РР), биотин (Н).

Особое значение имеет термолабильный витамин С (аскорбиновая кислота). Его содержание в овощах колеблется от 5 мг (баклажаны, морковь) до 250 мг (перец красный сладкий) на 100 г съедобной части продукта. В таких овощах, как картофель, капуста, количество витамина С относительно невелико (20-60 мг на 100 г), но, поскольку они в питании человека занимают значительный удельный вес, эти овощи

можно рассматривать в качестве основного источника витамина С. Из плодов витамином С богаты цитрусовые, чёрная смородина и шиповник (соответственно 38, 200 и 470 мг на 100 г).

Аскорбиновая кислота в овощах и плодах находится в трёх формах - восстановленной, окисленной (дегидроформа) и связанной (ас-корбиген). В

процессе созревания, хранения и переработки овощей и плодов восстановленная форма аскорбиновой кислоты может окисляться с помощью соответствующих ферментов или других окислительных агентов и переходить в дегидроформу. Дегидроаскорбиновая кислота обладает всеми свойствами витамина С, но по сравнению с аскорбиновой кислотой менее устойчива к действию внешних факторов и быстро разрушается. Аскорбиген может подвергаться гидролизу, вследствие чего высвобождается свободная аскорбиновая кислота.

Содержание аскорбиновой кислоты в овощах и плодах в процессе их хранения, как правило, уменьшается. Наибольшие потери аскорбиновой кислоты наблюдаются при хранении картофеля, наименьшие - цитрусовых.

Витамин Р усиливает биологический эффект витамина С, так как способен задерживать окисление аскорбиновой кислоты.

Р-витаминной активностью обладают многие вещества фенольной природы (некоторые катехины, антоцианы) и фенолгликозиды (рутин, гесперидин и нарингин). Средняя суточная потребность в витамине Р (рутине) составляет 25 мг. Многие овощи и плоды обладают достаточно высоким содержанием Р-активных соединений. Например, в яблоках оно достигает 43-45 мг на 100 г.

Наиболее богатыми источниками витамина U - антиязвенного фактора, представляющего собой метилсульфоновое производное метионина (сокращённое название - S-метилметионин, или SMM), являются листья белокочанной капусты и побеги спаржи (соответственно 85 и 100-160 мг на 100 г сухой массы). Этот витамин был найден также в томатах, стеблях сельдерея, но в меньших количествах. Суточная потребность в этом витамине для здорового человека не определена.

Фолацин (фолиевая кислота) содержится в овощах и плодах в относительно больших количествах (от 1 до 30 мкг на 100 г). Особенно богаты им зелёные овощи: капуста брюссельская, фасоль стручковая, шпинат и зелень петрушки (соответственно 31, 36, 80 и 110 мкг на 100 г).

Суточная потребность в этом витамине взрослого человека (0,2-0,4 мг) может быть в значительной степени обеспечена за счёт овощей и плодов.

Из пигментов в клеточном соке овощей и плодов содержатся в основном различные полифенольные соединения - антоцианы, флавоны, флавонолы. Антоцианы сообщают плодам и овощам фиолетовый цвет, флавоны и флавонолы - желтый. В свекле содержится пигмент бетанин.

Кроме того, в плодах и овощах имеются и другие вещества фенольного характера - катехины, хлорогеновая кислота, тирозин, лей-коантоцианы и др. Эти вещества - бесцветные, но при кулинарной обработке плодов и овощей они могут окисляться и вызывать изменение цвета полуфабрикатов и готовых изделий.

Содержание полифенолов зависит от видовых и сортовых различий плодов и овощей. Как правило, в овощах их содержится меньше, чем в плодах. В картофеле, например, содержится от 8 до 30 мг% веществ фенольного характера (в основном тирозин и хлорогеновая кислота). Распределение полифенолов в различных частях клубня неодинаково: в клетках, расположенных непосредственно под кожицей, их накапливается примерно в 15-20 раз больше, чем в мякоти. От содержания и характера превращений полифенолов зависит не только окраска плодов и овощей, но также их вкус и аромат.

В состав цитоплазмы в основном входят белки, ферменты и в небольшом количестве липиды (соотношение белковых веществ и липидов - 90:1). По структуре молекул белки цитоплазмы относят к глобулярным белкам. В цитоплазме, как и в вакуолях, они находятся в виде раствора, но более концентрированного (10%-го).

Мембраны содержат в своём составе белки и липиды. Топопласт и плазмалемма состоят из двух слоёв глобулярного белка с бимолекулярной прослойкой липидов. Другие цитоплазматические мембраны, построенные из двух простых мембран, практически не отличаются по химическому составу от последних. Считают, что белковые вещества в мембранах находятся в

виде студней.

Пластиды бывают окрашенными и бесцветными. В зависимости от окраски их подразделяют на хлоропласты (зеленые), хромопласты (окрашенные в жёлтые и красные тона) и лейкопласты (бесцветные).

В хлоропластах, состоящих из белков и липидов (при соотношении 40:30), содержатся различные пигменты - в основном хлорофилл, а также каротин и ксантофилл. Присутствие этих пигментов в зелёных овощах и некоторых плодах (крыжовник, виноград, слива, ренклод и др.) обуславливает различные оттенки их зелёно-жёлтой окраски.

Хромопласты образуются, как правило, из хлоро- или лейкопластов. В процессе их развития происходит образование крупных глобул или кристаллов, содержащих каротиноиды. Особое значение из них имеют каротины.

Каротины (а, в, у) содержат многие овощи и плоды. Большая часть каротинов представлена в-каротином - наиболее активной формой по сравнению с а- и у-каротинами. Важным источником этого провитамина является морковь, в мякоти которой содержится в среднем 9 мг в-каротина на 100 г съедобной части. Достаточно много в-каротина в шпинате (4,5 мг на 100 г) и других зелёных овощах (1,0-2,0 мг на 100 г). В остальных овощах его содержание колеблется от 0,01 мг до нескольких десятых долей миллиграмма на 100 г. В плодах и ягодах содержится значительно меньше в-каротина, чем в овощах. Его повышенным содержанием отличаются шиповник (2,6 мг на 100 г), абрикосы (1,6 мг) и облепиха (1,5 мг).

Присутствие каротинов обуславливает жёлто-оранжевую окраску многих овощей и плодов (морковь, абрикосы и др.). Однако не всегда оранжевая окраска указывает на высокое содержание каротина в плодах и овощах. Например, окраска апельсинов, мандаринов обусловлена другим пигментом - криптоксантином. В то же время в зелёных овощах относительно высокое содержание каротина может быть замаскировано хлорофиллом.

Среднесуточная потребность взрослого человека в каротине составляет

3-5 мг и легко покрывается за счёт потребления овощей и плодов.

В лейкопластах, встречающихся чаще всего в запасующих тканях, накапливаются запасные вещества, например крахмал в клетках клубня картофеля. Лейкопласты, содержащие крахмал, называют амилопластами. В растительных клетках крахмальные зёрна находятся в пространстве, ограниченном оболочкой лейкопласта.

Содержание крахмала в картофеле составляет в среднем 16 % на сырую массу съедобной части. Из других овощей относительно высоким содержанием крахмала отличаются зелёный горошек (6,8 %), бобы (6 %), пастернак (4 %), фасоль стручковая (2 %). В остальных овощах его содержание не превышает десятых долей процента. У большинства плодов и ягод крахмал отсутствует; в небольших количествах он содержится лишь в бананах, яблоках, грушах и айве.

Клеточные стенки составляют 0,7-5 % сырой массы овощей и плодов. В состав клеточных оболочек и срединных пластинок входят в основном полисахариды: клетчатка, гемицеллюлозы и нерастворимые пектиновые вещества (протопектин), поэтому их часто называют углеводами клеточных стенок. В состав клеточных оболочек входят все перечисленные полисахариды. Считают, что срединные пластинки состоят, главным образом, из протопектина. Кроме углеводов, в клеточных стенках содержатся азотистые вещества, лигнин, липиды, воска и др.

Содержание клетчатки в овощах и плодах колеблется от 0,3 до 1,4 % (на сырую массу съедобной части). Ее повышенным содержанием отличаются пастернак (2,4 %), хрен (2,8 %), укроп (3,5 %), а также некоторые ягоды - малина (5,1 %), облепиха (4,7 %).

Гемицеллюлоз в овощах и плодах содержится значительно меньше, чем клетчатки (от 0,1 до 0,7 % на сырую массу съедобной части). Клетчатка и гемицеллюлозы в большей степени концентрируются в покровных тканях овощей и плодов, в меньшей - в мякоти.

Количество протопектина в овощах в плодах составляет примерно 75 %

общего содержания пектиновых веществ и колеблется в пределах десятых долей процента на сырую массу съедобной части. Протопектин, как и растворимый пектин, содержит в своем составе полигалактуроновые кислоты, частично этерифицированные метиловым спиртом. Количество полигалактуроновых кислот, входящих в молекулу протопектина, и его молекулярная масса пока неизвестны, так как протопектин ещё не удалось выделить из растительных тканей в неизменном состоянии. При извлечении протопектина различными способами обычно получают продукты его распада, в частности полигалактуроновые кислоты разной степени полимеризации или галактуроновую кислоту.

4.1.3. Первичная обработка овощей и плодов

Технологическая схема первичной обработки свежих овощей состоит из сортировки, мытья, очистки и нарезки.

При сортировке удаляют загнившие, побитые или проросшие экземпляры, посторонние примеси, а также распределяют овощи по размерам, степени зрелости и их пригодности для приготовления определенных кулинарных изделий.

Моют овощи для удаления с их поверхности остатков земли и песка и снижения обсеменённости микроорганизмами. Промытые овощи поступают на тепловую обработку или очистку.

При очистке с овощей удаляют части с пониженной пищевой ценностью. Очищенные овощи нарезают кусочками различной формы в зависимости от их последующего кулинарного использования.

Первичная обработка овощей производится с применением моечных, очистительных и резательных машин или вручную.

Консервированные, солёные и маринованные овощи в зависимости от дальнейшего использования отделяют от рассола, очищают и нарезают. Сушеные овощи замачивают, замороженные - сразу же подвергают тепловой обработке или оттаивают.

Картофель сортируют, калибруют по размерам и моют в специальных моечных или картофелеочистительных машинах с диском без абразивной облицовки либо вручную в ваннах. После этого его направляют на тепловую обработку или очистку. Очищают картофель в очистительных машинах до тех пор, пока 95 % выходящих из машины клубней не будет очищено от кожицы, а поверхность остальных 5 % окажется очищенной на 4/5.

Продолжительность очистки в зависимости от типа картофелеочистительной машины и качества картофеля составляет 1,5-3 мин. Для уменьшения потерь при машинной очистке картофеля его обработку следует производить партиями, состоящими из клубней приблизительно одинакового размера. После машинной очистки производят ручную дочистку клубней для удаления глазков и тёмных пятен различного происхождения. Отходы используют для получения крахмала.

При наличии высококачественного сырья (крупный чистый картофель с неглубокими глазками) можно применять углубленную очистку за счёт увеличения продолжительности обработки картофеля в очистительных машинах. Такая обработка дает около 80 % полностью очищенных клубней, не требующих ручной дочистки.

Молодой картофель очищают вручную в ваннах с водой, перемешивая его деревянной веселкой, или в очистительных машинах без абразивной облицовки.

При хранении на воздухе поверхность очищенных клубней темнеет по причине окисления содержащихся в картофеле полифенолов под действием кислорода воздуха и при участии фермента полифенолоксидазы.

Из содержащихся в картофеле веществ фенольного характера особое место занимает тирозин (α-оксифенилаланин). Предполагается, что тирозин окисляется в диоксифенилаланин, который превращается в хинон, образующий красные гетероциклические соединения. Последние при полимеризации превращаются в тёмноокрашенные продукты, называемые меланинами.

Образование темноокрашенных веществ при хранении очищенного картофеля может происходить и в результате окисления хлорогеновой кислоты. Кроме того, хиноны, образующиеся из хлорогеновой кислоты, могут соединяться с аминокислотами, белками и образовывать окрашенные соединения, более тёмные, чем собственно продукты окисления этой кислоты.

Полифенолы сосредоточены в основном в вакуолях растительной клетки и отделены от цитоплазмы, содержащей ферменты, тонопластом. Поэтому в здоровых, неповреждённых клетках окисления полифенолов до меланинов и других темноокрашенных соединений не происходит. В этом случае через тонопласт в цитоплазму поступает строго ограниченное количество полифенолов, рассчитанное на тот ферментный аппарат, который имеется в цитоплазме; полифенолы окисляются до углекислого газа и воды, а часть промежуточных продуктов окисления восстанавливается с помощью соответствующих ферментов (дегидрогеназ) до исходных соединений, в результате чего потемнения ткани не происходит.

При повреждении клеток, что имеет место при очистке и нарезке картофеля, тонопласт разрывается, клеточный сок смешивается с цитоплазмой, в результате чего полифенолы подвергаются необратимому ферментативному окислению до образования темноокрашенных продуктов.

Различные сорта картофеля темнеют с неодинаковой скоростью. Например, после ручной очистки такие сорта, как «Ранняя роза», «Северная роза», «Передовик» и некоторые другие, приобретали коричневую окраску за 30 мин хранения на воздухе, а сорта «Лорх», «Эпрон», «Берлихинген» за это же время оставались практически светлыми. Скорость потемнения обычно связывают с активностью полифенолоксидазы: чем она выше, тем сильнее темнеет мякоть картофеля.

После машинной очистки резких различий в склонности к потемнению у тех или иных сортов картофеля не наблюдается. Практически через 10-12 мин хранения клубни всех сортов приобретают коричневую окраску. При углубленной машинной очистке потемнение клубней наблюдается уже по

прошествии 3-4 мин их хранения. Объясняется это, по-видимому, достаточно сильным повреждением поверхностного слоя клеток.

Для предотвращения картофеля от потемнения его хранят в воде, блокируя от соприкосновения с кислородом воздуха.

Очищенные клубни используют целыми или нарезанными. Нарезают картофель непосредственно перед тепловой обработкой. Наиболее употребительные формы нарезки - соломка, брусочки, кубики, кружочки, ломтики. Если картофель впоследствии подвергают жаренью, то после нарезки его промывают для удаления с поверхности крахмала, чтобы при тепловой обработке кусочки не слипались вследствие клейстеризации. После этого картофель обсушивают (на воздухе или салфетками) для предотвращения разбрызгивания жира вместе с капельками воды.

Потери отдельных пищевых веществ при очистке могут быть непропорциональны количеству отходов вследствие их неравномерного распределения в клубне. Крахмал в основном накапливается в клетках, прилегающих к зоне сосудистых пучков, особенно у основания клубня; в периферийных слоях клубня и сердцевине его содержится несколько меньше. Наибольшее количество азотистых веществ находится в коре и сердцевине. Минеральные вещества концентрируются в коре, особенно в верхушечной части клубня.

О распределении витамина С в клубнях картофеля имеются противоречивые данные. По мнению некоторых исследователей, витамин С концентрируется в сердцевине клубней, однако большинство учёных сходятся на том, что он преобладает в зоне сосудистых пучков, особенно в верхушечной части. Клетчатка и гемицеллюлозы в значительных количествах накапливаются в перидерме, в мякоти их в 7-10 раз меньше, причём их содержание уменьшается от наружных зон к сердцевине.

При очистке картофеля в овощечистительных машинах с поверхности клубней снимаются слои мякоти неодинаковой толщины, что зависит от формы клубней (округлая, удлиненная, в той или иной мере плоская) и

принципа действия очистительных машин. При очистке в центробежных машинах клубни приобретают более шаровидную форму, поэтому с верхушечной части, основания и наиболее выпуклых частей снимается не только кора, но и часть сердцевины. Особенно это характерно для клубней удлиненной формы. У картофеля, очищенного в валковых машинах, большая часть мякоти снимается с боковых поверхностей клубней. В овощечистительных машинах, у которых рабочий орган выполнен в виде конуса, с поверхности клубней, имеющих овальную или плоскоовальную форму, снимается меньше мякоти, чем с клубней округлой формы.

При ручной дочистке клубней удаляется не только мякоть коры, но и часть сердцевины. Таким образом, при механической очистке картофеля с последующей ручной дочисткой потери отдельных пищевых веществ нивелируются и, как правило, оказываются пропорциональными количеству отходов. Практически ощутимое изменение наблюдается для клетчатки, гемицеллюлоз и минеральных веществ. Последних в очищенном картофеле тем меньше, чем глубже очистка.

После углублённой очистки картофель содержит меньше минеральных веществ, крахмала и витамина С, чем после очистки обычным механическим способом, в результате удаления слоев, богатых этими веществами. Содержание азотистых веществ при обычной и углубленной механической очистке практически остаётся одинаковым.

При хранении очищенного картофеля в воде происходит потеря им некоторой части крахмала и растворимых веществ, которые диффундируют из повреждённых клеток. В неразрушенных клетках диффузии препятствуют мембраны. Это подтверждается данными, полученными при выщелачивании брусочков картофеля, сырых и предварительно прогретых в воде при 50 °С, с целью денатурации белков цитоплазмы и мембран. В то время как при хранении сырых брусочков в воде в течение 1 ч потеря растворимых веществ составила всего лишь 1,5 % их общего содержания в картофеле, в брусочках, подвергнутых прогреванию, за это же время их диффундировало более

половины.

Потери растворимых веществ при хранении картофеля в воде практически невелики. Даже при 19-часовом хранении нарезанного брусочками картофеля в воду диффундирует всего лишь около 10 % содержащихся в нём растворимых веществ.

4.2. Тепловая обработка плодов и овощей

При гидротермической обработке овощей и плодов происходит их размягчение, изменение массы, содержания основных пищевых веществ, цвета, вкуса и аромата.

Размягчение овощей и плодов. В процессе их тепловой обработки происходит ослабление связей между клетками, обусловленное частичной деструкцией клеточных стенок, что приводит к образованию разрыхленной структуры. Однако при варке овощей и доведении их до готовности разрыва клеточных стенок не наблюдается. Благодаря этому, например, не ощущается вкус крахмального студня при разжёвывании варёного картофеля. Клеточные стенки не разрываются даже при очень длительной тепловой обработке овощей и плодов, когда уже наступает мацерация их тканей (распад на отдельные клетки).

Клеточные стенки варёных овощей и плодов обладают достаточной эластичностью и не разрушаются при механическом воздействии на ткань, например, при протирании продуктов в горячем состоянии. Однако при остывании овощей их клеточные стенки становятся более хрупкими, и при механическом воздействии часть из них разрывается. Особенно это надо учитывать при приготовлении картофельного пюре. При протирании остывшего картофеля пюре получается клейким и тягучим вследствие разрыва части клеточных стенок и перехода из них крахмального студня в межклеточное пространство. Поэтому картофель следует протирать горячим.

Подвергнутые тепловой обработке овощи и плоды легче нарезаются и

протираются. Степень размягчения овощей и плодов в процессе тепловой обработки оценивают по механической прочности их тканей. Так, механическая прочность образцов сырого картофеля при испытании их на сжатие составила около $13 \cdot 10^5$ Па, а варёного - всего $0,5 \cdot 10^5$ Па; образцов сырой свеклы - $29,9 \cdot 10^5$ Па, варёной - $2,9 \cdot 10^5$ Па.

Ослабление связей между клетками при тепловой обработке овощей и плодов обусловлено изменением содержащихся в клеточных стенках углеводов, в основном протопектина. Механизм изменения пектиновых веществ при этом пока еще недостаточно выяснен. Известно лишь, что в овощах, плодах и других растительных продуктах при их тепловой обработке содержание протопектина уменьшается за счёт его перехода в растворимое состояние. При доведении овощей и плодов до готовности содержание протопектина в них уменьшается на 25-60 %.

Образующийся растворимый пектин вымывается из клеточных стенок, что приводит к их разрыхлению и ослаблению связей между клетками. Механическая прочность тканей овощей и плодов при этом снижается.

Переход протопектина в растворимое состояние может быть вызван разрывом водородных связей между полимерами клеточных стенок, а также ковалентных связей между рамногалактуронаном и гемицеллюлозами. Это подтверждается тем, что в процессе варки в овощах, плодах и их отварах вместе с накоплением растворимого пектина увеличивается и содержание нейтральных сахаров - арабинозы, галактозы и др. Кроме того, разрушается и главная цепь рамногалактуронана, что объясняется накоплением в овощах и плодах галактуроновой кислоты и рамнозы.

Разрушение протопектина связывают также с ионообменными реакциями, которые могут происходить в солевых мостиках. В процессе варки овощей и плодов содержащиеся в них одновалентные катионы (K^+ и Na^+) могут замещать в солевых мостиках двухвалентные катионы (Ca^{++} , Mg^{++}), в результате чего эти мостики будут разрушаться:

Эта реакция является обратимой. Для того чтобы она шла в направлении

разрушения солевых мостиков, необходимо вывести из реакции ионы Ca и Mg путём их перевода в нерастворимые соединения каким-либо осадителем. В овощах и плодах роль осадителей двухвалентных катионов могут выполнять органические кислоты (щавелевая, фитиновая, лимонная, яблочная и др.), которые способны образовывать с ними нерастворимые соли. Осадителем кальция может служить и растворимый пектин, как содержащийся в клеточном соке, так и образованный при разрушении протопектина, способный давать с Ca⁺⁺ и Mg⁺⁺ нерастворимые пектаты.

Несмотря на то, что в овощах содержатся все компоненты, которые могут участвовать в ионообменной реакции, без тепловой обработки эта реакция практически не происходит. Это связано с тем, что соли одновалентных металлов и осадители двухвалентных катионов в основном находятся в клеточном соке и отделены от клеточных стенок мембранами, препятствующими переходу веществ из клетки в межклеточное пространство. При тепловой обработке белки мембран денатурируют, что приводит к разрушению последних и усилению диффузии веществ клеточного сока в клеточные стенки.

У разных видов овощей ионообменные реакции имеют неодинаковое значение в разрушении протопектина, что зависит, по-видимому, от количества в нём солевых мостиков. Так, суммарное содержание Ca и Mg в клеточных стенках некоторых корнеплодов позволяет предположить, что в протопектине моркови и петрушки вероятность образования солевых мостиков больше, чем в протопектине свеклы, где содержание этих элементов в клеточных стенках в 2-2,5 раза меньше, чем в клеточных стенках двух других корнеплодов.

Кроме того, удаление из моркови и петрушки водорастворимых веществ (путём выщелачивания), в том числе солей одновалентных металлов и органических кислот, принимающих участие в ионообменных реакциях, приводит к значительному замедлению расщепления протопектина и процесса их варки. По сравнению со свежими образцами этих корнеплодов сроки варки

выщелоченных образцов увеличиваются соответственно в 3 и 4 раза. В этом случае воздействия только тепла недостаточно для расщепления в необходимом количестве протопектина для размягчения овощей. Удаление водорастворимых веществ из свеклы практически не оказывает влияния на процесс расщепления протопектина, а продолжительность её тепловой обработки увеличивается всего лишь на 15 %.

Таким образом, в моркови и петрушке в процессе варки ионообменные реакции играют доминирующую роль в разрушении протопектина. Разрушение последнего в свекле происходит в большей степени за счёт других внутримолекулярных связей, а не солевых мостиков.

Разрушение протопектина начинается при температуре 60 °С. На каждом этапе тепловой обработки механическая прочность тканей изменяется в значительно большей степени, чем содержание протопектина. Это свидетельствует о том, что на процесс размягчения растительной ткани при тепловой обработке, кроме изменения содержания протопектина, оказывают влияние и другие факторы.

Разрыхлению клеточных стенок способствуют процессы набухания и частичного гидролиза клетчатки и гемицеллюлоз, наблюдаемые при тепловой обработке продуктов растительного происхождения.

Исследования структурного белка клеточных стенок экстенсина позволяют предположить, что его изменения при тепловой обработке также могут оказывать влияние на деструкцию клеточных стенок. О степени изменения коллагена при тепловой обработке продуктов животного происхождения судят по изменению содержания в них оксипролина. Последний входит в состав и экстенсина. В процессе варки корнеплодов содержание оксипролина в них уменьшается. Степень разрушения экстенсина при тепловой обработке корнеплодов может достигать 80 %. Разрушение экстенсина начинается при относительно низких температурах. Так, при нагревании нарезанных корнеплодов в воде температурой 50 °С в течение 1 ч происходит заметное снижение содержания в них оксипролина. Механическая

прочность тканей корнеплодов при этом снижается, в то время как изменения содержания протопектина практически не происходит.

Таким образом, деструкция клеточных стенок и снижение механической прочности тканей овощей и плодов в процессе их тепловой обработки обусловлены суммарными изменениями всех полимеров, входящих в состав клеточных стенок.

Влияние некоторых факторов на продолжительность гидротермической обработки овощей и плодов. Продолжительность варки различных овощей и плодов неодинаковая. Это относится не только к целым клубням, корнеплодам или плодам, имеющим различную форму и размеры, но и нарезанным кусочками одинаковых размеров.

Время гидротермической обработки овощей и плодов зависит от свойств самого продукта и технологических факторов: способа тепловой обработки, степени измельчения продукта, температуры, рН среды и др.

Свойства продукта. Поскольку размягчение овощей и плодов определяется деструкцией клеточных стенок, то содержание клеточных стенок в продукте, их состав, а также свойства полисахаридов и экстенсина могут оказывать влияние на продолжительность гидротермической обработки овощей и плодов.

Сопоставление содержания клеточных стенок в различных овощах с продолжительностью их тепловой обработки показывает, что трудноразваривающиеся овощи содержат больше клеточных стенок, чем быстроразваривающиеся.

Так, корнеплоды, содержащие относительно много клеточных стенок (от 3,0 до 5 % на сырую массу), требуют сравнительно длительной тепловой обработки. Картофель, кабачки содержат меньше клеточных стенок и развариваются быстрее, чем корнеплоды.

Различия в продолжительности тепловой обработки отдельных видов овощей обусловлены неодинаковой термоустойчивостью их клеточных стенок. О термоустойчивости клеточных стенок можно судить по степени

уменьшения их массы в процессе нагревания. Так, при нагревании в воде клеточных стенок, выделенных из моркови, их масса уменьшается в значительно большей степени, чем масса клеточных стенок, выделенных из свеклы, при одной и той же продолжительности нагревания. Масса клеточных стенок при варке свеклы уменьшается в основном за счёт расщепления протопектина (примерно на 70 %) и в значительно меньшей степени за счёт белка. В моркови и петрушке клеточные стенки разрушаются за счёт протопектина в меньшей, а за счёт белка в большей степени, чем в свекле. Это свидетельствует о том, что клеточные стенки свеклы более устойчивы к действию тепла, чем клеточные стенки моркови, что и определяет более короткие сроки варки последней.

Термоустойчивость клеточных стенок овощей и плодов, в свою очередь, зависит от термоустойчивости протопектина и экстенсина, которая для различных видов овощей неодинакова. Так, протопектин свеклы обладает меньшей устойчивостью к действию тепла по сравнению с протопектином моркови и петрушки. Это подтверждается различной степенью его разрушения при варке корнеплодов в течение одного и того же периода времени. Для протопектина свеклы она оказалась большей, чем для протопектина моркови и особенно петрушки.

На термоустойчивость протопектина оказывает влияние содержание в нём поливалентных катионов. Более высокую термоустойчивость протопектина моркови и петрушки можно объяснить повышенным содержанием в их клеточных стенках Са и Mg.

Содержание протопектина в клеточных стенках овощей также может влиять на длительность их тепловой обработки. У различных корнеплодов и сортов белокочанной капусты обнаруживается прямая зависимость между содержанием протопектина в клеточных стенках и сроками варки этих овощей. Так, свекла, в клеточных стенках которой относительно много протопектина, требует сравнительно длительной варки до состояния готовности. Корни петрушки содержат в клеточных стенках вдвое меньше

протопектина, чем корни свеклы, и сроки варки первых значительно короче, чем последних. У быстро-разваривающейся белокочанной капусты сорта Слава клеточные стенки содержат меньше протопектина, чем у других сортов капусты, требующих более длительной тепловой обработки. Однако четкой взаимосвязи между содержанием клеточных стенок в овощах и сроками их варки не наблюдается. В клеточных стенках картофеля содержится достаточно много протопектина (27,5 %), а разваривается он относительно быстро.

Экстенсин свеклы труднее разрушается под действием тепла, чем экстенсин моркови и петрушки. На различия в термоустойчивости белка клеточных стенок отдельных видов овощей указывает тот факт, что в корнеплодах свеклы и моркови, значительно различающихся по срокам варки, степень расщепления экстенсина оказалась практически одинаковой.

Термоустойчивость экстенсина по аналогии с коллагеном обусловлена содержанием в нём оксипролина. Например, в экстенсине моркови и петрушки содержится около 5 % оксипролина, и сроки варки этих овощей примерно одинаковы. Экстенсин свеклы содержит 14 % оксипролина. Можно предположить, что относительно длительный срок варки свеклы обусловлен присутствием в ней белка клеточных стенок, достаточно устойчивого к действию тепла.

Между содержанием в клеточных стенках картофеля и корнеплодов экстенсина и длительностью их тепловой обработки какой-либо взаимосвязи не обнаружено.

Различия в продолжительности тепловой обработки разных сортов одного и того же вида овощей связывают с так называемой Са-осадительной способностью сока.

Технологические факторы. Способ обработки. При варке овощей в воде и на пару различий в сроках тепловой обработки не наблюдается, поскольку коэффициенты теплоотдачи воды и пара одинаковые. В СВЧ-аппаратах время обработки овощей резко сокращается. Так, картофель, нарезанный брусочками, в СВЧ-шкафу доходит до готовности за 5 мин, морковь - за 7

мин, свекла - за 10 мин, в то время как доведение их до готовности в воде требует соответственно 18, 58 и 70 мин.

При измельчении овощей процесс их варки в воде и на пару ускоряется. В этом случае имеет значение не столько форма нарезки, сколько толщина кусочков. Например, кубики моркови (с ребром 20 мм) варят до готовности в течение 20-40 мин, а ломтики толщиной 1-2 мм - 7-10 мин. Такие же кубики свеклы доходят до кулинарной готовности примерно за 1 ч, а ломтики - за 30-40 мин. При обработке овощей в СВЧ-шкафах их размеры практически не оказывают влияния на продолжительность тепловой обработки.

Температура варочной среды. Строение клеточных стенок и механизм их деструкции позволяют сделать вывод о том, что с повышением температуры гидротермической обработки овощей разрушение протопектина, гемицеллюлоз и белка экстенсина будет ускоряться и, следовательно, овощи скорее достигнут кулинарной готовности. С понижением температуры эти процессы будут замедляться. Обычно при варке и припускании овощей их нагревают до 100 °С и выдерживают при этой температуре до момента готовности. Опытным путём было установлено, что при снижении температуры только на 5-10 °С сроки тепловой обработки картофеля увеличиваются в 1,5-2 раза. При температуре 77-80 °С картофель можно довести до кулинарной готовности лишь после 6-часового нагревания. Нагревание овощей (картофель, морковь, капуста) в течение длительного времени при температуре 50-55 °С практически не вызывало их размягчения.

Реакция среды. Из кулинарной практики известно, что добавление в варочную среду лимонной, уксусной и молочной кислот приводит к удлинению сроков тепловой обработки овощей и уплотнению их консистенции. Так, если при изготовлении щей или борщей из квашеной капусты полагающийся по рецептуре картофель заложить одновременно с капустой или позже, он остается жестковатым. То же самое наблюдается и при изготовлении рассольников, если картофель закладывают вместе с солеными огурцами или после них. Свекла, тушенная с добавлением уксуса, оказывается

более твёрдой по консистенции, чем тушёная без уксуса. Объясняют это действием ионов H^+ на протопектин. Было установлено, что у таких овощей, как капуста, морковь, петрушка, при их варке в средах с различным значением рН по мере увеличения концентрации водородных ионов расщепление протопектина замедляется.

Однако имеются сведения о том, что у свеклы, а также груш, яблок, чернослива уменьшение степени расщепления протопектина наблюдается лишь до определенных значений рН (соответственно 5,7; 4,3-4,9; 5,1; 5,4). В более кислой среде расщепление протопектина увеличивается.

Если в варочную среду добавить щавелевую кислоту, то при любом значении рН длительность тепловой обработки овощей будет такой же, как и в водопроводной воде. Щавелевая кислота в этом случае является не только донором водородных ионов, но и осадителем Ca^{++} , способствующим расщеплению протопектина. Однако применять щавелевую кислоту в пищевых целях не допускается.

Таким образом, если при приготовлении пищевых продуктов подкисляют варочную среду (обычно до слабокислой реакции), варка овощей, как правило, замедляется. Поэтому с целью сокращения сроков варки и экономии тепловой энергии подкисление варочной среды следует производить в конце варки. Например, при тушении свеклы для борщей добавлять к ней уксусную кислоту для сохранения цвета рекомендуется в конце тушения, когда свекла уже размягчилась. При этом окраска последней восстанавливается и становится даже более яркой, чем при тушении с кислотой.

Выщелачивание. Удаление водорастворимых веществ из некоторых овощей приводит к удлинению сроков их варки. В практике с этим явлением можно встретиться при переработке картофеля. При длительном хранении очищенных клубней в воде происходит выщелачивание их поверхностных слоев. В процессе последующей варки эти слои относительно долго не размягчаются по сравнению с внутренними частями клубней. Более

длительная варка может привести к разрыву поверхностных слоёв и их отставанию вследствие повышения давления во внутренних слоях, обусловленного набуханием и клейстеризацией крахмальных зёрен. В результате внешний вид варёных клубней ухудшается. Кроме того, из такого картофеля невозможно приготовить пюре однородной консистенции. Поэтому длительное время хранить картофель в воде не рекомендуется не только потому, что при этом происходит потеря им некоторых пищевых веществ, но и потому, что это может привести к ухудшению его развариваемости.

В отдельных случаях процесс выщелачивания поверхностных слоёв клубней можно использовать для улучшения качества готового картофеля. Так, при использовании рассыпчатых сортов картофеля для приготовления гарнира из целых клубней, обточенных в виде бочонков, груш или цилиндров, подготовленные полуфабрикаты выдерживают некоторое время в проточной воде, а затем варят. При этом выщелоченный поверхностный слой, развариваясь в меньшей степени, чем внутренние слои клубня, предохраняет последние от распада.

Изменение массы. В процессе варки масса овощей и плодов в той или иной степени увеличивается за счёт поглощения воды гидрофильными полисахаридами: клетчаткой, гемицеллюлозами, пектиновыми веществами, крахмалом. Увеличение массы при этом может достигать 10 % и более. При последующем остывании часть воды испаряется, и масса овощей и плодов, как правило, становится меньше массы подготовленных к варке полуфабрикатов. Кроме того, из овощей и плодов в отвар переходит часть растворимых веществ, содержащихся в клетках, а также растворимых продуктов расщепления протопектина, гемицеллюлоз и экстенсина. Таким образом, в отличие от продуктов животного происхождения, уменьшение массы овощей и плодов происходит не за счёт выделения влаги денатурирующимися белками вместе с растворёнными в ней веществами, так как в овощах мало белков, а в основном за счёт испарения воды и потерь растворимых веществ в результате их диффузии.

В процессе припускания и тушения овощей (плодов) наблюдается уменьшение их массы, так как происходит значительное испарение из овощей влаги.

При обработке в СВЧ-аппаратах уменьшение массы овощей происходит только за счёт испарения воды. Потерь растворимых веществ в этом случае практически не происходит.

Потери массы при варке зависят от вида овощей, характера подготовки полуфабрикатов (неочищенные, очищенные, нарезанные) и технологических режимов обработки.

Яблоки и груши, очищенные и не очищенные от кожицы, с удалённым семенным гнездом при варке теряют 20 % массы. Потери массы для картофеля, капусты и корнеплодов, обработанных в СВЧ-шкафу без добавления воды, составляют примерно 30-35 %, с добавлением воды - не превышают установленных норм.

Диффузия растворимых веществ при гидротермической обработке овощей и плодов обусловлена тем, что белки цитоплазмы, тонопласта и плазмалеммы денатурируют, вследствие чего мембраны разрушаются, и растворимые вещества могут переходить из клеток в варочную среду. Диффузии этих веществ способствует также деструкция клеточных стенок паренхимной ткани. Диффузия начинается с поверхностных слоёв, концентрация веществ в которых с течением времени уменьшается.

Общие потери растворимых веществ при варке и припускании зависят от тех же факторов, что и потери общей массы. При варке неочищенного картофеля они незначительны и составляют 0,2 % массы сухого остатка. Из очищенных клубней в отвар переходит около 5 % общего содержания сухих веществ.

При варке неочищенных моркови и свеклы экстрагируется большее количество веществ, чем из картофеля, - 11-17 % сухой массы. Это связано с большим содержанием в этих овощах растворимых веществ, в частности сахаров. При варке очищенных корнеплодов потери растворимых веществ

достигают 16-18 % сухой массы.

Варка нарезанных кусочками свеклы, моркови и капусты белокочанной приводит к значительным потерям ими растворимых веществ, достигающим за счёт относительно большой удельной поверхности 1/3 сухой массы. В процессе припускания нарезанной моркови растворимых веществ теряется меньше, чем при варке (8-10 % сухого остатка).

Особо следует остановиться на потерях минеральных веществ, которые при варке могут оказаться значительными. При варке в воде и припускании овощи могут терять от нескольких процентов до половины содержащихся в них минеральных веществ. Так, при варке целых клубней картофеля теряется от 19 до 38 %, свеклы - от 26 до 42 %, моркови - от 18 до 48 % минеральных веществ в пересчёте на золу, содержащуюся в сыром продукте. При варке белокочанной капусты содержание минеральных веществ в ней может уменьшаться в зависимости от формы нарезки на 13-30 %.

В основном теряются такие элементы, как калий, натрий, магний и фосфор. Потери их составляют 20-50 % первоначального содержания этих элементов в сырых овощах. Кальция теряется значительно меньше, например, при варке корнеплодов его потери колебались в пределах от 4 до 12 % первоначального содержания. Происходят также и потери микроэлементов: железа, меди, марганца, цинка, йода, кобальта.

Варка овощей в подсоленной воде несколько замедляет диффузию минеральных веществ вследствие повышения их концентрации в варочной среде. Однако добавление поваренной соли при варке может усилить диффузию ионов кальция и магния, так как ионы электролитов, проникая в клетки, могут вытеснять находящиеся в них двухвалентные катионы.

В отвар из овощей переходят азотистые вещества в основном небелковой фракции. Так, при варке картофеля содержание аминокислот в нём снижается примерно на 15 %. Наиболее высокие потери наблюдаются для гистидина, аргинина, лизина. При варке белокочанной капусты потери свободных аминокислот достигают 58-70 %. После варки в капусте

практически не остается таких аминокислот, как треонин, триптофан, метионин.

Количество сахаров, переходящих из овощей в отвар, может достигать 1/3 их первоначального содержания.

Степень диффузии растворимых веществ зависит от того, в какую воду - холодную или горячую - закладывают овощи при тепловой обработке. При закладке очищенных или нарезанных овощей в горячую воду количество веществ, переходящих в отвар, снижается вследствие более кратковременного контакта продукта с водой.

Переходя в отвар, сахара, органические кислоты, минеральные вещества сообщают ему специфический вкус и аромат и обуславливают его пищевую ценность. В связи с этим отвары, получающиеся при варке очищенных клубне- и корнеплодов, а также капусты и других овощей, следует непременно использовать для изготовления супов или соусов.

Варка на пару значительно снижает потери растворимых веществ. Так, картофель при варке на пару теряет в 4-6 раз меньше растворимых веществ, чем при варке в воде.

В некоторых случаях доля растворимых веществ в общих потерях массы весьма значительна. Например, при варке белокочанной капусты 1/3 сухих веществ переходит в отвар, что составляет 3,3 % сырой массы, или 2/5 общих потерь. При варке моркови потери растворимых веществ (1,7 % сырой массы) превышают нормируемые потери массы (0,5 %).

Изменение массы овощей при варке и припускании может колебаться в ту или другую сторону от установленных норм, что зависит от качества сырья. Например, для свеклы, моркови и петрушки, только что убранных с поля или хранившихся при оптимальных условиях, потери массы могут превышать установленные нормы и достигать иногда 8-11 %. Если же корнеплоды имеют несколько ослабленный тургор (подвяленные), то в процессе варки они не только не теряют массы, но даже дают привар, достигающий иногда 3-4 %. В последнем случае происходит поглощение воды корнеплодами. Диффузия же

растворимых веществ при различных потерях массы остаётся примерно на одном и том же уровне. Поэтому судить об изменении пищевой ценности овощей и плодов при варке по изменению их массы не всегда правомерно.

Изменение цвета. При кулинарной обработке продуктов в ряде случаев происходит изменение их цвета в результате нарушения структуры пигментов, которые в них содержатся, или вследствие образования новых окрашенных веществ. Под пигментами подразумевают окрашенные вещества, входящие в состав ткани продуктов. Изменение окраски происходит у овощей с зелёным, белым, краснофиолетовым цветом. Овощи с жёлтой и оранжевой окраской не изменяют её, поскольку каротиноиды, обуславливающие такую окраску, устойчивы к тепловой обработке.

Весьма распространёнными пигментами в продуктах растительного и животного происхождения являются порфирины, представленные в продуктах растительного происхождения хлорофиллом, а в продуктах животного происхождения - гемом, который в соединении с белком глобином определяют термином «миоглобин».

Хлорофилл. Зелёный цвет в шпинате, щавеле, винограде, крыжовнике, горохе, стручковых, бобовых обусловлен присутствием пигмента хлорофилла. В продуктах он содержится в хлоропластах, находящихся в цитоплазме, в устойчивом к внешним воздействиям сложном комплексе с липоидами и белками в количестве до 100-200 мг% в двух формах - хлорофилл-а и хлорофилл-б.

Хлорофилла содержится во всех зелёных растениях. В основе молекулы хлорофилла находится порфиновое ядро из четырёх пироль-ных колец. Эмпирическая формула хлорофилла-а с сине-зеленой окраской - свидетельствует, что он представляет собой сложный эфир двухосновной кислоты с двумя спиртами - метиловым и фитолом. На долю хлорофилла-а в продуктах приходится до 75 % от общего содержания пигмента.

Хлорофилл-б отличается тем, что в его состав входит на один атом кислорода больше и на два атома водорода меньше, чем в хлорофилл-а.

При варке овощей вследствие разрушения нативного комплекса, в котором находится пигмент, хлорофилл вступает в реакцию с органическими кислотами или кислыми солями кислот клеточного сока (рН среды от 5,0 до 6,5). При этом магний в хлорофилле замещается двумя атомами водорода, и образуется новое соединение зеленобурого цвета - феофитин-а. В сырых продуктах эта реакция не происходит, так как хлорофилл отделён от органических кислот, содержащихся в вакуолях, тонопластом. Хлорофилл находится в комплексе с белком и защищён от внешних воздействий. Разрушение нативного комплекса хлорофилла может наблюдаться в сырых овощах в результате механических повреждений листьев зелёных растений и нарушения целостности клеток паренхимной ткани. В местах повреждения появляются бурые пятна.

При тепловой обработке цитоплазма и тонопласт разрушаются из-за коагуляции белков, находящихся в комплексе в слое тонопласта. Белок из-за денатурации разрушается, и органические кислоты начинают взаимодействовать с хлорофиллом.

Чем выше содержание кислот в клеточном соке и дольше продолжается обработка, тем большая часть хлорофилла превращается в феофитин. Щавель, содержащий в значительном количестве щавелевую кислоту (до 0,6-0,9 % в расчёте на щавелево-калиевую соль), всегда значительно изменяет свой цвет при варке.

Степень изменения окраски зелёных овощей зависит:

- от продолжительности тепловой обработки;
- концентрации органических кислот в продукте и в варочной среде.

Чем длительнее варятся овощи, тем в большей степени они буреют из-за образования феофитина. Поэтому для сохранения нативной структуры хлорофилла в овощах их надо варить как можно быстрее и в большом количестве воды (3-4 л/кг - для снижения концентрации кислот), при бурном кипении и открытой крышке (для улетучивания органических кислот). Соблюдение всех этих условий замедлит образование феофитина. При

подобном способе обработки овощей повышается скорость диффузии кислот клеточного сока в окружающую среду и частично удаляются летучие кислоты с водяным паром.

Зелёные овощи лучше сохраняют цвет при варке в жёсткой воде. Содержащиеся в ней магниевые и кальциевые соли могут нейтрализовать часть органических кислот и кислых солей клеточного сока.

Зелёные овощи хорошо сохраняют окраску при добавлении в варочную среду небольшого количества питьевой соды вследствие нейтрализации кислот клеточного сока и омыления хлорофилла с образованием натриевой соли исходной двухосновной кислоты, метилового спирта и фитола. Как образующиеся двухосновные кислоты хлорофилла-а и хлорофилла-б, так и их соли (хлорофиллин-а) обладают интенсивной зелёной окраской. При этом овощи сохраняют окраску и приобретают её в более интенсивном виде. Однако следует учитывать, что подщелачивание среды влечёт за собой интенсивное разрушение витамина С.

Зелёные овощи могут приобретать при варке и припускании и другие оттенки, обусловленные изменением уже образовавшегося феофитина. При наличии в варочной среде ионов железа, олова, алюминия и меди хлорофилл, вследствие замены магния на эти элементы, образует соединения с коричневой (железо), сероватой (олово и алюминий) и ярко-зеленой (медь) окраской.

Миоглобин - это хромопротеид, состоящий из белка глобина (94 %), обладающего основным характером, и пигмента гема (4,5 %), представляющего собой железосодержащее производное порфиринового ядра с кислым характером.

Гем может присоединять кислород без изменения валентности железа (двухвалентного) с образованием оксимиоглобина, обладающего более яркой окраской, чем миоглобин. Поэтому вариации окраски различных видов мяса и разных мышц одной туши зависят от степени перехода миоглобина в оксимиоглобин. В мышечной ткани крупного рогатого скота было определено

370 мг% миоглобина, а в яркоокрашенных мышцах свиной туши - 144 мг%, в слабоокрашенных - 79 мг%.

В ходе тепловой обработки мяса глобин при температурах порядка 70-80 °С денатурирует и утрачивает связь с гемом, который окисляется с переходом двухвалентного железа в трехвалентное. Образующийся метмиоглобин сообщает мясу, подвергнутому тепловой обработке, серую окраску.

Добавление при производстве солонины или колбас нитратов или нитритов натрия (или калия) ведёт к их взаимодействию с миоглобином и образованию нитрозомиоглобина (NO-миоглобин), наличие которого придаёт изделиям розовато-красный цвет.

Сохранение красно-розовой окраски сваренным мясом (розоватая окраска или отдельные красноватые пятна) свидетельствует о сомнительной свежести мяса или бульона.

Когда отмечают сомнительную свежесть мяса, имеют в виду, что при хранении мяса, особенно упакованного с ограниченным доступом воздуха, в нём накапливаются первичные, вторичные, а также третичные амины и аммиак. Указанные соединения производят на миоглобин эффект, аналогичный нитратам и нитритам, с образованием устойчивых розово-красных гемохромогенов.

В несвежем бульоне рН среды изменяется или в кислую сторону, если бульон прокис, или в щелочную под действием гнилостной микрофлоры. В щелочной среде гем денатурированного миоглобина имеет красную окраску, что можно проверить, сварив мясо с добавлением пищевой соды.

Производные флавона, меланины. Овощи с белой окраской (картофель, лук репчатый, капуста белокочанная) в процессе тепловой кулинарной обработки приобретают желтоватую окраску или темнеют.

Пожелтение указанных продуктов связывают с гидролизом содержащихся в них бесцветных флавоновых гликозидов. Последние гидролизуются при тепловой обработке с отщеплением агликона, представляющего собой оксипроизводные флавона или флавонола,

растворимого в воде и обладающего желтой окраской, интенсивность которой зависит от количества и положения гидроксильных групп. Наиболее интенсивно окрашены те из них, которые содержат гидроксилы в ортоположении. Ярко-желтая окраска картофеля, очищенного щелочным или парощелочным способом, в ходе тепловой кулинарной обработки обусловлена этими соединениями.

Оксипроизводные флавонола могут давать соединения, окрашенные в другие цвета, и сообщать овощам те или иные оттенки. Если в варочной среде присутствуют ионы железа, то с его солями оксипроизводные флавонола образуют соединения, окрашенные первоначально в зеленый цвет, переходящий затем в коричневый. Это потемнение овощей ухудшает их внешний вид. Соли железа попадают со стенок плохо луженных котлов или с поврежденной эмалью, поэтому не рекомендуется подвергать овощи обработке в такой посуде.

Потемнение на воздухе очищенных или разрезанных картофеля, яблок, грибов и других плодов и овощей связано с превращениями содержащихся в этих продуктах фенольных соединений. Подобными соединениями являются, в частности, тирозин и хлорогеновая кислота, ферментативное окисление которых происходит в сырых продуктах и может протекать на начальной стадии тепловой обработки. При накоплении хлорогеновой кислоты в процессе хранения степень потемнения во время обработки усиливается. Темные пятна необходимо удалять, что ведёт к увеличению отходов.

Склонность к потемнению различных сортов картофеля прямо связана с содержанием в нём полифенолов и активностью полифенолоксидаз. В быстро темнеющем картофеле сорта Вольтман активность ферментов, окисляющих тирозин, в 2,7 раза выше, чем в картофеле сорта 8670, не склонном к потемнению.

Образующиеся на первых этапах процесса под действием полифенолоксидаз фенолы в ходе последующих изменений, в том числе реакций уплотнения, образуют темноокрашенные соединения - меланины (черный

пигмент).

Наряду с ферментативными превращениями продукты окисления полифенольного комплекса, в особенности типа хинонов, могут активно участвовать в химических превращениях и взаимодействовать как с сахарами, так и с аминокислотами. Конечными продуктами протекающих процессов являются окрашенные соединения типа мелано- идинов. В отличие от меланоидинообразования, реакции хинонов с аминокислотами называют полифеноламиными. Интенсивность этих реакций возрастает при тепловой обработке продуктов.

В яблоках в качестве производных флавонов и антоцианов отмечены катехины, содержащиеся в комплексе дубильных веществ. На воздухе указанные соединения подвергаются окислению с образованием тёмноокрашенных веществ - флобафенов. С целью исключения потемнения очищенных яблок их следует хранить в подкисленной воде.

Потемнение в результате изменения полифенолов и реакции меланоидинообразования происходит в овощах и плодах с любой окраской.

Антоцианы - это пигменты, обуславливающие окраску ягод клюквы, смородины, черники, малины, земляники, плодов вишни, темноокрашенных сортов черешни и сливы, а также кожицы некоторых сортов яблок, груш и винограда. Антоцианы представляют собой полифенольные соединения из группы флавоноидов. По химической природе они близко стоят к часто сопутствующим им в растениях флавонам и катехинам. Это моно- и дигликозиды, распадающиеся при гидролизе на сахар и агликоны антоцианидины. Антоцианы растворимы в воде. В растениях содержатся одновременно различные антоцианы, как в свободном состоянии, так и в связанной форме в виде гликозидов. При этом гликозиды определяют термином «антоцианины», а свободные антоцианы - «антоцианидины».

В отличие от бесцветных флавоновых гликозидов антоцианы окрашены в красный, пурпурный, фиолетовый или синий цвета, что зависит от присутствия в них того или иного антоцианидина. Различают несколько

антоцианидинов: пеларгонидин, цианидин, пеонидин, дельфинидин, петунидин и мальвидин.

Присутствие в плодах и ягодах различных антоцианов в сочетании с другими пигментами обуславливает те или иные оттенки их окраски. Окраска антоцианов зависит от рН среды. В кислой среде они красные, в нейтральной - фиолетовые, в щелочной - синие. Причем окраска антоцианидинов сохраняется в форме гликозидов, аглюконом которых они являются.

При механической обработке ягод и плодов антоцианы могут подвергаться окислительной деструкции, а также вступать в реакции с металлами, в результате чего их окраска изменяется.

Интенсивность изменения окраски отжатого из ягод сока при хранении вследствие воздействия кислорода воздуха и света зависит от кислотности сока: чем она выше, тем лучше сохраняется окраска. Наименьшие изменения окраски наблюдаются при рН среды 2,0. При рН среды 3,0-4,0, что характерно для сока большинства ягод и плодов, наиболее стабильны при хранении сока пигменты вишни, затем - черники и земляники. Существующую практику разводить полученный сок кипяченой водой перед его использованием нельзя считать обоснованной с точки зрения сохранения его окраски, так как это повышает рН сока. С целью сохранения окраски соков при хранении целесообразно добавлять в них полагающуюся по рецептуре лимонную кислоту.

Изменение окраски соков может быть обусловлено попаданием в них ионов железа и меди из водопроводной воды, в которой продукты промывали, или из оборудования, в котором их измельчали. Указанные металлы переменной валентности могут выступать в качестве катализаторов процесса окисления антоцианов или вступать с ними во взаимодействие с изменением при этом окраски. Например, с солями трёхвалентного железа антоцианы образуют комплексы голубой или синей окраски, с солями олова - фиолетовой.

В процессе варки ягод и плодов их окраска изменяется. При их

нагревании до 50 °С активизируются окислительные ферменты, вызывающие разрушение антоцианов. Последующее повышение температуры обуславливает термическую деградацию ферментов, и окраска продуктов стабилизируется. Считается, что стабилизация окраски ягод и плодов происходит при температуре 70 °С, когда ферменты инактивированы, а термической деградации антоцианов практически не происходит.

Обычно ягоды, а также вишню и черешню при изготовлении компотов не варят, а заливают охлаждённым сиропом, что способствует сохранению окраски. При изготовлении киселей, желе, муссов проваривают только мякоть, а сок добавляют в конце варки. Это также сохраняет окраску продукта.

Эффект pH среды на изменение окраски антоцианов при тепловой обработке ягод и плодов аналогичен влиянию pH на хранение плодово-ягодных соков, поэтому варочную среду целесообразно подкислять.

Рубробрасилхлорид - пигмент краснокочанной капусты, который подобно антоцианам изменяет свою окраску в зависимости от pH среды. При pH среды 2,4-4,0 капуста имеет пурпурную окраску, при pH среды 4,0-6,0 - переходные фиолетовые оттенки, при pH среды 6,0 она приобретает синюю окраску и в щелочной среде (pH среды до 9,0) становится зеленой.

Беталаины свеклы являются самостоятельными пигментами и в зависимости от окраски подразделяются на две группы: красные - бетацианины и жёлтые - бетаксантины. Их соотношение обуславливает различия в оттенках тех или иных сортов свеклы (пурпурный и жёлтый соответственно). По количественному содержанию в продукте преобладают первые, на долю которых может приходиться до 95,0 % от общего содержания пигментов.

При тепловой обработке пигменты более или менее разрушаются, причём пурпурный, по химической структуре представляющий собой моногликозид, аглюконом которого является бетанин или изобетанидин, менее устойчив к действию тепла, чем жёлтый, следовательно, окраска становится менее интенсивной.

Из группы бетацианинов в свекле основным пигментом является бетанин (75-95 % общего содержания красных пигментов); в меньших количествах содержатся бетанидин, пробетанин и их изомеры. В группе бетаксантинов до 95,0 % общего содержания пигментов приходится на долю вульгаксантина-I, помимо которого содержится также вульгаксантин-II. Общее содержание и соотношение указанных пигментов определяет окраску и оттенки корнеплодов.

Бетанин подвергается обратимому гидролизу с образованием циклодифенилаланина и беталамиковой кислоты, а также необратимой деструкции. В результате интенсивность окраски свеклы снижается с возможным появлением буроватого оттенка из-за большей устойчивости желтого пигмента. Вследствие обратимости гидролитического изменения бетанина окраска сваренной свеклы при хранении может частично восстанавливаться.

Общее количество бетанина, подвергшегося необратимой деструкции при тепловой кулинарной обработке корнеплода, достигает 50 %. Степень разрушения пигмента зависит от ряда факторов: продолжительности и способа нагревания, характера первичной обработки корнеплода, концентрации в нём пигмента и реакции среды.

Несмотря на значительную продолжительность обработки, в наибольшей степени пигмент сохраняется в случае варки корнеплода в кожице, так как в этом случае резко снижается диффузия пигмента в окружающую среду, его контакт с кислородом и ионами металлов с переменной валентностью, катализирующих его окисление. Аналогичный результат имеет место при запекании корнеплодов.

Чем выше концентрация пигментов, тем лучше они сохраняются, поэтому рекомендуется свёклу варить в кожице. В этом случае изменение окраски - минимальное. При варке очищенной свеклы её цвет изменяется в большей степени: часть бетанина переходит в варочную среду, его концентрация в самой свекле уменьшается, что и приводит к ослаблению

интенсивности её окраски. При варке и припускании свеклы, нарезанной кусочками, диффузия красящих веществ увеличивается, и кусочки свеклы могут приобрести бурую окраску.

В меньшей степени пигмент разрушается при рН среды 5,8. Однако при тушении или припускании свеклы обработку ведут в подкисленной среде, так как в этом случае окраска корнеплода лучше сохраняется, а иногда и усиливается. Сохранность окраски объясняется не лучшей сохранностью пигмента, а зависимостью интенсивности окраски агликона бетанина - бетанидина от рН среды. Бетанидин при рН среды менее 2,0 имеет фиолетовую окраску, а в растворах с более высоким значением рН среды - красную. Подкисление среды не предотвращает разрушения пигментов, но сохранившийся пурпурный пигмент имеет более яркую окраску.

Приобретение свеклой бурой окраски в процессе тепловой кулинарной обработки связывают с образованием соответственно окрашенных веществ - продуктов гидролиза бетанина. Беталамиковая кислота может образовывать соединения типа меланоидинов, а циклодиоксифенилаланин - соединения типа меланинов.

Ранее распространенное утверждение о непосредственном участии исходного жёлтого пигмента - вульгаксантина-I в формировании бурой окраски корнеплода весьма сомнительно, так как по скорости деструкции при тепловой обработке корнеплода он превосходит бетанин. Энергия активации и период полураспада для вульгаксантина-I составляют 16,5 ккал/моль и 15,4 мин при 85,5 °С и рН среды 5,8, а для бетанина - соответственно 19,6 ккал/моль и 21,7 мин.

Цвет изменяется при жарке в результате тех же причин, что при варке и припускании. Образовавшаяся на поверхности жареных овощей жёлто-коричневая окраска связана с меланоидинообразованием, так как влага с поверхности испаряется, концентрация редуцирующих сахаров и аминокислот увеличивается и реакция протекает быстрее.

В поверхностном слое сахара могут достичь процесса карамелизации

при жарке, запекании, так как тепловая обработка осуществляется в обезвоженных слоях.

Окраску усиливают жиры, в которых производится жарка. Они участвуют в образовании вкуса и аромата, свойственных жареным изделиям.

Каротиноиды представляют обширную группу растительных и животных пигментов жёлтого, оранжевого или красного цвета.

Структуру молекул каротиноидов можно рассматривать как продукт конденсации восьми или менее изопреновых групп, которые образуют ненасыщенную углеводородную цепочку, на одном или обоих концах замкнутую в шестичленные циклы. В молекуле каротиноидов имеется от 7 до 12 двойных связей, от количества которых зависит цвет пигментов: чем их больше, тем цвет пигмента ближе приближается к красному.

Каротиноиды растворимы в жирах и жирорастворителях. Они могут иметь спиртовые, кето- и карбоксильные группы, образовывать комплексы с белками.

В процессе тепловой обработки любым способом окраска заметно не изменяется. При варке на пару обнаруживается в моркови больше каротиноидов (16,7-18,4 мг/100 г), чем в сырой (13,6 мг/100 г). Увеличение содержания каротиноидов при варке объясняется разрушением белково-каротиноидных комплексов и высвобождением каротиноидов. При жарке часть каротиноидов переходит в жир, который интенсивно окрашивается, а окраска овощей снижается.

К каротиноидам относятся каротины, ксантофиллы и ликопин.

Каротин - оранжево-желтый пигмент, который содержится в клеточных структурах (пластидах) растительной ткани в различных изомерных формах.

Из овощей с высоким содержанием каротина в кулинарной практике широко используют морковь. Чем выше содержание каротина в моркови, тем интенсивнее она окрашена. Из общего количества каротина в красных сортах моркови на долю Р-каротина приходится до 90 %, в оранжевых - до 66 %, остальное составляет а-каротин. Концентрация каротина в корнеплодах

понижается от внешних слоев к внутренним. В процессе хранения моркови содержание в ней каротина практически не изменяется.

В процессе тепловой кулинарной обработки каротиноиды, в том числе каротин, заметно не разрушаются и окрашенные ими овощи свой цвет также заметно не изменяют.

В процессе пассерования моркови, томата-пюре или томата-пасты, а также жарки томатов, тыквы содержащиеся в них каротиноиды частично переходят в жир и сообщают ему соответствующую окраску. Для моркови это количество составляет около 20 % от общего содержания каротина в корнеплоде.

Ксантофиллы - преимущественно желтые пигменты. По химической природе они являются диоксипроизводными каротинов и совместно с ними формируют окраску растительных продуктов.

В животных продуктах ксантофиллы обуславливают цвет яичного желтка, а также цвет панциря ракообразных после тепловой обработки, когда содержащийся в комплексе белок денатурирует.

Ликопин - красный пигмент, изомер каротиноидов. Интенсивная оранжево-красная окраска ликопина обусловлена большим числом двойных связей, чем у каротинов. Ликопин является основным красящим веществом томатов.

Сернистое железо. В ходе тепловой обработки яиц имеет место деструкция белков с выделением сероводорода, причём в большем количестве выделение сероводорода отмечено для белка. Вследствие взаимодействия выделяющегося сероводорода с железом, входящим в состав желтка, на поверхности последнего образуются темноокрашенные соединения (сернистое железо), характерные для сваренных вкрутую яиц. Процесс можно предотвратить, если тотчас после окончания варки яйца охладить в воде. За счёт понижения давления газа выделяющийся сероводород перемещается в наружные части яиц, и образования заметного количества сернистого железа не наблюдается.

Изменение витаминов. Содержащиеся в овощах и плодах витамины при варке, припускании и тушении в той или иной степени разрушаются. Наиболее устойчивы к действию тепловой обработки каротины.

Витамины группы В частично переходят в отвар и разрушаются. Наибольшая степень разрушения наблюдается у витамина В6: при варке шпината его содержание в продукте уменьшается на 40 %, белокочанной капусты - на 36 %, картофеля - на 27-28 %, моркови - на 22 %. Несколько меньше при варке теряется тиамин и рибофлавин - около 20 %; примерно 2/3 сохранившихся в овощах витаминов переходят в отвар.

Значительным изменениям подвергается витамин С, который частично переходит в отвар и разрушается. При варке картофеля потери витамина С составляют около 30 %. При варке белокочанной капусты более 40 % аскорбиновой кислоты переходит в отвар и около 1/5 её первоначального содержания разрушается. Припускание сопровождается разрушением 66 % витамина С, содержащегося в свежей капусте.

Однако при тепловой обработке таких овощей, как помидоры, капуста брюссельская, кольраби, разрушения витамина С практически не происходит.

Степень разрушения витамина С при варке и припускании зависит от многих факторов: содержания аскорбиновой кислоты в овощах, скорости их нагрева, продолжительности воздействия тепла, длительности хранения варёных овощей, присутствия различных веществ, ускоряющих или замедляющих процесс разрушения, а также от реакции среды.

Содержание аскорбиновой кислоты в овощах и плодах уменьшается в процессе их хранения.

При варке и припускании овощей в осенний период потери витамина С меньше потерь, которые имеют место весной. Например, в очищенном картофеле осенью они составили 0-10 %, весной (в тех же условиях варки) - около 25 %. В очищенном картофеле осенью соответственно разрушилось 15-35 % витамина С, весной - более половины. При варке белокочанной капусты (сорт Подарок) осенью потери витамина С составили 2-3 % его

первоначального содержания, весной - 30 %. Таким образом, чем выше содержание витамина С в овощах, тем меньше он подвергается разрушению. Однако при варке других сортов капусты (Амагер, Белорусская, Слава) потери аскорбиновой кислоты в осенний и весенний периоды были примерно одинаковыми либо в весенний период меньше, чем осенью.

Нарезка овощей и плодов приводит к увеличению диффузии растворимых веществ, в том числе и витамина С. Концентрация аскорбиновой кислоты в нарезанных кусочках уменьшается, вследствие чего витамин С разрушается в большей степени, чем в целых овощах.

Чем быстрее нагреваются овощи при варке, тем меньше разрушается аскорбиновой кислоты. Например, при варке картофеля с погружением его в холодную воду разрушалось 35 % витамина С, в горячую воду - всего лишь 7 %. Ускорение нагрева овощей обуславливает инактивацию ферментов, переводящих аскорбиновую кислоту в дегидроформу, вследствие чего витамин С лучше сохраняется. Поэтому закладка овощей перед варкой в кипящую воду целесообразна с точки зрения не только уменьшения диффузии растворимых веществ, но и предохранения витамина С от разрушения.

Варка или припускание овощей и плодов в течение более длительного времени, чем это требуется для доведения их до готовности, может привести к излишней потере витамина С. При варке нельзя допускать сильного выкипания жидкости, чтобы не происходило окисление аскорбиновой кислоты от контакта с кислородом воздуха и её последующее разрушение. Поэтому овощи нужно варить при умеренном кипении и при закрытой крышке (кроме овощей с зеленой окраской).

При жаренье, пассеровании и запекании овощей содержание в них витаминов также уменьшается. Потеря витамина В6 при жаренье картофеля наблюдается примерно в тех же количествах, что и при варке. Что касается витамина С, то в процессе жаренья он разрушается в меньшей степени, чем при гидротермической обработке, так как жир, обволакивая кусочки овощей, предохраняет их от соприкосновения с кислородом воздуха.

При изготовлении изделий из овощной котлетной массы (котлеты, зразы, крокеты, запеканки), когда тепловое воздействие чередуется с механической обработкой, потери витамина С достигают 90 % и более.

Разрушение аскорбиновой кислоты может происходить и при длительном хранении вареных овощей, как в горячем состоянии, так и при комнатной температуре либо в холодильном шкафу. За 3 ч хранения варёных овощей в остывшем состоянии может разрушиться до 20-30 % витамина С, а после суточного хранения в овощах остаётся только около половины его первоначального содержания в варёных овощах.

Различные вещества, содержащиеся в варочной среде, могут ускорять разрушение аскорбиновой кислоты или способствовать её сохранению. Ионы меди, железа, марганца, содержащиеся в водопроводной воде или попадающие в варочную среду со стенок посуды, катализируют разрушение витамина С. Наибольшим каталитическим действием обладают ионы меди. Железо и марганец в значительно меньшей степени способствуют разрушению витамина С, хотя железо может усиливать каталитическое действие меди.

Каталитическое действие меди зависит от реакции среды. В кислой среде оно проявляется в меньшей степени. Так, нагревание растворов аскорбиновой кислоты при рН среды 5 привело к разрушению 74 % витамина С, а при рН среды 3 - только 9,3 %.

Некоторые вещества, переходящие в варочную среду из пищевых продуктов, обладают защитным действием по отношению к витамину С. Степень разрушения аскорбиновой кислоты в овощах при тепловой обработке всегда бывает меньше, чем при нагревании её растворов той же концентрации. Содержащиеся в продуктах аминокислоты, крахмал, витамины (А, Е, тиамин), пигменты (антоцианы, флавоны, каротиноиды) и другие вещества в той или иной степени предохраняют витамин С от разрушения. Так, при варке картофеля в мясном бульоне, содержащем аминокислоты, витамин С практически полностью сохраняется, в то время как при варке в воде его

потеря составляет около 30 %.

При варке овощей в кислой среде (например, при добавлении в супы томатной пасты, солёных огурцов и др.) витамин С сохраняется лучше, что связано с ослаблением действия ионов меди.

Чтобы сохранить в овощных блюдах как можно больше витамина С, нужно строго соблюдать технологические режимы, способствующие стабилизации аскорбиновой кислоты:

- обеспечивать быстрый нагрев овощей до момента закипания;
- варить при умеренном кипении и не допускать выкипания жидкости;
- не превышать сроков тепловой обработки, предусмотренных для доведения овощей до готовности;
- не допускать длительного хранения готовых изделий из овощей;
- использовать отвары от очищенных овощей для приготовления супов и соусов.

Список используемой литературы

1. Закревский, В.В. Безопасность пищевых продуктов и биологически активных добавок к пище [Текст] : практическое руководство / В.В. Закревский. - СПб.: Гиорд, 2004. - 280 с.
2. Корячкина, С.Я., О.М. Пригарина Научные основы производства продуктов питания. [Текст] : учебник / С.Я. Корячкина, О.М. Пригарина. – Орел, 2011. – 392 с.
3. Матвеева, И.В. Биотехнологические основы хлебопекарного производства [Текст] : учебник / И.В. Матвеева, И.Г. Белявская. - М.: ДеЛи принт, 2001. – 220 с.
4. Мачихин, Ю.А. Инженерная реология пищевых материалов [Текст] : учебник / Ю.А. Мачихин, С. А. Мачихин. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. - 216 с.
5. Мелькина, Г.М. Введение в технологии продуктов питания [Текст] : лабораторный практикум / Г.М. Мелькина [и др.]. - М.: Колос, 2005. - 248 с.
6. Нечаев, А. Л. Технологии пищевых производств [Текст] : учебник/ А. Л. Нечаев [и др.]. - М.: Колос, 2005. - 60 с.

Учебное издание

**Физико-химические основы
производства пищевых продуктов**

Учебное пособие для обучающихся
по направлениям подготовки

19.03.04 Технология продукции и организация
общественного питания; 19.03.01 Биотехнология; 19.03.03 Продукты
питания животного происхождения

Составитель: **Кобыляцкий Павел Сергеевич**

Издается в авторской редакции

Подписано в печать 10.05.2019 г. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Гарнитура шрифта Times.

Усл. печ. л. 17,0. Уч.-изд.л. 19,0

Тираж 300. Заказ № 185

Издательство Лик 346430, г. Новочеркасск, пр. Платовский, 82 Е

тел. 8(8635)226-442, 8-918-518-04-29, center-op@mail.ru

Отдел оперативной полиграфии НИМИ Донской ГАУ

346428, г. Новочеркасск, ул. Пушкинская, 111

