

С.Я. Корячкина
О.М. Пригарина

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ
ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКТОВ
ПИТАНИЯ**



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ – УЧЕБНО-НАУЧНО-
ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ КОМПЛЕКС»

С.Я. Корячкина, О.М. Пригарина

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

Рекомендовано ФГБОУ ВПО «Госуниверситет-УНПК»
для использования в учебном процессе в качестве учебного пособия
для высшего профессионального образования

Орел 2011

УДК 664(075)
ББК 36-1я7
К70

Рецензенты:

кандидат технических наук, доцент кафедры
«Технология хлебопекарного, кондитерского и макаронного производства»
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего профессионального образования
«Государственный университет – учебно-научно-
производственный комплекс»
Н.А. Березина,

кандидат сельскохозяйственных наук, профессор кафедры
«Товароведение и экспертиза товаров»
Государственного образовательного учреждения
высшего профессионального образования
«Орловский государственный институт экономики и торговли»
Р.С. Музалевская

Корячкина, С.Я.

К70 Научные основы производства продуктов питания: учебное пособие для высшего профессионального образования / С.Я. Корячкина, О.М. Пригарина. – Орел: ФГБОУ ВПО «Госуниверситет-УНПК», 2011. – 377 с.

В учебном пособии рассмотрены технологические процессы производства и свойства продуктов питания растительного происхождения, изменения основных веществ пищевых продуктов.

Предназначено для студентов 3-го курса высших учебных заведений, обучающихся по специальностям 260201 «Технология хранения и переработки зерна», 260202 «Технология хлеба, кондитерских, макаронных изделий», по направлению подготовки дипломированных специалистов 260100 «Продукты питания из растительного сырья», изучающим дисциплину «Научные основы производства продуктов питания». Разработано с учётом требований ныне действующих нормативных документов.

УДК 664(075)
ББК 36-1я7

© ФГБОУ ВПО «Госуниверситет-УНПК», 2011

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава 1. Характеристика технологического процесса производства пищевой продукции	6
1.1. Механические процессы	8
1.2. Гидромеханические процессы	10
1.3. Тепловые процессы	10
1.3.1. Основные способы тепловой обработки продуктов	11
1.3.2. Комбинированные способы тепловой обработки.....	15
1.3.3. Вспомогательные приемы тепловой обработки.....	15
1.4. Принципы и методы консервирования.....	16
Глава 2. Технологические свойства пищевых продуктов	22
2.1. Структурно-механические свойства пищевых продуктов.....	22
2.2. Состояние влаги в продуктах	31
2.3. Набухание и студнеобразование	42
2.3.1. Набухание	42
2.3.2. Студнеобразование	44
2.4. Эмульсионные и пенообразные структуры	52
2.4.1. Эмульсионные структуры	52
2.4.2. Пенообразные структуры.....	59
2.5. Адгезионные свойства пищевой продукции	65
Глава 3. Изменения основных веществ в процессе приготовления пищевых продуктов.....	70
3.1. Изменения углеводов при технологической обработке пищевых продуктов.....	70
3.1.1. Гидролиз дисахаридов и полисахаридов	72
3.1.2. Брожение.....	74
3.1.3. Карамелизация	81
3.1.4. Меланоидинообразование.....	86
3.1.5. Изменение крахмала при технологической обработке.....	96
3.1.6. Структурно-функциональные свойства полисахаридов в пищевых продуктах	120
3.2. Физико-химические свойства и изменения белков при технологической обработке продуктов.....	164
3.2.1. Общая характеристика белков пищевых продуктов.....	164
3.2.2. Строение белков.....	165
3.2.3. Технологические свойства белков	172

3.2.4. Изменения белков в процессе производства пищевых продуктов.....	227
3.2.5. Белки основных пищевых продуктов	254
3.3. Физико-химические свойства и изменения жиров при технологической обработке пищевых продуктов	265
3.3.1. Окисление жиров при тепловой обработке пищевых продуктов.....	267
3.3.2. Гидролиз жиров при тепловой обработке пищевых продуктов.....	270
3.3.3. Изменение жира при варке продуктов.....	270
3.3.4. Изменение жира при жарке продуктов	274
Глава 4. Первичная и тепловая обработка плодов и овощей.....	289
4.1. Первичная обработка плодов и овощей.....	289
4.1.1. Строение тканей овощей и плодов	289
4.1.2. Особенности химического состава отдельных структурных элементов тканей овощей и плодов.....	291
4.1.3. Первичная обработка овощей и плодов.....	302
4.2. Тепловая обработка плодов и овощей.....	306
4.2.1. Физико-химические изменения, происходящие при гидротермической обработке овощей и плодов	306
4.2.2. Особенности физико-химических изменений, происходящих при жаренье, пассеровании и запекании плодов и овощей	334
Глава 5. Первичная и тепловая обработка круп, бобовых и макаронных изделий.....	339
5.1. Первичная обработка круп, бобовых и макаронных изделий ...	341
5.2. Тепловая обработка круп, бобовых и макаронных изделий	343
5.2.1. Изменение физико-химических свойств круп, бобовых и макаронных изделий при тепловой обработке.....	346
Глава 6. Изменение вкуса и аромата пищевых продуктов при технологической обработке	352
Глава 7. Технологические принципы и совершенствование технологии производства пищевой продукции.....	366
7.1. Технологические принципы	366
7.2. Совершенствование технологии производства пищевой продукции	368
Литература.....	371

ВВЕДЕНИЕ

Потребность в пище – извечная потребность всего живого. Однако наука о питании имеет эволюционный характер, а не есть набор раз и навсегда установленных истин. Физиологические потребности человека в основных пищевых веществах и энергии изменяются вместе с изменениями условий труда и быта. Не остаются неизменными набор и качество продовольственного сырья и продуктов питания, технологические приемы их переработки и хранения, существенно влияющие на химический состав и питательную ценность этих продуктов. И от качества научных разработок в пищевой промышленности, а затем производства и продвижения на рынке продуктов питания, выполнения медико-биологических требований в соответствии с современной наукой о питании зависит эффективность осуществления его защитной и оздоровительной функции для человека в быстро меняющемся мире.

Основными задачами научных основ производства продуктов питания являются повышение качества продуктов питания, их биологической ценности и вкусовых достоинств, улучшение ассортимента выпускаемой продукции.

Предмет дисциплины «Научные основы производства пищевых продуктов» – физические, химические и биохимические процессы, происходящие в продуктах при их обработке; способы управления технологическими процессами с целью получения готовой пищевой продукции высокого качества.

Задача пособия состоит в систематизированном ознакомлении будущих специалистов со всеми этапами, способами и приёмами обработки продуктов и происходящими в последних физико-химическими изменениями, в результате которых они приобретают вкус, цвет, аромат и консистенцию, присущие готовым пищевым продуктам.

Материал излагается на базе знаний, приобретённых студентами при изучении общеобразовательных и ряда смежных общетехнических и специальных дисциплин.

ГЛАВА 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА 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 ин-

струкциях 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, протирание.

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 протирочные 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 пропускания 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°C) 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 аккумулярованного 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 исключающий локальные перегревы.

В начальный период жарки расплавленный жир обеспечивает равномерный нагрев поверхности продукта от температуры, не превышающей 100°C . 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°C и усиливается при дальнейшем повышении температуры. Нагрев свыше 135°C 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 ис-

пользуют при жаренье продукта в специальных аппаратах – электрогрилях, 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 корней, 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;
- γ -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 (SO_2 , 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 ($0...1\text{ }^{\circ}\text{C}$), 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 $-20...-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже, до $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 ... 100 °С, обычно 60...65 °С в течение 30–40 мин (медленная); применяется для увеличения сроков хранения соков, молока, пива. При нагревании до 85...100 °С 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 °С 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 (10^9 ... 10^{10} 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 лучи* (10^{17} ... 10^{19} Гц) и γ -лучи радиоактивных изотопов (10^{20} 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 обесплывающие 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 соление. Чем больше используется поваренной соли, тем дольше хранится продукт и тем хуже его качество. Соль приводит к порче белков, они укрепляются, ионы Cl ингибирующе действуют на 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 pH 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 поваренной 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, плодовоовощные 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.

Использование антибиотиков. Для консервирования в качестве антибиотика применяется низин. Он выделяется молочнокислыми бактериями и содержится в молочнокислых продуктах, обладает сильным действием на бактерии, но слабым – на плесени и дрожжи. Добавление его в количестве не более 0,001 % вместе с сорбиновой кислотой сокращает тепловую обработку до 70 %. Низин используется при консервировании зелёного горошка, томатов и т.п.

ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ 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 $1 \cdot 10^{-5}$ 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^{-2} – 10^{-3} м. Гравитационную устойчивость подобных суспензий на практике повышают посред-

ством увеличения вязкости дисперсионной среды, например при выработке супов-пюре.

В табл. 1 приведено возможное подразделение некоторых видов пищевой продукции по типам классических дисперсных систем в соответствии с агрегатным состоянием дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Таблица 1

Классификация пищевой продукции в качестве дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсионной среды и дисперсной фазы

Агрегатное состояние дисперсионной среды	Жидкость			Твёрдое тело		
Агрегатное состояние дисперсной фазы	Жидкость	Газ	Твёрдое тело	Жидкость	Газ	Твёрдое тело
Классическое определение дисперсной системы	Эмульсия	Пена	Суспензия (кол. сист.)	Твёрдые растворы		
Пищевая продукция	Соусы: майонез, голландский. Заправки: салатная, горчиная	Коктейли, взбитые сливки	Супы-пюре, икра овощная, соусы основные с протёртым гарниром, пюре из овощей	Подвергнутые тепловой обработке овощи, фрукты	Муссы, самбуки, безе, некоторые выпеченные изделия	Крупеники, запеканки, пудинги

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 продук-

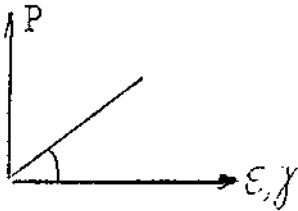
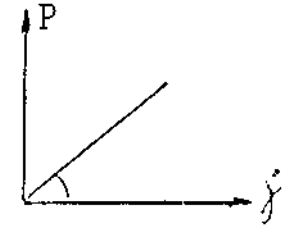
ции структурно-механические показатели. И хотя многие изделия имеют сложную неоднородную структуру, в которой можно выделить твёрдые и жидкие компоненты, нарушение непрерывности тела и другие особенности (например, неоднородность котлетной массы), вследствие которых свойства изделий изменяются от одной 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.

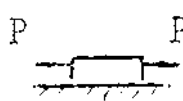
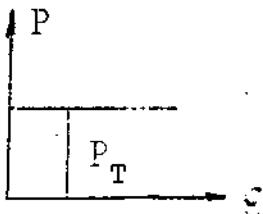
Без описания структурно-механических свойств дисперсных масс невозможно не только изучить закономерности их образования, но и обосновать технологические параметры их переработки.

С позиций существующих представлений о деформационном поведении идеализированных материалов (тел) (табл. 2) можно выделить группу реологических показателей, позволяющих дать достаточно полное описание упруговязкопластичных свойств продукции.

Таблица 2

Реологические характеристики простых идеализированных тел

Тело	Вид модели	График течения	Уравнение состояния	Условные обозначения
Тело Гука			$P = E \cdot \varepsilon$ $P = G \cdot \gamma$	P – касательное или нормальное напряжение, Па; ε, γ – линейная или угловая деформация; E – модули упругости при линейной или угловой деформации, Па
Жидкость Ньютона			$P = \eta \cdot \dot{\gamma}$	$\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с ⁻¹ ; η – вязкость при сдвиге, Па·с

Тело Сен-Венана			При $P < P_T$ деформация отсутствует, при $P = P_T$ – течение тела	P_T – предел текучести при сдвиге, Па

Упругость или жесткость продуктов характеризуют модулем упругости растяжения (сжатия) E или модулем упругости сдвига G_1 , которые связаны отношением

$$E = 2G_1(1+M),$$

где M – коэффициент Пуассона для жидкообразных систем, близкий по значению к 0,5.

Специфика упругой (обратимой) деформации многих реальных тел и продуктов заключается в том, что часть упругой деформации развивается с высокой скоростью (условно-мгновенная деформация), а часть – замедленно во времени (деформация запаздывания, или высокоэластическая деформация). Проявление последней определяют термином «упругое последствие».

Условно-мгновенная деформация фигурирует в формулах для вычисления модулей упругости E и G_1 , которые часто называют также условно-мгновенными.

Способность продуктов к высокоэластической деформации определяют модулем эластичности G_2 :

$$G_2 = \frac{P}{\varepsilon_m - \varepsilon_0} = \frac{P}{\varepsilon_s},$$

где P – касательное или нормальное напряжение, Па;

ε_m – суммарная (общая) деформация;

ε_0 – условно-мгновенная деформация;

ε_s – высокоэластическая деформация.

Если невозможно строго разграничить во времени условно-мгновенную и высокоэластическую деформацию, определяют равновесный модуль:

$$G_p = \frac{P}{\varepsilon_m} = \frac{G_1 \cdot G_2}{G_1 + G_2}.$$

Отношение $\varepsilon_s/\varepsilon_m$ иногда используют в качестве характеристики эластичности системы.

Развитие (при $P = \text{const}$) и спад ($P = 0$) упругих деформаций в продуктах можно представить графически (рис. 1).

Деформация может быть как линейная, так и угловая.

В случае упругопластичных структур (а) за время τ в продукте полностью развилась высокоэластическая деформация, а после снятия напряжения и условно-мгновенная и высокоэластическая деформация полностью спали, продукт вернулся в исходное состояние.

Практически для реальных тел подобная картина не наблюдается, так как, во-первых, скорость натекания эластической деформации очень мала и достичь ее полного развития не удаётся. Поэтому модуль эластической деформации определяют на момент конкретного времени ее развития. Во-вторых, наряду с развитием высокоэластической деформации в системе возможна незначительная пластическая деформация, и протекают релаксационные процессы.

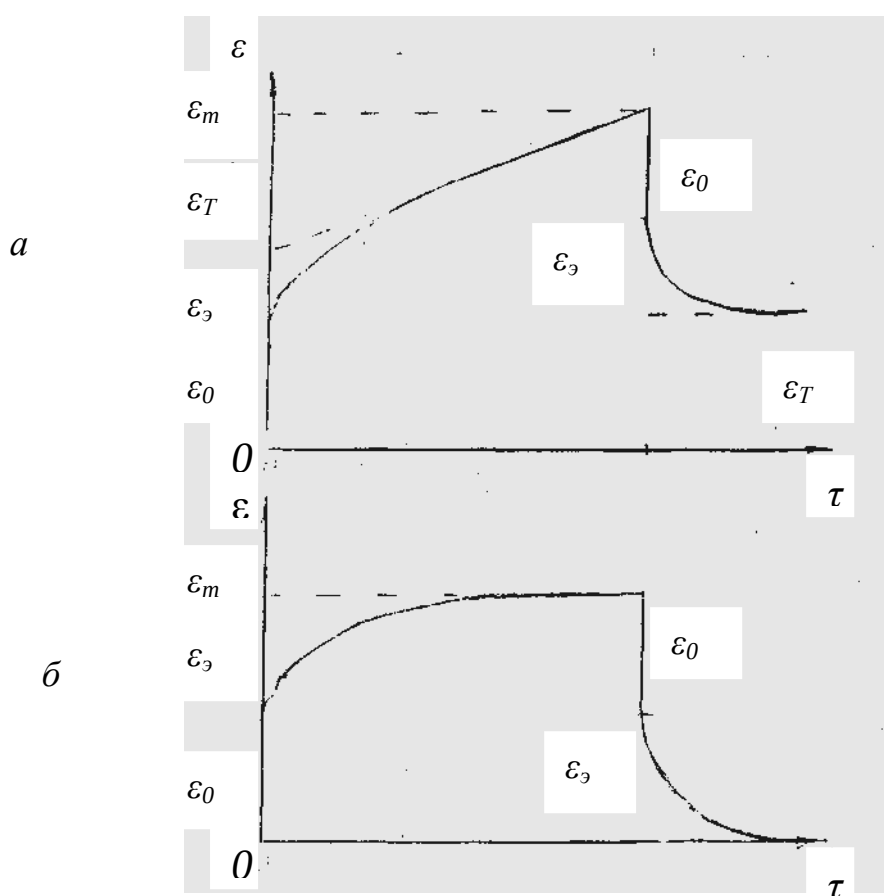


Рис. 1. Зависимость деформации при напряжении и разгрузке для упругопластичных (а) и упругих (б) структур:

ε_0 – условно-мгновенная деформация;
 ε_ε – высокоэластическая деформация;
 ε_T – деформация течения;
 ε_m – суммарная (общая) деформация

В результате релаксации упругие напряжения в системе, возникшие в теле вследствие его деформации при приложении силы, релакс-

сываются, а деформация из упругой переходит в остаточную. Релаксация объясняется некоторой подвижностью молекул и других структурных элементов системы и их способностью перемещаться друг относительно друга в результате теплового движения.

Если время воздействия деформирующей силы значительно меньше периода релаксации, то за это время остаточная деформация не успевает развиваться, и тело ведет себя как твердое упругое, т.е. чем больше период релаксации, тем в большей степени проявляются упругие и высокоэластические свойства тела. Следует учитывать, что релаксация до конца не идет.

Релаксационные свойства систем имеют значение при производстве штампованной продукции: коржиков, пряников и др. Время воздействия штампа на продукт должно соответствовать релаксационным процессам, т.е. спаду упругих напряжений в нем в такой степени, чтобы после снятия штампа заданный им рисунок хорошо сохранялся.

Структурированные дисперсные системы, каковыми является вся пищевая продукция, подразделяют на два типа: жидко- и твердообразные (рис. 2).

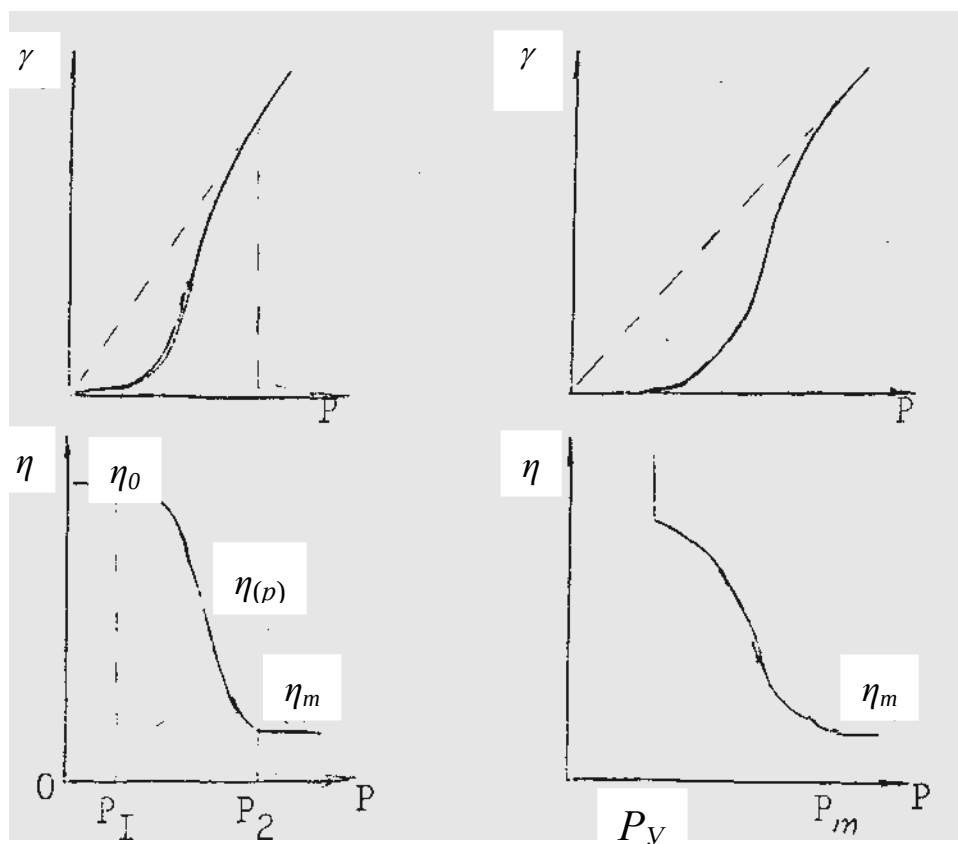


Рис. 2. Зависимость скорости сдвига и вязкости от напряжения для жидкообразных (а) и твердообразных (б) систем:
 η_0 – наибольшая вязкость неразрушенной структуры;

η_m – наименьшая вязкость разрушенной структуры;
 $\eta_{(p)}$ – эффективная вязкость; P_y – предел упругости
(как адекватные используются термины: предел прочности,
предел текучести, предельное напряжение сдвига)

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 и нелинейна в зоне $P_1 - P_2$. При $P < P_1$ система характеризуется наибольшей (ньютоновской) вязкостью практически неразрушенной структуры – η_0 , при $P > P_2$ – наименьшей (ньютоновской) вязкостью предельно разрушенной структуры – η_m . В области $P_1 - P_2$ вязкость нелинейна, и при её характеристике указывают напряжение или скорость, при которых она снята. Подобную вязкость определяют термином «эффективная вязкость» [$\eta_{(p)}$].

К твердообразным системам относятся как упруго- или эластично-хрупкие, так и упругопластичные тела. В отличие от жидкообразных систем, твердообразные имеют предел упругости P_y , 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 P_{Π} 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 последействия), 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 по этому 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 ван-

дер-ваальсовыми 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 10^{-8} Н 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.

Энергия связи влаги в продукте может быть выражена работой L (Дж/моль), которую необходимо затратить для отрыва одного моля воды от материала (без изменения его состава) и которую можно определить по формуле

$$L = RT \ln \frac{P_n}{P_u} = -RT \ln \varphi, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная;

T – температура;

P_n – парциальное давление насыщенного пара свободной воды в окружающей среде;

P_u – парциальное давление насыщенного пара воды на поверхности материала.

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; CONH_2 – альдегидная; CO – кетогруппа; NH_2 – аминогруппа; NH – иминогруппа; CO-NH_2 – амидогруппа; COR-NH – 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 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 мем-

брану 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

$$P = CRT, \quad (2)$$

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).

Для дисперсных систем концентрация определяется числом кинетических единиц дисперсной фазы в единице объёма – грамм-частичная концентрация. Расчеты показывают, что частичная концентрация в дисперсных системах на 6-7 порядков ниже, чем в молекулярных системах и соответственно составляет 0,2–0,02 см водяного столба.

Полная расчетная формула для дисперсных систем имеет следующий вид:

$$P = \frac{M_{\text{общ}} / M}{VN_A} RT = \nu \frac{RT}{N_A} = \nu kT, \quad (3)$$

где $M_{\text{общ}}$ – масса растворенного вещества;

M – масса частицы;

V – объём системы;

N_A – число Авогадро;

T – абсолютная температура;

ν – численная концентрация.

Таким образом, осмотическое давление дисперсных систем определяется только численной концентрацией и не зависит от природы и размера частиц.

В условиях системы, у которой дисперсная фаза состоит из нескольких компонентов, осмотическое давление будет складываться из парциальных давлений, создаваемых отдельно каждым из компонентов фазы, и равно их сумме:

$$P_{\text{сум}} = P_1 + P_2 + \dots + P_n.$$

Следует иметь в виду, что осмотическое поглощение влаги может производиться не только дисперсией как раствором в целом, но и частицами дисперсной фазы, что имеет место, например, в процессе тестоведения.

Кроме того, понятие «полупроницаемая мембрана» для полидисперсных систем может относиться к отдельным частицам дисперсной фазы с размером более пор мембраны и не быть таковой для частиц дисперсной фазы с размером менее пор мембраны.

Из приведенных выше уравнений видно, что с ростом температуры осмотическое давление увеличивается.

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

Связь между радиусом мениска и давлением насыщенного пара над ним в первом случае определяется уравнением

$$P_{\text{ш}} = P_n \exp \frac{-2\sigma V_{\text{мол}}}{rRT}, \quad (4)$$

а во втором – уравнением

$$P_{\text{ц}} = P_{\text{н}} \exp \frac{-\sigma V_{\text{мол}}}{rRT}, \quad (5)$$

где $P_{\text{ш, ц}}$ – давление насыщенного пара над мениском;

$P_{\text{н}}$ – давление насыщенного пара над плоской поверхностью;

σ – поверхностное натяжение жидкости;

$V_{\text{мол}}$ – мольный объем жидкости;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Следовательно, давление пара над шаровидным мениском, характерным для микрокапилляров, ниже, чем над цилиндрическим мениском, характерным для макрокапилляров.

Расчеты показывают, что давление пара воды над мениском макрокапилляров, средний радиус которых больше 10^{-5} см, практически равно давлению насыщенного пара над свободной поверхностью воды (табл. 3). Вода заполняет макрокапилляры в продуктах при наличии в них иммобилизованной влаги.

Таблица 3

Зависимость между относительной упругостью водяного пара над мениском воды при полном смачивании и радиусом капилляра

φ	$r_0 \cdot 10^7$ см	φ	$r_0 \cdot 10^7$ см	φ	$r_0 \cdot 10^7$ см	φ	$r_0 \cdot 10^7$ см
0,10	0,46	0,50	1,56	0,90	10,25	0,98	53,3
0,20	0,67	0,60	2,11	0,95	21,9	0,99	107,5
0,30	0,89	0,70	3,01	0,96	26,3	0,999	1077,0
0,40	1,17	0,80	4,83	0,97	35,3	0,9999	10770,0

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 плос-

ких 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: $\lambda = 10^{-5}$ 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 подвергнувшегося 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).

Количественно активность воды выражают через относительную влажность окружающей среды, при которой гидратационное равновесие продукта не изменяется:

$$a = \frac{P_u}{P_n}, \quad (6)$$

где a – активность воды;

P_u – парциальное давление насыщенного пара воды на поверхности материала;

P_n – парциальное давление насыщенного пара свободной воды в окружающей среде.

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

Графически зависимость гидратации продукта от относительной влажности окружающей среды (или активности воды) выражают посредством изотермы сорбции (рис. 3).

Условно изотерму сорбции можно подразделить на участки, отражающие различие форм и энергии связи влаги. Участок А отражает мономолекулярный слой адсорбционно связанной влаги с энергией связи в точке 1 в соответствии с уравнением (1) при $\varphi = 20,0 \dots 4,03 \cdot 10^3$ Дж/моль. При меньшем значении относительной влажности энергия связи значительно возрастает. Считается, что на участке А вода тесно связана с адсорбентом и недоступна для реакций.

Участок В отражает полимолекулярный слой адсорбционно связанной влаги, а также частично капиллярно и осмотически связанную влагу.

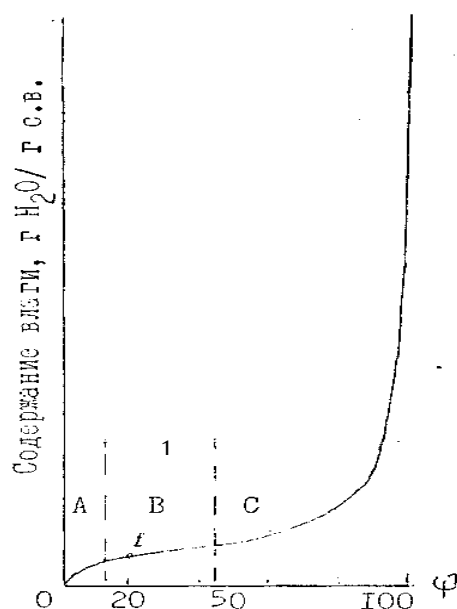


Рис. 3. Зависимость гидратации продукта от влажности среды:

φ – относительная влажность, %

Энергия связи влаги на этом «трехслойном» участке для адсорбционно связанной влаги рассчитывается по формуле (1). Для определения энергии капиллярно связанной влаги возможно по уравнению (4) рассчитать давление пара над поверхностью вогнутого мениска воды и, заменив в уравнении (1) P_u на P_r , по полученному уравнению вычислить энергию связи влаги:

$$L_2 = \frac{2\sigma}{r} V_c, \quad (7)$$

При малых величинах радиусов капилляров энергия связанной влаги может быть достаточно большой. Так, при радиусе капилляра, равном $2 \cdot 10^{-7}$ см, величина энергии связи влаги достигает 1,3 Дж/моль. Энергия связи для осмотически удерживаемой влаги большинства продуктов животного и растительного происхождения составляет десятки джоулей, т.е. по величине энергии данная форма связи влаги уступает адсорбционно и капиллярно связанной влаге, но количество влаги, связанной данной формой связи, в продукте может быть значительным и превышать количество влаги, связанной прочими формами, что зависит от структуры тела.

Участок С отражает капиллярно, осмотически и свободно или механически удерживаемую влагу. Порядок расчета энергии связи или величины энергии связи влаги отмечены в формулах (1) и (7).

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.

Потенциал переноса влаги в продуктах обычно выражают в градусах, при этом максимальное сорбционное содержание влаги в продукте приравнивают к 100 град, а потенциал влагопереноса представляет собой отношение фактического содержания влаги в продукте к максимальному сорбционному содержанию.

Следует отметить, что соотношение «активность воды / количество воды» в разных продуктах различно, и это сказывается на различиях в технологических свойствах продуктов. Активность воды отражает только меру связанности воды при данной влажности.

Активность воды в продуктах часто используют в качестве критерия их микробиологической устойчивости. В соотношении с активностью воды рекомендованы нижние уровни роста: для бактерий – 0,86-0,91; дрожжей – 0,80-0,88; галофильных бактерий – 0,75 (данный вид бактерий содержит осмотически активные вещества); плесеней – 0,60.

Следует учитывать, что свободно или механически удерживаемую влагу практически невозможно ввести в продукт посредством его увлажнения в атмосфере насыщенного пара.

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 тепло-

вым 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 высокомолекулярных 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.

Ограниченность набухания высокомолекулярных веществ может быть объяснена и с термодинамической точки зрения: вследствие ограничения подвижности макромолекул в ходе гидратации энтропия системы понижается (рис. 4).

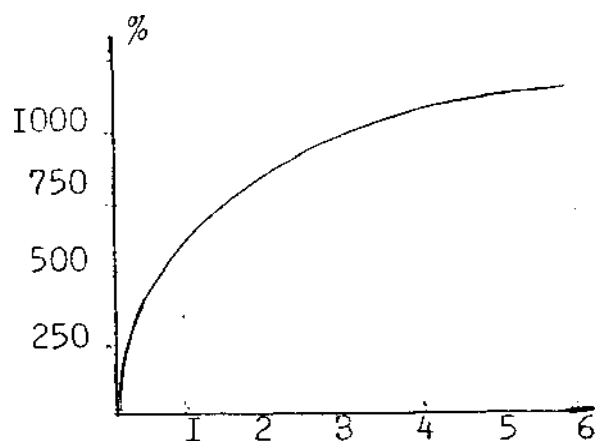


Рис. 4. Кривая кинетики набухания желатина в воде при 20 °С

Адсорбционный характер связывания влаги на первом этапе набухания подтверждается характером уравнений контракции и интегральной теплоты набухания в соответствии с формулой

$$C = \frac{ai}{b+i}, \quad (8)$$

где C – контракция (уменьшение суммарного объёма системы при набухании);

i – масса воды, поглощённой при набухании 1 г вещества;

a и b – константы;

$$\Theta = \frac{Ai}{B+i}, \quad (9)$$

где Θ – интегральная теплота набухания;

A и B – константы.

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 мак-

ромолекул, 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 псевдорастворы 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 псевдорастворов обусловлены частичным конформационным переходом макромолекул желатина по типу «клубок – спираль» с образованием коллагеноподобных тройных спиралей и, соответственно, ассоциатов макромолекул.

Дальнейшее охлаждение псевдорастворов 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 – $17...20^{\circ}\text{C}$, 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. В результате в системе возникает непрерывная молекулярная сетка, связанная подобными узлами (рис. 5).

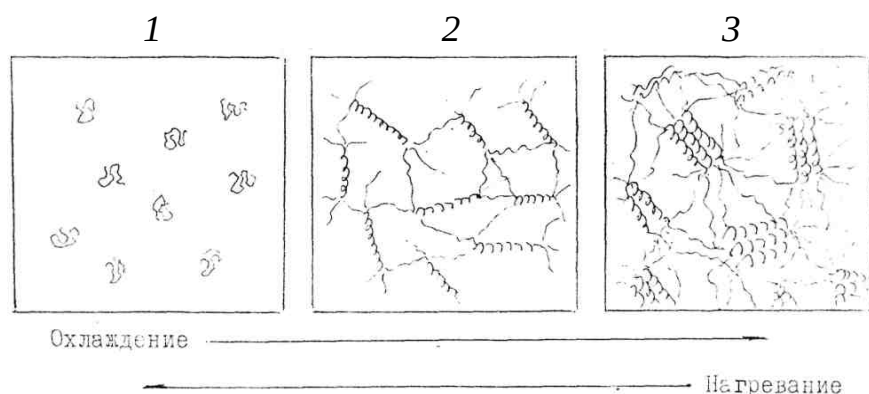


Рис. 5. Изменение водных систем желатина при нагревании и охлаждении:

1 – молекулярно-дисперсная система; 2 – студень с тройными молекулярными спиралями; 3 – студень с тройными молекулярными спиралями и их агрегатами

Итак, студнями называют такие системы, в которых линейные или разветвленные цецеподобные 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 (рис. 6).

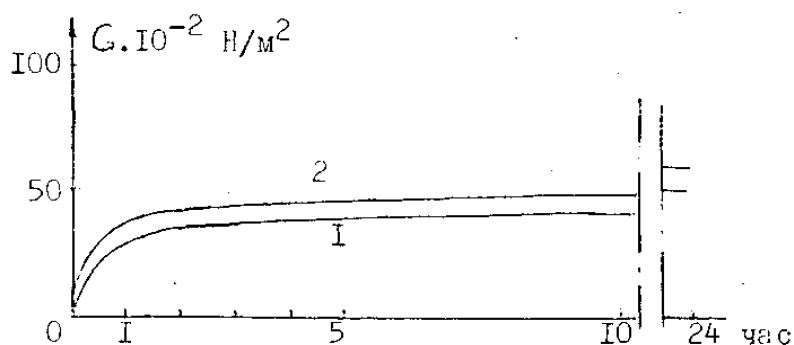


Рис. 6. Изменение упругости студней желатина (3,0 %) в процессе хранения при 4 °C:
1 — студень без сахара; 2 — студень с сахаром (17,0 %)

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 pH 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 железированных 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 (см. рис. 1). 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, фулцеллан, 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, фулларана 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 > фулларан > 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: маннуроновой и гулууроновой 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 гулууроновый 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 координативными 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 ван-дер-ваальсовы 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 микрополо-

сти 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». Например, величина поверхностного натяжения на границе «вода – масло оливковое» и «вода – масло хлопковое» составляет около $20,0 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ против величины поверхностного натяжения на границе «вода – воздух», равной $72,8 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. Несмотря на кажущуюся небольшой величину поверхностного натяжения на границе воды с отмеченными маслами, системы в отсутствие эмульгатора не образуют устойчивых эмульсий.

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 (табл. 4).

Таблица 4

Изменение предельного статического напряжения сдвига адсорбционного слоя во времени на границе раздела «водный раствор желатина – растительное масло» в зависимости от величины рН среды ($t = 40,0^{\circ}\text{C}$, $C = 1,6\%$)

Время формирования адсорбционного слоя, час	Предельное статическое напряжение сдвига $P \cdot 10^3$, Н/м			
	Величина рН растворов			
	6,0	6,0	6,45	7,0
0,5	0,087	0,053	0,043	0,038
1,0	0,105	0,076	0,065	0,057
2,0	0,124	0,093	0,084	0,074
3,0	0,135	0,097	0,092	0,081
4,0	0,137	0,098	0,093	0,081

Положительный эффект таких полисахаридов, как пектиновые вещества, альгинат натрия и другие, проявляется в том, что, во-первых, они образуют с белками белково-полисахаридные комплексы с высокой эмульгирующей способностью (табл. 5), во-вторых, повышается вязкость дисперсионной среды и устойчивость эмульсии к коалесценции возрастает.

Таблица 5

Характеристика свойств эмульсий, приготовленных с отдельным и совместным применением сухого обезжиренного молока и свекловичного пектина

Содержание на водную фазу, %		Отделение водной фазы		Вязкость, с	
Сухое обезжиренное молоко	Пектин	Концентрация жира в эмульсиях, %			
		50	55	50	55
-	0,5	35,3	34,3	4,8	13,5
1,14	-	32,0	26,0	4,2	7,1
5,75	-	13,0	8,0	7,1	15,8
1,74	0,5	14,9	9,1	18,4	26,4
5,75	0,5	3,9	1,1	19,7	71,4

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 (рис. 7).



Рис. 7. Расположение частичек перца или горчицы на поверхности раздела «вода – масло»

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 систе-

мы 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 сколь угодно 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 (табл. 6) 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.

Таблица 6

Характеристика пенообразующей способности

Пенообразователь	Концентрация пенообразователя в растворе, % на сухое в-во	Кратность пены	Устойчивость пены, в % объёма к начальному через 30 мин
Белок куриного яйца	2,0	2,47	86
	3,0	2,84	91
	3,6	2,11	88
Желатин	0,9	2,77	83
	1,6	2,43	85
	2,0	2,40	82
	2,5	2,30	81
Метилцеллюлоза (МЦ-8)	0,1	2,03	46
	0,5	2,75	50
	1,0	2,55	48
Обезжиренное молоко (СМ)	5,0	1,80	75
	10,0	2,00	72
	15,0	1,70	69

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.

Одновременное связывание влаги сахарозой и увеличение вязкости системы ведут к повышению устойчивости пены (табл. 7). Не исключено, что повышенная устойчивость пены в сахаро-белковых системах обусловлена дегидратирующим и денатурирующим эффектом сахарозы на белок.

Таблица 7

Характеристика устойчивости пены на основе белка куриного яйца с добавками сахарозы

Отношение «белок – сахар»	Объемная масса, г/см ³	Отслоение жидкой фазы, % за время, ч			
		0,5	1,0	2,0	3,0
Контроль – белок без сахарозы	0,180	42,3	61,8	72,6	72,6
1 : 0,5	0,249	27,1	38,5	66,0	69,0
1 : 1,0	0,269	отслоения нет		13,8	21,4
1 : 1,5	0,300	отслоения нет			
1 : 2,0	0,362	отслоения нет			

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 разливаю массы в формы, хотя объём взбитой массы может быть большим за счёт резкого возрастания вязкости взбиваемой структуры (табл. 8).

Таблица 8

*Зависимость пенообразующей способности желатина
от температуры ведения процесса*

Система	Температура взбивания, °С	Кратность пены
Водный раствор желатина (2 %)	35	2,2
	25	1,5
	15 (система желировала)	3,1

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 зажелировать, 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.

В табл. 9 приведены данные о пенообразующей способности композиции пенообразователей: желатина и белка куриного яйца.

Жиры, вследствие образования комплексов с пенообразователями, отрицательно влияют на их пенообразующую способность и устойчивость образуемых пен.

Для сливок отрицательный эффект жира устраняется из-за того, что он находится в эмульгированном состоянии, а также застывает при охлаждении. Более того, в застывшем состоянии он укрепляет структуру системы и повышает устойчивость пены.

Таблица 9

*Характеристика пенообразующей способности композиции
«желатин – белок куриного яйца»*

Присутствие пенообразователей в системе	Концентрация пенообразователей в растворе, % на сухое в-во	Кратность пены, %	Устойчивость пены, в % объёма к начальному через 30 мин
Белок куриного яйца	0,8	69	82
Желатин	0,6	133	81
Белок куриного яйца : желатин			
0,5 : 0,5	0,7	148	81
0,75 : 0,25	0,75	126	82
0,25 : 0,75	0,55	156	82

Лучшие результаты получаются при взбивании сливок, содержащих 30...35 % жира и охлажденных до 4...7 °С. Взбивание следует вести при охлаждении, не допуская повышения температуры системы (рис. 8). На ординате отмечено время (сек.), в течение которого стержень прибора погружался во взбитые сливки на 3 см.

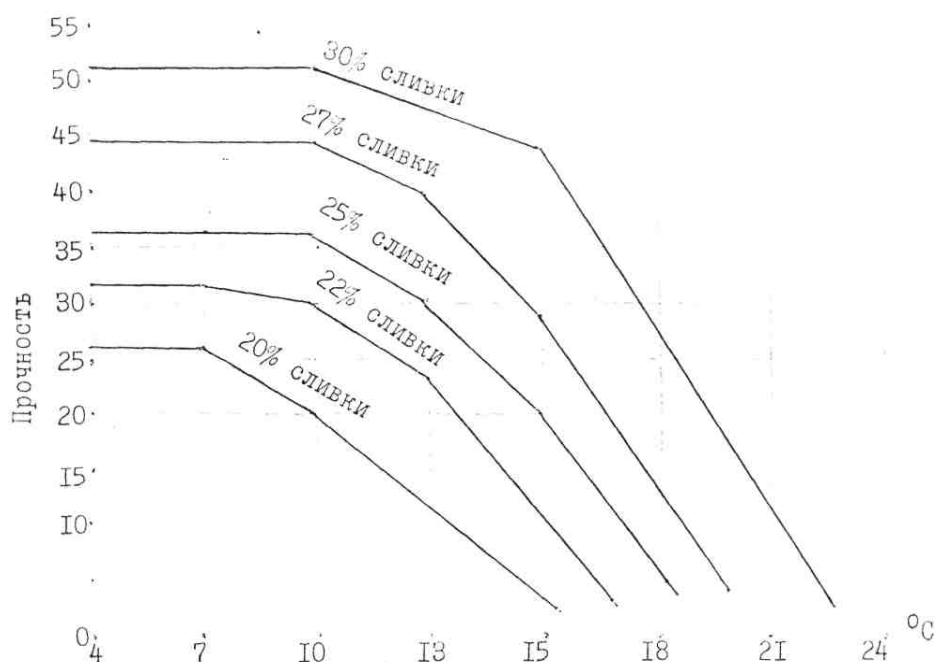


Рис. 8. Графики изменения прочности взбитых сливок в зависимости от содержания жира и температуры

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.

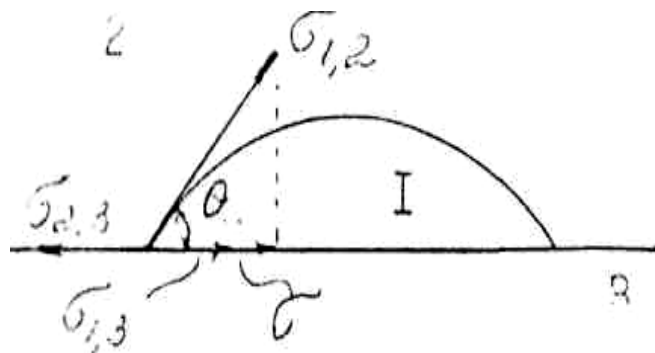
Специфичность адгезионного процесса для высокомолекулярных веществ, которые входят в состав или образуют основу многих продуктов, перерабатываемых в системе массового питания, заключается в их способности образовывать большое количество слабых межмолекулярных связей на одну молекулу или звено. В результате 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.

Для полярной жидкости, в качестве которой выступает в практике вода, чем сильнее или полнее смачивание, тем в большей степени выражена адгезия продуктов, содержащих влагу (рис. 9).

Так как смачивающий эффект и условия контактирования зависят от влажности продукта, то чем она выше при прочих равных условиях, тем в большей степени выражена адгезия.



$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cos \theta$$

Рис. 9. Зависимость между краевым углом и величинами поверхностных натяжений в условиях равновесия системы:
1 – жидкость (вода); 2 – воздух;
3 – твердое тело

В табл. 10 приведены данные, отражающие зависимость давления прилипания теста от его влажности.

Поверхность влажного продукта можно «осушить» и снизить его адгезионную способность посредством использования панировки из муки или сухарей, а также обработать ими поверхность формы, в которой выпекают продукт, или посыпать мукой стол, на котором разделяют тесто, что широко используют в пищевой практике.

Таблица 10

Давление прилипания теста с различной влажностью

Влажность теста, %	Давление прилипания теста, $P \cdot 10^4$, дин/см ²	Характер отрыва
32	0,71	Адгезия
44	2,28	Когезия
60	2,65	Когезия

Процесс подсушивания влажного продукта наблюдается при его жарке или выпекании. Недостаточная температура жира и разогрев аппарата могут привести к повышенной адгезии продукта к жарочной поверхности и его пригоранию, что наблюдается порой при выпечке блинов, когда по этой причине первый блин не «сходит» с жарочной поверхности («первый блин комом»).

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 нерасслаивающееся желе с содержанием сахара 16 – 25 %. Приготовить при таком содержании сахара нерасслаивающееся 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 формировать 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, животной 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 кетонных 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 (Д-глюкоза, Д-фруктоза), пентозы (α -арабиноза, Д-ксилоза, Д-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 гидролизуются (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 сахаразы (β -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, ацетонбутиловое и маслянокислое.

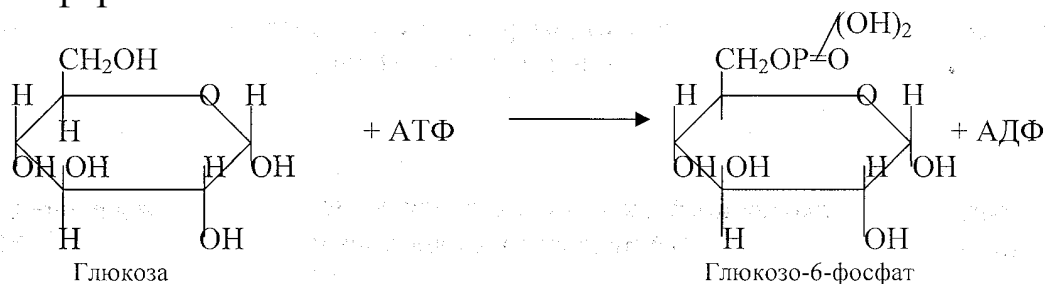
Брожение – это процесс получения из сахаров углекислого газа для того, чтобы изделия из теста были пористыми. В процессе брожения формируются не только физические свойства, определяющие объём, структуру пористости мякиша, – главное, что в тесте накапливаются продукты брожения, определяющие вкус и аромат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

Углекислый газ выделяется при всех видах брожения, кроме гомоферментативного молочнокислого. При ацетонбутиловом, 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.

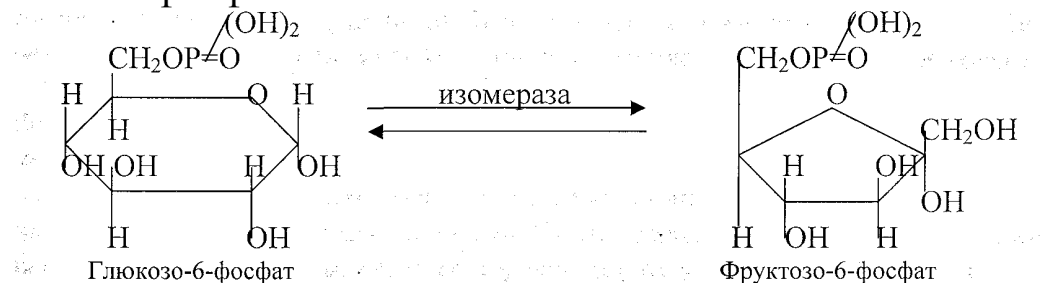
Спиртовое брожение. Этот процесс осуществляется благодаря жизнедеятельности ряда микроорганизмов. Наиболее типичными организмами спиртового брожения являются дрожжи рода *Saccharomyces*. Хлебопекарные дрожжи относятся к виду *Saccharomyces cerevisiae*, но в зависимости от принадлежности к тому или другому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

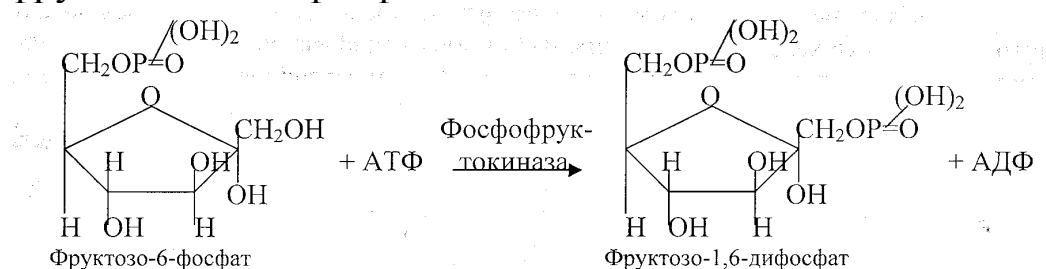
1) Первой стадией процесса является образование фосфорных эфиров сахаров – фосфорилирование глюкозы с участием аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Фосфорилирование глюкозы катализируется ферментом глюкокиназой или гексокиназой:



2) Образовавшийся глюкозо-6-фосфат подвергается изомеризации, превращаясь под действием фермента глюкозофосфатизомеразы во фруктозо-6-фосфат:

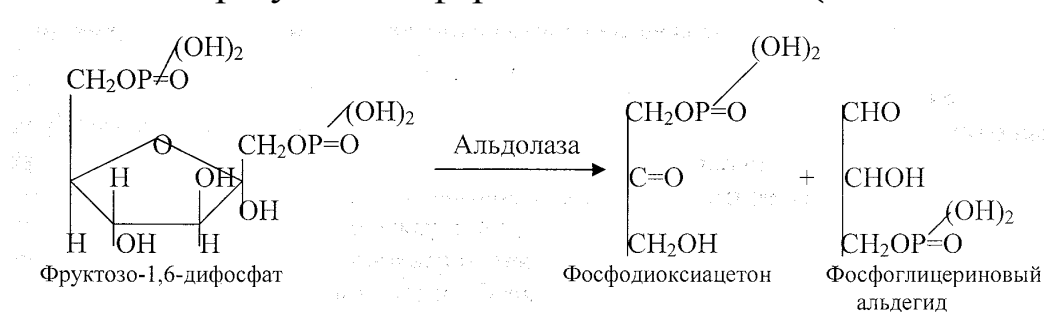


3) Образовавшийся фруктозо-6-фосфат подвергается дальнейшему фосфорилированию за счет аденозинтрифосфорной кислоты с участием фермента фосфофруктокиназы, в результате этой реакции образуется фруктозо-1,6-дифосфат:



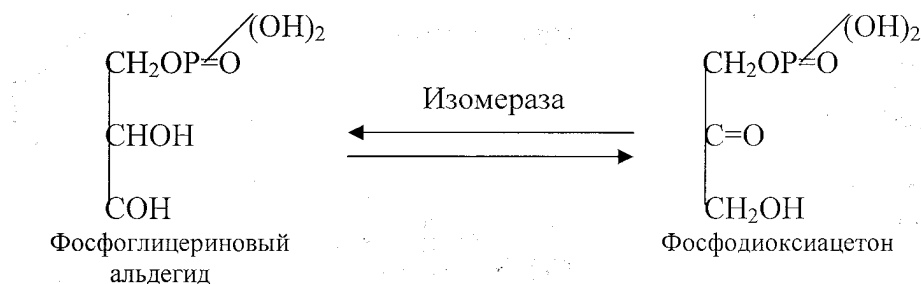
Этим заканчивается подготовительная стадия анаэробного (и аэробного) расщепления сахара.

4) На следующей стадии фруктозо-1,6-дифосфат распадается на две молекулы фосфотриоз – фосфоглицериновый альдегид и фосфодиоксиацетон при участии фермента альдолазы (зимогексазы):



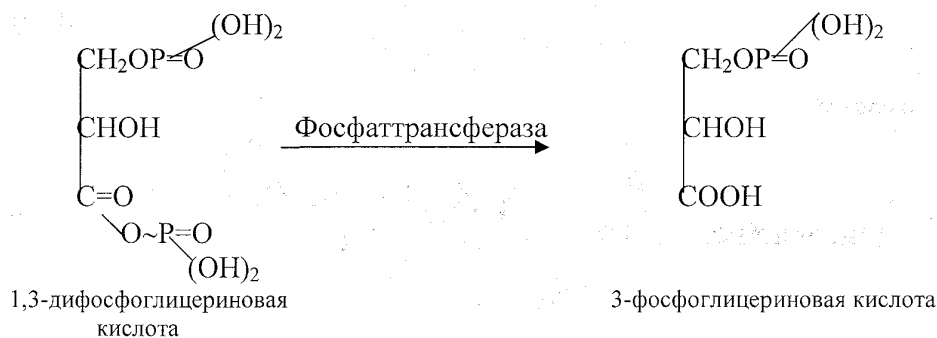
Под действием того же фермента фосфодиоксиацетон может обратимо конденсироваться не только с фосfogлицериновым альдегидом, но и с другими альдегидами, образуя пентозы, гексозы и некоторые полисахариды. Кроме того, возможно и восстановление глицеринового альдегида в глицерин.

5) Образовавшиеся фосфотриозы под действием фермента триозофосфатизомеразы изомеризуются, причем равновесие устанавливается при содержании 95 % фосfogлицеринового альдегида и 5 % фосфодиоксиацетона:

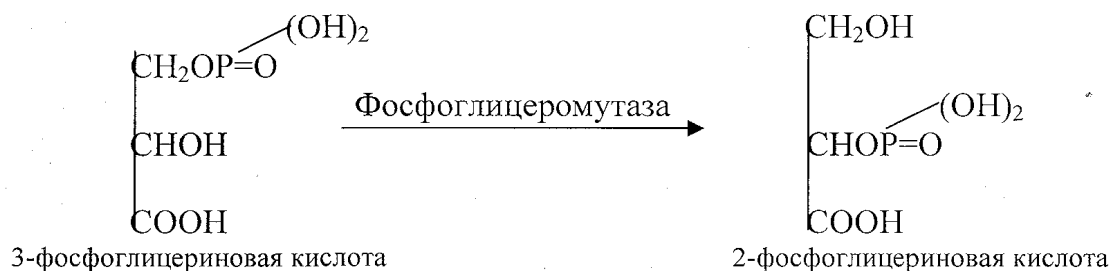


6) Образовавшийся 3-фосfogлицериновый альдегид окисляется в 1,3-дифосfogлицериновую кислоту при участии фермента дегидрогеназы фосfogлицеринового альдегида.

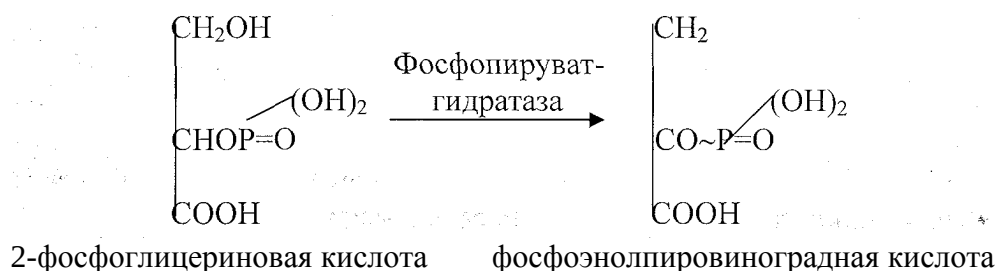
7) 1,3-дифосfogлицериновая кислота под действием фермента фосфаттрансферазы превращается в 3-фосfogлицериновую кислоту:



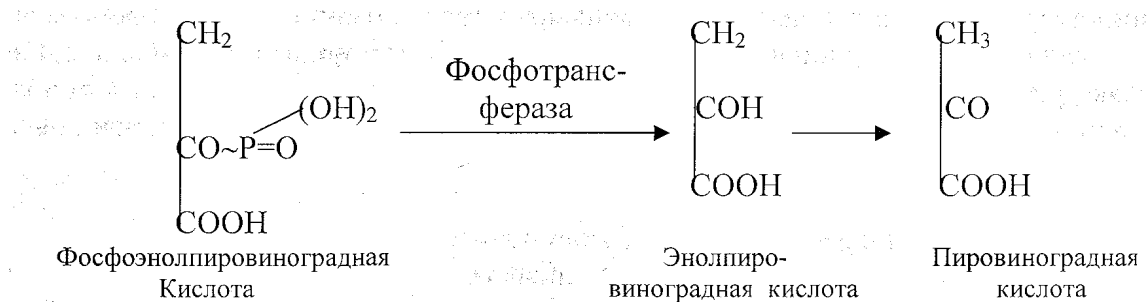
8) Под действием фермента фосfogлицеромутаза 3-фосfogлицериновая кислота превращается в 2-фосfogлицериновую:



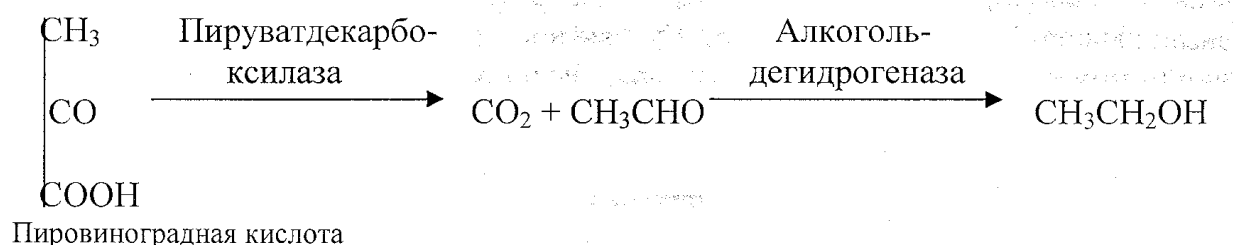
9) Образовавшаяся 2-фосфоглицериновая кислота при участии фермента энолазы (фосфопируватгидратазы) превращается в фосфоэнолпировиноградную кислоту:



10) Под действием фермента фосфотрансферазы (пируватфосфокиназы) фосфоэнолпировиноградная кислота превращается в энолпировиноградную, которая быстро превращается в более устойчивую кетоформу пировиноградной кислоты:



11) Пировиноградная кислота под действием фермента пируватдекарбоксилазы превращается в углекислый газ и уксусный альдегид. Последний вступает во взаимодействие с коферментом дегидрогеназы НАДН (никотинамидадениннуклеотид), причем образуется этиловый спирт:



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 pH 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 β -амилазы из крахмала непрерывно образуется мальтоза. Содержащаяся в муке и дрожжах сахараза 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 безопарным 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, NH_3 , а также сульфаты и фосфаты. Яркое выраженное стимулирующее влияние на брожение имеют витамины группы B (пиридоксин) и ниацин; при отсутствии этих веществ брожение идет на 25 % менее интенсивно.

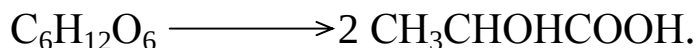
Важным фактором, воздействующим на сбраживающую активность дрожжей, является также наличие органических соединений азота, в частности аминокислот и их амидов. Добавление в сбраживаемую среду аспарагина, например, сильно повышает выделение дрожжами углекислого газа. Кислотный оптимум сбраживания глюкозы 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.

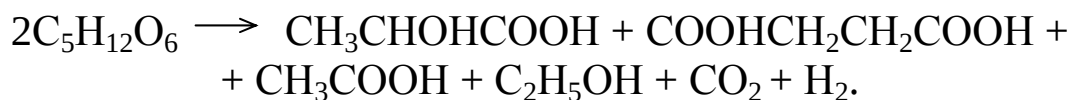
Суммарное уравнение гомоферментативного молочнокислого брожения имеет следующий вид:



Фактически, если брожение происходит в кислой среде при pH 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 °C (28...32 °C), 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 °С ферменты погибают и не могут воздействовать на сахара.

3.1.3. Карамелизация

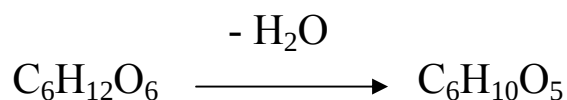
Карамелизация – это процесс превращения сахаров под действием высокой температуры в аморфную массу, более или менее интенсивно окрашенную в желто-коричневый цвет.

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.

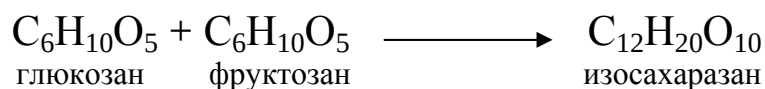
Карамелизация сахаров протекает с отщеплением молекул воды и образованием реакционноспособных веществ: оксиальдегидов, оксикетонов, оксиметилфурфурола, который может преобразовываться в муравьиную и левулиновую кислоты.

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 °С) был получен глюкозан ($C_6H_{10}O_5$), а из фруктозы при температурах выше температуры плавления (98...102 °С) – фруктозан ($C_6H_{10}O_5$):

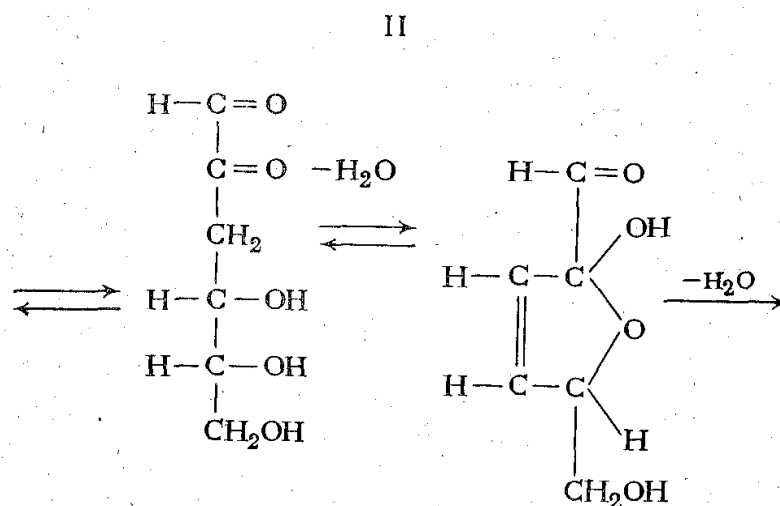
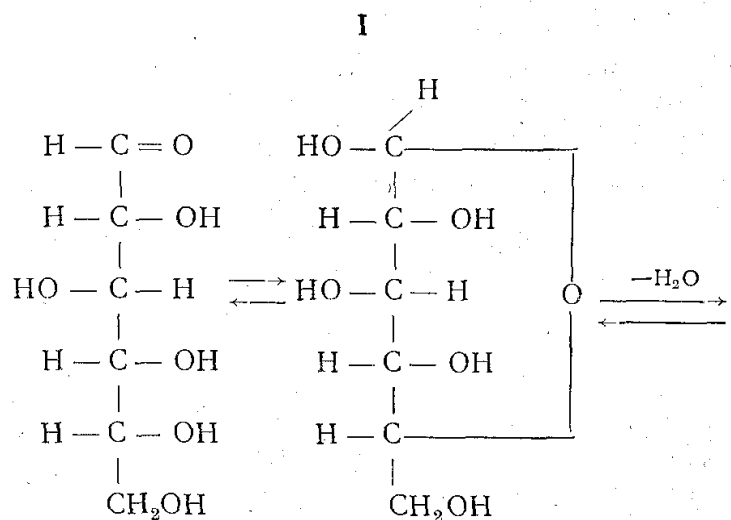


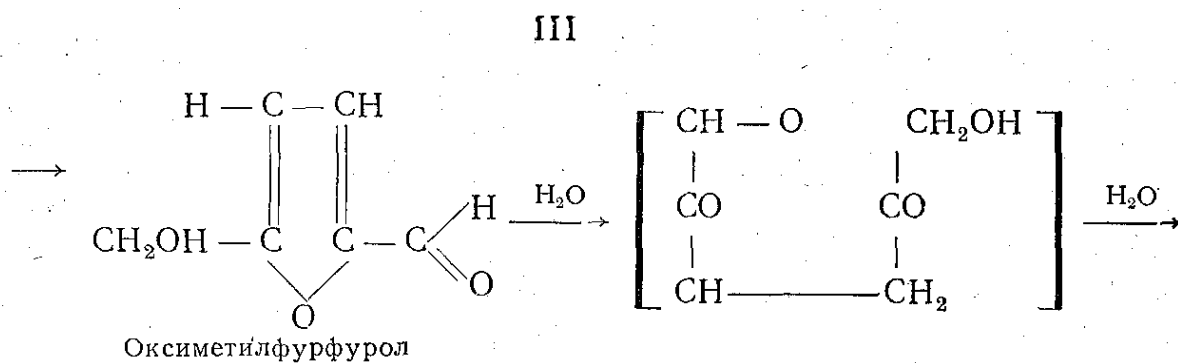
Глюкозан представляет собой стекловидную аморфную массу, фруктозан – белый порошок. При дальнейшем нагревании ангидриды сахаров могут взаимодействовать между собой или с неизменным сахаром и давать продукты реверсии (конденсации) – диангидриды, дисахариды и другие, более сложные соединения (производные фурфу-

рола, альдегидов, акролеина, углекислый газ, окись углерода, летучие вещества). Под продуктами реверсии, образующимися при разложении сахаров, понимают соединения с бóльшим числом глюкозных единиц в молекуле, чем у исходного сахара:



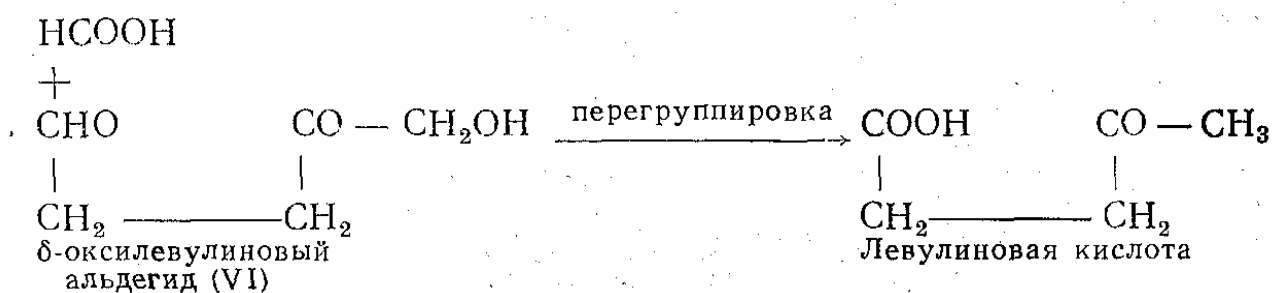
Основные изменения моносахаридов в ходе карамелизации представлены на нижеприведенной схеме. Обезвоживание моносахаридов приводит к образованию альдегида оксиметилфурфурола, который может разлагаться с образованием муравьиной и левулиновой кислот, катализирующих процесс гидролиза сахаров. Кроме того, 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:





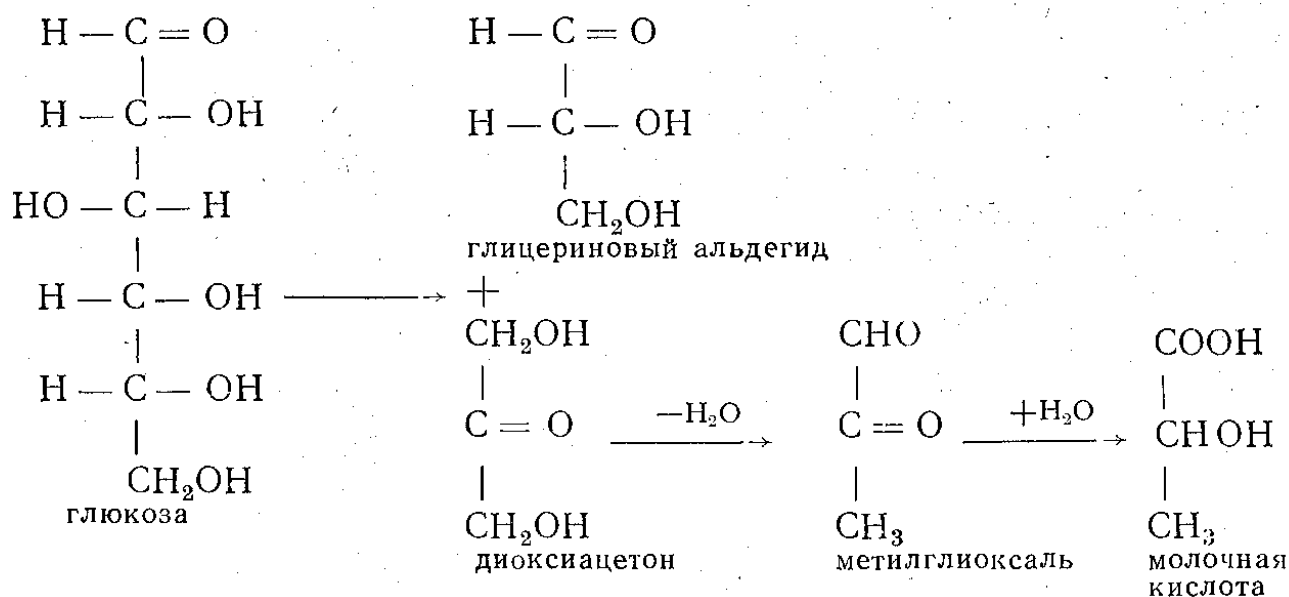
IV

V



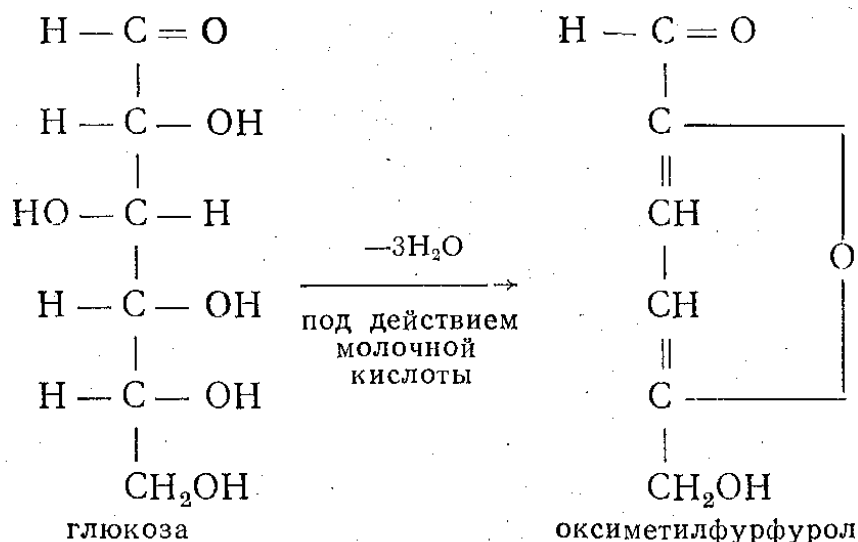
Вследствие расщепления углеродной цепи между третьим и четвертым атомами образуются триозы – глицериновый альдегид и диоксиацетон. Последующее расщепление этих продуктов с выделением воды приводит к образованию метилглиоксаля, который, взаимодействуя с водой, дает молочную кислоту:

I ЭТАП



Молочная кислота, в свою очередь, способствует расщеплению глюкозы и образованию оксиметилфурфуrolа:

II ЭТАП



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 °С, что свидетельствует о частичной инверсии дисахарида. Образовавшиеся при этом Д-глюкоза и Д-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.

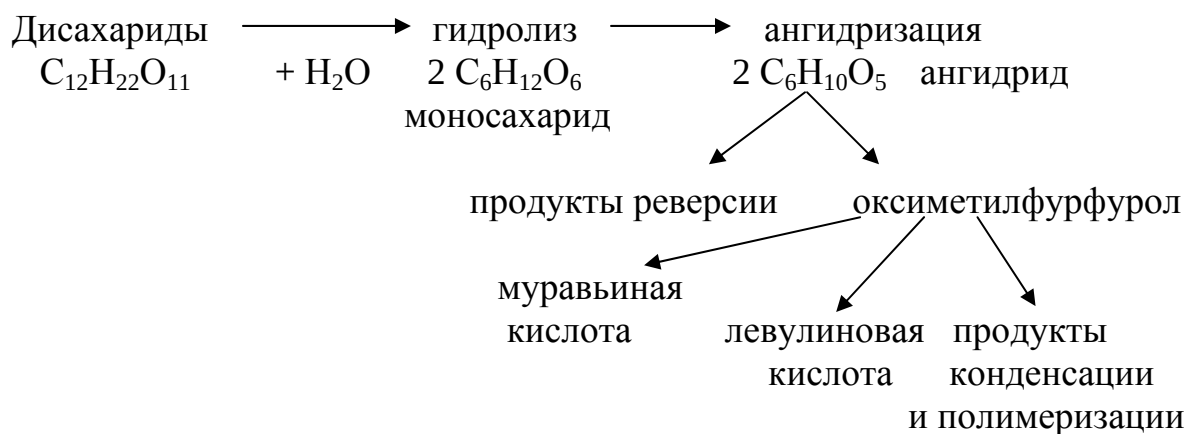
Сухая сахароза начинает карамелизоваться при температуре 160 °С. При нагревании сухой сахарозы расщепление её молекул с выделением воды приводит к образованию продуктов, состав которых можно выразить формулой $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$. С увеличением отношения m/n продукты приобретают окраску, их растворимость в воде снижается. Можно говорить о наличии в продуктах карамелизации

сахарозы таких веществ, как карамелан, каремелен и карамелин. При высоких температурах (190...200 °С) от молекулы сахарозы отщепляются две молекулы воды и образуется *карамелан* ($C_{12}H_{18}O_9$) – растворимое в воде соединение светло-желтого цвета. При отщеплении от трех молекул сахарозы восьми молекул воды образуется *кармелен* ($C_{36}H_{50}O_{25}$) – ярко-коричневое с рубиновым оттенком, растворимое в холодной и горячей воде вещество. Более сильное обезвоживание нагреваемой массы приводит к образованию темно-коричневого вещества – *кармелина* ($C_{24}H_{30}O_{15}$), 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 кармелен, 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 кармелан.

Одновременно наблюдается образование оксиметилфурфурола 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.

Схематично изменения дисахаров в ходе карамелизации представлены следующим образом:



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

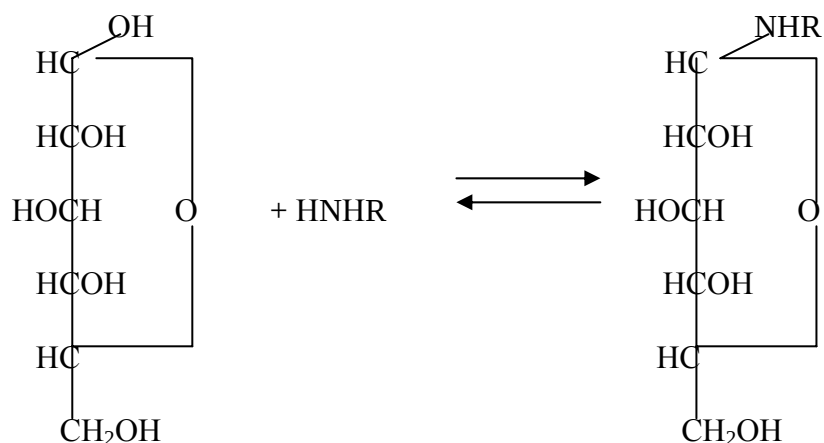
В процессе карамелизации таких сахаров, как мальтоза и лактоза, образуются вещества, активно участвующие в формировании аромата изделий. Одним из таких веществ является мальтол, который участвует в формировании аромата хлеба и ряда других продуктов и используется в подслащивающих смесях, так как он усиливает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

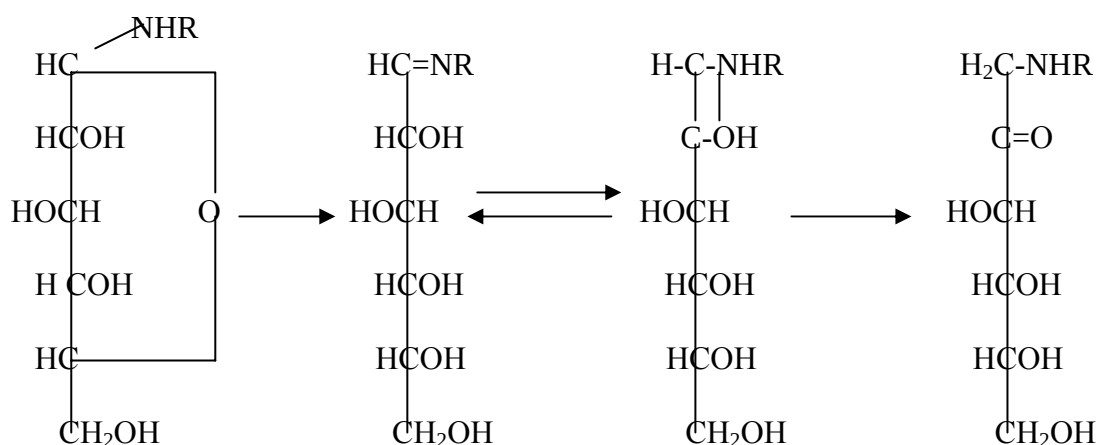
Итак, глубина процессов карамелизации сахаров, природа образующихся продуктов зависят от многих факторов, в том числе от вида сахара, условий нагревания, влажности продуктов, кислотности среды и др. Большинство образовавшихся продуктов карамелизации сахаров участвует в реакции меланоидинообразования.

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 α -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.

Активность аминокислот и сахаров в реакции Майяра снижается в следующем ряду:

- аминокислоты:

лизин > глицин > метионин > аланин > валин > глутамин > фенилаланин > цистин > тирозин;

- сахара:

ксилоза > арабиноза > глюкоза > лактоза > мальтоза > фруктоза.

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, pH среды, концентрации реагирующих компонентов, присутствия кислорода и др.

Температура. Реакция меланоидинообразования происходит при более низких температурах, чем карамелизация. При темпера-

туре 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 (Cu) или вообще не влияют на процесс (Al). Например, алюминий не оказывает влияния на ход этой реакции, так как образующийся осадок гидроокси 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.

Наиболее известен механизм меланоидинообразования, включающий семь основных реакций, которые можно подразделить на три последовательно протекающие стадии (рис. 10).

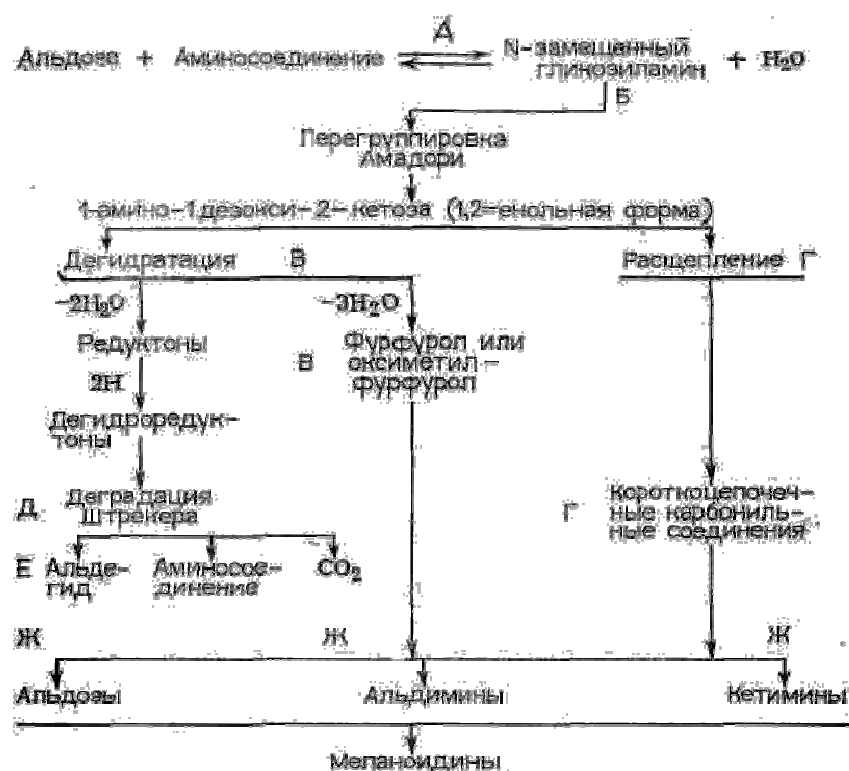


Рис. 10. Механизм реакции меланоидинообразования

Начальная стадия – образование бесцветных соединений, не поглощающих свет: *A* – сахароаминная реакция; *B* – перегруппировка Амадори и образование 1-амино-1-дезоксигидрокси-2-кетозы в 1,2-енольной форме. Эти стадии реакции нельзя обнаружить измерением оптической плотности в видимой и УФ-областях спектра.

Промежуточная стадия – образование бесцветных и слабо-желтых продуктов. Ещё до появления видимой цветности они сильно поглощают свет в ультрафиолетовой области спектра: *B* – дегидратация сахаров; *Г* – разложение сахаров; *Д* – разложение аминокислот (по Штрекеру).

Конечная стадия характеризуется интенсивным нарастанием цветности: *E* – альдольная конденсация (реакция конденсации альдегидов); *Ж* – альдегидаминная полимеризация, образование гетероциклических азотистых соединений.

Более подробно механизм реакции меланоидинообразования представлен на рис. 11.

Сахароаминная конденсация (взаимодействие сахаров с аминокислотами в эквимольных количествах с образованием N-гликозидов: N-замещенный глюкозамин или альдозамин в зависимости от того, вступает ли во взаимодействие глюкоза, фруктоза, с какой аминокислотой, полипептидом какого-либо белка) – это обратимая реакция, которая протекает при соотношении сахара и свободных аминогрупп 1:1.

Образовавшийся бесцветный сахароаминный комплекс является неустойчивым соединением и на следующей стадии легко разлагается с образованием химически активных продуктов, в том числе обладающих флюоресценцией, выраженной восстанавливающей способностью, частично летучих и обладающих ароматом. Возможно образование веществ с жёлтой окраской.

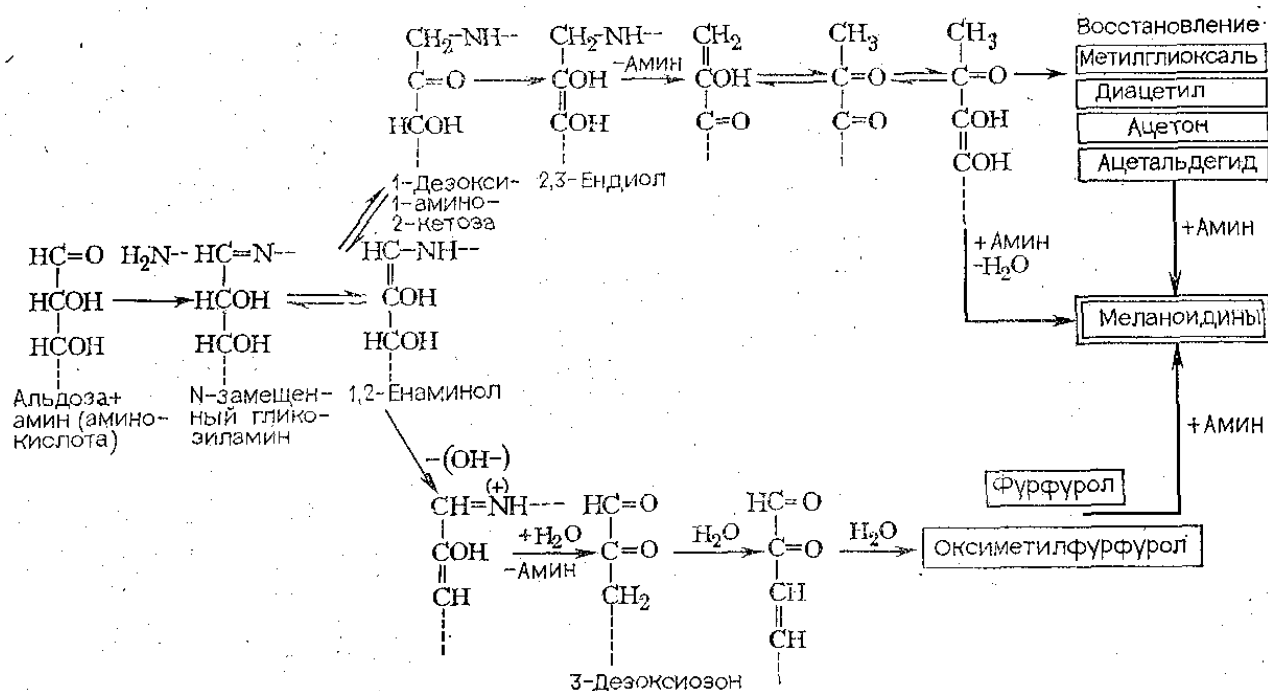


Рис. 11. Основные пути реакции Майяра и образование компонентов, обладающих ароматическим действием

Енаминольная форма N-гликозида далее может реагировать в двух направлениях, первое из которых – перегруппировка Амадори (альдо-

за превращается в кетозу). В процессе нагревания или длительного хранения в N-гликозиде самопроизвольно происходит перемещение енольного водорода к атому углерода с образованием двойной связи между первым и вторым атомами углерода и возникновение енольной формы 1-амино-1-дезоксид-2-кетозы. Этот путь проходит через образование 2,3-ендиола и после отщепления амина приводит к образованию α -, β -дикарбонильных соединений и редуктонов.

Сахарный компонент в сахароаминных комплексах изомеризуется с превращением альдозамина в кетозамины. Блокирование в N-замещенных альдозиламинах OH-группы у второго атома углерода исключает возможность перегруппировки Амадори, а следовательно, и образования цветности (покоричневения). Окрашенных соединений на этой стадии не образуется. Поэтому считается, что указанная перегруппировка является необходимым этапом в реакции.

На следующей стадии происходит расщепление как сахарного компонента, так и аминного. Сахарный компонент комплекса может разлагаться с расщеплением и без расщепления углеродной цепи, потерей амина и выделением воды.

В случае расщепления углеродной цепи сахарного компонента образуются такие вещества, как метилглиоксаль – CH_3COCHO , ацетальдегид – CH_3CHO , диацетил – $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$, ацетон – CH_3COCH_3 и другие, которые все активно участвуют в формировании аромата продукции или вторично вступают в реакции с аминами до образования меланоидинов.

Реакционноспособные α -, β -ненасыщенные кетоны могут также полимеризовываться в высокомолекулярные коричнево-чёрные меланоидины.

В случае сохранности углеродной цепи продуктами разложения сахарного компонента при обезвоживании являются циклические соединения группы фурана: из пентоз – фурфурол, из гексоз – оксиметилфурфурол, подобно их образованию при карамелизации сахаров, или непредельные альдегиды в форме редуктонов или дегидроредуктонов:



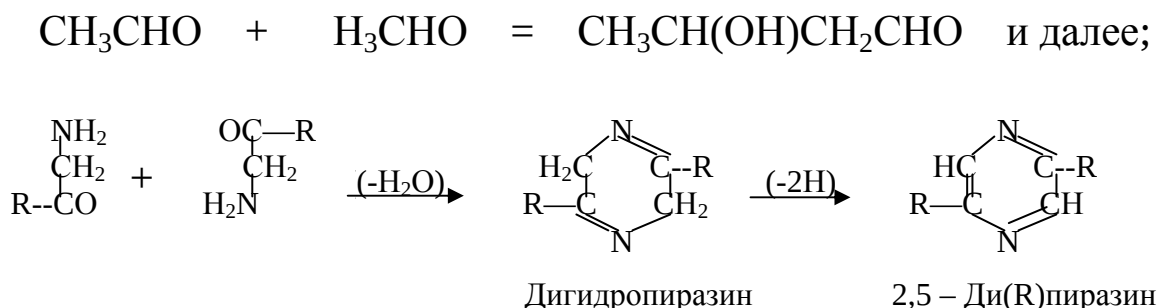
Второе направление реакции – образование дезоксиозонов через элиминирование гидроксильных групп у третьего углеродного атома. Дезоксиозоны при отщеплении воды замыкаются в кольцо с образо-

ванием фурфурола (пентоза) и 5-оксиметил-фурфурола (гексоза). Одновременно в процессе расщепления аминного компонента появляются вещества, влияющие на аромат.

Разложение аминного компонента может происходить в ходе декарбоксилирования или в результате переаминирования с выделением аммиака, водорода, углекислого газа. Во втором случае, если аминный компонент представлял собой аминокислоту, в результате её разложения образуется альдегид, имеющий в своей молекуле на один атом углерода меньше, чем исходная аминокислота.

Таким образом, на промежуточной стадии процесса активно накапливаются продукты распада обоих компонентов сахароаминого комплекса, в том числе альдегиды, кетоны, дикарбоновые соединения (озоны и др.). Альдегиды, полученные из аминокислот, являются эффективными ароматобразующими веществами. Даже их незначительная концентрация достаточна для ощущения аромата. Многие из образующихся веществ относятся к ненасыщенным соединениям, также различны их летучесть и растворимость.

Продукты разложения – альдегиды (оксиметилфурфурол, фурфурол) – обладают высокой химической активностью, способностью вновь вступать в реакции с аминосоединениями и подвергаться дальнейшему распаду, а также активно участвовать в реакциях конденсации и полимеризации с образованием циклических соединений и других сложных веществ, в большей части неустойчивого состава, обладающих окраской разной интенсивности (меланоидины). Ниже приводятся схемы альдольной конденсации и автоконденсации кетимина:



На конечной стадии меланоидинообразования наблюдается сложное сочетание различных реакций полимеризации, приводящих к образованию как растворимых, так и нерастворимых красящих веществ, которые являются флюоресцирующими полимерами. Меланоидины

обладают интенсивным цветом и в зависимости от условий образования содержат различное количество азота, имеют много неопределённых связей и характеризуются восстанавливающими свойствами.

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, свежесвепеченного 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.

Снижение пищевой ценности в ходе реакции меланоидинообразования объясняется тем, что в эту реакцию вовлекаются сахара и аминокислоты и их содержание уменьшается. Особенно это характерно для аминокислоты лизина, так как он, благодаря наличию свободной аминогруппы, обладает высокой реакционной способностью. Также высокой способностью к меланоидинообразованию обладают L-аргинин и L-гистидин. В процессах меланоидинообразования образуются и не усвояемые организмом вещества, т.е. биологическая ценность продукции может несколько понизиться (табл. 11).

Таблица 11

Содержание некоторых свободных аминокислот в муке, тесте и корке хлеба

Аминокислота	Мука	Сброженное тесто	Выпеченный хлеб	
			мякиш	корка
Моноаминовые – монокарбоновые:				
глицин	4,08	10,43	12,43	0,84
аланин	14,34	22,94	29,05	2,12
валин	6,83	4,60	6,41	0,62
лейцин	5,54	1,73	4,79	0,27
изолейцин	4,13	1,58	3,07	0,52
Дикарбоновые:				
аспарагиновая	14,17	14,91	10,92	0,83
глутаминовая	8,85	46,83	51,39	1,13
Основные:				
лизин	2,39	25,53	12,76	следы
аргинин	2,11	15,30	11,43	следы
Ароматические:				
тирозин	3,12	0,49	1,09	1,64
фенилаланин	3,31	0,18	1,95	-
Серосодержащие:				
цистин	0,56	1,16	1,01	следы
метионин	0,69	0,95	1,83	следы
Серин, треонин	27,50	19,22	22,88	1,24
Аммиак	50,50	70,88	39,47	60,48

Представленные данные отражают также зависимость интенсивности процесса от температуры. В корке хлеба, где температура максимальная, остаточное содержание аминокислот минимальное.

Чем выше интенсивность образования коричневой окраски, т.е. продуктов меланоидинообразования, тем ниже пищевая ценность белковых продуктов. В результате этих реакций теряется 20 – 50 % свободных аминокислот, при этом потери возрастают с увеличением продолжительности нагревания. Так, к наиболее значительным потерям аминокислот приводит процесс обжаривания мяса. Снижение биологической и пищевой ценности продуктов происходит во время хранения даже при комнатной температуре.

Продукты реакции меланоидинообразования оказывают различное влияние на органолептические свойства готовых изделий: ухудшают вкус, аромат, цвет бульонных кубиков, мясных экстрактов и других концентратов, но заметно улучшают качество жареного и тушеного мяса и котлет. Таким образом, процесс меланоидинообразования, с одной стороны, снижает пищевую степень готового продукта в связи с потерями им ценных пищевых веществ, с другой – улучшает органолептические показатели некоторых готовых изделий.

Говоря о природе участвующих в процессе веществ, следует отметить, что среди аминокислот наиболее активно в реакциях участвуют лизин и триптофан, а из сахаров пентозы активнее гексоз.

Чтобы задержать нежелательные реакции меланоидинообразования, используют соединения, легко связывающиеся с карбонильными группами, такие как: перекись водорода, сернистая кислота, либо устраняют один из взаимодействующих компонентов, например глюкозу, путём добавления фермента глюкозооксидазы, что используется при производстве яичного порошка. Перспективно применение меланоидиновых препаратов для имитации вкуса, запаха, цвета жареных продуктов, так как это позволяет исключить жарку.

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.

Элементный состав меланоидинов включает углерод, азот, кислород, водород. Их химический состав непостоянен и зависит от природы перерабатываемого сырья. Например, меланоидины из свекловичного сахара имеют общую формулу $(C_{16}H_{22}O_8N_2)_n$, а из тростникового – $(C_{31}H_{50}O_{22}N_2)_n$. Размеры частиц меланоидинов меняются в широких пределах – от 0,7 до 4,2 нм и более. В растворах их можно отнести

к полукolloидным системам, в которых одновременно находятся ионы, молекулы и разнообразные комплексы в виде мицелл различной дисперсности.

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 ($\approx 160^{\circ}\text{C}$).

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 (табл. 12).

Таблица 12

Содержание крахмала в сырье растительного происхождения

Вид крахмала (источник)	Содержание крахмала, %
Картофель	12 – 14
Горох	42 – 50
Фасоль	37 – 39
Перловая крупа	69 – 71
Гречневая крупа	69 – 74
Пшено	65 – 71
Рис	70 – 76
Мука пшеничная	63 – 68

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 амилопек-

тин 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 организованными 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 алеироновых 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. Молекулы амилозы состоят из остатков глюкозы, связанных α -1,4-глюкозидной связью, т.е. кислородными мостиками, в линейные цепочки без разветвлений. В отличие от амилозы цепочка амилопектина – разветвлённая. Как и в амилозе, соседние глюкозидные остатки соедине-

ны связью α -1,4; а в местах ответвлений – углеродной связью α -1,6. Средняя степень полимеризации для глюкозы составляет около 1000, для амилопектина – на 2-3 порядка выше. Благодаря геометрическим особенностям α -1,4-связей, линейные участки полимерных цепей в амилозе и амилопектине имеют конформацию спиралей с шестью глюкозидными остатками в каждом обороте спирали и обращенными наружу гидроксильными группами. Молекулярная масса амилозы (от 50 тыс. до 1 млн.) меньше, чем у амилопектина (до нескольких млн.).

Амилоза дает с йодом характерную синюю окраску, амилопектин – красно-фиолетовую. Окраска йод-полисахаридного комплекса зависит от степени полимеризации линейных остатков в полимере. Заметная окраска появляется при степени полимеризации 20. Цепи, состоящие из 30 остатков глюкозы, дают с йодом пурпурное окрашивание, а при степени полимеризации свыше 45 – синее.

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 высо-

кой 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 неизмененным.

При дальнейшем нагревании суспензии (в интервале температур от 60 до 100 °С) набухание крахмальных зёрен 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 зер-

на. 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 (табл. 13). 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.

Таблица 13

Содержание амилозы и температура клейстеризации разных видов крахмала

Вид крахмала (источник)	Содержание амилозы, %	Температура клейстеризации, °С
Кукуруза	28	62 – 70
Картофель	23	58 – 66
Пшеница	26	53 – 65
Рис	18	61 – 78
Ячмень	22	56 – 62
Овес	27	56 – 62
Горох	35	57 – 70
Фасоль	24	64 – 67

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 ами-

лоза – 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. Клейстеры 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, липид-амилозные 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 выpressовывается 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 крупой количество водорастворимых веществ в кашах возрастает в 2 – 5 раз. Особенно велико их содержание в ри-

совой 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 предпо-

читителен 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 β -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 глюкозидных 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». Образующая 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 значи-

тельному 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, амилотетраоза, 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 °С, для α -амилазы – 70...74 °С. Полная инактивация β -амилазы при этом происходит при 82...84 °С.

α -амилаза в этих условиях способна сохранять известную активность при температуре, достигающей 97...98 °С. 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 °С. 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:

– β -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;

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

Однако в некоторых случаях в тесто добавляют препараты α -амилазы, полученной из микроорганизмов *Aspergillus oryzae* и других, с целью усиления действия β -амилазы. При выпечке действие грибной α -амилазы прекращается при более низких температурах (70–75 °С), чем зерновой α -амилазы, поэтому низкомолекулярных полисахаридов накапливается меньше, и качество изделий не снижается. Полученные низкомолекулярные полисахариды быстрее гидролизуются β -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 сво-

бодной поверхности). При действии β -амилазы на разные крахмальные субстраты и различные по крупности частицы пшеничного крахмала образуется разное количество мальтозы (табл. 14).

Интенсивность процесса тем выше, чем мельче мука и чем больше она содержит повреждённых при помоле 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.

Таблица 14

Содержание мальтозы в разных фракциях крахмала

Субстрат	Количество мальтозы, мг
Пшеничный крахмал	0,43
Фракции крахмала:	
крупная	8,4
средняя	18,0
мелкая	44,0
Растертый в ступке	127,0
Декстрин	144,0
Клейстер пшеничный	158,0

Для картофеля показано, что в зависимости от активности β -амилазы в сырых клубнях, их величины, скорости прогрева и способа тепловой обработки может гидролизиться от 3 до 9,0 % крахмала, содержащегося в исходном продукте.

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 амилалитических ферментов.

Чем выше температура нагрева и длительнее продолжительность тепловой обработки, тем более глубоким изменениям подвергается крахмал, его бóльшая часть деполимеризуется, разрушается структура крахмальных зёрен, что влечет за собой изменение окраски крахмала,

образование пиродекстринов, увеличение количества водорастворимых и летучих продуктов распада (табл. 15).

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.

Таблица 15

Количество растворимых веществ, образующихся в ходе деструкции крахмала при разных температурах

Температура нагрева, °С	Количество растворимых веществ в крахмалах, % на сухое в-во		
	картофельном	пшеничном	кукурузном
До нагревания	0,7	0,4	0,4
120	2,5	2,2	1,8
140	5,6	3,3	2,0
150	8,5	3,2	2,5
165	11,0	-	-
170	45,0	-	-
180	91,5	13,8	10,0
190	-	63,2	57,2
200	98,0	93,3	91,8

Степень деструкции крахмала характеризуют коэффициентом деструкции ($KД$):

$$KД = \frac{K_{v1} - K_{v2}}{K_{v2}},$$

где K_{v1} и K_{v2} – степень набухания продукта до и после обработки, %.

Коэффициент деструкции зависит от вида продукта (крахмала) и условий его обработки. Так, для пшеничной муки при $t = 120$ °С $KД = 0,05$; при $t = 150$ °С $KД = 1,94$; при $t = 200$ °С $KД = 10...32$.

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 де-

струкции 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 пшеницы практически не отличается от степени набухания крахмальных зёрен непрогретой муки и составляет более 700 %. Степень набухания крахмальных зёрен красной пшеницы 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».

В некоторых случаях деструкция крахмала происходит очень интенсивно и достаточно глубоко, что вызывает резкие изменения в структуре тканей продуктов. Например, при изготовлении взорванных зёрен кукурузы, риса, пшена, так называемых сухих завтраков, используют особые технологические режимы – обработку этих зерен в специальных аппаратах – «пушках» под давлением 1,2 МПа. Температура внутри зёрен при этом достигает 200 °С и более. Коэффициенты деструкции крахмала в этом случае получаются примерно на порядок выше, чем при изготовлении других кулинарных изделий, и колеблются от 10 до 32. В связи с этим крахмал почти полностью теряет способность к набуханию и клейстеризации.

Крахмальные зёрна в таких изделиях под влиянием разности давлений расширяются с образованием внутренней полости. Изделия увеличиваются в объеме в 18–20 раз и более и приобретают нежную хрупкую консистенцию, вследствие чего их относят к изделиям с пенообразной структурой. Взорванные зерна злаков легко растворяются в холодной воде.

В этом случае коэффициент деструкции может служить критерием оценки качества готовой продукции. Плохо взорванные зерна всегда имеют коэффициенты деструкции более низкие (менее 10), чем хорошо взорванные.

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 – жидкокипящего 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 °С (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 железированной 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 желированные 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 пенистая, 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, пленкообразователи 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 экссудаты, водорослевые сухие экстракты и порошки, получаемые из семян растений. К экссудатам относятся смолы, выделяемые растениями: гуммиарабик, смола гатти, смола карая. Экстракты, получаемые из морских водорослей, представлены агар-агаром, агароидом, альгинатами, каррагинанами, фуцеллараном. 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, керкогель 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 нетексотропным структурам.

Загустители – вещества (микрокристаллическая целлюлоза и простые эфиры целлюлозы), образующие в воде высоковязкие растворы. Причём с повышением концентрации растворов их вязкость возрастает, и при определённых 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, пектины, производные целлюлозы, галактоманнаны, камеди, из зёрен тamarинда и др.).

Агар-агар и агароид. Основу агар-агара составляет агароза, молекула которой имеет чередующуюся структуру дисахарида, построенную из D-галактозы и 3,6-ангидро-L-галактозы, 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]), эухеумы (*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 зависимо-

сти 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 рН среды ниже 3, хотя при рН 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 °С.

Для исследования влияния желатина на процесс гелеобразования агарозы была приготовлена смесь геля из агарозы (2 %) и желатина концентрацией 4–40 % при рН 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 М-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 агароида 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 % агароида; 67 % сахара; остальное количество составляет вода. В состав агароида 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 высушиванию и засахариванию в процессе хранения ниже, чем у агара и пектина.

Сырьём для получения агароида служит черноморская филлофора (*Phyllophora nervosa*), в составе которой его содержится 20–25 %. Технологическая схема получения агароида напоминает схему получения агар-агара. Однако режимы проведения технологических операций имеют существенные различия. При подготовке филлофоры к варке её замачивают в 0,05%-м растворе гидроокиси 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 агароида 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 – филлофоры новый структурообразователь – **филлофорин**, проявляющий бóльшую гелеобразующую способность, чем агароид. Технология производства филлофорина включает обработку водоросли раствором щелочи при температуре 80–85 °С, 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 несulfатированных 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 про-

изводства 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. Иота-каррагинан 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. Добав-

ление 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 1·10⁶. Такие высокомолекулярные 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 фурцелларана аналогична формуле каррагинана. Хотя, в отличие от последнего, фурцелларан 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 фурцелларана на три-четыре галактозных остатка. В гидролизатах фурцелларана 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. Фурцелларан лучше растворяется в горячей воде, менее чувствителен к кислоте, чем агароид. Экспертным комитетом ФАО/ВОЗ определена допустимая доза фурцелларана, которая составляет до 75 мг на 1 кг массы тела. Выпускаемый в России фурцелларан (высшего сорта) должен иметь влажность и зольность не более 18 и 14 % соответственно. Показатели физических свойств студней и растворов, содержащих 2,5 % сухого фурцелларана, должны быть следующими: температура плавления – не ниже 65 °С, застуднивания – не ниже 23 °С, прочность студня по Валента – не менее 350 г.

Фурцелларан 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 незэтерифицированной свободной D-галактуроновой кислоты, которая структурно напоминает гулуоновую 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 кожура 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 метиловой 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 (биогумус), 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 беспорядочно-

сти расположения групп COOH , уменьшением количества сахара и ионов кальция. Для низкометоксилированного пектина растворимость усиливается с уменьшением количества сахара и концентрации ионов кальция.

Вязкость растворов пектинов – низкая, оптимум pH 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 pH 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 pH 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.

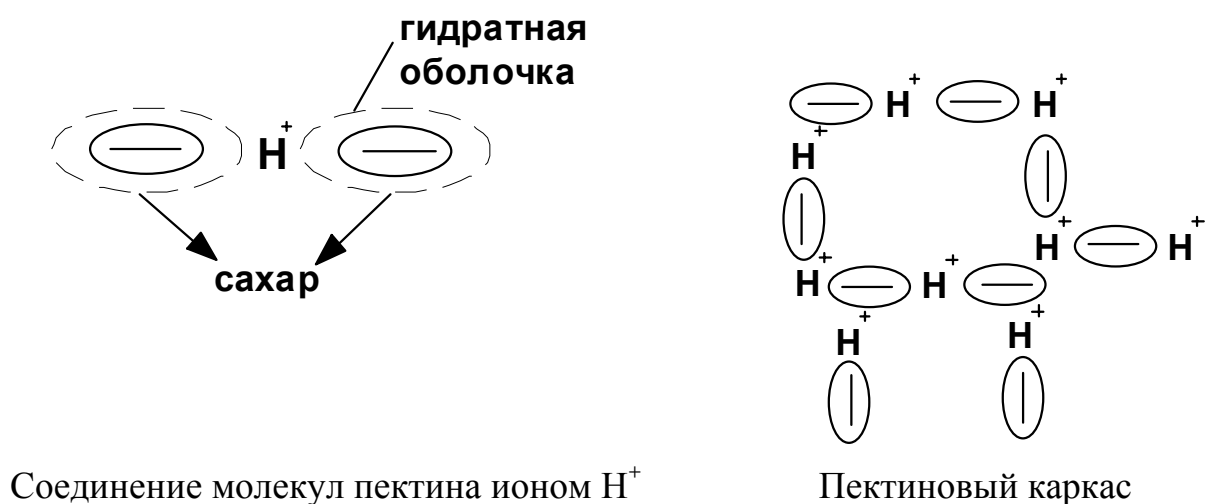


Рис. 12. Особенности образования пектинового студня

Только в том случае, если в пектине карбоксильные группы метоксилированы, пектин имеет способность образовывать студни.

Пектин образует стандартный студень при следующем соотношении: 0,8...1,2 % – содержание пектина; 0,8...1,0 % – кислотность в пе-

решете на яблочную кислоту; 65...70 % – сахар; pH среды – 3–3,8; температура застуднивания – 70 °С.

Гели пектинов несовместимы с водорастворимыми спиртами, кетонами, полимерами, состоящими из катионных макромолекул. Пектин разрушается при воздействии щелочей, аскорбиновой кислоты, ультрафиолетовых и рентгеновских излучений. Гели пектинов совместимы с белками и анионными полисахаридами. Миоглобин и бычий сывороточный альбумин способствуют желированию низкометоксильного пектина. Что касается взаимодействия с полисахаридами, то добавление низкометоксильного пектина к каппа-**каррагену** не оказывает какого-либо влияния на предел прочности или модуль поперечной упругости полученного геля, но даёт (по сенсорным оценкам) более мягкие

и вкусные гели. Известно совместное использование метилцеллюлозы и пектина для придания требуемых структурных свойств продукту (рыбное суфле).

Отрицательного воздействия на организм человека пектины не оказывают, расщепляясь и перевариваясь на 90 %. Наличие в молекуле пектина свободных карбоксильных групп придаёт ему способность препятствовать развитию свинцового отравления, выводить из организма ртуть, т.е. играть роль безвредного профилактического средства. Ограничения в отношении допустимых дозировок при использовании пектинов в пищевых целях отсутствуют.

Пектин может образовывать желе с кальцием молока, а значит, применяться при приготовлении десертов; кроме того, его используют в производстве джемов, желе, начинок, сладостей. Пектин из хлопковой створки рекомендовано использовать для производства мармеладно-пастильных кондитерских изделий, глазурирования овощных и фруктовых цукатов, а также стабилизации (в отношении расслаивания) безалкогольных напитков.

Благодаря наличию ценных питательных и лечебных свойств пектин применяется, главным образом, в качестве загустителя и студнеобразователя. Добавление пектина при хлебопечении ведёт к замедлению процесса «старения» хлеба, а при производстве соусов и десертов пектин играет роль эмульгатора.

Свекловичный пектин в количестве 0,67 % входит в состав соусов, в том числе майонеза, получивших высокую органолептическую оценку, рекомендовано при их изготовлении пектин вводить просеянным, тонкой струёй при непрерывном перемешивании. Разработаны

рецептуры блюд, напитков, соусов и консервов с добавлением свекловичного пектина.

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 1,4-β-D-маннуроновой кислоты и 1,4-α-L-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, нерастворимых 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 рН среды ниже 4 или в присутствии ионов Ca^{+2} в количестве 20–70 мг/г альгината. Кислотный альгинатный гель – мягкий, устойчивый и тиксотропный. Кальциевый гель – сильно ломкий, термонеобратимый. Прочность геля увеличивается с ростом концентрации Ca^{+2} и при рН 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 °С – 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 неболь-

шом 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 молочнокислого брожения при обычных условиях даёт устойчивый гель. Однако процесс брожения требует длительного времени. Кроме того, в ходе реакции повышается вязкость, поэтому с течением времени при образовании геля падает скорость реакции. С другой стороны, при этом способе происходит образование углекислого газа, снижающего прочность геля. Для осуществления данного процесса в раствор альгината натрия добавляют сахара, карбонат кальция и молочнокислые бактерии; создают необходимые температурные условия. Образующаяся в результате брожения молочная кислота вступает в реакцию с карбонатом кальция, в результате чего образуются молочнокислый кальций и углекислый газ. В начальный период реакции углекислый газ растворяется в растворе, а молочнокислый кальций реагирует с альгинатом натрия, при этом образуется гель альгината кальция. Данный способ, хотя и дает гель невысокой прочности, является одним из самых безопасных для здоровья человека.

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, желатина, 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.

Реологические свойства геля можно изменить в желаемом направлении путём «сшивания» структуры полисахарида, например, с помощью ферментов.

Как было показано выше, образование альгинатного геля включает выстраивание в линию и упорядоченное связывание блоков галуроновой кислоты. Использование фермента маннуронан-с-5-эпимеразы преобразует D-маннуроновую кислоту в L-галуроновую кислоту на молекулярном уровне (при pH среды 7 в присутствии ионов кальция). В результате в альгинате происходит значительное увеличение содержания галуроновой кислоты и возрастает прочность геля.

Альгинат натрия при растворении в воде снижает поверхностное натяжение на границе раздела фаз, т.е. проявляет свойство ПАВ, что предполагает возможность его использования в качестве эмульгатора.

Исследование эмульгирующей способности альгината натрия показало, что наибольшей прочностью обладают межфазные слои при pH 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 много-

кратным 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 клеточного 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 взвеси. 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 (°C): 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 водородных 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 (окисированных гипохлоритом натрия), получить невозможно. Хотя известно, что линейный компонент крахмала – амилоза 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. Сложно-

эфирные 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 °С. Эти же крахмалы проявляют высокую способность адсорбировать жир – 1,45–2,50 см³/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. Поэтому применение карбоксиметилкрахмала в количестве 0,5 % как добавки к гелям желатина позволяет уменьшить концентрацию основного структурообразователя на 1,25 %

до 1,75 %) без заметного снижения прочностных характеристик системы.

Получить структурообразователь с заданными свойствами можно путём комбинирования крахмалов, выделенных из различного сырья. Например, фирмой «Мацуя канаку» (Япония) на основе крахмала картофеля и маниоки разработан препарат, который используется как эмульгатор и загуститель в производстве пищевых продуктов. Он представляет собой порошок белого цвета, 20%-й раствор которого имеет вязкость 0,08–0,17 Па·с.

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 ги-

гантской 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 метилцеллюлозы, 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, гидроксипропилметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, метилэтилцеллюлоза, натрийкарбоксиметилцеллюлоза, 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 *Garatonia 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 гидроколлоидом 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 ucrens*) и гатти (*Anogeissus Latifolia*). Ка-

меди 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 pH среды от 3,0 до 8,5, с природным показателем pH 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 seual*. 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 β -(1-4)-связанных остатков N-ацетил-D-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 деацетилованный 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 деацетилованном 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 (табл. 16).

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.

Таблица 16

Показатели качества хитозана

Показатели	Характеристика и норма хитозана		
	пищевого	кормового	технического
Внешний вид	Мелковолокнистые частицы размером не более 1 мм или порошок	Хлопья различных размеров или порошок	Хлопья различных размеров или порошок
Цвет	От белого до кремового или розового	От белого до кремового или коричневого	От белого до кремового или коричневого
Вкус 1%-го раствора хитозана в 1%-м растворе уксусной кислоты	Свойственный, без постороннего привкуса		
Запах	Свойственный, без постороннего запаха		
Прозрачность, 10^{-2} м, не менее	8,0	5,6	7,0
Содержание (% по массе), не более:			
- влаги	10,0	14,0	14,0
- минеральных веществ	1,0	-	1,5
- нерастворимых в 2%-й уксусной кислоте веществ	0,5	-	1,0
Кинематическая вязкость, 10^{-8} м ² /с, не менее	800,0	100,0	100,0
Наличие солей тяжёлых металлов	Не допускается	Не допускается	
Микробиологическая оценка	кМАФАнМ (количество мезофильно-аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов) – не более $4 - 10^4$ КОЕ при отсутствии бактерий групп кишечной палочки в 1 г продукта. Наличие патогенной микрофлоры не допускается; плесневых грибов – не более 10^3 клеток в 1 г		

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 рас-

творения. 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/м³.

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 раство-

ре, 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 снижением рН), что связано с разворачиванием хитозановых цепочек, возрастанием числа аминогрупп, протонирующих в целом снижение рН среды, в результате чего цепочки сильно удлиняются, распрямляются.

При хранении вязкость растворов хитозана уменьшается, поэтому в технологических процессах рекомендуется использовать свежеприготовленные растворы. Наибольшая скорость снижения вязкости (в среднем на 10,6 %) наблюдается в первые 4 ч хранения, что связано с изменениями формы и размеров макромолекул, а также образованием и распадом их ассоциатов. Зависимость вязкости раствора хитозана (V) от продолжительности хранения (T) аппроксимируется в уравнение

$$V = n \cdot T^m. \quad (11)$$

С увеличением температуры вязкость растворов хитозана уменьшается, особенно интенсивно при температурах 20–60 °С (на 65–80 % от первоначального значения). Объясняется это тем, что кинетическая энергия растворителя и растворимого вещества возрастает, в результате чего увеличиваются гибкость цепей и дистанции между их концами. Растворы снова приобретают первоначальную вязкость после охлаждения до начальной температуры при условии нагревания в пределах умеренных температур (до 60 °С). Зависимость вязкости растворов хитозана от температуры (T) аппроксимируется в уравнение

$$V = \rho T^{\kappa}. \quad (12)$$

Значения коэффициентов (ρ , n , m , κ) в уравнениях (11) и (12) определяются концентрацией хитозана (табл. 17).

Таблица 17

Зависимость значений коэффициентов от концентрации хитозана

Концентрация хитозана, %	<i>n</i>	<i>m</i>	$\rho \cdot 10^3$	<i>κ</i>
0,5	53,7	0,032	5,3	1,42
1,0	251,2	0,045	34,7	1,62
1,5	849,2	0,051	151,1	1,71

Растворы хитозана, благодаря наличию в макромолекулах функциональных аминных и гидроксильных групп, проявляют адгезионную способность. Липкость растворов хитозана увеличивается с ростом его концентрации в растворе и в зависимости от вида материала в соответствии с формулой

$$\Psi = 2,86e^c, \quad (13)$$

где Ψ – величина адгезии растворов хитозана к металлу и оргстеклу, Н/м;

c – концентрация хитозана в растворе, %.

Принята классификация растворов хитозана по их реологическим свойствам. Растворы, содержащие хитозан в количестве менее 1 %, отнесены к низкоконтрированными; от 2 до 5 % – среднеконцентрированными; более 5 % – высококонтрированными. В качестве структурообразователей находят применение низко- и среднеконцентрированные растворы. Растворы хитозана способны образовывать термически устойчивые гели. Например, хитозановый гель в водном растворе 10%-й щавелевой кислоты – прозрачный, бесцветный, без запаха, жесткий, склонный к синерезису. Хитозановые гели обладают схожей с кальцийальгинатными гелями механической прочностью. Время гелеобразования зависит от вида *n*-ацилангидрида и обратно пропорционально его молекулярной массе. Самое короткое время гелеобразования (8,5 мин) наблюдается при использовании 10%-й уксусной кислоты.

Природа сорастворителя оказывает важное действие на образование хитозанового геля. Добавление 1 % метанола или формалина к 5%-й уксусной кислоте ведёт к очень быстрому гомогенному гелеобразованию. В то же время *n*-бутанол способствует комкообразному гелеобразованию, а при использовании этиленгликоля хитозановый гель вообще не образуется.

Нет единой точки зрения на механизм гелеобразования в хитозановых растворах. Одни исследователи считают, что хитозановые гели

образуются благодаря пересекающимся связям между двойными спиралями, другие – что хитозан образует гели вследствие гидрофобного взаимодействия между последовательно расположенными N-ацильными остатками. Этот механизм действует, когда от 66 до 75 % аминогрупп ацелировано. Если N-ацилирование ниже 66 %, то существенная часть аминогрупп остаётся протонированными, предотвращающими агрегацию цепочек вследствие электростатического отталкивания. Открытие действительного механизма гелеобразования, обоснование конформационной модели этого процесса позволят получать хитозановые гели заданных органолептических и реологических характеристик.

Хитозан проявляет свойства эмульгатора и загустителя, позволяющие получать на его основе стойкие (не расслаиваются после замораживания и центрифугирования), густые (консистенция густой сметаны), белоснежные эмульсии прямого типа «масло/вода». Эмульгирующая способность хитозана проявляется при определённых его концентрации, температуре и pH среды. Установлено, что эмульсии с содержанием хитозана не менее 0,5 % стабильны после центрифугирования, нагревания и замораживания, если при эмульгировании поддерживается температура 90–100 °С и pH среды не выше 4,12. Вязкостные характеристики эмульсий возрастают с увеличением концентрации в них хитозана, что свидетельствует о проявлении свойств загустителя. Кроме того, степень проявления свойств эмульгатора и загустителя зависит от качества хитозана, которое характеризуется кинематической вязкостью его 1%-х растворов в уксусной кислоте, а также содержанием золы. Чем выше качество хитозана, тем в большей степени проявляются его эмульгирующий и загущающий эффекты, что выражается в повышении стабильности, пластической вязкости и предельного напряжения сдвига водомасляных эмульсий.

Проявление хитозаном свойств эмульгатора обусловлено наличием у него функциональных групп, способных взаимодействовать с жировой фазой эмульсий.

Липофильный эффект хитозана подтверждается фактом извлечения липидной фракции из измельченной мышечной ткани рыбы при её обработке 0,2%-м раствором хитозана при различных температурах. Первоначальное содержание липидов до обработки раствором хитозана составляло 6,03 %. После обработки рыбного фарша хитозановыми растворами содержание липидов в нём значительно снизилось. Причём наибольший эффект извлечения липидов из фарша (с 6,03 до 1,2 %) до-

стигнут при температуре 98 °С. В температурном интервале 90–100 °С образуются наиболее стабильные эмульсии. Это подтверждает взаимосвязь между липофильным эффектом хитозана и его эмульгирующей способностью.

Внесение растворов хитозана в продукты различной влажности (мясо криля, кормосмеси для рыб) приводит к изменению показателей их реологических свойств, свидетельствующих об уплотнении, упрочнении структуры материала, придании ему монолитности. Исследования влияния сильного электролита – поваренной соли и пластифицирующего вещества – растительного масла на реологические свойства формуемого материала показали, что при концентрации хитозана от 0,20 до 0,35 % значения предельного напряжения сдвига мяса криля, содержащего поваренную соль (0,5 %) и растительное масло (2,9 %), увеличиваются. С ростом доли хитозана в материале влияние поваренной соли и растительного масла на реологические свойства продукта уменьшается, и при концентрации 0,40 % оно уже незначительно. Липкость продукта при внесении в него раствора хитозана возрастает, причём это характерно как для влажных материалов различной дисперсности (гранулы крилевого мяса, рыбный фарш), так и для сухих материалов (рыбная мука). Общей тенденцией является увеличение липкости с ростом концентрации хитозана.

Растворы хитозана оказывают положительное действие на влагоудерживающую способность (ВУС) рыбного фарша и мяса криля. Это проявляется тем заметнее, чем выше концентрация хитозана в материале. Внесение хитозана в порошкообразном виде в фарш из минтая заметного влияния на его ВУС не оказывает. При хранении рыбного фарша и крилевого мяса с хитозаном в замороженном виде их ВУС изменяется незначительно.

Свойство хитозана повышать ВУС материала объясняется наличием в его молекулах функциональных групп, в результате чего он может связывать ионы металлов, облегчая тем самым доступ молекул воды к функциональным группам белков, т.е. его действие аналогично таковому фосфатов. В результате взаимодействия между функциональными группами хитозана и белков имеют место изменение поверхностного заряда белковых молекул, появление новых функциональных групп, что в конечном счёте способствует образованию связей с молекулами воды. Активность функциональных групп хитозана повышается при переводе его в солевую форму (растворение). По этой причине порошкообразный хитозан не влияет на ВУС материала.

Исследование способности сухих и влажных материалов (рыбная мука, мясо креветки) к формованию показывает, что без введения связующих веществ при низком давлении они не формуруются. В случае внесения раствора хитозана формуемость рыбной муки и мяса креветки улучшается и зависит от дозировки хитозана. Например, при добавлении хитозана в мясо креветки в количестве 0,18 % формуемость массы удовлетворительная, а при концентрации 0,27 % – хорошая. Масса, состоящая из рыбной муки и раствора хитозана, хорошо формуется при продавливании её через матрицу с диаметром отверстий 4 мм. При этом эффект связывания так высок, что полученные гранулы не распадаются в воде в течение 3-10 ч в зависимости от концентрации хитозана.

Таким образом, изменение структурных свойств материала (сдвиговые, липкость, ВУС, плотность) при введении в него растворов хитозана определяет возможность использования этого полимера в качестве связующего вещества в технологии рыбных продуктов, в частности, при производстве формованных изделий.

Широкое применение хитозана в производстве пищевых и кормовых продуктов связано, прежде всего, с его нетоксичностью и биологической активностью.

Хитин и хитозан эффективны как диетическая волокнистая масса. Предполагается использовать хитозан в пищевых продуктах как средство, снижающее содержание холестерина в крови. Целесообразно включать пищевые продукты с использованием хитозана в рацион диетического и лечебного питания с целью нормализации липидного обмена.

Хитозан обладает способностью оказывать влияние на структуру рыбных продуктов. Перспективны следующие пути использования хитозана в качестве структурообразователя в технологии продуктов питания: как эмульгатора простых (вода/масло) и многокомпонентных (масляно-томатная заливка и т.п.) эмульсий; загустителя соусов, приправ, паштетов, паст; компонента панировочных сред при обжарке рыбы, морепродуктов, мяса и овощей; пищевого клея (связующего вещества) для придания продуктам с широким диапазоном влажности (10–80 %) определенной формы и структуры; гидрофобной добавки, повышающей водостойкость и прочность гранулированных кормов для аквакультуры, рыбных приманок и прочего; связующего и пластифицирующего вещества при гранулировании рыбной муки; веще-

ства для создания оболочек и покрытий при таблетировании и гранулировании материалов.

Полисахариды микробиологического происхождения. Многие виды микроорганизмов в процессе жизнедеятельности выделяют биокамеди, состоящие в основном из полисахаридов: ксантан, рамзан, геллан, велан, керкогель К и др.

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 β -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 °С. Изменение рН 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 рН среды ниже 5. Вязкостные свойства растворов ксантана сохраняются при действии солей, высоких температур, фер-

ментов 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 сгущённых 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.

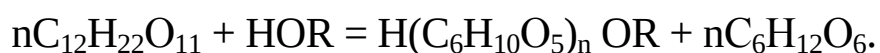
Гель стабилен в широком диапазоне pH среды (3–9), но в кислой среде его стабильность уникальна. Об этом свидетельствуют данные исследования прочности геля различных полисахаридных структурообразователей, которые подвергали тепловой обработке в течение 45 мин при 80 °С и pH 3,8–4,0. Остаточный коэффициент 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 β-D-фруктофуранозы. Линейная цепь содержит β-2,6-гликозидные связи. Реакция перегликозидирования левана протекает следующим образом:



Декстран. Это высокомолекулярный полимер с длинной разветвленной цепью, состоящей из глюкозы, соединенной, главным образом, α -4,6-гликозидными и, в меньшей мере, β -1,4- и α -1,3-гликозидными связями. Молекулярная масса декстрана $(C_6H_{10}O_5)_n$ –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 гелеобразующий 1,3- β -D-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 α -аминокислоты, в молекулах которых аминогруппа 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), *глутелины* – 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 $-\text{SH}$ -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 $-CO-$ 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 pH, когда новые ионные связи остаются незатронутыми.

Между неполярными остатками различных аминокислот действуют силы Ван-дер-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 CH , CH_3 , C_2H_5 . 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.

В природе преобладают белки, вторичная структура которых представляет собой α -спираль (рис. 13). В энергетическом отношении это наиболее выгодно, и потому её положение самое устойчивое.

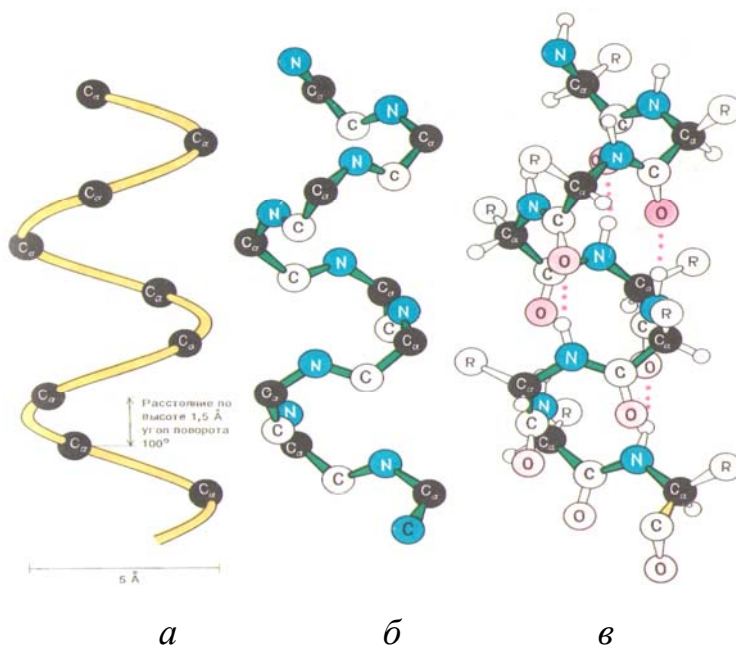


Рис. 13. Модель правозакрученной α -спирали:
а – на спирали показаны только α -углеродные атомы;
б – показаны только атомы азота (N), образующие скелет молекулы, атомы α -углерода (C_α) и карбонильного углерода (C); *в* – полное изображение спирали.
 Водородные связи (обозначены точками) между NH- и CO-группами стабилизируют спираль

α -спираль характеризуется определенным шагом, числом аминокислотных остатков в каждом витке спирали. Удерживается спираль водородными связями. Дисульфидные связи и некоторые аминокислотные остатки препятствуют образованию спирали. Например, в местонахождении остатка аминокислоты пролина спираль нарушается, и здесь, как правило, образуется изгиб или петля полипептидной цепи. Первичная структура белка, таким образом, существенно влияет на способность белка образовывать спираль – вторичную структуру. Несмотря на то, что α -спираль по своим параметрам во многих белках однозначна, вторичная структура по протяженности спирализованных участков цепи и степени их спирализации в целом для каждого белка своя, α -спираль не единственно возможная вторичная структура белка.

Для кератинов (белки шерсти, волос) характерна вторичная структура типа складчатого слоя, а для коллагена – в виде спирали коллагена (рис. 14).

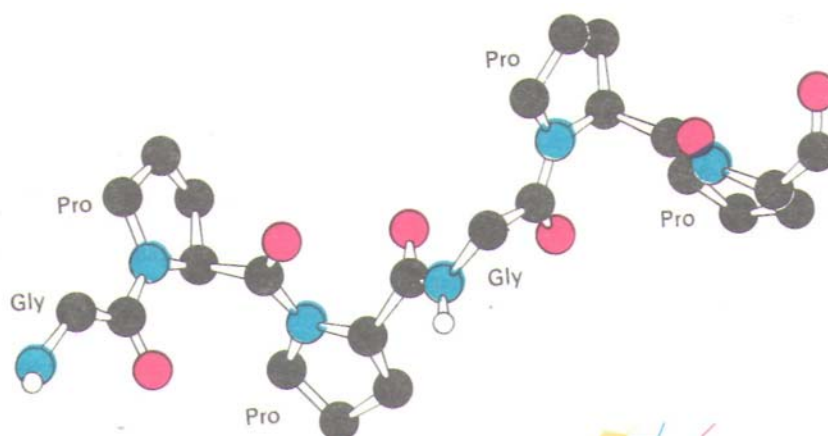


Рис. 14. Конформация отдельной цепи в тройной спирали коллагена

В фибриллярных белках полипептидные цепи растянуты, а водородные связи устанавливаются не между ветками одной цепи (как в глобулярном белке), а между CO- и NH-группами разных нитей белка. Такая зигзагообразная структура полипептидной цепи называется β -конформацией или структурой типа складчатого слоя (рис. 15).

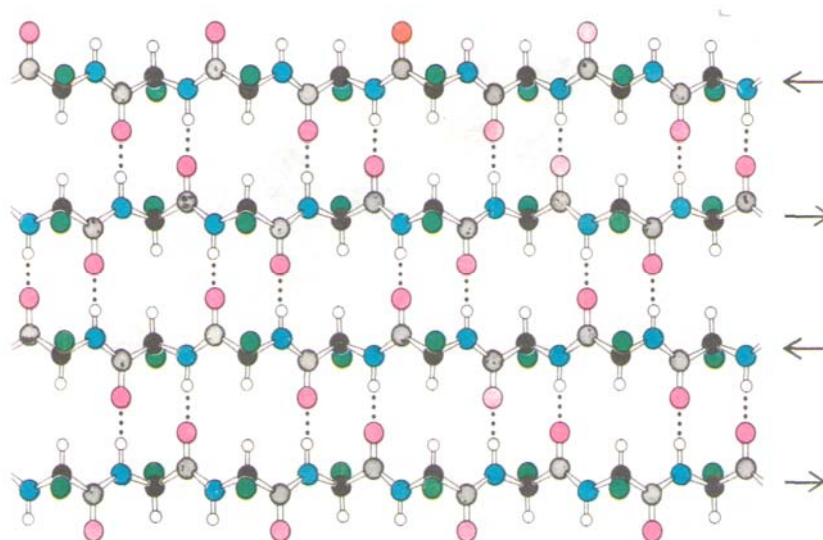


Рис. 15. Антипараллельный β -складчатый слой

Далее белковые молекулы изгибаются наподобие жгута и укладываются в клубок, приобретая *третичную структуру*, где большое значение имеют ван-дер-ваальсовы силы, существующие между боко-

выми радикалами аминокислот. Третичная структура характеризует пространственное расположение, способ складывания и упаковки полипептидных цепей молекул белка, т.е. определяет его конформацию. В формировании третичной структуры, кроме водородных связей, большую роль играет ионное и гидрофобное взаимодействие.

В ряде случаев возникает и четвертичная структура белков, при этом образуются более сложные агрегаты. Ассоциация двух или большего числа белков с образованием комплекса создаёт *четвертичную структуру* белков. Такие белковые комплексы часто обладают важными биологическими свойствами, например, ассоциация миозина и актина с образованием актомиозина, являющегося сократительным белковым комплексом мышц, или ассоциация молекул фибриноген-мономера с образованием фибрина, что имеет большое значение в процессе свёртывания крови, и т.д.

Большинство глобулярных белков, молекулярная масса которых близка к 50 000, – это белки, состоящие из нескольких полипептидных цепей, или субъединиц, т.е. они уже имеют четвертичную структуру. К таким белкам относятся амилаза, вирус табачной мозаики, лактоглобулин, инсулин и др.

3.2.3. Технологические свойства белков

Растворимость белков. Растворимость белков зависит от их состава, структуры, pH 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 pH, 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 твёрдой 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:

$$\Delta E = \Delta s \cdot \sigma,$$

где ΔE – изменение свободной энергии;

Δs – 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 плёнок 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 паро-

образного 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.

Количество газа (воздуха), присутствующего в единице объёма пены (объёмная концентрация) (C_v), плотность пены (ρ_n), плотность дисперсионной среды (ρ_1) и увеличение объёма пены в результате аэрации (V_n) (%) связаны между собой соотношениями:

$$C_v = \frac{\rho_1 - \rho_n}{\rho_1}; \quad V_n = \frac{100}{1 - C_v}.$$

С изменением температуры и давления воздуха объёмная концентрация дисперсной фазы также изменяется, что характеризуется уравнением

$$\frac{C_{v2}}{C_{v1}} = \frac{1}{[C_{v1} + (1 - C_{v2}) \frac{P_2}{P_1}]},$$

где C_{v1} – объёмная концентрация при давлении P_1 и температуре T_1 ;

C_{v2} – объёмная концентрация при давлении P_2 и температуре T_2 .

Характеристика пенообразователей. Качество пенообразователя характеризуется объёмной концентрацией дисперсной фазы:

$$V_c = \frac{V_g}{V_n},$$

где V_c – объёмная концентрация;

V_g – объём воздушных пузырьков;

V_n – объём пены;

$$V_n = \frac{m_n}{\rho_n},$$

где m_n – масса пены;

ρ_n – плотность пены.

Для получения пен используют ПАВ, которые снижают поверхностное натяжение на разделе фаз «жидкость – газ», белки, в основном, куриного яйца, молока (казеин), трески, мясо кита, продукты гидролиза казеина.

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 °С, при постоянном перемешивании в течение 30 мин.

Также в качестве пенообразователей 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 глютина, 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.

Сформулированы следующие геометрические правила, определяющие структуру пены:

1. В каждом ребре многогранника-ячейки сходятся три плёнки, углы между которыми равны и составляют 120°. Места стыков пленок (ребра многогранников) характеризуются утолщениями, образующими в поперечном сечении треугольник. Эти утолщения названы каналами Гиббса – Плато (рис. 16).

Они представляют собой взаимосвязанную систему и пронизывают весь каркас пены. В узлах каналов образуется вогнутая поверхность, под которой давление понижено на величину капиллярного давления P_σ :

$$P_\sigma = \sigma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right),$$

где r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны окружающего плёнку мениска.

Объём и форма каналов Гиббса – Плато зависят от кратности пены. Кратность β является количественной характеристикой пены и представляет собой отношение объёма пены V_n к объёму жидкости $V_{ж}$, образующей стенки её пузырьков:

$$B = \frac{V_n}{V_{ж}}.$$

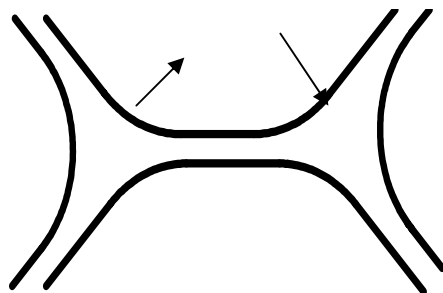


Рис. 16. Поперечное сечение каналов Гиббса – Плато

С увеличением кратности форма пузырьков изменяется от шаровидной до формы пятигранника (рис. 17).

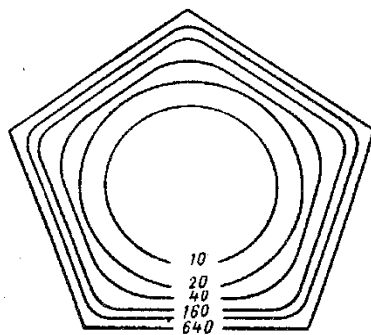


Рис. 17. Форма плёнок при различных кратностях модельной плёнки

Соответственно в местах контакта плёнок таких пузырьков будут изменяться объём и форма каналов. При кратности пены больше 40 допускают цилиндрическую форму каналов. Плёнки находятся в равновесии с окружающими их каналами, когда капиллярное давление P_σ равно (по абсолютной величине) расклинивающему давлению $P(h)$. Последнее представляет собой избыточное давление тонкого слоя жидкости, препятствующее утончению слоя под влиянием внешних

сил. Русским физикохимиком Б.В. Дерягиным расклинивающее давление рассматривается как фактор стабилизации пен и эмульсий.

Расклинивающее давление $\Pi(h)$ в плёнке толщиной h при условии равновесия равно:

$$\Pi(h) = p_2 - p_1,$$

где p_2 и p_1 – соответственно давление на тонкий слой со стороны фаз, между которыми он находится, и давление внутри фазы, из которой образован тонкий слой.

2. В одной точке сходятся четыре канала Плато, образуя одинаковые углы в $109^\circ 28'$. Площадь S поперечного сечения треугольника канала Гиббса – Плато выражена через средний радиус r пузырька и находится по формуле

$$S = r^2 \left(\sqrt{3} - \frac{\pi}{2} \right).$$

Устойчивость пен определяется, главным образом, гидродинамическим фактором и соответствующими свойствами системы, например вязкостью жидкой фазы. Стабилизация пен обеспечивается с помощью поверхностно-активных низко- и высокомолекулярных соединений. При использовании ПАВ в качестве пенообразователя с ростом их молекулярной массы стабильность пен увеличивается до определенного предела, а затем при дальнейшем росте молекулярной массы – снижается.

Устойчивость пен непосредственно связана со свойствами пенных плёнок, разделяющих газовые пузырьки. Критерием устойчивости пенных пленок являются следующие условия:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma_1} \right)_{T, \mu_2, \mu_3} < 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \Gamma_1} \right)_{T, \mu_2, \mu_3} < 0 \quad \text{или}$$

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial h} \right)_{T, \mu_2, \mu_3} < 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \gamma}{\partial h} \right)_{T, \mu_2, \mu_3} < 0,$$

где Γ_1 – поверхностная концентрация нелетучего компонента, например, ПАВ;

Π – расклинивающее давление;

T – температура;

h – толщина прослойки;

μ_2 и μ_3 – химические потенциалы летучих компонентов (воды и газа).

Из приведённых соотношений следует, что условием термодинамической устойчивости плёнок является уменьшение натяжения γ или расклинивающего давления при увеличении Γ_1 .

Согласно теории ДЛФО, расклинивающее давление имеет три составляющие: электростатическую $\Pi_{эл}$, молекулярную Π_m и структурную Π_s :

$$\Pi(h) = \Pi_{эл}(h) + \Pi_m(h) + \Pi_s(h),$$

$$\Pi_{эл}(h) = 2\varepsilon_0\varepsilon\chi \varphi_\delta^2 e^{-\chi h},$$

где ε_0 – электростатическая постоянная, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

ε – относительная диэлектрическая проницаемость;

χ – величина, обратная ДЭС;

φ_δ – электрический потенциал ДЭС;

h – толщина прослойки.

$$\Pi_m(h) = -A_{21} - A_{23} - A_{31} + \frac{A_{33}}{6\pi h^3},$$

где A – константы Гаммакера, которые учитывают природу взаимодействующих тел.

$$\Pi_s(h) = K \exp\left(\frac{-h}{l}\right),$$

где K – константа, равная $1 \cdot 10^3$ Н/см²;

l – константа, равная 1 нм, имеющая смысл длины корреляции.

Наиболее существенное влияние на устойчивость тонких прослоек и плёнок оказывают электростатическая $\Pi_{эл}$ и молекулярная Π_m составляющие расклинивающего давления.

Решающую роль в устойчивости пен играют тонкие жидкие (чёрные) плёнки. Такие плёнки образуются в виде чёрных пятен в исходной, более толстой неравновесной плёнке, когда расклинивающее давление равно внешнему капиллярному давлению. Толщина чёрной пленки зависит от концентрации электролита, величины рН, концентрации и природы ПАВ в жидкой фазе плёнки и внешних возмущающих воздействий. С увеличением концентрации электролита, понижением рН раствора потенциал диффузного электрического слоя плёнки резко убывает. Те значения рН среды, при которых потенциал равен нулю, соответствуют изоэлектрической точке.

Исследование влияния неионогенных ПАВ на положение изоэлектрической точки показало, что с увеличением концентрации ПАВ значения рН среды, соответствующие изоэлектрической точке, снача-

ла уменьшаются, а затем наступает «насыщение», и значение рН остается постоянным, равным 3,4. Эта концентрация точно совпадает с концентрацией ПАВ, при которой в пленках образуются чёрные пятна. Таким образом, величина рН среды, равная 3,4, не зависит от концентрации ПАВ. Насыщение в адсорбционном слое плёнки зависит от химического строения и природы ПАВ.

Электростатической составляющей расклинивающего давления является ϕ_δ -потенциал в квадрате. Уменьшение ϕ_δ -потенциала в диффузной области электрического слоя плёнок приводит к резкому снижению потенциального барьера, что облегчает переход чёрных плёнок в новое состояние с меньшей равновесной толщиной. Эти плёнки классифицируются как ньютоновские чёрные плёнки. Переход от обычных чёрных плёнок к ньютоновским происходит скачкообразно, при этом толщина обычной плёнки уменьшается примерно в 2 раза. Установлено, что такой переход происходит при снижении рН раствора до 3,8–2,64.

После образования ньютоновских чёрных плёнок расклинивающее давление в них резко увеличивается. Поэтому такие плёнки, несмотря на малую толщину (порядка 4,3 нм), весьма стабильны. На их толщину в дальнейшем не оказывают влияния ни изменение концентрации электролита, ни снижение рН жидкой фазы.

Постоянная толщина ньютоновских чёрных плёнок равна приблизительно удвоенной толщине адсорбционного слоя. Время жизни ньютоновской плёнки сильно зависит от концентрации ПАВ в растворе, из которого она образовалась.

Разрушение пены происходит в результате протекания следующих процессов:

- а) истечения междуплёночной жидкости (синерезис);
- б) диффузии газа между пузырьками;
- в) разрыва индивидуальных пленок пены.

Преобладание того или иного из этих процессов при разрушении пены зависит от многих факторов. В очень стабильных пенах разрыв плёнок не происходит, по крайней мере, в первые 10–20 мин. В пенах высокой кратности, а также полученных из вязких жидкостей, процесс истечения затруднен, и разрушение пены обусловлено в основном диффузией газа. Пены с относительно толстыми жидкими прослойками, содержащими значительное количество жидкости, разрушаются в результате истечения жидкости, которое приводит к быстрому утончению плёнок, лишь после этого в них начинают преобладать диффузия газа и разрыв плёнок.

Истечение жидкости из пен происходит по каналам Гиббса – Плато под действием сил тяжести и капиллярных сил всасывания. На первой стадии после образования пены преобладают капиллярные силы, под действием которых происходит перетекание жидкости из плёнок в каналы Гиббса – Плато. Такое перераспределение жидкой фазы внешне выражается в замедлении истечения жидкости – период накопления. Этот период характеризуется интенсивным укрупнением пузырьков в результате диффузии газа и расширения каналов Гиббса – Плато. Истечение жидкости состоит из стадии ускорения истечения и синерезиса, протекающего с постоянной скоростью. Истечение жидкости в пузырьке пены приводит к уменьшению поперечного сечения каналов Гиббса – Плато, следствием чего является возникновение и возрастание градиента капиллярного давления по высоте столба, препятствующего дальнейшему вытеканию жидкости. Скорость вытекания непрерывно уменьшается вплоть до полного разрушения пены.

Под действием разности давлений в плёнках пены происходят капиллярные явления: всасывание междуплёночной жидкости, а также диффузия газа между пузырьками. Процесс всасывания представляет собой течение жидкости по каналам Гиббса – Плато в сторону утолщённых участков, которые находятся под меньшим давлением.

Диффузия газа (второй фактор разрушения пены) приводит к тому, что маленькие пузырьки уменьшаются и в конце взбивания исчезают, а большие – растут. Таким образом, диффузия увеличивает полидисперсность пен. Диффузионный перенос газа вызывается его неодинаковым давлением в пузырьках. Разность давлений в пузырьках обуславливает диффузию газа из области высоких давлений (мелкие пузырьки) в область низких давлений (крупные пузырьки). Скорость диффузии прямо пропорциональна разности давлений внутри пузырьков, а также проницаемости жидких плёнок, разделяющих пузырьки различных размеров.

Основными факторами, определяющими скорость диффузионного разрушения пены, являются:

- 1) степень полидисперсности;
- 2) растворимость газа;
- 3) коэффициент диффузии;
- 4) толщина плёнок;
- 5) поверхностное натяжение раствора;
- 6) упругость адсорбционных слоев ПАВ.

Последние уменьшают капиллярное давление в малых пузырьках при их сжатии и увеличивают его в больших пузырьках при их расширении.

Обычно разрушение столба пены начинается с верхних слоев. Это объясняется тем, что верхние слои пены быстрее выделяют избыток жидкости, а плёнки достигают равновесной толщины. Кроме того, в верхних слоях – самое высокое капиллярное давление и равное ему при равновесии расклинивающее давление.

Разрушение плёнок пены начинается при достижении определенной (критической) толщины. Это важный фактор разрушения пен в процессе их старения. Механизм разрушения толстых и тонких чёрных плёнок не одинаков. Это обусловлено тем, что благодаря наличию прослойки раствора между адсорбционными слоями обе поверхности толстой пленки могут рассматриваться независимо.

Профессор Б.В. Дерягин выделил три стадии процесса разрыва плёнки: постепенное утончение всей пленки; скачкообразное появление отдельных участков, толщина которых меньше толщины всей плёнки, и последующее расширение этих участков; образование в плёнке отверстия, расширяющегося с большой скоростью.

Постепенное утончение плёнки происходит в результате истечения из неё жидкости под влиянием гравитационных сил и сил всасывания в каналы Гиббса – Плато. Плёнки толщиной $\sim 0,1$ мкм утончаются в результате взаимного влияния ван-дер-ваальсовских сил притяжения и сил отталкивания, возникающих в двойном электрическом слое. При дальнейшем утончении некоторые плёнки становятся метастабильными, другие разрушаются при достижении толщины $0,05\text{--}0,01$ мкм. Метастабильность плёнок проявляется при взаимном уравнивании сил всасывания в каналы Гиббса – Плато, сил притяжения и электростатических сил отталкивания. Нестабильность плёнок пен является следствием преобладания сил притяжения.

По теории разрушения чёрных плёнок, разработанной Б.В. Дерягиным на основе теории гомогенной кавитации Я.В. Зельдовича, первоначально происходит двухмерное растяжение плёнки, подготавливающее и осуществляющее её прорыв. Образующаяся в результате деформации дырка обуславливает разрыв плёнки. Скорость разрушения плёнки уменьшается с увеличением толщины, а в области толщин 10 нм имеет максимум (~ 35 м/с).

Одной из важнейших характеристик пены является её дисперсность. Дисперсность – гидростатическое равновесие (жидкой и газо-

образной фазы) – достигается за счёт выделения из пены избыточной жидкости, которая по каналам Гиббса – Плато стекает из верхних слоев в нижние под действием силы тяжести, пока она не уравнивается капиллярным давлением. Для оценки дисперсности измеряют средний радиус пузырька, эквивалентный объёму сферы, условный диаметр и удельную поверхность раздела «жидкость – газ». Кинетика изменения дисперсности отражает скорость внутреннего разрушения структуры пены в результате коалесценции.

При образовании пены происходит сильное увеличение поверхности раздела на границе газообразной и жидкой фаз. Чем больше диспергированы воздушные пузырьки, тем больше их поверхность, тем больше величина свободной поверхностной энергии. Такая система является неустойчивой и стремится самопроизвольно уменьшить запас свободной энергии за счёт сокращения поверхности раздела, т.е. коалесценции пены.

Распределение жидкости в пене между плёнками, каналами и узлами после установления равновесия зависит от способа получения пены, её дисперсности и физико-химических свойств пенообразующего раствора.

Одновременно с перетеканием жидкости в каналы, когда давление в нижних слоях пены превысит внешнее давление, начинается вытекание жидкости пены – этот процесс называется синерезисом.

Скорость синерезиса не только представлена гидродинамическими характеристиками пены (размер и форма каналов, влажность жидкой фазы, градиент давления, подвижность поверхностей раздела «жидкость – газ»), но и зависит от интенсивности внутреннего разрушения структуры пены плёнок и каналов и разрушения столба пены. Уменьшение средней дисперсности и объёма пены приводит к возникновению в ней избыточной жидкости и тем самым к замедлению установления гидростатического равновесия. В свою очередь, при вытекании жидкости из пены давление в каналах понижается, соответственно повышается капиллярное и расклинивающее давление, что ускоряет коалесценцию пузырьков и разрушение столба пены.

Скорость вытекания жидкости из пены и время установления капиллярного давления при большом перепаде давления зависят от высоты столба пены, кратности пены, типа и концентрации пенообразователя, вязкости жидкости, температуры пены, присутствия в жидкой фазе твердых частиц.

Исследованиями установлено, что с увеличением столба пены скорость синерезиса возрастает, но уменьшается с увеличением кратности пены. С повышением концентрации пенообразователя пена становится более высокодисперсной, что является основной причиной снижения скорости синерезиса. При одинаковых начальных условиях (кратность, дисперсность) скорость синерезиса уменьшается обратно пропорционально увеличению вязкости жидкости.

Температура может влиять на скорость синерезиса как вследствие изменения поверхностной и объёмной вязкости, так и из-за изменения структуры пены. С понижением температуры скорость синерезиса возрастает, хотя вязкость жидкой фазы увеличивается. Это обусловлено тем, что с понижением температуры возрастает не только вязкость, но и поверхностное натяжение, которое, в свою очередь, приводит к увеличению размера пузырьков пены.

На пенообразующую способность белка влияют:

1) количество белка. Чем больше количество белка, тем выше пенообразующая способность:

$$F = \frac{V - V_1}{V_1} \cdot 100 \%,$$

где V – объём взбитой массы;

V_1 – объём невзбитой массы.

Если увеличить количество белка от 1 до 3 %, то пенообразующая способность увеличится в 2,5 раза;

2) добавление воды. Пенообразующая способность при добавлении воды увеличивается. Если взбивать 100 частей белка, то $F = 500 \%$. Если взбивать 20 частей белка и 80 частей воды, то $F = 1675 \%$. Но чем больше вводится воды, тем менее устойчива пена;

3) добавление сахара. Сахар резко снижает пенообразующую способность. Моносахара более интенсивно снижают пенообразующую способность, чем сахароза, но она повышает устойчивость пены;

4) добавление спирта. Введение спирта концентрацией до 0,4 % к общей массе не влияет на пенообразующую способность, но при увеличении концентрации пенообразующая способность резко снижается;

5) скорость, температура, продолжительность взбивания, конфигурация чаши, в которой происходит взбивание;

6) добавление жира. Жир снижает пенообразующую способность;

7) внесение твёрдых порошков. Это может как увеличивать пенообразование за счёт аэрирующих свойств, так и уменьшать за счёт адсорбции пенообразователей, поэтому при введении порошков надо изучить их свойства.

Такая качественная характеристика пены, как стойкость, характеризуется высотой пены, а высота тем выше, чем больше концентрация воздушных пузырьков. На устойчивость пенообразной структуры влияют следующие факторы:

- температура;
- вязкость дисперсионной среды;
- рН среды;
- поверхностное натяжение растворов;
- введение в жидкую фазу электролитов;
- природа и концентрация пенообразователя;
- продолжительность взбивания.

Влияние температуры на устойчивость пен довольно сложно и связано с протеканием многих конкурирующих процессов. При повышении температуры увеличивается пенообразующая способность белка, но устойчивость снижается, повышается давление внутри пузырьков, увеличивается растворимость ПАВ, уменьшается поверхностное натяжение. Эти факторы способствуют повышению устойчивости пены. Однако при повышении температуры усиливаются тепловые колебания адсорбированных молекул и, следовательно, ослабляется механическая прочность поверхностного слоя, образованного молекулами ПАВ. Кроме того, вязкость пенообразующего раствора снижается, что увеличивает скорость истечения жидкости из пены, а также изменяются условия гидратации полярных групп ПАВ, что вызывает уменьшение устойчивости пены. Поэтому влияние температуры на устойчивость пены необходимо анализировать в каждом конкретном случае. При 60–65 °С объём пены уменьшается. Увеличение объёма пены с изменением температуры от 20 до 50 °С наблюдается лишь при взбивании яичного белка в присутствии сахара. Яичный белок проявляет свою максимальную пенообразующую способность при температуре 20–40 °С, а оптимум пеноустойчивости – 20 °С.

Большинство ПАВ стабилизируют пену в щелочной среде. Пенообразующая способность неионогенных ПАВ не зависит от величины рН в области значений от 3 до 9. Белковые растворы проявляют максимальную пенообразующую способность в изоэлектрической точке. Молекулу белка в изоэлектрическом состоянии следует считать

нейтральной (рН среды 7). Поскольку белок является больше сильной кислотой, чем основанием, то его изоэлектрическая точка соответствует рН среды ниже 7 (рН среды белка 3–3,8). Необходимо добавлять буферные соли, в результате чего пенообразование увеличивается

в 1,5 раза. Так как в изоэлектрической точке число взаимодействующих ионизированных оснований и кислотных групп в молекуле одинаково, то гибкая молекула белка в этом состоянии свёртывается в клубок.

На форму макромолекул влияет не только изменение рН среды, но и введение в раствор электролита. При добавлении электролитов происходит сдвиг изоэлектрической точки, одновременно с этим смещается и максимум пенообразования.

Пенообразующая способность белковых препаратов с увеличением их концентрации повышается. Для повышения стабильности пен вводят сахар. С повышением концентрации сахара увеличивается вязкость жидкости в плёнках пены, что замедляет их разрушение, однако сахар повышает поверхностное натяжение и, следовательно, затрудняет пенообразование. В свою очередь, на пенообразующую способность белков влияет вид сахара. Наибольшая пенообразующая способность белков наблюдается при добавлении инвертного сахара, сахарозы, глюкозы, патоки.

С повышением степени осахаривания патоки увеличивается пенообразующая способность белков и устойчивость пен. Пены с добавлением только одной патоки имеют большую объёмную массу. Это объясняется тем, что в состав патоки входят декстрины, обладающие свойствами поверхностно-активных веществ. Кроме того, патока значительно повышает вязкость растворов.

Для повышения стабильности пены и увеличения вязкости взбиваемого раствора добавляют агар, желатин, яблочное пюре. Растворимый пектин яблочного пюре адсорбируется в плёнке воздушных пузырьков пены и способствует увеличению прочности плёнок, повышению вязкости жидкости, находящейся между пузырьками. При введении пектинов и сапонинов пенообразующая способность и устойчивость пены повышаются.

Продолжительность взбивания массы зависит от конструкции сбивальной машины, частоты вращения вала, формы лопастей и их расположения, от размеров загрузки. С увеличением времени взбивания объём пены увеличивается, повышается её дисперсность, а следо-

вательно, и устойчивость. Однако продолжительность взбивания имеет свой предел, дольше которого объём пены уменьшается, ухудшается её качество и устойчивость, это происходит в результате механической денатурации белка. Оптимальное время взбивания белка – 20–45 мин.

Введение твердых порошков может оказывать большое влияние на синерезис и устойчивость пены. Наличие твёрдых частиц в пене приводит к уменьшению синерезиса вследствие сужения каналов, увеличения шероховатости их стенок и образования локальных заторов из частиц, не прилипших к пузырькам. Однако присутствие твёрдых частиц может оказывать и противоположное действие, что зависит от их природы и концентрации ПАВ в растворе. На твёрдых частицах может происходить адсорбция ПАВ, понижающая их концентрацию в растворе. Это приводит к повышению поверхностного натяжения раствора и понижению дисперсности пены, в результате чего скорость синерезиса увеличивается.

Чтобы сделать пену более устойчивой, стабилизировать её, необходимо ввести в состав плёнки, облегающей воздушные пузырьки, какое-либо поверхностно-активное вещество. Молекулы ПАВ состоят из гидрофобной части и гидрофильной, способной гидратироваться. Вследствие такого строения молекулы ПАВ при растворении или диспергировании в жидкости сорбируются на поверхности раздела фаз, проявляя при этом ряд важных свойств: понижают поверхностное натяжение на границе разделов «жидкость – газ» и «жидкость – жидкость», образуют агрегаты (мицеллы) при определенной концентрации вещества. Стабилизирующее действие адсорбционных слоёв ПАВ, как кинетического фактора устойчивости пены, заключается в том, что они уменьшают скорость истечения жидкости по каналам и плёнкам пены, обеспечивают заторможенность поверхностных слоёв плёнок и каналов и невозможность развития конвективного переноса, а также создают определенную зависимость профиля каналов от типа ПАВ и градиента давления. Это можно связать с повышением структурно-механической прочности плёнок, увеличением объёма мицелл и усилением взаимодействия между адсорбционными слоями.

Адсорбируясь на поверхности раздела фаз, молекулы ПАВ образуют своеобразный поверхностный слой, в котором они располагаются определённым образом. Гидрофильная часть молекул находится в водной фазе, а гидрофобная направлена в сторону газовой среды или твёрдой поверхности. Скорость формирования этого слоя опреде-

ляется скоростью диффузии молекулы ПАВ из глубины раствора к поверхности включения. При выходе пузырька на поверхность раствора он окружается двойным слоем ориентированных молекул. Эти адсорбционные слои замедляют стекание жидкости в плёнке, понижают скорость их утоньшения. Кроме того, эти слои придают пленке пены высокую структурную вязкость и механическую прочность, создают как бы упругий каркас, сообщающий пене определенные физико-химические свойства твердого тела.

С увеличением концентрации ПАВ вспениваемость раствора сначала увеличивается до максимального значения, затем остаётся практически постоянной или понижается. Обычно изменение пенообразующей способности с ростом концентрации связывают с мицеллообразованием, поскольку при достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) происходит завершение формирования адсорбционного слоя, который в этот момент приобретает максимальную механическую прочность. Значение ККМ зависит от ряда факторов и в первую очередь от длины углеводородного радикала молекулы ПАВ и температуры раствора. С увеличением длины цепи ККМ уменьшается. При дальнейшем росте концентрации ПАВ в растворе скорость диффузии молекул в поверхностный слой молекул уменьшается, чем и объясняется некоторое снижение пенообразующей способности. Устойчивость пен из растворов анионоактивных ПАВ выше, чем пен из катионоактивных и неионогенных растворов.

При концентрации ПАВ ниже концентрации ККМ происходит переход обычных толстых серых плёнок в чёрные, которые отличаются повышенной устойчивостью. Это связано с особыми свойствами адсорбционного слоя ПАВ. Чёрные пятна появляются в той адсорбционной области, в которой начинается формирование плотного адсорбционного монослоя. По мере увеличения концентрации ПАВ время жизни тонких плёнок с постоянной толщиной нарастает, происходит непрерывный, довольно резкий переход малоустойчивых пен в высокоустойчивые.

При сбивании пен, формировании из них изделий пены подвергаются интенсивной механической обработке, что вызывает локальные деформации (изгибы, растяжение, сжатие) пленок. Стабилизирующая роль адсорбционных слоёв ПАВ в увеличении времени жизни плёнок

и пены обусловлена упругостью этих слоёв, проявляющейся при внешних воздействиях.

Согласно Дж. Гиббсу, модуль упругости пленки (E_f) определяется выражением

$$E_f = \frac{Ad\gamma}{ds},$$

где A – коэффициент;

γ – натяжение пленки;

s – площадь поверхности пленки.

К наиболее важным параметрам, влияющим на изменение упругости плёнок, относятся их толщина и концентрация ПАВ. С увеличением концентрации ПАВ при постоянной толщине плёнок модуль упругости проходит через максимум – начальный рост, связанный с увеличением адсорбции, затем сменяется уменьшением адсорбции вследствие ускорения диффузионного обмена.

Характеристика пенообразных структур кондитерских масс.

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». Реги-

стрируют 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 водно-спиртовыми, 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 жиरो- 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. Водно- и жиросвязывающие способности белковых суспензий можно характеризовать теми же методами, которые применяют для исследования традиционных мясных фаршей, например, регистрацией количества отделившейся жидкой фазы при пресовании или центрифугировании. Высокие водо- и жиरोудерживающие способности комбинированных фаршей обеспечивают снижение потерь при варке и жаренье, более нежную, однородную консистен-

цию 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 твёрдыми 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 представ-

ляют 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 золя 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 весьма широко распространены в природе: к ним относят многие строительные материалы (бетоны, цементы, глинистые суспензии), грунты, некоторые минералы (агат, опал), различные пищевые продукты (мука, тесто, хлеб, желе, мармелад, студень), желатин, каучук, ткани живых организмов и другие материалы как живой, так и неживой природы.

В зависимости от концентрации дисперсионной среды гели принято делить на лио-, коа- и ксерогели (аэрогели).

Богатые жидкостью гели, содержащие мало сухого вещества (до 1-2 %), называют лиогелями. Типичными лиогелями являются кисель, студень (холодец), простокваша, растворы мыл.

Студенистые осадки, получаемые в процессе коагуляции некоторых гидрофобных зольей, а также хлопьевидные осадки, образующиеся при высаливании растворов ВМС, называют коагелями. Содержание сухого вещества в коагелях значительно выше и достигает 80 %. Однако очень бедные жидкостью хлопья и микрокристаллические порошки, образующиеся при коагуляции типичных гидрофобных коллоидов (гидрозоли золота, серебра, платины, сульфидов), к коагелям не относятся.

Бедные жидкостью или совсем сухие гели называются ксерогелями. Их примерами могут служить сухой листовой желатин, столярный клей в плитках, крахмал, каучук. К типу сложных ксерогелей относятся многие пищевые продукты (мука, сухари, печенье). Высокопористые ксерогели называют также аэрогелями, поскольку в них дисперсионной средой является воздух. К аэрогелям относят многие сорбенты (силикогель), твердые катализаторы химических реакций.

В зависимости от природы дисперсной фазы и по свойству набухания принято различать хрупкие и эластичные гели. Последние называют студнями.

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 текстураторов, имеют условия перевода жидкой системы в гелеобразное состояние. При получении новых форм пищи используют три основных процесса гелеобразования: термо-, ионо- и лиотропный. Процес-

сы 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 pH, 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 жиродерживающей 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 ($71\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$) до остаточного содержания липидов в сухом продукте $0,30\text{--}0,75\text{ }\%$. 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.

Заслуживает внимания производство гранулированного РБК, обладающего высокой способностью к набуханию (маринбиф). Технология его получения включает приготовление рыбного фарша, его промывку пресной водой, перемешивание в куттере с поваренной солью ($7,5\text{ г/кг}$) и пищевой содой ($2\text{--}3\text{ г/кг}$), экструзию пастообразной массы через решётку с диаметром отверстий 3 мм , выдержку в течение $15\text{--}20\text{ мин}$ в ванне с 95% -м этиловым спиртом для денатурации белков поверхностных слоёв волокон и обезжиривания, охлаждение до температуры $4\text{--}6\text{ }^{\circ}\text{C}$, центрифугирование волокон для удаления спирта, сушку гранул продукта в потоке воздуха при температуре $32\text{--}37\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $5\text{--}8\text{ ч}$ до содержания влаги $9\text{--}10\text{ }\%$. Выход РБК составляет около $10\text{ }\%$ массы рыбного фарша, содержание липидов в нём – $0,15\text{--}0,20\text{ }\%$. Через $3\text{--}4\text{ ч}$ после погружения маринбифа в холодную воду (5 л воды на 1 кг маринбифа) его масса увеличивается почти в три раза, а содержание влаги достигает $70\text{--}76\text{ }\%$. Регидратированным маринбифом можно заменять до $30\text{--}45\text{ }\%$ мяса при изготовлении брикетированного фарша или $30\text{ }\%$ мяса при изготовлении сосисок.

При ферментативном способе производства РБК применяют ферменты, которые, гидролизуя белки тканей рыбы, повышают их растворимость, а также способствуют более легкому и полному отделению липидов. При этом способе используются собственные ферментные системы рыб, а также ферменты, вырабатываемые организмами животных или микроорганизмами.

В комбинированном способе получения РБК сочетаются элементы ферментативного и экстракционного способов. Например, известна технология получения РБК, проявляющего свойства структурообразователя, из жирной (содержание липидов – $8\text{--}18\text{ }\%$) балтийской кильки. Способ включает измельчение рыбы, автолиз в течение до 6 сут при температуре $40\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$, отделение костей, центрифугирование, обес-

цвечивание осадка перекисью водорода, двукратную промывку водой, обработку холодным этиловым спиртом, бензином и горячим спиртом, сушку и измельчение. РБК на данной стадии обработки не проявляет функциональных свойств, поэтому его подвергают щелочному гидролизу в течение 20 мин при температуре 70 °С. В результате получают хорошо растворимый в воде продукт, обладающий высокой эмульгирующей способностью.

Выход РБК в зависимости от вида сырья и способа получения составляет 15–18 %), содержание белка в нём – 60–80 %, липидов – 0,2–0,5 %.

РБК, растворимые и проявляющие эмульгирующую способность, используют для получения заменителей коровьего молока при вскармливании телят.

РБИ превосходят концентраты как по пищевой ценности, так и по функциональным свойствам. При их производстве обычно выделяют миофибриллярные белки, так как они в большей степени проявляют структурообразующие свойства, не имеют вкуса, запаха и лучше хранятся, чем фракция саркоплазматических белков. Технология РБИ включает четыре основных процесса: растворение белка в среде с определённым рН, отделение от раствора плотного осадка, осаждение белка из раствора в виде творожистого осадка посредством изменения рН, температуры или другим способом, очистку и высушивание белка.

Для выделения миофибриллярного белка измельчённое мясо рыбы перемешивают с 0,1 N раствором поваренной соли (соотношение рыбы и раствора – 1:4) в течение 10 мин, после чего смесь разделяют центрифугированием для удаления небелковых азотистых веществ, саркоплазматических белков, липидов. Миофибриллярную фракцию белков повторно смешивают с 0,1 N раствором поваренной соли (соотношение белка и раствора – 1:2), а затем с водой, взятой в том же соотношении. Для отделения остаточных количеств саркоплазматических белков и липидов смесь повторно центрифугируют. При использовании жирного сырья миофибриллярный белок обезжиривают пропанолом и сушат в распылительных или сублимационных сушилках.

При хранении РБИ, вследствие гидролизных и денатурационных процессов, изменяются такие структурные характеристики, как растворимость, набухаемость, эмульгирующая способность. Так, набухаемость после двухмесячного хранения снижается на 25 %, после шестимесячного – на 30–38 %. Эмульгирующая способность РБИ

в процессе хранения уменьшается на 20 и 60 % после двух- и шестимесячного хранения соответственно. Для улучшения функциональных свойств миофибриллярных белков, стабилизации в хранении их модифицируют путём ферментативной или химической обработки.

Содержание белка в РБИ – 88–93 %. Отношение количества незаменимых аминокислот к их общему содержанию в РБИ выше, чем в РБК. РБИ хорошо растворяются в воде, обладают эмульгирующей способностью, которая в 3,3 раза выше, чем у казеината натрия, и в 2 раза больше, чем у изолята соевого белка.

РБИ, проявляющие функциональные свойства, применяют для частичной замены яичного белка при производстве майонеза, суфле, взбитых продуктов (коктейлей, кремов). Их также используют для улучшения реологических свойств пастообразных изделий, колбас, сосисок.

Суrimi – это концентрат миофибриллярных белков. Суrimi готовят 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. Рекомендуются 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 суrimi, оптимальные размеры частичек – 3-4 мм.

Функциональные свойства суrimi – 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 рН 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 %.

Процесс гелеобразования сурими развивается во времени и называется осаживанием или, по японской терминологии, сувари. Различают низкотемпературное гелеобразование ($t < 15\text{ }^{\circ}\text{C}$), называемое тей-он-сувари, высокотемпературное ($t > 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) – ко-он-сувари. Разрушение гелевой структуры при 50–70 °С в процессе нагревания называется модори.

С физико-химической точки зрения сувари – это образование межмолекулярных связей, конформационных изменений макромолекул белков (рис. 18).

В ходе осаживания сурими из минтая вследствие конформационных изменений образуются мостиковые связи между цепочками миозина, способствующие формированию сетчатой структуры.

Важная роль в формировании структурной сетки геля сурими отводится поваренной соли. Внесение поваренной соли в количестве 2–5 % в фаршевую смесь способствует растворению части мио-

фибриллярных белков, получению белкового золя, проявляющего хорошую формируемость вследствие присущей ему коагуляционной структуры и самопроизвольно переходящего в гелеобразное состояние.

Степень и скорость увеличения эластичности при гелеобразовании сурими – максимальные в нейтральной среде, а в кислой и щелочной средах уменьшаются.

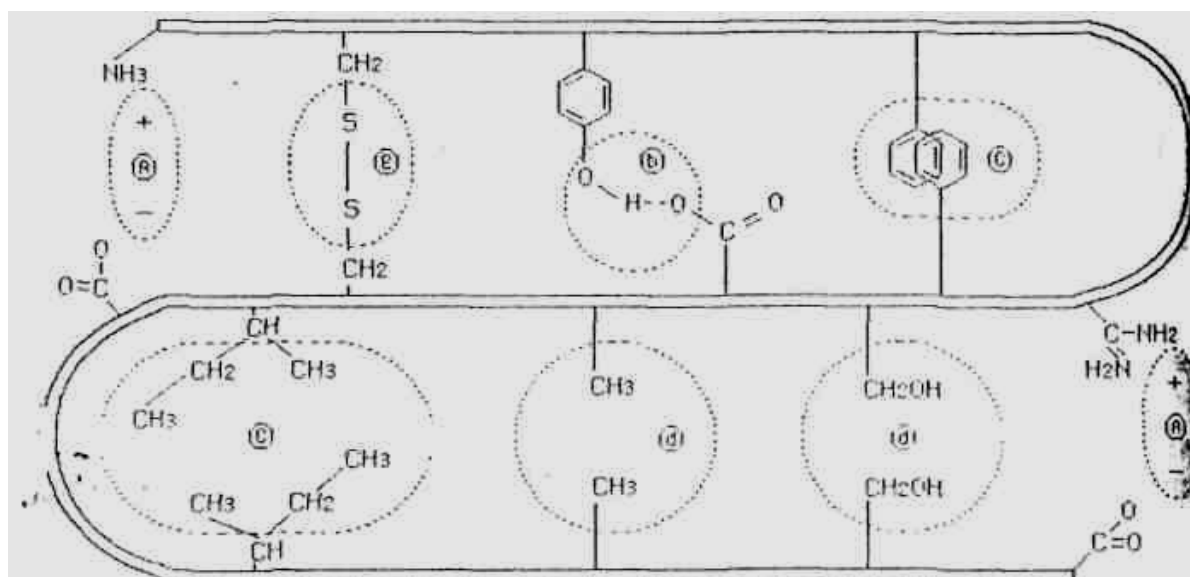


Рис. 18. Образование различных типов связей при суварии:
a – электростатическое взаимодействие; *в* – водородные связи;
с и *d* – гидрофобное взаимодействие; *e* – дисульфидные мостики

Процесс формирования геля и его реологические характеристики во многом зависят от температуры. Осаживание геля сурими при температуре 10–30 °С перед термической обработкой предотвращает снижение прочности геля при высокотемпературном нагреве (выше 90 °С).

С повышением температуры осаживания скорость увеличения эластичности геля сурими возрастает, достигая максимума при 25 °С. При низких температурах эта скорость значительно замедляется, и даже через 72 ч эластичность не достигает максимальных (по сравнению с температурой 25 °С) значений.

На практике использование низко- или высокотемпературного гелеобразования позволяет получить камабоко (традиционное блюдо японской кухни, приготовляемое из сурими) нужной степени эластичности. При этом в каждом конкретном случае определяется длительность процесса гелеобразования. Так, требуемой эластичностью обладают образцы камабоко, осаживание которых производилось

в течение 8–16 ч при температуре 5–10 °С или в течение 1–2 ч при 25–35 °С. Суrimi же из волнистого горбыля и тилапии при 5–10 °С вообще не осаживается. Для этих видов рыб осаживание лучше производить при температуре 25–35 °С в течение 2–6 ч.

Добавление соли уменьшает стойкость рыбных белков по отношению к тепловому эффекту, но способствует гелеобразованию при низких температурах. Денатурирование белков ухудшает функциональные свойства суrimi, прежде всего это сказывается на увеличении жёсткости. Протеолитическая деградация рыбных белков также ослабляет их способность к гелеобразованию.

Модори объясняется качественным составом белковых молекул, имеется в виду их неоднородность. Кроме того, гипотетически это явление связывают с конформационным или структурным переходом основных белковых молекул (миофибрилл) в межмолекулярное пространство без образования поперечных связей. Определённая роль отводится и протеолитическим ферментам, часть которых не удаляется при изготовлении суrimi и которые активируются при температуре 50–65 °С.

Структуру геля суrimi можно регулировать посредством смешивания с другими геле- и негелеобразующими компонентами. Добавление жира, воды, крахмала, смол, растительных белков влияет на консистенцию и реологические свойства пищевого продукта. Если структурная добавка способна образовывать первичную структурную сетку геля в продукте, то она в большей степени определяет в целом структуру продукта. Многое зависит от концентрации компонентов, образующих ту или иную сетку геля. Жёсткость геля из суrimi при добавлении крахмала повышается, особенно при использовании картофельного крахмала. Объясняется это тем, что крахмальная гранула поглощает воду, разбухает и «заполняет» промежуточные пространства сетчатой структуры геля суrimi, повышая тем самым его жёсткость.

Яичный белок и белок сои не взаимодействуют с целевой сеткой суrimi и проявляют себя как простые наполнители, подобно крахмалу. Они не усиливают поперечные связи между цепочками миозина, а только поглощают воду в сетчатой структуре геля.

В практике производства формованных продуктов для изменения структурообразующих свойств суrimi в фаршевую смесь вводят одновременно крахмал и белок яйца. Причём каждое из этих веществ, являясь природным полимером, по-своему влияет на структурные

свойства сурими. Крахмал в пределах до 10 % к массе сурими повышает упругость геля, снижая при этом его эластичность и прочность. Увеличение дозировки крахмала более чем 10 % приводит к получению гранулированной структуры формованного изделия. Что касается сырого яичного белка, то он препятствует формированию структуры геля, так как содержит водорастворимые белки, которые мешают в определённой степени образованию межмолекулярных связей. Однако при низкотемпературной термообработке свойства яичного белка меняются, в результате эластичность геля сурими возрастает в большей степени по сравнению с сурими, содержащим крахмал. При высокотемпературной обработке формованные изделия из сурими с яичным белком становятся хрупкими, их эластичность снижается.

Что касается резиноподобной консистенции геля, то крахмал усиливает этот показатель, а яичный белок ослабляет. Поэтому, изменяя дозировку этих двух веществ, можно получить гель сурими заданной консистенции. Кроме того, для уменьшения неприятной резиноподобной консистенции геля высококачественного сурими можно использовать менее функциональные гелеобразующие компоненты в строго определённых количествах. Для уменьшения резинистости продуктов для детского питания рекомендуется сочетать при их изготовлении высокофункциональный сурими и фарш, подвергнутый температурной обработке с частично денатурированными белками.

Свойства сурими из минтая улучшаются при его смешивании с сурими из беспозвоночных, в частности кальмара. Рекомендуется добавлять сурими из кальмара в количестве не более 50 % к массе сурими из минтая, а смесь перед термообработкой выдерживать в течение 24 ч при температуре 4 °С для осаживания.

Сурими можно использовать в качестве связующего вещества, растворив в солёной воде до образования густой пасты, затем перемешав с кусочками мяса рыбы или беспозвоночных и выдержав в холодильнике или нагрет. В результате «застывания» белка образуется гель, устойчивый при любой температуре.

Сравнительная оценка структурообразующих высокомолекулярных веществ показывает, что упругость камабоко значительно увеличивается при добавлении сахара, каррагинана, кукурузного крахмала, яичного альбумина, желатина, соевого белка и уменьшается при использовании хитина, лигнина, метилцеллюлозы. Что касается вододерживающей способности камабоко, то она значительно уменьша-

лась при введении агара, каррагинана, кукурузного крахмала, яичного альбумина, соевого белка.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что все научные работы, касающиеся функциональности сурими, посвящены, прежде всего, гелеобразующей способности миофибриллярных белков и мало уделено внимания исследованию их эмульгирующих свойств. Между тем проявление в сурими высокой эмульгирующей способности, что теоретически возможно, позволило бы разработать новые виды продуктов заданного состава, формы и структуры.

Для обоснования способа получения эмульсий с использованием сурими необходимо определить его оптимальные дозировки, исследовать влияние поваренной соли, соотношения фаз на стабильность и реологические свойства эмульсионных систем.

С увеличением содержания сурими стабильность эмульсий также возрастает и достигает максимального значения (100 %) при внесении фарша в количестве 20 %.

Что касается проявления сурими свойств загустителя, установлено, что вязкость эмульсий с сурими более чем в четыре раза выше вязкости систем, в которых использована в качестве эмульгатора и загустителя тонко измельчённая, промытая или непромытая мышечная ткань различных видов рыб. Следовательно, сурими является более эффективным загустителем, чем сырая мышечная ткань рыбы.

Введение поваренной соли в количестве 1–6 % в эмульсионные системы мало влияет на эмульгирующие свойства сурими. Все эмульсии остаются устойчивыми к коалесценции, их стабильность равна 100 %. Вязкость эмульсий возрастает с увеличением содержания поваренной соли, причём наиболее интенсивно это происходит в интервале концентрации соли 1–3,5 %. Затем интенсивность роста вязкости с увеличением содержания соли замедляется (в интервале 4,0–4,5 %) и, наконец, при достижении 5 % и более прекращается.

Внесение поваренной соли в сурими вызывает частичное растворение миофибриллярных белков и перевод системы в состояние золя, который впоследствии переходит в гель. В зависимости от вида рыбы, условий её хранения до изготовления сурими, режимов замораживания и хранения готового сурими оптимальное содержание поваренной соли, обеспечивающее требуемые характеристики геля, находится в пределах 2,5–4,0 %. Приведенные экспериментальные данные также свидетельствуют о том, что оптимум содержания соли (3,5–4,0 %) входит в указанный выше предел.

Эмульсии, содержащие растительное масло в количестве 15 % и более, имеют абсолютную стабильность. Следовательно, замена сырой мышечной ткани рыбы на сурими в количестве 20 % к массе эмульсии позволяет получать маложирные эмульсионные системы, которые могут быть использованы для создания продуктов, предназначенных для определенных групп населения.

По мере повышения содержания масла в системе до 20 % вязкость эмульсий возрастает. Наиболее высокой вязкостью обладают системы, содержащие 20 % масла. По мере дальнейшего роста количества масла вязкость эмульсий несколько снижается, что связано с различными значениями показателей вязкости рыбного фарша и растительного масла в отдельности.

При увеличении количества масла оно может образовывать жировые прослойки в сетчатой структуре геля и играть роль пластифицирующего вещества.

При изготовлении формованных изделий из сурими применяют различные пищевые добавки, воздействующие на консистенцию продукта. Из используемых в отечественной и зарубежной практике структурообразующих добавок наиболее широкое распространение находят крахмал и яичный белок. При увеличении содержания в геле сурими крахмала постепенно, в линейной зависимости, возрастает его эластичность. Темп увеличения эластичности – невысокий, так, в пределах концентрации полисахарида 1–6 % этот реологический показатель геля сурими увеличивается с 1,8 до 3,3 Н.

Влияние крахмала на консистенцию изделий из сурими связано с процессом клейстеризации, сопровождающимся набуханием полисахарида. Частицы крахмала, равномерно распределяющиеся в продукте, поглощают свободную слабосвязанную влагу, набухают и увеличиваются в объёме, особенно сильно при нагревании (в 80-100 раз), и образуют весьма вязкий и стойкий гель-клейстер, что приводит к уплотнению и упрочнению белкового геля продукта.

Более значительный рост эластичности гелей сурими имеет место при использовании яичного белка, чем крахмала. Такое положительное влияние яичного белка на эластичность геля сурими позволяет устранить излишне резинистую и уплотнённую консистенцию, появляющуюся при добавлении в сурими только одного крахмала.

Таким образом, сурими в количестве 20 % и более может успешно выступать в роли эмульгатора и загустителя при получении

стабильных эмульсионных систем как с высоким (50 %), так и с низким (15 %) содержанием масляной фазы.

Положительное влияние крахмала и яичного белка на эластичность геля сурими обосновывает возможность регулировать его реологические характеристики путём использования композиционных структурообразователей.

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]).

В коллагене типа 1 тропоколлагеновый мономер состоит из 2α -1- и 1α -2-цепей. Каждая цепь свёрнута в спираль левого кручения с тремя аминокислотами на витке, а все три цепи представляют собой винтовую спираль правого кручения.

Последовательность аминокислот указывает на то, что на 50-60 % α -цепь представлена повторяющимся трипептидом с общей формулой глицин-х-у, где х – пролин и у – оксипролин. Эта последовательность уникальна среди белков и вынуждает полипептид принять спиралевидную структуру из-за пространственного отталкивания, возникающего между пирролидиновыми концами пролиновых остатков. Существуют приблизительно три аминокислотных остатка на завиток, и каждый остаток занимает около 3,12 А (шаг спирали).

Тропоколлагеновые волокна спонтанно связываются в параллельные ряды для формирования коллагеновых волокон. Причём водородные связи в пределах и между цепями являются главными факторами в структурной устойчивости тропоколлагена и коллагена. Водородная связь направлена поперечно по отношению к продольной оси тропоколлагенового стержня. Кроме того, структура коллагена стабилизируется и усиливается вследствие образования ковалентных поперечных связей. Возникают как внутримолекулярные, так и межмолекулярные поперечные связи. Внутримолекулярные связи в коллагене имеются между двумя смежными группами лизина или гидроксизина. Степень и тип образования поперечных связей изменяются в зависимости от функции мышцы. Волокна, несущие напряжение, содержат коллаген с высокой частотой поперечных связей. Количество последних увеличивается с возрастом животного. Поэтому коллаген легче экстрагируется из тканей молодых животных и рыб. Этим также объясняется жесткость мяса старых животных.

Когда тропоколлаген нагревают, спиралевидность структуры уменьшается. Этот структурный переход осуществляется быстро и при определённых температурах для каждого тропоколлагена. Температура, при которой половина спиральностей теряется, называется температурой плавления (T_m) и характеризует стабильность спиральной структуры. Коллагены из рыбы имеют более низкий предел T_m , чем таковые из теплокровных животных, например, для коллагенов из тканей телёнка, акулы и трески T_m составляет 32, 29 и 16 °С соответственно.

Коллаген типа 1 кожи костистых рыб характеризуется частой встречаемостью молекул, состоящих из трёх генетически различающихся α -цепочек, гетеротримера $\alpha 1 \alpha 2 \alpha 3$; среди позвоночных животных цепочка $\alpha 3$ отмечена лишь у костистых рыб.

В целом коллагены мышечной ткани костистых рыб, полученные методом электрофореза, идентичны соответствующим коллагенам типа 1 из кожи и имеют сходный аминокислотный состав. Однако коллагены мышечной ткани рыб более устойчивы к тепловой денатурации (более 1°C), чем коллагены кожи, что объясняется более высокой степенью гидроксирования пролина в мышечном коллагене. Термальная устойчивость мышечного коллагена определяется видом рыбы и по мере её возрастания рыбы можно расположить в следующем порядке: карп, угорь, скумбрия, сайра, кета.

Составы субъединиц коллагенов типа 1 из мышечной ткани и кожи идентичны у угря, скумбрии, сайры и карпа и различаются у кеты. У последней коллаген кожи состоит из $\alpha 1 \alpha 2 \alpha 3$ гетеротримеров, а основная часть мышечного коллагена – из $(\alpha 1)_2 \alpha 2$ гетеротримеров.

Коллагены разного «происхождения» дают желатин с различными свойствами. При превращении коллагена в желатин начальная пространственная структура разрывается в различных точках. Спираль 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 geleобразованию. 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.

В водных растворах желатин подвергается интенсивному гидролизу до соединений с малой молекулярной массой. Гидролиз происходит интенсивнее при высоких температурах и экстремумах pH. Сухой желатин обладает склонностью к потере растворимости во время хранения, особенно при высоких температурах (около 40 °C) и влажности. Он очень чувствителен к деградации протеолитическими ферментами. Поэтому его нельзя применять в сочетании с такими про-

дуктами, как ананасы или папайя, содержащими ферменты бромелин и папаин.

Для отечественной кондитерской промышленности желатин выпускают трех марок (13, 11, 10), различающихся по качеству. Лучшим является желатин марки 13, который должен быть бесцветным, без вкуса, запаха, содержать влаги не более 16 %, золы – не более 2 %. Прочность студня с массовой долей желатина 10 % должна быть не менее 13 Н, а температура плавления – не ниже 32 °С. Растворы желатина должны быть прозрачными с рН среды от 5 до 7 (1%-е растворы); продолжительность растворения желатина – не более 25 мин. Наличие в желатине солей тяжёлых металлов, посторонних примесей не допускается.

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 $19,5 \cdot 10^{-3}$ до $9,5 \cdot 10^{-3}$ 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 ко-

личество 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 $12 \cdot 10^{-3}$ 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 $4 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Такое влияние температуры может быть объяснено ослаблением межмолекулярных сил.

Проявляя поверхностную активность, рыбные бульоны способны образовывать эмульсии, стабильность которых, так же как и α , зависит от концентрации сухих веществ. При концентрации сухих веществ в бульоне 2,0 % эмульсия расслаивается сразу после приготовления. С ростом концентрации стабильность возрастает, но даже при содержании сухих веществ 7,63 % она недостаточно высока (69 %). Поэтому возможно использовать рыбные бульоны в качестве поверхностно-активных сред при изготовлении пенообразных и эмульсионных продуктов. При этом стабильность систем, снижение энергетических затрат на эмульгирование и пенообразование во многом будет зависеть от содержания в рыбных бульонах сухих веществ, которые представлены белковыми веществами.

Эмульгирующая способность бульонов объясняется переходом в них желатиноподобных веществ, образующихся при тепловом гидролизе коллагена, а также эластина, ретикулина, коннектина, входящих в состав кожи, плавников, костей и других тканей рыбы. Так как коллаген построен, главным образом, из глицина, пролина и оксипролина, то по содержанию этих аминокислот в бульоне можно судить о степени гидролиза коллагена.

Рыбные бульоны содержат в своём составе все присущие коллагену рыб аминокислоты, при этом в них отсутствуют триптофан, цистин, цистеин, но значительно больше всех остальных аминокислот — глицина. Подобный качественный состав аминокислот характерен для коллагена трески, зубатки, хека, а также желатина, полученного из желтопёрой камбалы.

Свойство бульонов выступать в роли поверхностно-активных веществ даёт основание для предположения о проявлении ими пенообразующей способности. Действительно рыбные бульоны проявляют

пенообразующую способность, которая зависит от содержания в них сухих веществ и продолжительности пенообразования. Чем выше содержание сухих веществ в бульоне, тем выше его пенообразующая способность. Целесообразно классифицировать бульоны в зависимости от содержания сухих веществ на низкоконцентрированные – до 4 %; среднеконцентрированные – 4–10 % и высококонцентрированные – более 10 % сухих веществ.

Используя бульон одной концентрации, можно получать различные объёмы пены, варьируя продолжительность пенообразования. Например, пенообразующая способность 6%-го бульона при продолжительности пенообразования 5 с составляет 50 %, 30 с – 215 %. Это свидетельствует о том, что за счёт увеличения продолжительности пенообразования можно получать пенообразные продукты, используя мало- или среднеконцентрированные бульоны.

Другой важной характеристикой пенообразователя является стойкость пены, которая также зависит от содержания сухих веществ в бульоне, но эта зависимость, в отличие от пенообразующей способности, не носит прямо пропорциональный характер. Так, при непродолжительном хранении бóльшую стойкость имеет пена, полученная на основе бульонов с меньшим содержанием сухих веществ (5,0 %), чем пена, приготовленная на более концентрированных бульонах (например, 7,5 %). Однако при увеличении сроков хранения до 30 мин более стойкими являются пены, приготовленные на бульонах, содержание сухих веществ в которых выше (7–10 %).

С увеличением в бульонах концентрации желатиноподобных веществ возрастают температуры студнеобразования и плавления студня. Так, бульон с концентрацией желатиноподобных веществ 7,38 % образует студень при 1,5 °С, который начинает плавиться при 4,3 °С. Для сравнения, температуры застудневания 10%-го раствора желатина из кожи желтопёрой камбалы, малоротой камбалы и свиной шкуры составляют 12,0, 9,0 и 27,0 °С соответственно, что выше температур, полученных для бульонов на основе отходов минтая. Подобная разница в температурах застудневания объясняется зависимостью этого показателя от рН среды, условий выделения желатина и воды из сырья, из которого он получен. Большое влияние на температуру застудневания оказывает концентрация сухих веществ в бульоне. Консистенция рыбного клея (концентрация сухих веществ – 40–45 %) при температуре 20–30 °С текучая, при 8 °С – студнеобразная.

Таким образом, структурообразующие свойства бульонов зависят, прежде всего, от содержания в них сухих веществ, представленных, в основном, белковыми веществами. Перспективным направлением использования бульонов является производство эмульсионных и пенообразных продуктов. Что касается студнеобразующих свойств бульонов, то низкие температуры желирования и плавления студней ограничивают возможность их использования в этом качестве.

При разработке технологии применения бульонов для получения стабильных эмульсионных систем, необходимо учитывать, что эмульсии на низкоконцентрированных бульонах не обладают высокой стабильностью. Концентрирование бульонов известными методами делает технологию экономически невыгодной из-за высокой энергоёмкости и отсутствия производительного и надёжного оборудования. Поэтому проведены исследования по двум направлениям:

1. Получение стабильных эмульсионных систем с использованием низкоконцентрированных бульонов с дополнительным внесением ещё одного структурообразователя, в роли которого может выступать белок или полисахарид.

2. Разработка способа получения высококонцентрированных бульонов путём использования соответствующего сырья и оптимальных режимов выделения белковых веществ.

Химический состав бульонов, а соответственно, и структурообразующие свойства могут зависеть от вида тканей и условий их термообработки. Содержание общего, белкового азота и желатиноподобных веществ в бульонах возрастает с увеличением температуры термообработки от 40 до 100 °С. Однако при температуре 120 °С эти показатели имеют тенденцию к понижению.

При высоких температурах (в данном случае это температуры стерилизации консервов) степень дезагрегации коллагена ставриды может зависеть не только от температуры, но и от длительности её воздействия. Динамика выхода желатиноподобных веществ в бульон показывает, что основная масса этих веществ (7,06 %) переходит в бульон в температурном интервале до 60 °С. Дальнейшее повышение температуры термообработки увеличивает выход желатиноподобных веществ не так интенсивно, в среднем 1 % на каждые 20 °С возрастания температуры.

С ростом температуры доля белкового азота в общем азоте постепенно увеличивается, достигая максимума (74 %) при 100 °С. В то же время доля азота желатиноподобных веществ в белковом азоте уже

при 40 °С достигает 95 % и приблизительно на этом уровне держится при температуре выше 40 °С.

Содержание липидов и минеральных веществ в бульонах при повышении температуры несколько уменьшается, что можно гипотетически объяснить более быстрой и глубокой денатурацией белковых структур, препятствующих выходу в бульон минеральных веществ и липидов вследствие повышения плотности и жёсткости мембран и оболочек.

Таким образом, более полное извлечение желатиноподобных веществ из коллагенсодержащего сырья имеет место при температуре около 100 °С. Но если основная масса желатиноподобных веществ экстрагируется в бульон при температуре около 60 °С, то этот ресурсосберегающий режим термообработки также может быть приемлемым.

Наибольшей эмульгирующей активностью обладает бульон, полученный при температуре 100 °С. Эмульсии, полученные с использованием такого бульона, имеют наиболее густую консистенцию, являются более стабильными и вязкими по сравнению с теми, которые готовились при температурах ниже или выше 100 °С. Кроме того, бульоны, полученные при 120 °С, и эмульсии на их основе имеют нежелательные для пищевых продуктов органолептические характеристики.

Больше всего липидов содержится в рыбных бульонах, приготовленных из мороженого минтая в течение 1 ч при температуре 100 °С из голов, плавников и костей, наименьшее – в бульонах из кожи. Это объясняется разным содержанием липидов в сырье, из которого получен тот или иной бульон. Обращает на себя внимание закономерность повышения доли сухих веществ в бульоне, если для его получения использовались части тела рыбы с высоким содержанием коллагена. Например, содержание коллагена в хребтовой кости минтая – 3,89–5,02 %, количество сухих веществ в бульоне, образующихся при варке хребтовой кости, – 4,4 %. В плавниках минтая содержание коллагена увеличивается до 10,32–10,98 %, возрастает и количество сухих веществ, экстрагирующихся в бульон при варке плавников, – до 4,8 %. В коже минтая коллагена содержится ещё больше – 19,70–20,09 %, соответственно увеличивается количество сухих веществ в бульоне, приготовленном при варке кожи, – до 11,9 %.

Чем больше в бульоне сухих веществ, тем больше в нём белка.

С увеличением количества сухих и белковых веществ в бульоне растёт такая важная для эмульгатора характеристика, как вязкость. Причём самый вязкий бульон получен при термообработке кожи минтая.

Эмульгирующая способность рыбных бульонов также находится в прямой зависимости от содержания в них сухих и белковых веществ. Так, бульоны с содержанием сухих веществ менее 5,4 % не образуют стабильных эмульсий, их расслаивание происходит через 30–40 мин после эмульгирования. При увеличении содержания сухих веществ до 5,4 % и выше происходит стабилизация системы: стабильность после центрифугирования – 90 %, гравитационная устойчивость – в течение суток. Наибольшей стабильностью (100 %) обладают эмульсии, полученные с использованием бульонов, приготовленных термообработкой кожи минтая и содержащих 11,9 % сухих веществ. Исследования показали, что все полученные эмульсии – прямого типа «масло в воде», следовательно, они могут быть стабилизированы водорастворимыми белками, обладающими поверхностно-активными свойствами.

Ещё одна важная закономерность заключается в том, что чем выше стабильность эмульсии, тем меньше степень её дисперсности. Эмульсии, стабильность которых – менее 40 %, имеют средний диаметр жировых шариков 3 мкм, в случае 100%-й стабильности средний диаметр шариков – 2,9 мкм. О взаимозависимости этих двух показателей можно судить по коэффициенту корреляции, который составляет 0,965. Степень дисперсности также связывают с концентрацией белка: считается, что она должна быть достаточной для облегчения процесса эмульгирования с целью получения мелких капелек масла на поверхности раздела фаз.

Таким образом, наиболее приемлемыми для образования стабильных эмульсий являются концентрированные бульоны, сырьём для получения которых служат кожа, хребтовые кости, плавники рыбы.

С увеличением pH среды в рыбных концентрированных бульонах из минтая, приготовленных в течение 30 мин при температуре 100 °С из кожи и хребтовой кости вместе с хвостовым плавником, возрастает содержание продуктов гидролиза коллагена. Так, при pH среды 9,17 количество желатиноподобных веществ в два раза больше, чем в бульоне с pH среды 3,97. Что касается сухих веществ и общего белка, то их больше всего образуется в бульонах, термическая обработка которых проводилась при pH среды 6,0–7,0, т.е. в слабокислой или

нейтральной среде. Обращает на себя внимание тот факт, что белковые вещества, экстрагируемые в бульон в нейтральной среде, представлены желатиноподобными на 61,1 %, в то время как при смещении в щелочную среду общее количество белковых веществ в бульонах уменьшается, а доля азота желатиноподобных веществ возрастает до 89,1 % при рН среды 9,17. Это значит, что при рН, близком к нейтральной среде, создаются благоприятные условия для экстракции не только желатиноподобных, но и других белковых веществ. В щелочной среде в бульон экстрагируются в большей степени желатиноподобные вещества.

Кинематическая вязкость бульонов увеличивается с ростом содержания в них сухих веществ, а не желатиноподобных, как следовало бы ожидать. Так, наибольшую вязкость имеет бульон, полученный при рН среды 7,0 и содержащий 11,90 % сухих веществ. Вязкость бульонов зависит не только от содержания коллагеноподобных веществ, но других водорастворимых белков, переходящих в бульон при гидролизе. Причём чем больше последних, тем более вязкий бульон.

Наибольшей мутностью обладают бульоны с рН среды 3,97 и 5,06. Увеличение значений рН среды позволяет получить более светлые и чистые бульоны, что можно объяснить растворением взвесей в щелочной среде. Самый светлый бульон получен при рН среды 9,17, когда сухие вещества, в основном, представлены белком желатиноподобных веществ.

Стабильность эмульсий – наибольшая у систем, полученных на бульонах с рН среды 7 и содержащих 12,0 % сухих веществ. Эти же эмульсии имеют и самую высокую вязкость – 1,142 Па·с.

Таким образом, в стабилизации эмульсионных систем важная роль принадлежит не только продуктам гидролиза коллагеноподобных веществ, но и другим водорастворимым белкам, экстрагировавшимся в раствор: рост последних, наряду с желатиноподобными веществами, способствует повышению стабильности и вязкости эмульсий. Касаясь же обоснования рН при термообработке отходов минтая, рекомендуется поддерживать этот показатель в пределах 6-7. Данный режим (рН среды 6-7) также считается рациональным при получении желатина, обладающего высокими функциональными свойствами, из кожи желтопёрой камбалы.

С увеличением содержания кожи в сырье, используемом для термообработки, возрастает количество сухих и белковых веществ в бульоне. С ростом последних улучшаются структурные характери-

стики эмульсий: увеличивается их стабильность, вязкость и степень дисперсности. Следовательно, при содержании в сырье, направляемом на термообработку, более 45 % кожи образуются высококонцентрированные бульоны, использование которых делает возможным получение стабильных эмульсий.

С ростом продолжительности термообработки происходит увеличение содержания сухих веществ в бульоне. Например, увеличение продолжительности варки с 30 до 90 мин ведёт к росту содержания сухих веществ в бульоне в среднем в 1,7 раза. Чем больше содержание кожи в сырье, используемом для варки, тем существеннее рост содержания сухих веществ в бульоне за одинаковое время термообработки. Например, при соотношении тканей «кожа : кости», равном 70:30, за 60 мин в бульон переходит 15,4 % сухих веществ, в то время как при соотношении 55:45 этот показатель составляет 13,2 %.

Эмульсии, полученные при содержании 10,5 % сухих веществ, стабильны и проявляют зависимость вязкости и степени дисперсности от содержания сухих веществ. Эмульсии, полученные при 30-минутной термообработке, имеют вязкость менее 1 Па·с (консистенция сливок), недостаточную для их использования в производстве соусов и майонезов. На эти цели можно направлять бульоны, содержащие не менее 12,0 % сухих веществ, которые обеспечивают эмульсиям абсолютную стабильность и вязкость более 1,2 Па·с, соответствующую консистенции сметаны. Бульоны, удовлетворяющие таким требованиям, получают при продолжительности обработки отходов, содержащих не менее 55 % кожи, в течение 50 мин и более.

Рациональным соотношением воды и отходов является 0,75:1, при котором в бульон переходит наибольшее количество сухих веществ (14,7 %). Эмульсии на основе таких бульонов стабильны и имеют высокую вязкость (1,678 Па·с).

Таким образом, для получения высококонцентрированных рыбных бульонов с содержанием сухих веществ не менее 12 %, обладающих высокими эмульгирующими свойствами, необходимо в качестве сырья использовать кожу и хребтовые кости минтая в соотношении от 45:55 до 100:0 в зависимости от желаемой консистенции эмульсии. Кроме того, рекомендуется термическую обработку вести при температуре 100 °С, рН среды 6–7, в течение 50 мин и более и соотношении воды и рыбных отходов от 0,75:1 до 1:1.

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 ферментолита 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 ферментолита происходит накопление в ферментных гидролизатах продуктов гидролиза коллагена. Однако все используемые ферменты в течение 6 ч ферментолита не обеспечивают в гидролизатах необходимого для получения стабильных эмульсий количества желатиноподобных веществ.

При длительности ферментолита 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 ферментолита приобретают эмульгирующую способность, достаточную для образования эмульсий, стабильных и имеющих требуемую консистенцию. Критерием приемлемости ферментных гидролизатов для получения стабильных эмульсий мо-

жет 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_{31} -, β - и К-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 изoeлектрической 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 изoeлектрического 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 рН 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;

зола – 2,2–7,5; 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 pH, 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 °С) 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. Высоки-

ми 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 pH, 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 кислыми 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. Первич-

ная 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.

Распад коллагена белка соединительной ткани в кислой среде происходит быстрее и при более низкой температуре, так как коллаген неоднороден и одно из составляющих его веществ (проколлаген) растворимо в подкисленной среде, кислота действует как катализатор, ускоряя переход коллагена в глютин (растворимая форма коллагена), в результате чего готовый продукт получается более нежным. Подкисленные среды способствуют получению более сочного готового продукта за счёт повышения водозадерживающей способности мы-

шечных белков и меньшей деформации коллагеновых волокон. Ускорению перехода коллагена в глютин способствует также механическое «рыхление» мяса перед его тепловой обработкой. Распад коллагена происходит тем быстрее, чем выше температура. Так, выделенный из мышечной ткани рыб глобулин X, имеющий изоэлектрическую точку при рН среды 6,0, в слабокислой среде (рН среды 6,5) денатурирует при 50 °С, в нейтральной (рН среды 7,0) – при 80 °С.

Денатурация наблюдается и при действии на растворы белка сильных электролитов или неполярного растворителя (например, спирт). Денатурация может также проходить под влиянием солей тяжёлых металлов и при обработке продуктов ионизирующим излучением.

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

Тепловая денатурация (происходит под действием тепла). При производстве продуктов питания наибольшее практическое значение имеет тепловая денатурация белков.

При нагревании продуктов усиливается тепловое движение атомов и полипептидных цепей в белковых молекулах, в результате чего разрушаются так называемые слабые поперечные связи между полипептидными цепями (например, водородные), а также ослабляются гидрофобные и другие взаимодействия между боковыми цепями. Однако разрыва ковалентной связи белковой молекулы не происходит. В результате этого изменяются конформации полипептидных цепей в белковой молекуле, расположение полярных и неполярных групп. Структура молекулы белка, её форма, пространственное расположение цепей легко изменяются под действием тепла. Молекула белка разворачивается, её строение меняется, происходит перегруппировка части звеньев в цепи. Этот процесс изменения строения молекул глобулярных белков и называется денатурацией.

В молекулярной перестройке белков при денатурации активная роль принадлежит воде, которая участвует в образовании новой кон-

формационной структуры денатурированного белка. Полностью обезвоженные белки, выделенные в кристаллическом виде, очень устойчивы и не денатурируют даже при длительном нагревании до 100 °С и выше. Денатурирующий эффект внешних воздействий тем сильнее, чем выше гидратация белков и ниже их концентрация в растворе. Понижение активности воды в системе влечёт за собой повышение температуры денатурации белков.

Молекулы воды, которая содержится в продуктах между полипептидными цепочками или участками цепей, ещё больше расшатывают структуру молекулы белка, иногда присоединяясь по месту разрыва связей, и помогают развёртыванию глобулы. Для денатурации, как и для большинства химических реакций, необходимо присутствие хотя бы небольшого количества воды. Так как в любом продукте присутствует вода, белки, содержащиеся в нём, всегда при тепловой обработке подвергаются денатурации.

Денатурация сопровождается изменениями важнейших свойств белка: потерей биологической активности, видовой специфичности, способности к гидратации (растворению, набуханию); улучшением атакующести протеолитическими ферментами (в том числе пищеварительными); повышением реакционной способности белков; агрегированием белковых молекул.

Потеря белками биологической активности в результате их тепловой денатурации приводит к инаktivации ферментов, содержащихся в растительных и животных клетках, а также к отмиранию микроорганизмов, попадающих в продукты в процессе их производства, транспортирования и хранения. В целом этот процесс оценивается положительно, так как готовую продукцию при отсутствии её повторной обсеменённости микроорганизмами можно хранить сравнительно продолжительное время (в охлаждённом или замороженном виде).

В результате потери белками видовой специфичности пищевая ценность продукта не снижается. В ряде случаев это свойство белков используется для контроля технологического процесса. Например, по изменению окраски хромопротеида мяса – миоглобина с красной на светло-коричневую судят о готовности большинства мясных блюд.

Потеря белками способности к набуханию и гидратации объясняется тем, что при изменении конформации полипептидных цепей на поверхности молекул белка появляются гидрофобные группы, а гидрофильные – оказываются блокированными в результате образования внутримолекулярных связей.

Улучшение гидролиза денатурированного белка протеолитическими ферментами, в том числе пищеварительными (трипсин), повышение его чувствительности ко многим химическим реактивам объясняется тем, что в нативном белке пептидные и многие функциональные (реакционноспособные) группы экранированы внешней гидратной оболочкой или находятся внутри белковой глобулы и таким образом защищены от внешних воздействий. При денатурации указанные группы оказываются на поверхности белковой молекулы.

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, рН 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».

Таким образом, основные изменения, происходящие в белках при нагревании, можно представить в виде схемы (рис. 19).

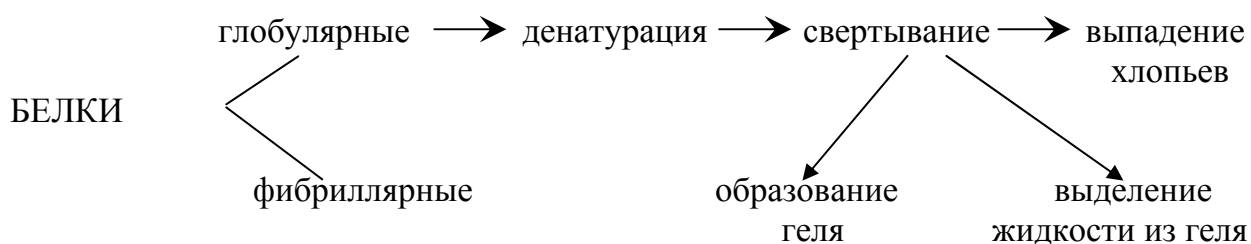


Рис. 19. Изменения глобулярных и фибриллярных белков

Кулинарная обработка вызывает изменения коллоидного состояния веществ, входящих в пищевые продукты. Так, тепловая обработка (варка, жарка, тушение) мяса, рыбных блюд связана с тепловой денатурацией содержащихся в них белков. Она определяет степень гидратации (сочность) изделий, изменение их цвета, консистенции и многие другие свойства. Внешним проявлением денатурации является «свертывание» белков. Процесс денатурации имеет свои особенности в зависимости от типа белка.

Как было отмечено выше, по характеру «упаковки» белковой молекулы различают *глобулярные* (шаровидные) и *фибриллярные* (нитевидные) белки.

Для глобулярных белков более характерна α -спиральная структура, спирали изогнуты, свёрнуты. Их макромолекулы, имея сферическую форму, растворимы в воде и образуют коллоидные системы. Фибриллярные белки, для которых характерна β -структура, как правило, не растворяются в воде и выполняют структурообразующие функции. К ним относятся белки мускульной и роговой тканей. Большинство белков животных и растений относятся к глобулярным белкам.

Денатурация глобулярных белков. Механизм тепловой обработки можно рассмотреть на примере глобулярных белков. Энергия денатурации глобулярных белков определяется тремя факторами: суммарным изменением водородных связей, энтропией перехода макромолекул в неупорядоченное или менее упорядоченное состояние и гидрофобным взаимодействием (вклад прочих сил обычно не учитывают).

Гидрофобное взаимодействие представляет собой энергию переноса гидрофобных групп белковой молекулы из гидрофобного окружения в глобуле в окружение молекул воды. Гидрофобное взаимодействие уменьшается по мере понижения температуры и при низких температурах становится настолько мало, что обуславливает возможность низкотемпературной денатурации белков (белки мяса, рыбы).

Основная молекула глобулярного белка состоит из одной или нескольких полипептидных цепей, сложенных складками и образующих клубки. Такая структура стабилизируется непрочными связями, среди которых большую роль играют водородные связи, образующие поперечные мостики между параллельными пептидными цепями или их складками.

Полипептидные цепочки в молекуле нативного белка имеют в своём составе *гидрофильные* (карбо- и гидроксильные) и *гидрофобные* группировки (углеводородные, которые отталкивают воду). На поверхности молекулы нативного белка концентрируются гидрофильные группировки, а гидрофобные – притягиваются друг к другу, концентрируясь внутри молекулы. Поэтому вокруг молекулы нативного белка, которая на поверхности содержит гидрофильные группировки, образуется слой из молекул воды – водная гидратная оболочка, которая мешает отдельным молекулам соединяться, слипаться друг с другом, из-за чего белки находятся в растворенном состоянии и могут набухать.

При нагревании белков начинается усиленное движение полипептидных цепей или их складок, что вызывает разрыв непрочных водородных связей между ними. В результате происходит развёртывание и перегруппировка складок, сопровождаемое перераспределением полярных и неполярных радикалов, причём неполярные радикалы концентрируются на поверхности глобул, понижая их гидрофильность (на поверхности глобулы появляются доступные гидрофобные группировки, а гидрофильные – перераспределяются внутрь молекулы). Прочные (ковалентные) связи белковой молекулы (пептидные, дисульфидные) при такой перестройке не нарушаются. В результате гидрофобного взаимодействия макромолекул изменяется структура белковых систем в целом – они свёртываются. Денатурация и свёртывание белковых систем отражаются на их гидратационных свойствах. При денатурации белка он становится нерастворимым и в большей мере утрачивает способность к набуханию.

На стадии денатурации суммарная гидрофильная и гидрофобная гидратация белка может не только не понизиться, но и возрасти. Например, для яичного альбумина она возрастает после денатурации с 0,323 г воды на 1,0 г белка до 0,332 г/г, для гемоглобина – с 0,324 до 0,339 г/г.

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

При термической денатурации начало процесса, его глубина определяются температурой и видом белка. Так, миозин мышечных воло-

кон уже при 40 °С теряет свою ферментативную активность, что свидетельствует о его денатурации. Миоглобин мяса более устойчив, и его полная денатурация происходит уже при 80 °С. Денатурация белков рыбы начинается при более низкой температуре, чем белков мяса. Своеобразно протекает денатурация белка яйца: в нём содержится протеин разной природы, и поэтому его денатурация происходит не одновременно. Первые признаки денатурации протеинов яичного белка наблюдаются при 50 – 85 °С, когда образуется гель, сохраняющий форму.

Денатурирующий эффект внешних воздействий тем сильнее, чем выше гидратация белков и их концентрация в коллоидной системе. Степень тепловой денатурации белков зависит от режимов обработки продуктов: температуры, продолжительности нагрева и влажности. Указанные обстоятельства учитывает технология при разработке режимов термообработки пищевого сырья, полуфабрикатов, а иногда и готовых продуктов. Нагревание продуктов до более высоких температур и увеличение продолжительности обработки при повышенных температурах способствуют усилению денатурационных изменений белков. Вместе с тем пищевые продукты, доведённые посредством тепловой обработки до готовности, всегда содержат некоторое количество неденатурированных белков.

Особую роль процессы денатурации играют при бланшировании растительного сырья, сушке зерна, выпечке хлеба, производстве макаронных изделий.

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

Денатурация фибриллярных белков. Белок животных продуктов представляет собой смесь фракций, которые структурно расположены в разных местах живой ткани, выполняет разнообразную функцию и имеет неодинаковый химический состав. От соотношений этих фракций зависит и качество мяса.

С технологической точки зрения наибольший интерес представляет строение и состав рыхлой соединительной ткани, обуславливающей структурно-механические свойства и консистенцию мяса. Сухой остаток соединительной ткани (около 30 %) состоит из белковых веществ, относящихся к группе склеропротеинов (коллаген, эластин, ретикулин). Эти белки образуют прочные и эластичные волокнистые

структуры. Свойства соединительной ткани зависят от соотношения этих волокон. Между волокнами (пептидными цепями) образуются межмолекулярные связи с участием специфических белков, играющих роль цементирующего компонента.

Решающее воздействие на размягчение мяса при варке оказывает изменение коллагена, так как эластин при тепловой обработке практически не меняется, а только слегка набухает.

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

Коллагеновые волокна содержат около 37 % сухого остатка, в состав которого входит до 35 % органических веществ, преимущественно коллагена. Коллаген соединительной ткани мяса, рыбы и мякоти птицы является типичным представителем фибриллярных белков. При денатурации коллагенов разрываются водородные связи, удерживающие его полипептидные цепи в растянутом состоянии, разрушается также большое число поперечных связей между полипептидными цепями. Это вызывает их резкое сокращение в длину при гидро-термической обработке. Данное явление в технологии называют свариванием коллагенов. Коллаген волокон соединительной ткани сваривается, сокращается в длину, геометрические размеры куска мяса уменьшаются, и выделяющаяся при денатурации мышечных волокон – белков влага выпрессовывается. Так, при нагревании мяса до 60 °С коллагеновые волокна сокращаются в длину почти в 2 раза, что вызывает деформацию мяса, рыбы при их жарке. Чтобы избежать этого, перед термической обработкой кожу рыбы надрезают в нескольких местах.

Тепловую денатурацию фибриллярного белка коллагена можно представить в виде плавления, так как в результате разрушения большого числа поперечных связей между полипептидными цепями его фибриллярная структура исчезает, а коллагеновые волокна превращаются в сплошную стекловидную массу.

Денатурация фибриллярного белка коллагена сопровождается повышением гидратации его макромолекул, а их последующая деструкция приводит к образованию растворимых продуктов (глютин или желатин).

Денатурация белков представляет собой важнейший процесс, происходящий при хранении мяса и рыбы. При этом изменяются некоторые свойства белка: уменьшается водоудерживающая способность; сокращаются размеры мышц; тканевые протеолитические ферменты начинают осуществлять протеолиз; белки расщепляются до пептидов и полипептидов, которые гидролизуются до свободных аминокислот. Протеолиз сопровождается благоприятным изменением консистенции мяса и рыбы, значительным размягчением тканей, при протеолизе белков образуются вещества, влияющие на органолептические свойства рыбы.

Частичная денатурация белков мышечной ткани происходит и при замораживании мяса. В процессе замораживания в межклеточное пространство диффундирует вода из клеток и происходит её вымерзание, мясо в результате теряет нежность.

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

Для сохранения качества мяса при хранении рекомендуется его быстрое охлаждение. Немаловажное значение имеет и обратный процесс – оттаивание мяса. При медленном размораживании потери мясного сока и снижение массы мяса достигают 12 %. Поэтому при использовании замороженного мяса рекомендуется его медленное оттаивание.

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

Деструкция белков. Около 80 % пищевых продуктов проходят ту или иную тепловую обработку, которая повышает их микробиологи-

ческую стойкость и продлевает срок хранения. При тепловой обработке некоторых продуктов (например, зерновые, яйца) разрушаются ингибиторы ферментов пищеварительного тракта человека. Тепловая обработка, наконец, позволяет разнообразить вкус продуктов.

Необходимость тепловой обработки животных продуктов связана и с тем, что при этом происходит размягчение. Соединительные ткани, придающие «жѐсткость», частично желатинируются. В результате увеличивается усвояемость продукта, так как коллаген подвергается деструкции и легко разрушается под действием ферментов.

При тепловой обработке продуктов изменения белков не ограничиваются только денатурацией. Доведение продукта до полной готовности вызывает необходимость нагревать денатурированные белки при температуре, близкой к 100 °С, более или менее продолжительное время. В этих условиях белки подвергаются дальнейшим изменениям, связанным с разрушением их макромолекул, в результате белки гидролизуются с расщеплением пептидных связей. Деполимеризация белка приводит к образованию водорастворимых азотистых веществ небелкового характера.

Продукты деструкции белков придают изделиям соответствующие вкус и аромат. Например, в образовании запаха и вкуса некоторых продуктов принимают участие серо- и фосфорсодержащие соединения. Серосодержащие аминокислоты, входящие в состав белка, при деструкции выделяют сероводород; образуются и другие соединения – меркаптаны (при тепловой обработке мяса, яиц, картофеля, капусты) и дисульфиды (при варке капусты, картофеля, брюквы). Серосодержащие соединения играют ведущую роль в формировании запаха варѐного мяса. Так, в летучих компонентах варѐного мяса обнаружено более 25 серосодержащих веществ.

Фосфатиды и фосфопротеиды при деструкции расщепляются с образованием фосфина (PH_3) при тепловой обработке мяса, яиц, картофеля, капусты.

В ряде случаев деструкция белков с помощью протеолитических ферментов является целенаправленным приёмом, способствующим интенсификации технологического процесса, улучшению качества готовой продукции, получению новых продуктов питания. Примером может служить применение препаратов протеолитических ферментов (порошкообразных, жидких, пастообразных) для размягчения жѐсткого мяса, ослабления клейковины теста, получения белковых гидролизатов.

Тепловая обработка животных продуктов заключается в частичном разрушении соединительных, а также мышечных белков. Разрушение происходит за счёт воды, участвующей в образовании третичной структуры мышечных белков и освобождающейся при их температурной коагуляции. При тепловой обработке высвобожденная вода внедряется непосредственно во вторичную структуру белков (главным образом коллагена), разрушая их и приводя соединительно-тканевые белки в желатинообразное состояние.

Деструкция белков имеет место при производстве некоторых видов теста. В этом случае разрушение внутримолекулярных связей в белках происходит при участии протеолитических ферментов, содержащихся в муке и вырабатываемых дрожжевыми клетками. Протеолиз белков клейковины оказывает положительное влияние на её эластичность и способствует получению выпеченных изделий высокого качества. Однако этот процесс может иметь и отрицательные последствия, если активность протеаз муки слишком высокая (мука из недозревшего зерна и пр.).

Примером деструкции денатурированного белка является переход коллагена в глютин. На первом этапе изменений (более мягкие условия, непродолжительная тепловая обработка) от белковых молекул могут отщепляться такие летучие продукты, как аммиак, сероводород, фосфористый водород, углекислый газ и другие, а также различные нелетучие вещества (продукты распада), которые в совокупности с прочими компонентами исходных продуктов участвуют в формировании аромата, цвета и вкуса готовых кулинарных изделий. При длительном гидротермическом воздействии происходит деполимеризация белковой молекулы с образованием водорастворимых азотистых веществ.

При денатурации белка происходит ослабление водородных связей, удерживающих полипептидные цепи в трёхмерной структуре коллагена, и их частичный разрыв, что приводит к изгибанию и скручиванию цепей. После денатурации в коллагене ускоряется разрыв водородных связей и солевых мостиков, который протекает в три стадии: разрыв связей внутри длинных полипептидных цепей, разрыв боковых связей между цепями и разрыв водородных связей между полипептидными цепями и молекулами воды. В результате таких изменений происходит деструкция коллагена с образованием глютена. Фибриллярная структура коллагена исчезает, волокна становятся стекловидными и резко сокращаются, что вызывает деформацию мы-

шечной ткани. Растворы глютена при охлаждении образуют студни различной прочности, что лежит в основе приготовления холодцов и студней.

При продолжительной обработке и в более жестких условиях коллаген «плавится» и со временем превращается в гелеобразную массу – происходит образование желатина.

Коллаген – это фибриллярный белок с различной молекулярной массой (50–70 тыс.). При длительном нагревании в воде коллаген не имеет вкуса и запаха. Он растворяется в горячей воде, при охлаждении водные растворы образуют студни (желатин).

Желатин применяют при изготовлении зельца, желе (фруктовые и рыбные), мороженого, в кулинарии. Его получают путём выпаривания костных тканей, хрящей. Основой желатина является глютин – сложное белковое соединение, получаемое в результате теплового гидролиза коллагена, который содержится в костных хрящах.

Желатин нерастворим в воде, эфире, при нагревании размягчается, а затем обугливается. В холодной воде желатин набухает, а при нагревании переходит в раствор. Температура плавления – 15°C , температура застудневания – $8...10^{\circ}\text{C}$. Для образования стандартного студня необходимо до 10 % желатина. При температуре более 60°C желатин теряет способность к студнеобразованию. Желатин чувствителен к действию органических кислот (гидролизуются).

Среди технологических факторов, влияющих на скорость превращения коллагена в глютин, наиболее важными являются температура, продолжительность теплового воздействия и реакция среды.

Скорость перехода коллагена в глютин зависит от вида и возраста животных, т.е. от химического состава соединительной ткани. Легче подвергается деструкции коллаген свинины, баранины, птицы. Чем выше содержание в тканях оксипролина, оксиаминокислоты, которая входит в состав белков соединительной ткани – коллагена (до 13 %), тем при более высокой температуре происходит постденатурационная деструкция коллагенов.

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

Рыба выгодно отличается тем, что в ней намного меньше соединительных тканей (всего 1–4 %), к тому же белки соединительных тканей типа коллагена легко желируются. В этом одна из причин того, что рыба быстрее варится и жарится, чем мясо. Её белки усваиваются лучше, чем мясные.

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

Денатурация коллагена и его гидролитическая деструкция играют важную роль в технологических процессах, связанных с тепловой обработкой мяса и мясопродуктов, особенно при влажном нагреве. Деструкция коллагена ослабляет механическую прочность перимизия и является причиной размягчения мяса с высоким содержанием соединительной ткани. (Перимизий (*perimysium*) – соединительная ткань, связывающая отдельные мышечные волокна в пучки, эти – в мышцу (*perimysium internum*) и, наконец, облегающая последнюю с поверхности (*p. externum*). Состоит из волокнистой ткани, тонких эластических волокон, а иногда и жировых клеток. Содержит кровеносные и лимфатические сосуды, а равно и нервы).

В результате тепловой денатурации мышечных белков и уплотнения белковых гелей происходит отделение белками около 50 % содержащейся в них воды. Большая часть вытесняется из мяса в окружающую среду вследствие уплотнения (усадки) мышечной ткани.

Таким образом, обезвоживание мяса при тепловой обработке происходит в результате денатурации мышечных и соединительно-тканевых белков и постденатурационных изменений их структурных образований.

Модельные опыты позволяют говорить о подобном поведении при денатурации и свёртывании белков клейковины.

В результате перегруппировки полярных групп сильно понижается способность связывать молекулы воды, при этом белки теряют способность к набуханию. Перегруппировка атомных групп во многих случаях понижает устойчивость белков по отношению к ферментам, поэтому белки легко подвергаются ферментативному расщепле-

нию. Необратимо денатурированные белки лишены способности к растворению.

Жидкость клеток овощей и фруктов (клеточный сок и цитоплазма) представляет собой белковые золи. В результате тепловой обработки овощей и фруктов денатурированные белки тканевых клеток свёртываются в хлопья. При этом разрушается слой цитоплазмы и облегчается диффузия растворимых веществ из вакуолей.

При тепловой обработке овощей и плодов также происходит деструкция структурного белка клеточных стенок экстенсина, образование водорастворимых продуктов, что понижает механическую прочность тканей корнеплодов и вызывает их размягчение после тепловой обработки.

Белки бобовых, круп и муки находятся в продуктах в виде бесструктурированных гелей. При их смешивании с водой происходит набухание белков с образованием клейковины. Варка зерновых продуктов и выпекание теста приводит к свёртыванию содержащихся в них белков, в итоге – к уплотнению белковых гелей за счёт выделения значительного количества содержащейся в них влаги. Влага остаётся в продукте и поглощается клейстеризующимся крахмалом.

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

Приняты два способа варки мяса: для получения бульонов и отварных вторых блюд. В бульонах содержатся экстрактивные вещества – растворимые азотистые и безазотистые соединения, именно они определяют вкус бульона. При приготовлении бульонов мясо погружают в холодную воду, нагревают до кипения и варят на слабом огне. При этом способе в жидкость переходит больше экстрактивных веществ, сообщающих вкус и аромат, мясо же получается более плотным.

Для вторых блюд мясо погружают в горячую воду и варят, не допуская кипячения, при 80–90 °С. При этом способе в жидкость переходит меньше белков и экстрактивных веществ. Бульон получается

менее вкусным, однако мясо – более нежное и сочное. Нежность мяса при этом обеспечивается большей обводненностью.

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 ион-

ную 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 рН 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 (рН): пепсин – 1,0; яичный альбумин – 4,7; сывороточный альбумин – 4,59; желатин – 5,05; лактоглобулин – 5,1; фосфорилаза – 5,8; гемоглобин – 6,87; химотрипсин – 8,6; рибонуклеаза – 9,4; лизоцим – 10,5; цитохром – 10,65.

В изоэлектрической точке, когда степень диссоциации молекул белка минимальная и заряд белковой молекулы близок к нулю, способность белка связывать воду и стабильность пен – наименьшие. Сдвиг рН среды в ту или иную сторону от изоэлектрической точки приводит к усилению диссоциации основных или кислотных групп белка, увеличению заряда белковых молекул и усилению гидратации белка. Если величина рН раствора будет отклоняться от ИЭТ белка, то усиливается диссоциация молекул белка, увеличивается эффективный заряд белковых молекул, повышается растворимость, набухаемость и способность связывать влагу. В области рН выше ИЭТ он будет отрицательным в результате подавления диссоциации основных групп в щелочной среде. Напротив, при рН ниже ИЭТ в кислой области белок будет иметь суммарный положительный заряд вследствие подавления диссоциации карбоксильных и других кислотных групп. Так, известно, что подкисление среды при мариновании мяса способствует набуханию коллагена.

На определенных этапах технологического процесса эти свойства белков используются для увеличения их водосвязывающей способности.

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.

При оценке роли гидратационных процессов необходимо иметь в виду, что в пищевых продуктах наряду с адсорбционной водой, прочно связанной белками, содержится большее или меньшее количество осмотически и капиллярно связанной воды, которая также оказывает влияние на качество продукции.

В растворах небольшой концентрации молекулы белка полностью гидратированы ввиду наличия избыточного количества воды. Такие белковые растворы содержатся в молоке, жидком тесте, в некоторых смесях на основе яичного меланжа и пр.

В концентрированных белковых растворах и обводненных белковых студнях при добавлении воды происходит дополнительная гидратация белков (в известных пределах), которая имеет место тогда, когда к измельчённому на мясорубке мясу добавляют воду. В рубленые бифштексы и фрикадельки добавляют 10 % воды к массе мяса, в фарш для пельменей – 20 %. Дополнительная гидратация белков в концентрированных растворах наблюдается, например, при добавлении к яичной массе, предназначенной для изготовления омлетов, воды или молока. При последующей тепловой обработке в результате денатурации белков и структурообразования получается студень, удерживающий всю содержащуюся в белковом растворе влагу. Эффективность дополнительной гидратации в данном случае состоит в улучшении реологических показателей студня: снижении его механической прочности, повышении упругости. Всё вместе взятое создает ощущение нежности и сочности готового продукта.

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 %.

В нативных обводненных белковых структурах из общего числа возможных взаимодействий гидрофильных групп в стабилизации вторичной и третичной структуры белка реализуется лишь малая часть.

Большая часть полярных групп связана с растворителем, т.е. гидратирована. Для гидрофобных групп, связанных между собой посредством гидрофобного взаимодействия, можно предполагать меньшую обводненность.

В результате гидрофильной и гидрофобной гидратации количество адсорбционно связанной воды для белков колеблется от 0,2 до 1,0 г на 1 г белка, чаще – 0,3–0,4 г/г. Например, для говядины, содержащей экстрактивные вещества в количестве 1,7–3,0 %, липиды – 2,0–3,0 %, минеральные вещества – 1,0–1,5 %, белки – 18,0–22,0 % и воду – 70,0–75,0 %, на долю прочно связанной воды приходится 6,0–15,0 % от массы ткани. Иными словами, основная часть воды является слабосвязанной, и её можно рассматривать как структурно связанную

влагу (осмотически, капиллярно и иммобилизационно связанная влага).

Слабо связанная белковыми системами влага может «теряться» ими в процессе хранения продуктов, при прочих равных условиях за счёт дефицита влажности в помещении. Она может поглощаться благодаря потенциальной способности белков к набуханию, например, при добавлении влаги к белкам куриного яйца, когда готовят омлетную массу, или при добавлении влаги к мясному фаршу за счёт дополнительного набухания актомиозинового белкового комплекса, вышедшего из разрушенных мышечных волокон.

Способны связывать влагу также белковые системы, предварительно обезвоженные тем или иным способом. Например, влага поглощается при вымачивании селедки, восстановлении сублимированных белковых продуктов или продуктов с промежуточной влажностью.

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.

Процесс растворения условно можно разделить на четыре стадии. В первой стадии – до начала растворения – система состоит из чистых компонентов: низкомолекулярной жидкости и полимера (белка). Вторая стадия процесса – набухание – заключается в том, что молекулы

жидкости проникают в погружённый в неё белок, раздвигая полипептидные цепочки, и разрыхляют его. Расстояние между молекулами в белке становится больше, что сопровождается увеличением его массы и объёма. Третья стадия растворения заключается в том, что по мере набухания объём белка и расстояние между макромолекулами увеличиваются настолько, что макромолекулы начинают отрываться друг от друга и переходить в слой низкомолекулярной жидкости. В четвертой стадии растворения молекулы полимера равномерно распределены по всему объёму системы, образуя истинный гомогенный раствор.

Важнейшим свойством белков является способность к набуханию. Гидрофильные коллоиды, они способны поглощать в процессе набухания большое количество воды (300 % к сухому весу), заметно увеличиваясь при этом в объёме. В определенных условиях часть белков набухает неограниченно, пептизируется и переходит в коллоидный раствор.

Набухание, как и растворение, носит избирательный характер. Белки (полярные полимеры) хорошо набухают в полярных жидкостях, например, желатин – в воде.

Скорость набухания зависит от температуры. С повышением температуры увеличивается скорость диффузии, а следовательно, и скорость набухания. Однако существуют определенные температурные интервалы, в которых белок под воздействием тепла денатурирует, теряет способности к гидратации и набуханию. Скорость набухания увеличивается с повышением степени измельчённости полимера, так как это вызывает увеличение поверхности соприкосновения набухающего вещества с растворителем. На степень и скорость набухания влияет возраст белка: чем меньше его возраст, тем степень и скорость набухания больше. Скорость и степень набухания белков зависят от рН среды. Набухание белка происходит при рН среды меньше 7, т.е. в кислой среде. Эту зависимость к набуханию от величины рН используют в процессе приготовления некоторых пищевых продуктов, например, при производстве слоёного теста.

При первичной обработке сырья и готовых полуфабрикатов белки поглощают воду из окружающей среды. Сухие белки муки, круп, бобовых, содержащиеся в продуктах в виде частиц высушенной цитоплазмы и алейроновых зёрен, при контакте с водой набухают, образуя сплошной, более или менее обводненный гель. При этом происходит набухание белков с образованием структурированной коллоидной си-

стемы, удерживающей определённое количество воды. В данном случае набухание при избытке воды не переходит в процесс растворения. Классическим примером гидратации такого типа является замачивание и промывание круп, бобовых, приготовление теста, в процессе которого белки муки при контакте с водой набухают и образуют клейковину. Реологические свойства теста, приготовляемого на основе муки и воды, в значительной мере зависят от их соотношения. Изменяя данное соотношение, регулируют степень гидратации белков муки и связанные с этим процессом такие свойства теста, как эластичность, вязкость и др.

Дегидратация белков. Потеря белками связанной воды происходит под влиянием внешних воздействий. Различают обратимую дегидратацию, являющуюся составной частью целенаправленного технологического процесса – сублимационной сушки продуктов, и необратимую дегидратацию, возникающую при денатурации белков.

Сублимационная сушка полуфабрикатов, блюд и кулинарных изделий служит эффективным способом их консервирования путём обезвоживания. Этот метод основан на способности льда при определённых условиях возгоняться, т.е. испаряться, минуя жидкую фазу. При обычной тепловой сушке влага с наружной поверхности материала испаряется, а из внутренних слоев непрерывно перемещается к наружным, вызывая перераспределение водорастворимых веществ, солей, витаминов и др. При сублимационной сушке такого перераспределения не наблюдается.

Сублимация льда начинается с поверхности материала, далее зона сублимации углубляется внутрь. Лёд испаряется внутри продукта в зоне испарения, а водяной пар, преодолевая сопротивление сухого слоя, по капиллярам и трещинам прорывается в разрежённое пространство сушильной камеры (сублиматора), а затем конденсируется и затвердевает в десублиматоре. Движение пара внутри материала обуславливается разностью давлений в сушильной камере (сублиматоре) и конденсаторе (десублиматоре).

Сущность сублимационной сушки заключается в возгонке льда при давлении паров окружающей среды ниже тройной точки. При этом большая часть воды удаляется из находящегося в замороженном состоянии продукта. При значительном разрежении окружающего воздуха кристаллическая решётка льда разрушается, и вода испаряет-

ся из продукта через капилляры, минуя жидкую фазу (отсюда сублимационную сушку часто называют молекулярной).

В процессе сублимационной сушки из продукта удаляется капиллярно и осмотически связанная вода, большая часть воды, адсорбционно связанной белками. Высушенный продукт сохраняет свой естественный внешний вид, структуру и пищевую ценность. Механическая прочность высушенного продукта вполне достаточна для его хранения и транспортирования.

Вода, адсорбционно связанная белками, при сублимационной сушке удаляется из продукта не полностью, так как её мономолекулярный слой, имеющийся на поверхности белковых молекул, очень прочно связан с белком. Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что каждая полярная группа белка прочно удерживает определённое количество молекул воды. Эта вода, получившая название гидратной, может быть удалена только при нагревании продукта до 100 °С и выше, что приводит к денатурации белка. Количество гидратной воды может достигать 5 % массы сухого белка.

Сухая возгонка льда непосредственно в пар способствует сохранению формы высушиваемого продукта. Его усадки, что наблюдается при тепловой сушке, не происходит, и продукт после сушки сохраняет свои линейные размеры. По мере сушки образуется сухой, высокопористый продукт, представляющий собой каркас с ячейками, равными по величине кристаллам испарившегося льда или несколько больших размеров.

Преимущество метода состоит в том, что продукт после сушки сохраняет свои исходные свойства (вкус, цвет, аромат, консистенцию, содержание витаминов, ферментов и т. д.) и быстро (за 5–15 мин) восстанавливается при добавлении воды. Достоинствами метода является то, что масса высушенного продукта составляет 1/4–1/7 от начальной, что выгодно при дальних перевозках; для продукта не требуется холодильного хранения; продукты хранятся в течение нескольких лет; имеется возможность реализации продукции через торговые автоматы.

Кроме пищевых продуктов, сублимации можно подвергать также готовые к употреблению блюда. Высушенные этим способом блюда сохраняют высокие вкусовые качества и пищевую ценность; требуют минимум времени на приготовление; их можно употреблять в любых условиях, в том числе и в условиях космических полетов.

Блюда, высушенные методом сублимации, восстанавливают следующим образом:

1) заливают кипящей водой и варят при слабом кипении 5–10 мин с момента закипания, жир добавляют по рецептуре;

2) заливают кипящей водой, оставляют для набухания на 5–8 мин и кипятят 6–10 мин при осторожном помешивании.

Восстановление продуктов сублимационной сушки водой называется регидратацией.

Необратимая дегидратация белков может происходить при замораживании, хранении в замороженном состоянии и размораживании мяса и мясопродуктов, рыбы и нерыбных продуктов моря.

При быстром размораживании мяса дегидратация белков является результатом неполного восстановления белковых систем, нарушенных в период замораживания. Дегидратация белков рыбы связана с их денатурацией при замораживании и последующем хранении. При размораживании этих продуктов некоторая часть воды выделяется в окружающую среду в капельно-жидком состоянии. Вместе с водой из продукта удаляются растворимые вещества – экстрактивные, минеральные, витамины и др.

Необратимая дегидратация белков с выделением воды в окружающую среду имеет место также при тепловой обработке мясопродуктов, рыбы и нерыбных продуктов моря. В окружающую среду переходит около половины содержащихся в продукте воды и растворимых веществ.

При выпечке изделий из теста происходят денатурация и дегидратация белков клейковины. Однако вода в этом случае не выделяется в окружающую среду, а поглощается клейстеризующимся крахмалом муки.

Таким образом, дегидратация белков может быть причиной уменьшения массы продукта, некоторого снижения его пищевой ценности, а в ряде случаев – и органолептических показателей. Поэтому изучение механизма необратимой дегидратации белков является важным условием для снижения отрицательного влияния этого процесса при производстве полуфабрикатов, блюд и кулинарных изделий.

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 (табл. 18).

Таблица 18

Содержание белков в молочных продуктах

Продукт	Белок	Продукт	Белок
Молоко пастеризованное	2,8–3,0	Кефир	2,8-4,3
Сливки	2,5–3,0	Йогурт	58,0
Сметана	2,4–3,0	Ряженка	3,0
Творог жирный	14,0	Масло сливочное	0,5
Творог нежирный	18,0	Сыр твёрдый	23,0-30,0

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 толь-

ко при кипячении около пяти часов при сильном подкислении («ски-сание» 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 Å. 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 pH. В присутствии кислоты комплекс разрушается, и полученный свободный казеин при pH 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.

В молоке с нормальной кислотностью денатурации казеина не происходит, поскольку он находится в комплексном соединении с кальцием, а в кислом молоке казеин свёртывается тем быстрее, чем выше кислотность. В сквашенном молоке при нагревании происходит свёртывание казеина и разделение системы на две фракции: свернувшийся казеин (творог) и сыворотку.

В противоположность казеину другие фракции молока менее устойчивы. При нагревании молока нормальной кислотности уже при 60 °С альбумины начинают денатурироваться, свёртываться и оседать в виде хлопьев на стенках и дне посуды. Поэтому молоко так легко пригорает при кипячении. Денатурация альбуминов молока сопровождается образованием пенки. Плёнка, образующаяся при кипячении молока, состоит из денатурированного казеина, жиров, соединений фосфора, кальция и др. Процесс денатурации белков молока происходит при температуре 65–80 °С.

Компоненты молока и молочных продуктов добавляются в мясные продукты. Так, добавление лактозы маскирует солёный и горький привкус, улучшает стабильность мясных продуктов.

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.

Творог – это уплотнённый, частично обезвоженный гель казеина влажностью 75 %, который при дальнейшей тепловой обработке ещё больше уплотняется.

При нагревании жирного и полужирного творога его плотность резко уменьшается, молочный жир плавится, и при температуре 40 °С масса приобретает текучесть, что обуславливает деформацию изделий. Во избежание дефектов в рецептуру творожных изделий вводят загустители (крахмалосодержащие продукты, яйца). При нагревании крахмал клейстеризуется и связывает воду, выделенную казеином, в результате чего изделие хорошо сохраняет форму. Минеральные вещества и липиды при тепловой обработке творога изменяются мало.

Пищевая ценность хлеба невысока, поскольку аминокислотный состав белков не сбалансирован из-за дефицита лизина (2 мг на 100 г хлеба), триптофана, метионина. Для повышения белковой ценности хлеба в тесто вводятся кальцийсодержащие молочные продукты.

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 пищевой 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 °С) 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.

Белок яйца представляет собой коллоидное слабоокрашенное вещество. Белок свежеснесенного яйца имеет сложную структуру и состоит из четырех слоёв. В плотном слое яйца располагаются спиральные образования – градинки или халадзи. Градинки одним концом прикреплены к поверхности желтка, другим переплетаются с волокнами плотного белка. С помощью их желток сохраняет центральное положение.

Желток яйца представляет собой густую, непрозрачную массу, заключённую в тонкую оболочку (желточную). Последняя обладает не только механическими свойствами, но и, являясь полупроницаемой мембраной, способствует поддержанию осмотического равновесия между белком и желтком.

Плотность яичного белка возрастает в направлении от внешнего слоя к внутреннему в соответствии с уменьшением содержания влаги. Величина рН среды колеблется в пределах 7,2–7,6.

Яичный белок хорошо растворим в воде, образуя вязкие растворы. Белок и его водные растворы обладают свойствами лиофильных коллоидов и при взбивании образуют с воздухом устойчивую пену. Это свойство имеет большое практическое значение в хлебопекарном и кондитерском производствах. Объём образующейся пены возрастает с добавлением воды (но не более 40 %). Нагрев белка до 50 °С не влияет на прочность пены. Однако в присутствии желтка способность белка к пенообразованию уменьшается.

В состав яичного белка входит незначительное количество ферментов (протеазы, поли- и аминопептидазы, диастазы, каталазы, оксидазы и др.), витаминов.

Процесс загустевания белка протекает следующим образом:

45-50 °С – заметных изменений не наблюдается;

50-55 °С – появляются местные помутнения;

55-60 °С – помутнение распространяется на весь белок;

60-65 °С – белок заметно густеет;

65-75 °С – образуется студнеобразная нежная масса;

75-85 °С – образуется студень, сохраняющий форму;

85-95 °С – студень постепенно уплотняется.

При температуре 80–85 °С происходит резкое (в 24–28 раз) увеличение плотности свернувшегося белка, причём степень уплотнения белкового геля зависит от продолжительности нагревания. При длительном хранении при температуре 95 °С гель уплотняется без даль-

нейшего нагревания. При дальнейшем повышении температуры крепость свернувшегося белка резко возрастает.

Желток коагулирует при более высоких температурах (по сравнению с белком). Он начинает загустевать при температуре 70 °С. Это позволяет сохранять желток жидким при достаточно уплотненном белке (яйцо, сваренное «в мешочек», яичница-глазунья).

Меланж коагулирует при температуре 70 °С.

Яйцо, разведённое молоком или водой, образует менее плотные студни. Это дает возможность получать яичные блюда очень нежной консистенции (омлеты, яичная кашка). Однако добавление к яйцу большого количества жидкости настолько снижает концентрацию белковых зольей, что при свёртывании они образуют не сплошной студень, а хлопья. Достаточно нежные и хорошо сохраняющие форму студни получают при добавлении к яйцу 50–60 % жидкости. Для получения омлетов берут на 40–50 г яйца 15 г молока.

Добавление сахара повышает температуру коагуляции геля. При коагуляции малоконцентрированного белкового золья с сахаром образование хлопьев становится заметным при температуре 85 °С, это обусловлено взаимным притяжением полярных групп белков и сахаров.

Тепловая коагуляция тормозится присутствием солей и жирных кислот. Это объясняется адсорбцией их глобулярными белками и образованием гидрофильных комплексов.

Поваренная соль в больших концентрациях снижает температуру свёртывания белков. Поэтому, если при изготовлении яичницы-глазуньи крупинки соли попадают на желток, на нём образуются пятна (свернувшийся белок). Чтобы избежать этого, солят только белок или посыпают сковороду солью раньше, чем выливают на нее яйца.

Некоторые белки яиц (авидин и овомукоид) в нативном состоянии отрицательно влияют на процессы пищеварения. Авидин в кишечнике связывает биотин (витамин Н), который участвует в регуляции нервной системы. Овомукоид обладает антиферментными свойствами: он тормозит действие трипсина – фермента поджелудочной железы, участвующего в переваривании белков пищи. Поэтому белки сырого яйца не только плохо перевариваются (82 %), но и частично всасываются в неперевааренном виде, что уменьшает усвоение других компонентов пищи (в основном, соединений кальция) и может вызвать аллергию. Кроме того, это ухудшает всасывание соединений кальция.

При тепловой обработке овомукоид денатурирует и теряет свои антиферментные свойства. Усвояемость денатурированного белка – 98 %. Оптимальная усвояемость достигается нагревом белка до 70 °С. Антиферментное действие овомукоида уменьшается и при взбивании яичных белков, когда образуется пена и сама поверхность белка возрастает в сотни раз; в тонких плёнках белок денатурирует и без нагревания (сила поверхностного натяжения деформирует молекулу, и она теряет свои специфические свойства).

Тепловая обработка заметно влияет на перевариваемость белков яиц. Белок сырых яиц усваивается плохо (из-за присутствия овомукоида), сваренных всмятку – значительно легче и полнее, а сваренных вкрутую – труднее. Длительная варка или жаренье яиц приводит к чрезмерному уплотнению белковых студней и снижению усвояемости яиц.

В яйцах содержится довольно большое количество (1,6 %) холестерина, что является основанием для ограничения яичных продуктов в питании людей с выраженным атеросклерозом. Они служат также источником лецитина и высокоактивной арахидоновой кислоты, нормализующей жировой и холестериновый обмен.

Ценность липидов яиц обусловлена благоприятным жирнокислотным составом его триглицеридов (олеиновая, арахидоновая, линолевая, линоленовая и другие кислоты) и высоким содержанием фосфатидов (до 9 %), в том числе холина (1,7 %).

В процессе приготовления блюд яйца нагреваются непродолжительное время (до 10 мин), при этом их температура не превышает 100 °С. Поэтому снижения биологической ценности липидов практически не происходит.

Яйца содержат большое количество витаминов (кальцеферол, тиамин, рибофлавин, каротины и др.), потери которых при тепловой обработке незначительны. Окраска желтка обусловлена присутствием в нём каротиноидов.

Иногда при длительной варке яиц наблюдается потемнение поверхностного слоя желтка. Объясняется это тем, что в белке яиц присутствуют серосодержащие аминокислоты (цистин, цистеин, метионин), от которых при нагревании отщепляется сероводород. Содержащиеся в желтке соединения железа образуют с сероводородом темноокрашенные сульфиды.

Уменьшить потемнение поверхности желтка можно, погрузив яйцо сразу же после варки в холодную воду. При этом давление воздуха

под скорлупой снижается, и сероводород диффундирует к поверхности яйца.

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. Водно- 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 мутантных 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 замешивании теста белки поглощают влагу и набухают. При тепловой обработке по достижении температуры 50–70 °С набухшие белки денатурируют, свёртываются и выpressовывают 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 раза) 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 (рис. 20).



Рис. 20. Схема изменения жиров в процессе тепловой обработки продукта

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 ра-

дикала, 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 многообразии.

Продукты, образующиеся при авто- и термическом окислении, можно подразделить на три группы:

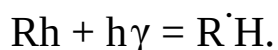
1. Продукты окислительной деструкции жирных кислот, в результате которой образуются вещества с укороченной цепью.

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.

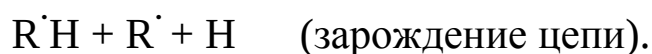
3. Продукты окисления, содержащие полимеризованные или конденсированные жирные кислоты, в которых могут находиться и новые кислородсодержащие функциональные группы.

Кроме того, продукты окисления жиров принято делить на термо- и нетермостойкие.

Механизм окисления жиров одинаков:



В возбуждённом состоянии молекула жира крайне неустойчива и способна тотчас же распадаться на два активных радикала в результате разрыва ковалентной связи -SH и отрыва от атома углерода одного электрона вместе с ядром H₂:

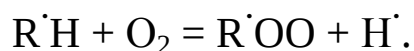


Полученные радикалы очень активны и способны легко вступать во взаимодействие друг с другом и с неизменной молекулой вещества (жира) – $R\cdot H$ и с кислородом воздуха, образуя перекисные радикалы, которые также обладают высокой активностью и способны взаимодействовать с неизменной молекулой вещества, образуя гидроперекисные радикалы и возбуждённый радикал:



Первичные продукты окисления жиров – перекиси и гидроперекиси.

Зарождение цепи может происходить при отсутствии света:



Реакционная способность ненасыщенных соединений возрастает с ростом числа двойных связей в молекуле (например, линолевая кислота окисляется в 10–20 раз быстрее олеиновой, линоленовая – в 40 раз быстрее олеиновой). Насыщенные жирные кислоты окисляются медленнее ненасыщенных. Предполагается, что вначале они превращаются в ненасыщенные жирные кислоты, отделяя молекулу водорода. При окислении жиров на более высоких стадиях при повышенных температурах перекиси могут образоваться и как результат изомеризации гидроперекисей. Гидроперекиси неустойчивы. После образования они распадаются, выделяя свободные радикалы, которые вступают в различные вторичные реакции, в результате чего образуются промежуточные продукты окисления (спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, эпоксиды, оксикислоты, кетозэфиры и др). При тепловой обработке перекиси превращаются в иные вторичные продукты окисления – дикарбонильные соединения.

На скорость окисления влияют многочисленные факторы, в том числе способ получения жиров, степень их очистки, содержание катализаторов окисления и т.д.

Растительные масла, полученные прессованием, содержат больше продуктов окисления, чем экстракции (они быстрее портятся и имеют ограниченное применение).

При рафинации из масел удаляются свободные жирные кислоты, вторичные продукты окисления и другие фосфатидные концентраты, поэтому они лучше сохраняют качество при жарке, чем нерафинированные.

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 получаются одна молекула 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.

Роль эмульгаторов в бульонах могут выполнять желатин, который образуется в процессе деструкции коллагена, и продукты гидролиза жира: моно- и диглицериды. Говоря об эмульсионной способности моноглицеридов, можно, например, отметить, что поверхностное натяжение на границе «вода – моноглицерид стеариновой кислоты» при 70 °C равно всего 1 дин/см, т.е. по мере насыщения этими веществами бульона возможность эмульгирования жира возрастает. Эмульгированию способствует также бурное кипение бульона, которое влечёт за собой диспергирование жира.

Степень эмульгирования жира при варке находится в прямой зависимости от интенсивности кипения и от соотношения воды и продукта. Сильное влияние на степень эмульгирования жира оказывает интенсивность кипения при большом соотношении между количеством воды и продукта (с увеличением соотношения воды и продукта с 3:1 до 8:1 количество эмульгированных веществ уменьшается в два раза при медленном кипении и в 5 раз – при быстром) (табл. 19).

О частичном гидролитическом расщеплении жира при варке свидетельствует возрастание кислотного числа. При температуре варки (около 100 °C) вода и жир практически взаимно нерастворимы, поэтому гидролиз протекает на поверхности раздела жировой и водной фаз. Эмульгирование, увеличивая поверхность соприкосновения жира с водой, способствует его гидролизу. Однако при варке не происходит полного расщепления жиров, поэтому в варочной среде наряду со свободными жирными кислотами и глицерином всегда присутствуют моно- и диглицериды.

В наибольшей степени эмульгирование жира выражено в костных бульонах, отличительной особенностью которых является значительная продолжительность варки, а следовательно, большее содержание продуктов гидролиза жира и большее количество желатина.

Таблица 19

*Влияние количества воды и интенсивности кипения бульона
на степень эмульгирования жира*

Вес костей, г	Количество воды, л	Продолжи- тельность варки, ч	Интенсив- ность кипения	Количество эмульгированного жира, % от веса костей
500	1,5	3,0	слабая	0,10
500	4,0	3,0	слабая	0,18
500	1,5	3,0	сильная	0,11
500	4,0	3,0	сильная	0,58

Влияние количества воды на степень эмульгирования жира можно объяснить более благоприятным временным фактором формирования межфазного адсорбционного слоя на частицах жира при их прохождении через большую толщу бульона на поверхность.

Гидролитическому расщеплению жира способствует присутствие в варочной среде поваренной соли и продуктов, содержащих органические кислоты. В табл. 20 приведены результаты модельного опыта, в котором говяжий жир варили в различных условиях. В одном случае 120 г жира нагревали в 3 л кипящей воды в течение 30 мин, затем добавляли 36 г поваренной соли и продолжали нагревание ещё 30 мин. Во втором случае 120 г жира варили в 3 л воды с добавлением 850 г квашеной капусты с кислотностью 1,5–2,0 %.

Таблица 20

*Изменение свойств говяжьего жира в процессе варки в среде
с поваренной солью и квашеной капустой*

Говяжий жир	Кислотное число	Йодное число	Ацетильное число
Необработанный	1,04	34,0	7,2
Нагретый в растворе поваренной соли	1,26	32,2	21,0
Нагретый в отваре квашеной капусты	1,52	31,7	22,5

Наряду с гидролитическим расщеплением жира, о чём свидетельствует увеличение его кислотного числа, жир также претерпел опре-

деленные окислительные изменения, признаками которых служат уменьшение йодного числа и увеличение ацетильного числа. Присутствие соли способствует омылению жиров, что придаёт продукции прогорклый, салистый привкус.

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 окисленных, являющихся одним из продуктов окисления. Образование окисленных 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.

При непрерывной жарке жир постепенно удаляется из жарочной ванны с готовым продуктом, а его количество автоматически пополняется свежим жиром. Количество расходуемого жира зависит от вида продукта и суммарной поверхности его кусочков. Так, картофельные чипсы способны адсорбировать до 40 % жира, пончики – 19–27 %.

При непрерывной жарке качество фритюрного жира зависит от коэффициента сменяемости K :

$$K = \frac{П}{M},$$

где $П$ – количество жира, поглощаемого и адсорбируемого обжариваемым продуктом в единицу времени;

M – количество жира, одновременно загружаемого в жарочный аппарат.

Чем выше коэффициент сменяемости жира, т.е. чем меньше продолжительность его пребывания в нагретом состоянии в жарочном аппарате, тем в меньшей степени он подвергается окислительным изменениям. В результате постоянной сменяемости нагреваемого жира его качество быстро достигает стабильного состояния и в дальнейшем мало изменяется.

Наиболее глубоким изменениям жир подвергается при периодической фритюрной жарке. В этом случае жир может длительное время находиться в нагретом состоянии (холостой нагрев) и периодически использоваться для обжаривания продуктов при сравнительно низком коэффициенте сменяемости. Иногда жир охлаждают до комнатной температуры, затем вновь нагревают, причём циклы охлаждения и нагревания многократно повторяются. Вероятность окисления жиров в таких условиях по сравнению с непрерывным обжариванием значительно возрастает.

Важным параметром при жарке во фритюре является отношение массы жира к массе обжариваемого продукта, которое должно быть не ниже 4:1. В противном случае при загрузке продукта температура жира значительно снизится, и процесс обжаривания замедлится, что приведет к излишней ужарке и ухудшению внешнего вида готовых изделий. Чтобы избежать этих недостатков, повышают температуру фритюра сверх необходимой, что ускоряет его окисление и разложение.

В автоматизированных поточных линиях, оборудованных специальной жарочной аппаратурой, соотношение жира и продукта составляет 20:1. В таких аппаратах жарят рыбные полуфабрикаты, картофельные чипсы и крекеры. В этом случае температура фритюра при загрузке продуктов незначительно понижается и быстро выходит на заданный режим.

Температура фритюра также имеет большое значение для получения изделий высокого качества, без отклонений от нормируемой мас-

сы. Если жир нагрет слишком сильно, на поверхности продукта быстро образуется поджаристая корочка, хотя внутри он остается сырым. Если жир нагрет недостаточно, процесс жарки замедляется, что ведёт к излишнему высушиванию изделий. Оптимальная температура жира и продолжительность обжаривания различных полуфабрикатов представлены в табл. 21.

Таблица 21

Режимы фритюрной жарки полуфабрикатов

Полуфабрикаты	Температура, °С	Продолжительность жарки, мин
Тефтели	140–150	6–7
Мясо, птица, кролик вареные	160–170	3–4
Рыба	170–180	3–5
Чебуреки, беляши	170–180	6–8
Картофель (брусочки)	175–180	5–6
Картофель (соломка)	175–180	3–4
Лук репчатый (кольца)	175–180	5–6
Пирожки, пончики	180–190	4–6

Начальная температура фритюра может колебаться от 140 до 190 °С. Менее нагретый фритюр используют для жарки продуктов с большим содержанием влаги (тефтели, картофельные крокеты, рыба в тесте). При загрузке продукта в жир вначале происходит испарение из продукта воды, а затем после обезвоживания внешних слоев – собственно жаренье.

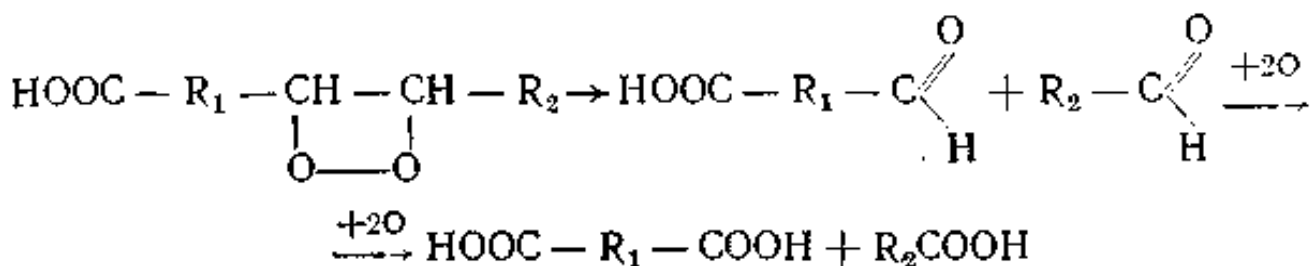
Фритюр температурой 160–179 °С используется для жаренья предварительно отваренных мясoproductов (баранья и телячья грудинка, мозги, телячьи и свиные ножки и т. д.), температурой 170–190 °С – для жаренья пирожков, пончиков, небольших порций рыбы и других изделий.

Физико-химические изменения жира при жарке во фритюре. Можно говорить о трёх специфических превращениях фритюра: термическом, гидролитическом, а также окислительном разложении и протекающих в них процессах.

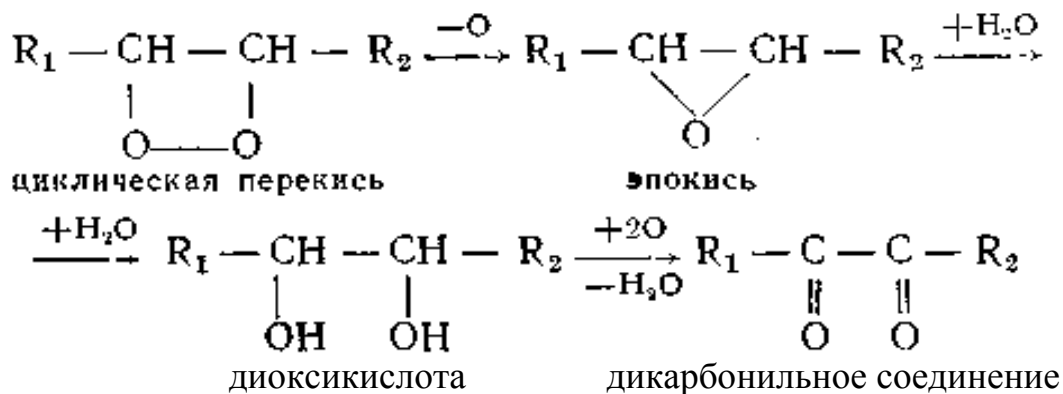
Гидролитическое разложение фритюра обусловлено выделением в него влаги из обжариваемых продуктов. Основными продуктами гидролиза являются свободные жирные кислоты, ди- и моноглицериды.

В процессе фритюрной жарки происходит термическое окисление, при котором быстрее образуются и распадаются перекиси, о чём свидетельствует скачкообразное изменение перекисного числа.

Циклические перекиси могут распадаться с образованием двух соединений с укороченной цепью (альдегид и альдегидокислота), которые при дальнейшем окислении образуют соответственно одно- и двухосновную кислоты:

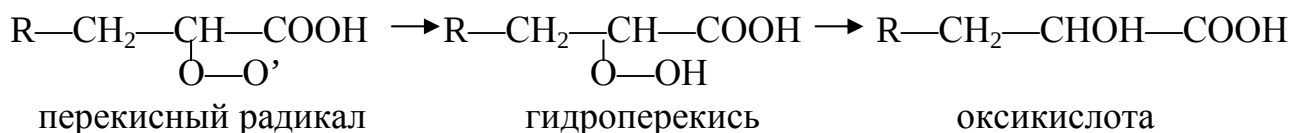


Циклические перекиси могут превращаться и в другие, более стабильные продукты вторичного окисления:



Окислению подвергаются как свободные жирные кислоты, так и в составе глицеридов. В качестве слабого звена, способного к окислению, может выступать двойная связь в непредельной свободной жирной кислоте или в кислоте в составе глицерида.

Слабым звеном является также группа $-\text{CH}_2-$, сопряжённая с двойной связью в глицеридах или с карбоксильной группой в свободной кислоте. Окислительный процесс идёт через образование перекисных радикалов, гидроперекисей до окиссоединений, например:



Вода, попадающая в жир из обжариваемого продукта, не только испаряется, унося с собой летучие продукты распада, но и способствует гидролизу жира. В результате накопления свободных жирных кислот кислотное число жира непрерывно увеличивается. Происходит это за счёт не только гидролиза, но и образования низкомолекулярных кислот при расщеплении перекисей.

В то время как кислотное число фритюра по мере нагревания непрерывно возрастает, температура дымообразования почти линейно снижается. Это приводит к усилению выделения дыма по мере увеличения продолжительности нагревания.

Увеличение содержания соединений с двумя сопряженными двойными связями, образующимися при изомеризации, приводит к возрастанию оптической плотности жира при длине волны 232–234 нм.

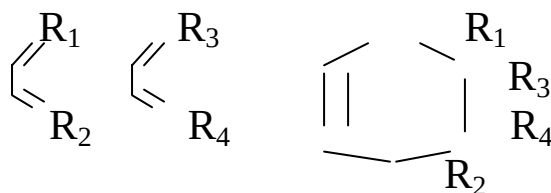
Накопление в жире гидроксильных групп за счёт появления оксикислот, моно- и ди-глицеридов вызывает увеличение ацетильного числа. Йодное число уменьшается за счёт как окислительных реакций по месту двойных связей, так и накопления высокомолекулярных веществ, поскольку оксикислоты, дикарбонильные вещества и соединения с сопряженными связями способны к реакциям поликонденсации и полимеризации. Об их накоплении свидетельствует также увеличение вязкости.

В группу полимеров входят вещества, содержащие в своём составе два, три и более мономеров. Мономерами являются окисленные жирные кислоты и триглицериды. Соединение мономеров между собой осуществляется посредством атомов углерода или кислородных мостиков. В одной и той же молекуле полимера могут присутствовать оба типа этих связей. Полимеры имеют циклическое или ациклическое строение. При термическом окислении жира наряду с полимерами образуются циклические мономеры.

Таким образом, о происходящих во фритюре окислительных и других физико-химических изменениях свидетельствуют следующие данные:

- 1) Температура дымообразования понижается.
- 2) Кислотное число растёт за счёт гидролиза глицеридов и образования низкомолекулярных кислот в ходе окислительных процессов.
- 3) Йодное число уменьшается в результате окисления по месту двойных связей и конденсации соединений с сопряжёнными двойными связями.
- 4) Ацетильное число растёт благодаря образованию оксикислот, ди- и моноглицеридов.
- 5) Оптическая плотность растёт при 232–234 нм, что отражает увеличение в жире сопряженных двойных связей $R-CH=CH-CH=CH-R$.

Продукты, содержащие сопряженные двойные связи, склонны к реакциям конденсации (конъюгированные связи):



6) Увеличивается вязкость жира за счёт образования продуктов с повышенным молекулярным весом в результате реакций конденсации и полимеризации.

7) Возрастает коэффициент преломления жира вследствие образования продуктов с повышенным молекулярным весом, увеличения количества окиссоединений.

8) Образование продуктов с полярными группами влечёт за собой увеличение электропроводности и поверхностной активности жира.

К продуктам, которым присущи и которые ответственны за указанные характеристики и показатели фритюра, относятся: CO₂, CO, H₂O, моно- и диглицериды, кислоты (насыщенные, ненасыщенные, альдегидо- и кетокислоты, двухосновные), насыщенные и ненасыщенные спирты, альдегиды, кетоны, углеводороды, ароматические компоненты (бензоальдегид, бутилбензол и др.), различные продукты конденсации и полимеризации, в том числе димеры триглицеридов, соединённые посредством связи R-C-O-C-R или R-C-C-R.

Факторы, влияющие на скорость химических изменений фритюрного жира. Скорость физико-химических изменений фритюра зависит от его жирнокислотного состава, температурного режима и продолжительности использования, контакта жира с кислородом воздуха, наличия в нём катализаторов процесса окисления и состава обжариваемых продуктов.

При прочих равных условиях жир, содержащий ненасыщенные жирные кислоты, окисляется быстрее. Рафинированные дезодорированные растительные масла в меньшей степени будут изменяться при термической обработке, чем нерафинированные (из-за содержания в последних ненасыщенных жирных кислот). Однако режим

жарки (температура и продолжительность), а также контакт с кислородом воздуха оказывают более существенное влияние на процесс окисления.

Повышение температуры фритюрного жира ускоряет пиролиз, а также гидролитические и окислительные процессы. Так, гидролиз жира при 200 °С протекает в 2,5 раза быстрее, чем при 180 °С. При температурах свыше 200 °С заметно ускоряются пиролиз и нежелательные процессы полимеризации.

Другим фактором является контакт жира с кислородом воздуха, без доступа которого даже длительное нагревание жира при 180–190 °С не вызывает в нём заметных окислительных изменений. Увеличение площади соприкосновения (контакта) жира с воздухом (нагревание жира тонким слоем), обжаривание продуктов пористой структуры при перемешивании жира, вспенивании способствует процессам окисления.

Контакт жира с кислородом воздуха может быть уменьшен посредством применения аппаратов с той или иной степенью вакуумирования, а также безвредных кремнийорганических соединений (полиметилсилоксанов), которые при добавлении в незначительных количествах к жиру концентрируются на его поверхности в виде тончайшей плёнки и затрудняют взаимодействие жира с кислородом, подавляя его вспенивание.

Большое значение имеет присутствие в жире катализаторов, или инициаторов окисления, увеличивающих скорость окислительных процессов. К ним относятся хлорофилл и металлы переменной валентности (Fe, Cu, Mn, Co и др.).

Заметное влияние на скорость термического окисления жира оказывает химический состав обжариваемых продуктов. Объясняется это содержанием в некоторых из них значительного количества антиоксидантов. Так, входящие в состав продуктов белки способны проявлять антиокислительное действие, а некоторые вещества, образующиеся в результате реакции меланоидинообразования, обладают редуцирующим действием и могут прерывать цепь окислительных превращений. Более заметное окисление фритюрных жиров при холостом нагреве, по сравнению с их окислением при обжаривании продуктов, можно объяснить антиокислительным действием ряда компонентов,

входящих в состав обжариваемых продуктов (витамин С, некоторые аминокислоты, глутатион).

Скорость автоокисления можно заметно затормозить, вводя в жир ничтожные количества антиоксидантов (ингибиторов окисления). Механизм их действия неодинаков. Некоторые естественные антиоксиданты (каротин, изомеры токоферола, аскорбиновая кислота) и искусственные (бутилоксианизол, бутилокситолуол, производные фенола, кремнийорганические жидкости – полиметилсилоксаны) связывают свободные радикалы, переводя их в неактивное состояние. Однако при высоких температурах жаренья большинство естественных и искусственных антиоксидантов разрушается или испаряется.

Кроме того, устойчивость жира к окислению зависит от степени его ненасыщенности. При прочих равных условиях ненасыщенные жиры окисляются быстрее насыщенных. Однако условия жарки (температура, доступ воздуха) и длительность нагревания играют более существенную роль в процессах термического окисления.

Изменение вкуса, цвета, запаха жира при жарке во фритюре. Между органолептическими и физико-химическими показателями не существует определённой закономерности, так как изменения и тех и других зависят от множества факторов, не связанных между собой.

Обжаривание продуктов, богатых белками (мясо, рыба, птица), приводит к быстрому потемнению жира, которое наступает раньше существенного изменения его химических показателей. Если же в продукте много крахмала, фритюр долго остаётся светлым, несмотря на его значительные окислительные изменения. Иногда в жире, совершенно непригодном для дальнейшего использования по органолептическим показателям, обнаруживаются незначительные окислительные изменения, и наоборот – вкус жира остаётся удовлетворительным, а его физико-химические показатели сигнализируют о сильной окисленности. В первом случае решение о дальнейшей пищевой пригодности или непригодности жира выносится по органолептическим показателям, во втором – по физико-химическим.

Пигменты, содержащиеся в жире, – каротиноиды, хлорофилл, госсипол и их производные довольно легко разрушаются не только под

действием света, но также при термическом окислении. В некоторых жирах присутствуют хромогены (слабоокрашенные или бесцветные вещества), которые при окислении и действии других факторов интенсивно окрашиваются. В начале нагревания из-за разрушения пигментов цвет жира несколько светлеет, но по мере дальнейшего нагревания начинает темнеть.

Причин потемнения жира несколько. Одна из них – накопление в нём тёмноокрашенных продуктов окисления самого жира. Так, две рядом стоящие карбонильные группы ($-\text{CO}-\text{CO}-$) обуславливают появление окраски у соединений, в состав которых они входят. Такие соединения легко вступают в реакции конденсации, что приводит к дальнейшему усилению окраски. Другая причина потемнения жира – это его загрязнение веществами пирогенетического распада, образующимися при обугливании мелких частиц обжариваемых продуктов.

Следующей причиной появления тёмной окраски является реакция меланоидинообразования, в процессе которой образуются азотсодержащие полимерные и сополимерные вещества коричневого цвета. Источником аминных групп для реакции меланоидинообразования могут служить обжариваемые продукты, а при использовании для фритюра нерафинированных масел – и входящие в них фосфатиды. Поэтому цвет рафинированных масел, из которых удалены фосфатиды и другие посторонние вещества, меняется значительно медленнее. Так, в эксперименте при 20-часовом жаренье пирожков рафинированное масло изменило свой цвет незначительно, а нерафинированное за тот же период времени сделалось тёмным.

Чистые триглицериды не имеют вкуса и запаха. Ощущение вкуса и запаха связано с присутствием в свежих жирах некоторых, в том числе и нежировых, компонентов. Эти вещества находятся в жире как естественные примеси либо образуются в нём в результате химических изменений триглицеридов. В образовании вкуса и запаха жира участвует многочисленная группа веществ, каждое из которых присутствует в жире в очень небольших количествах. Так, в образовании аромата молочного жира участвуют свыше 30 карбонильных компонентов.

Приобретая в процессе нагрева темную окраску, жир одновременно становится жгуче-горьким на вкус. Кроме того, у него появляется

едкий запах горелого. Объясняется это в основном присутствием в нем акролеина ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CHO}$), содержание которого возрастает в жире по мере снижения температуры дымообразования. Горький вкус и запах горелого зависят в основном от присутствия в жире продуктов пирогенетического распада пищевых продуктов.

Накопление в жире оксикислот (промежуточных продуктов окисления) приводит к их вспениванию (так как они являются полярными ПАВ), в зависимости от оборудования – к перебрасыванию жиров и воспламенению. Сильное вспенивание и снижение температуры дымообразования (ниже 190°C) делают жир непригодным для жаренья. При жарке увеличивается вязкость фритюрного жира, уменьшается скорость теплопереноса, что ухудшает свойства жира как теплопередающей среды, затрудняет доведение продукта до готовности и приводит к образованию неравномерной окраски корки обжариваемого продукта.

Влияние жарки на пищевую ценность жира. Обжаривание приводит к снижению пищевой ценности жиров в результате уменьшения содержания в нём жирорастворимых витаминов, незаменимых жирных кислот, фосфатидов и других биологически активных веществ, а также за счёт образования в нём неусвояемых компонентов и токсических веществ (каковыми являются продукты термического окисления и полимеризации).

Уменьшение содержания витаминов и фосфатидов происходит при любом способе жарки, тогда как содержание незаменимых жирных кислот существенно снижается лишь при длительном нагревании. Особенно значительны потери незаменимых жирных кислот в высоконенасыщенных жирах.

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 ослабляющее 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 %.

Пути продления сроков службы фритюрного жира. Для замедления нежелательных процессов во фритюрном жире и продления срока его службы разработан ряд мероприятий: конструктивное совершенствование жарочной аппаратуры; повышение термостойкости жира, применяемого для жаренья (создание термостойких смесей, введение в жир термоустойчивых антиоксидантов); совершенствование технологии жаренья и обеспечение оперативного контроля за качеством фритюрного жира.

Аппараты, предназначенные для жаренья во фритюре, должны иметь автоматику для поддержания необходимой температуры и обеспечения равномерного нагрева жира. Контакт жира с кислородом воздуха должен быть сведён к минимуму. Предусматривается вакуумирование. Жарочные ванны фритюрниц следует изготавливать из материала, не катализирующего окисление и разложение жира (нержавеющая сталь, металлы, покрытые инертными полимерами), а в их конструкции должна быть предусмотрена холодная зона.

Для жаренья во фритюре следует применять специальные термостойкие жиры промышленного производства.

Основные технологические приёмы по улучшению фритюрного жаренья сводятся к периодическому удалению мелких частиц, попадающих в жир из обжариваемого продукта, сокращению холостого нагрева и поддержанию необходимого температурного режима.

Поглощение жира продуктами и его потери при жарке. В обычных условиях жарки различные продукты впитывают жир по-разному. Например, продукты животного происхождения могут впитывать 64–67 % жира, а продукты, прошедшие предварительную тепловую обработку (рисовые котлеты), – 90–98 %. При жарке продуктов животного происхождения проникновению жира препятствует интенсивное выделение влаги денатурирующимися белками.

На степень впитывания продуктов при жарке оказывают влияние следующие факторы:

- содержание влаги в жире;
- химический состав продукта (влажность), интенсивность выделения влаги;
- удельная поверхность обжариваемого продукта;
- вязкость жира.

Чем больше влажность жира, тем хуже он впитывается в продукт из-за сильного разбрызгивания и испарения содержащейся в нём воды.

Поэтому не следует использовать для жарки с небольшим количеством жира сливочное масло и маргарин, содержащие до 20 % влаги, так как её бурное кипение по достижении жиром температуры 100 °С ведёт к разбрызгиванию жира и одновременно препятствует его поглощению обжариваемым продуктом.

Другая причина, влияющая на степень поглощения продуктом жира при жаренье, – интенсивность выделения из продукта влаги в процессе его обжаривания. Продукты, богатые белками и не содержащие крахмала (мясо, рыба, птица), в процессе жаренья энергично выделяют воду, что затрудняет проникновение в них жира. Поэтому их часто предварительно подвергают гидротермической обработке, а также панируют одинарной или двойной панировкой.

Степень впитывания жира зависит от состояния крахмала. Максимально впитывают жир продукты, содержащие уже оклейстеризованный крахмал (вареный картофель, крупяные котлеты), в отличие от крахмалосодержащих продуктов, в состав которых входит неоклей-

стерилизованный крахмал (сырой картофель), обжариваемых в сыром виде. Так, сырой картофель при жаренье с небольшим количеством жира поглощает 4,4 % жира, вареный – 7 %, т. е. в 1,5 раза больше.

Это объясняется тем, что часть воды в продуктах с неоклейстеризованным крахмалом поглощается и удерживается клейстеризующимся крахмалом и испаряется менее интенсивно. Ещё медленнее испаряется вода из продуктов, в состав которых входит оклейстеризованный крахмал, поскольку им удерживается большая часть содержащейся в продуктах влаги. В этом случае продукт поглощает максимальное количество жира.

Поглощение жира продуктом возрастает с увеличением его удельной поверхности. Картофель, нарезанный соломкой, поглощает в 2,6 раза больше подсолнечного масла и в 2,1 раза больше кулинарного жира, чем нарезанный брусочками. Если учесть, что расчётная удельная поверхность соломки в 2,7 раза больше удельной поверхности брусочков, то для случая жаренья её в подсолнечном масле имеет место почти прямая зависимость между удельной поверхностью продукта и количеством поглощённого жира.

Нагревание жира уменьшает его вязкость, а понижение вязкости облегчает впитывание его продуктом.

Основная масса впитываемого жира накапливается в периферийных слоях и корочке обжариваемого продукта. При этом продукт приобретает дополнительную сочность и нежность. При жаренье мяса, рыбы и птицы поглощённый жир эмульгируется в растворе глютена, образовавшемся при расщеплении коллагена. Возрастание вязкости жира при длительном нагреве приводит к увеличению его количества, адсорбированного поверхностью продукта.

Расход фритюра возрастает по мере увеличения его вязкости вследствие неполноты стекания с обжариваемого продукта при извлечении последнего из жира.

Таким образом, расход жира при жарке продуктов с небольшим количеством жира и во фритюре определяется содержанием влаги в жире, её выделением из обжариваемого продукта, удельной поверхностью последнего и вязкостью жира.

Масса жира изменяется даже при его холостом нагреве. В начальной стадии нагрева она может возрасти за счёт присоединения к жиру свободных радикалов. При продолжительном нагревании за счёт пиролиза и окислительной деструкции жира образуются летучие

вещества, выделение которых уменьшает массу фритюра. При загрузке продукта в нагретый жир с парами воды уносятся не только летучие вещества, но и неокисленные триглицериды.

Таким образом, при любом способе жарки, помимо поглощения жира продуктами, всегда имеют место его потери, так называемый угар. Последний происходит из-за разбрызгивания жира, его удаления с парами воды, а также вследствие термического разложения в результате пиролиза и окислительной деструкции.

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. Таковую 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.

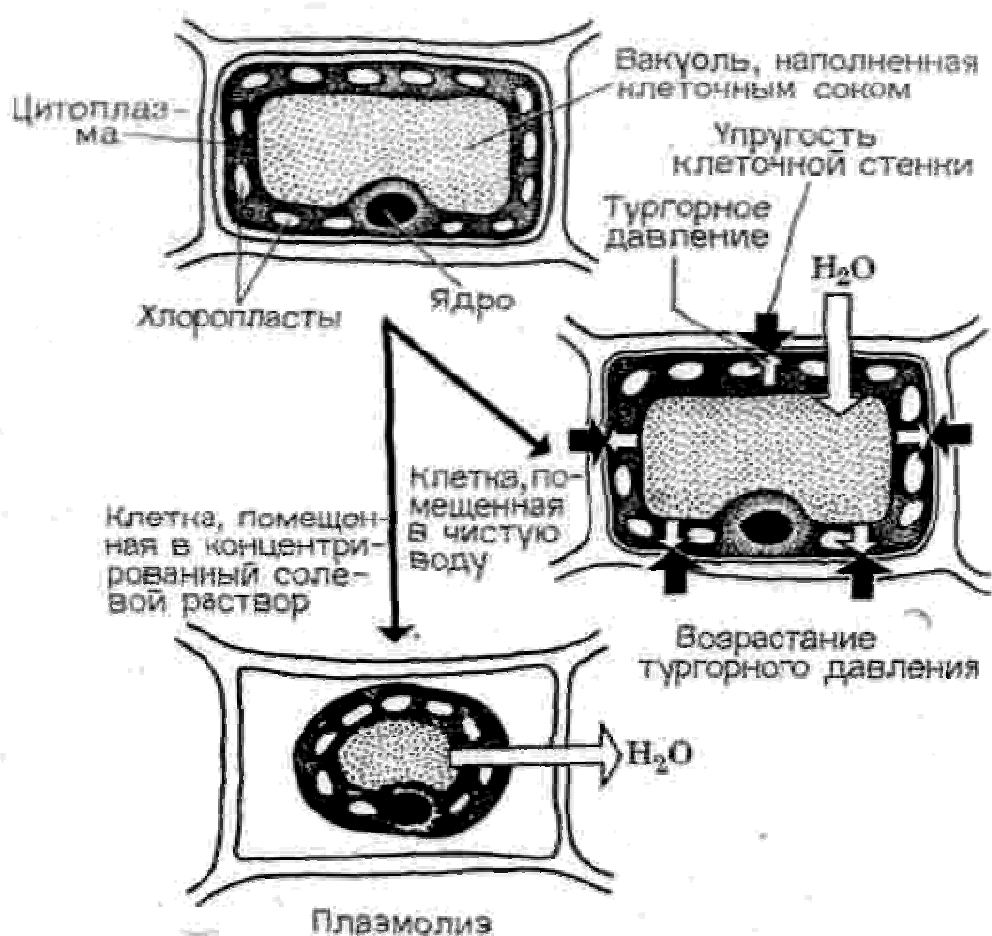


Рис. 21. Строение растительной клетки

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).

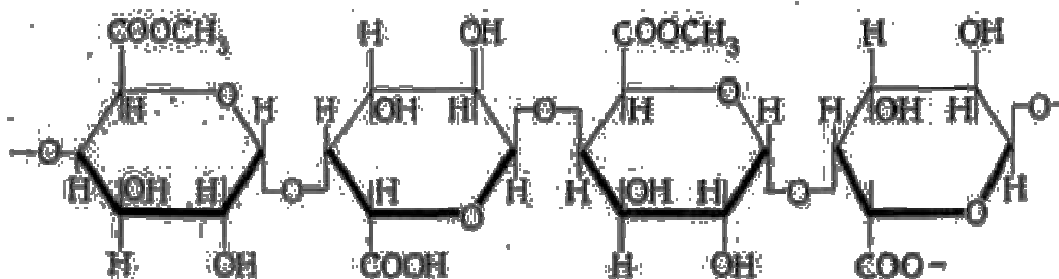
Соотношение различных сахаров в отдельных видах овощей и плодов неодинаково. Например, в картофеле они представлены в основном глюкозой и сахарозой, фруктозы в нём очень мало; в луке репчатом и моркови – сахарозой и в меньшей степени глюкозой и фруктозой. В белокочанной капусте содержатся в основном 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 200 000. Ниже представлен участок цепи полигалактуроновой кислоты, в которой часть карбоксильных групп метоксилирована:



Пектин обладает желирующими 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 citrusовых 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), пантотеновая 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 (аскорбиген). 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, лейкоантоцианы 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. Тонопласт 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 (α , β , γ) содержат многие овощи и плоды. Большая часть каротинов представлена β -каротином – наиболее активной формой по сравнению с α - и γ -каротинами. Важным источником этого провитамина является морковь, в мякоти которой содержится в среднем 9 мг β -каротина на 100 г съедобной части. Достаточно много β -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 β -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.

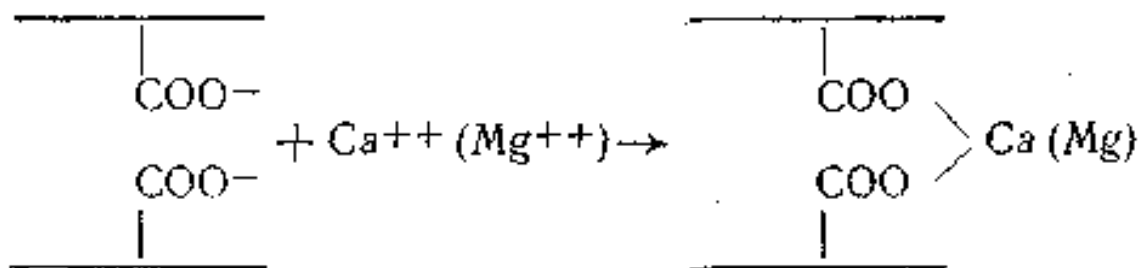
Содержание клетчатки в овощах и плодах колеблется от 0,3 до 1,4 % (на сырую массу съедобной части). Ее повышенным содержанием отличаются пастернак (2,4 %), хрен (2,8 %), укроп (3,5 %), а также некоторые ягоды – малина (5,1 %), облепиха (4,7 %).

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 и 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 неизмененном состоянии. При извлечении протопектина различными способами обычно получают продукты его распада, в частности полигалактуроновые кислоты разной степени полимеризации или галактуроновую кислоту.

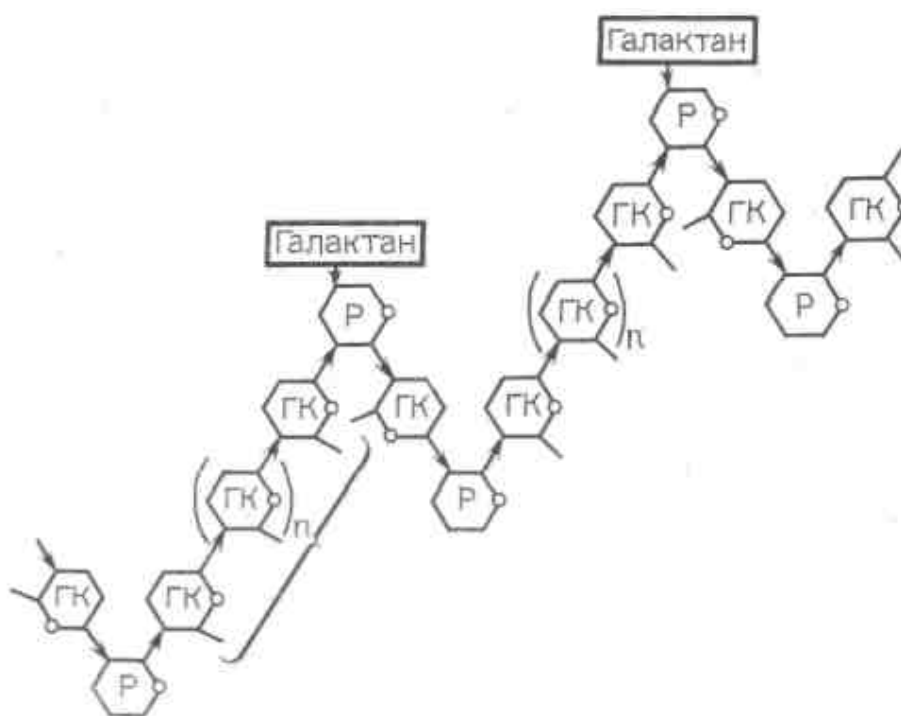
До настоящего времени молекулу протопектина рассматривали как своеобразный комплекс, состоящий из цепей метилированных полигалактуроновых кислот, соединённых различными поперечными связями – водородными, эфирными, образованными фосфорной кислотой, и солевыми мостиками, образованными поливалентными катионами, в основном Ca^{++} и Mg^{++} . Если схематично изобразить цепочку

полигалактуроновой кислоты в виде линии, то образование последней связи может быть представлено следующим образом:



Кроме поперечных связей, в молекуле протопектина предполагалось наличие и продольных связей между полигалактуроновыми кислотами и сахарами или целлюлозой.

В отличие от прежних представлений молекулу нерастворимого пектина сейчас рассматривают как гетерополимер, имеющий сложную разветвленную структуру (рис. 22). Главная цепь этого полимера состоит из многих молекул галактуроновой и полигалактуроновой кислот, соединённых моносахаридом рамнозой. К главной цепи ковалентными связями присоединены боковые цепи гемицеллюлоз – галактанов и арабианов.



Р – рамноза; ГК – галактуроновая кислота

Рис. 22. Структура пектиновой молекулы

Из азотистых веществ в клеточных стенках обнаружен структурный белок – экстенсин, который в некоторых отношениях напоминает белок коллаген, выполняющий аналогичные функции в животных тканях. Как и коллаген, он отличается высоким содержанием оксипролина.

Содержание экстенсина в клеточных стенках различных растений, а также овощей и плодов неодинаково (табл. 22). Клеточные стенки картофеля, хлопчатника состоят примерно на 1/5 из экстенсина. В клеточных стенках моркови его содержание колеблется в пределах 10–12 %, дыни – не более 5 %. Содержание оксипролина в клеточных стенках этих растительных продуктов тоже неодинаково и варьируется в зависимости от вида продукта от 0,08 до 2 %.

Таблица 22

Содержание экстенсина и оксипролина в клеточных стенках некоторых растений

Растения и овощи	Экстенсин	Оксипролин
Дерево смоковницы	10,0	2,0
Хлопчатник	18,0	1,5
Картофель	22,0	1,2
Морковь	12,0	0,6
Дыня	2,8-5,0	0,08-0,36

Содержание экстенсина и оксипролина в клеточных стенках изменяется в процессе хранения овощей и плодов. Особенно заметны эти изменения, если ткань овощей повреждена. В дынях при повреждении плодов содержание белков в клеточных стенках возрастает в 3-4 раза, а оксипролина – в 5–10 раз.

Соотношение углеводов и экстенсина в клеточных стенках зависит от вида растительной ткани. Клеточные стенки многих растительных продуктов состоят примерно на 1/3 из пектиновых веществ и белка. В клеточных стенках томатов между углеводами и белком существует другое соотношение (1:1).

В связи с тем что размягчение овощей и плодов, происходящее в процессе их тепловой обработки, связывают с деструкцией клеточных стенок, представляет интерес строение последних.

Если раньше клеточную стенку растений представляли как конгломерат различных полимеров (целлюлоза, гемицеллюлоза, пектиновые вещества, белки), то по современным представлениям клеточная стенка – это высокоспециализированный агрегат этих соединений,

структура которых у разных растений закодирована с той же степенью точности, что и структура молекул белков. На рис. 23 представлена модель структуры первичной клеточной стенки смоковницы. Подобная структура возможна для всех высших растений.

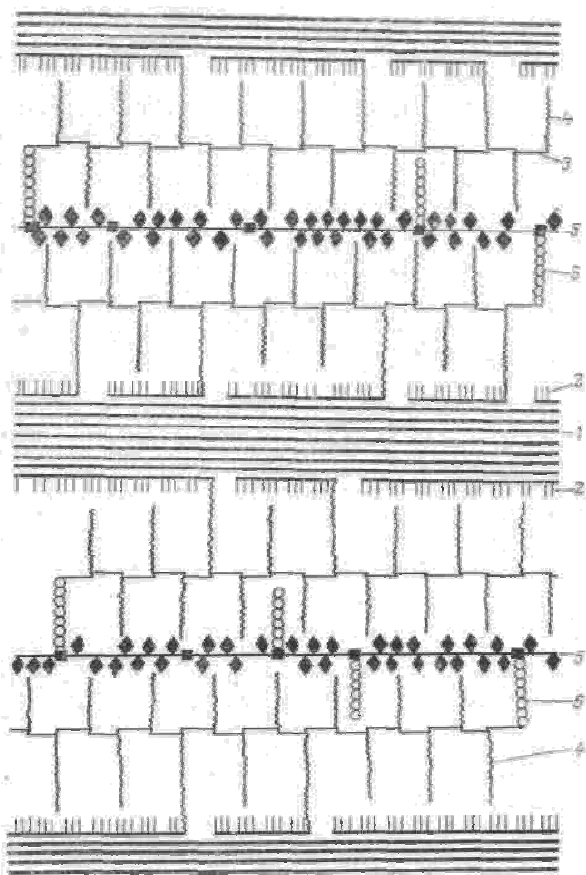


Рис. 23. Структура первичной клеточной стенки:

- 1 – микрофибрилла целлюлозы; 2 – ксилоглюкан;
- 3 – главные рамногалактуроновые цепи пектиновых веществ; 4 – боковые галактановые цепи пектиновых веществ;
- 5 – структурный белок с арабинозными тетрасахаридами; 6 – арабиногалактан

Согласно представленной модели, первичная клеточная стенка состоит из волокон (микрофибрилл) целлюлозы, которые занимают менее 20 % объёма гидратированной стенки. Располагаясь в клеточных стенках параллельно, целлюлозные волокна имеют правильную, почти кристаллическую упаковку. Одна мицелла целлюлозы может отстоять от другой на расстоянии, равном её десяти диаметрам. Пространство между мицеллами целлюлозы заполнено матриксом, состоящим из пектиновых веществ, гемицеллюлоз (ксилоглюкан и арабиногалактан) и структурного белка.

Первичная стенка клетки рассматривается как целая макромолекула, составляющие компоненты которой тесно взаимосвязаны. Между мицеллами целлюлозы и ксилоглюканом имеется значительное количество водородных связей. В свою очередь, ксилоглюкан ковалентно связан с пектиновыми веществами через их боковые галактановые и арабинановые цепи. С другой стороны, пектиновые вещества через арабиногалактан ковалентно связаны со структурным белком.

В представленных новых моделях протопектина и клеточной стенки отсутствует схема образования солевых мостиков между полигалактуроновыми кислотами или между последними и другими полимерами. Однако с учётом того, что клеточные стенки многих овощей, плодов и некоторых растений отличаются относительно высоким содержанием Са, Mg, Fe и других поливалентных катионов, участие последних в формировании клеточных стенок не исключается.

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, тонопла-

стом. Поэтому в здоровых, неповреждённых клетках окисления полифенолов до меланинов и других тёмноокрашенных 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 возду-

хе или салфетками) для предотвращения разбрызгивания жира вместе с капельками воды.

При первичной обработке картофеля происходит некоторая потеря им основных пищевых веществ (крахмала, азотистых, минеральных, витаминов и др.). Их большая часть теряется с отходами при очистке. Количество отходов при первичной обработке картофеля (как и других овощей) нормируется и в зависимости от сезона составляет:

до 1 сентября	20 %
с 1 сентября по 31 октября	25 %
с 1 ноября по 31 декабря	30 %
с 1 января по 28-29 февраля.....	35 %
с 1 марта	40 %

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 вершечной 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 вершечной 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, удлинённая, в той или иной мере плоская) и принципа действия очистительных машин. При очистке в центробежных машинах клубни приобретают более шаровидную форму, поэтому с вершечной части, основания и наиболее выпуклых частей снимается не только кора, но и часть сердцевины. Особенно это характерно для клубней удлинённой 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.

Однако следует учитывать потери витамина С, который может диффундировать через тонопласт. Поэтому хранить в воде длительное время очищенный и тем более нарезанный картофель не рекомендуется.

4.2. Тепловая обработка плодов и овощей

4.2.1. Физико-химические изменения, происходящие при гидротермической обработке овощей и плодов

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 разжевывании 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 протираании 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 протираании 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.

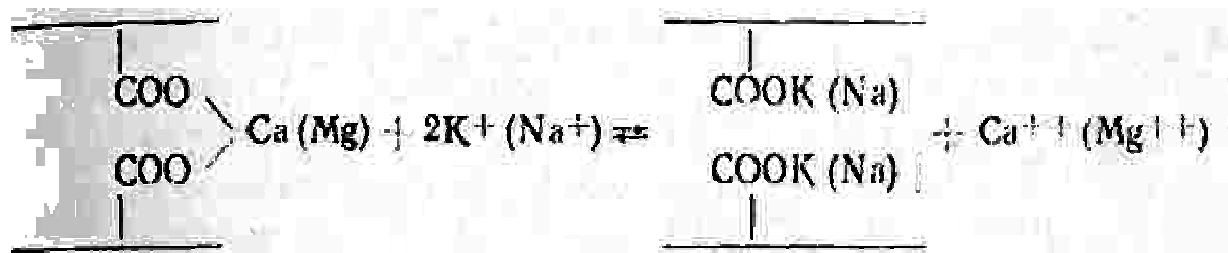
Ослабление связей между клетками при тепловой обработке овощей и плодов обусловлено изменением содержащихся в клеточных стенках углеводов, в основном протопектина. Механизм изменения пектиновых веществ при этом пока еще недостаточно выяснен. Известно лишь, что в овощах, плодах и других растительных продуктах

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 (табл. 23) 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.

Таблица 23

*Содержание и состав клеточных стенок в различных овощах
и продолжительность их варки до готовности*

Овощи	Содержание клеточных стенок	Состав клеточных стенок, %			Продолжительность варки, мин	
		протопектин	экстенсин	($\text{Ca}+\text{Mg}$), мг на 100 г	целых	кубиков с размером ребра 10 мм
Свекла	3,08	27,6	11,9	482,6	85-90	60
Морковь	3,04	20,6	12,0-13,5	1036,8	55-60	20
Петрушка	5,09	14,7	8,8	30	30	15
Картофель	1,5	27,5	22,0	29-41	29-41	7-12
Кабачки	0,7	-	-	-	-	5-7
Капуста белокочанная:					нарезанная соломкой	
Амагер	2,61	22,2				30
Белорусская	2,42	23,1				24
Подарок	2,38	20,1				22
Слава	2,24	17,0				20

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 различные 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, pH 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 сви-

детельствует 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. Са-осадительная способность сока – это количество миллиграммов Са, осаждаемое 100 мл сока из 5 мл 0,05 Н раствора CaCl_2 (табл. 24). Каждый сорт того или иного вида овощей имеет в составе клеточного сока присущий ему комплекс осадителей кальция. Сорта картофеля и капусты, содержащие сок с более высокой Са-осадительной способностью, быстро доводятся до готовности.

Таблица 24

*Влияние Са-осадительной способности сока овощей
на продолжительность их варки*

Виды и сорта овощей	Са-осадительная способность сока, мг Са на 100 мл	Продолжительность варки, мин	
		целых клубней, корнеплодов	кубиков
Картофель:			С ребром 20 мм
Любимец	39,6	29	14
Лорх	34,3	33	16
Приекульский ранний	33,2	35	15
Берлихинген	30,5	37	17
Надежда	14,3	41	21
Свекла	18,0	90	С ребром 10 мм 60
Брюква	8,0	95	40
Морковь	10,1	60	20
Петрушка	10,0	30	15
Капуста белокочанная:		Нарезанная соломкой	
Слава	41,7	20	
Подарок	33,6	22	
Белорусская	26,2	25	
Амагер	16,0	30	

Са-осадительная способность сока находится в прямой зависимости от содержания в нём органических кислот (табл. 25).

Однако по общему содержанию органических кислот не всегда можно правильно оценить Са-осадительную способность сока, так как последний содержит не только кислоты, способные осаждать кальций, но и другие, например винную, янтарную, фумаровую и др. По-видимому, Са-осадительная способность сока будет зависеть, в основном, от содержания в нём щавелевой и фитиновой кислот, хорошо осаждающих кальций.

Таблица 25

*Содержание органических кислот в соке картофеля и капусты
и их Са-осадительная способность*

Овощи	Содержание органических кислот в 100 мл сока, мг			Са-осадительная способность 100 мл модельного раствора кислот, мг Са
	Общее	В том числе		
		щавелевой	фитиновой	
Картофель:				
Любимец	568	82	63	38,7
Лорх	515	76	58	34,3
Приекульский				
ранний	499	70	54	33,3
Берлихинген	487	79	52	29,7
Надежда	465	65	43	14,2
Капуста				
белокочанная:				
Слава	451	72	60	40,8
Подарок	417	75	49	33,1
Белорусская	403	60	37	25,0
Амагер	378	55	29	14,9

Из табл. 24 и 25 видно, что сок тех сортов картофеля и капусты, которые содержат в сумме больше этих кислот, обладает и большей Са-осадительной способностью.

Подтверждением того, что органические кислоты служат основными осадителями кальция, является Са-осадительная способность 100 мл модельного раствора кислот, составленного в точном соответствии с их содержанием в 100 мл клеточного сока овощей. Практически она оказалась такой же, как и клеточного сока.

Для разных видов овощей взаимосвязи между Са-осадительной способностью сока и продолжительностью их варки не наблюдается. Этот фактор оказывает влияние на сроки варки овощей, содержащих протопектин с относительно одинаковыми свойствами.

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 кваше-

ной 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 твердой 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 pH 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 pH (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 pH 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 повыше-

ния 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 (табл. 26).

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. Вследствие разницы концентрации в поверхностных и нижележащих слоях возникает внутренняя диффузия.

Таблица 26

Потери массы при варке и припускании овощей

Овощи	Вид обработки	Потери, % к массе нетто
Артишоки	Варка	15
Брюква	Варка или припускание дольками либо кубиками	8
Горошек зеленый: лопатки зерна свежие свежемороженые	Варка	12
	Варка	8
	Варка	8
Кабачки	Варка до полуготовности (с удалением семян и кожицы)	10
Капуста белокочанная	Варка целыми кочанами или крупными кусками	8
	Припускание кусочками или шашками	10
Капуста брюссельская	Варка	15
Капуста савойская	Варка	8
Капуста цветная	Варка	10
Картофель	Варка целых клубней в кожице или	3

	очищенных	
Морковь	Варка целых корнеплодов в кожице или очищенных	0,5
	Варка или припускание дольками или мелкими кубиками	8
Репа	Варка или припускание кубиками, брусочками, дольками	8
Свекла	Варка в кожице	2
	Варка очищенных корнеплодов	5
	Варка и припускание кусочками	8
Тыква	Варка и припускание кусочками	17
Фасоль стручковая	Варка	12
Шпинат	Варка	50
Щавель	Варка и припускание	50

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 капу-

сты 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, красно-фиолетовым 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».

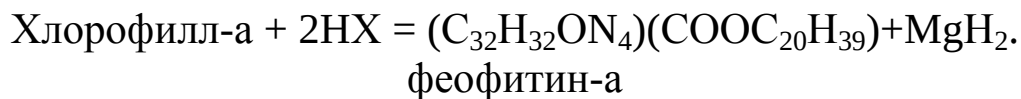
Хлорофилл. Зелёный цвет в шпинате, щавеле, винограде, крыжовнике, горохе, стручковых, бобовых обусловлен присутствием пигмента хлорофилла. В продуктах он содержится в хлоропластах, находящихся в цитоплазме, в устойчивом к внешним воздействиям сложном

комплексе с липоидами и белками в количестве до 100–200 мг% в двух формах – хлорофилл-а и хлорофилл-б.

Хлорофилл-а содержится во всех зелёных растениях. В основе молекулы хлорофилла находится порфиновое ядро из четырёх пирольных колец. Эмпирическая формула хлорофилла-а с сине-зеленой окраской – $(C_{32}H_{30}ON_4Mg)(COOCH_3)(COOC_{20}H_{39})$ – 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 зелено-бурого 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 бóльшая часть хлорофилла превращается в феофитин. Щавель, содержащий в значительном количестве щаве-

левую 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 дольше 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 $(C_{32}H_{30}ON_4Mg)(COONa)_2$, 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: $(C_{32}H_{30}N_4Fe)(COOH)_2$.

Гем может присоединять кислород без изменения валентности железа (двухвалентного) с образованием оксимиоглобина, обладаю-

щего 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 питьевой 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 гидрок-

силы в ортоположении. Ярко-желтая окраска картофеля, очищенного щелочным или парощелочным способом, в ходе тепловой кулинарной обработки обусловлена этими соединениями.

Оксипроизводные флавона 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 флавона образуют соединения, окрашенные первоначально в зеленый цвет, переходящий затем в коричневый. Это потемнение овощей ухудшает их внешний вид. Соли железа попадают со стенок плохо лужённых котлов или с повреждённой 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. Тёмные 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 меланоидинов. В отличие от меланоидинообразования, реакции хинонов с аминокислотами называют полифеноламинными. 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, пеоинидин, 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 pH 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 pH среды 2,0. При pH 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 рН среды на изменение окраски антоцианов при тепловой обработке ягод и плодов аналогичен влиянию рН на хранение плодово-ягодных соков, поэтому варочную среду целесообразно подкислять.

Рубробрасилхлорид – пигмент краснокочанной капусты, который подобно антоцианам изменяет свою окраску в зависимости от рН среды. При рН среды 2,4–4,0 капуста имеет пурпурную окраску, при рН среды 4,0–6,0 – переходные фиолетовые оттенки, при рН среды 6,0 она приобретает синюю окраску и в щелочной среде (рН 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 превалируют 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 циклодиоксифенилаланина 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 кожце, 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 кожце. 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 pH 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 pH среды. Бетанидин при pH среды менее 2,0 имеет фиолетовую окраску, а в растворах с более высоким значением pH 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. Беталаминовая 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 °C и pH 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 – $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$, 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 которых наибольшее значение имеют α - и β -формы (табл. 27).

Таблица 27

Содержание β -каротина в некоторых растительных продуктах

Продукты	Содержание каротина, мг %	Продукты	Содержание каротина, мг %
Перец красный	10	Петрушка (листья)	10
Крапива	10	Морковь красная	9
Щавель	8	Лук зеленый	6
Томаты красные	2	Салат темно-зеленый	2,5
Шпинат	5	Томат-пюре	1,2
Морковь желтая	1	Тыква	0,2

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 β -каротина приходится

до 90 %, в оранжевых – до 66 %, остальное составляет α -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 раз-

рушаются. 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 неочищенном 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 остаёт-

ся 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 мяс-ном 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.

4.2.2. Особенности физико-химических изменений, происходящих при жаренье, пассеровании и запекании плодов и овощей

При жаренье, пассеровании и запекании овощей и плодов (яблок) происходят те же физико-химические изменения, что и при гидротермической обработке. Однако степень этих изменений несколько иная. Размягчение сырых овощей (плодов) при жаренье, пассеровании и запекании также происходит в результате деструкции клеточных стенок. Если влага, необходимая для расщепления протопектина, гемицеллюлоз и экстенсина, при гидротермической обработке поступает к ним как из самих овощей, так и из варочной среды, то в процессе жаренья эти вещества могут разрушаться только под действием влаги, которая находится в самих овощах.

Хотя в овощах содержится значительное количество воды, часть её при жаренье испаряется под действием высоких температур. Остаточного количества воды не всегда бывает достаточно для перевода нерастворимых углеводов и экстенсина в растворимое состояние в той степени, в какой это обуславливает доведение овощей до кулинарной готовности. Например, такие трудноразваривающиеся овощи, как свекла, морковь, белокочанная и цветная капуста и другие, при жаренье к моменту образования на поверхности кусочков корочки не доходят до кулинарной готовности. При более длительном жаренье они начинают высыхать и приобретать сухую консистенцию. Поэтому жаренью в сыром состоянии подвергают только те овощи, которые за относительно короткое время воздействия тепла в достаточной степени размягчаются.

При жаренье и запекании овощей, грибов и плодов их масса, как и при варке, уменьшается, но в значительно большей степени (табл. 28). Уменьшение массы различных овощей при жаренье колеблется от 17 до 60 % в результате интенсивного испарения влаги.

*Нормы потерь массы при жаренье и запекании овощей, грибов
и плодов*

Овощи	Вид обработки	Потери, % к массе нетто
Баклажаны	Жаренье кружочками натуральными	26
	Жаренье кружочками, запанированными в муке	22
Кабачки	Жаренье ломтиками натуральными (с удалением кожицы)	35
	Жаренье ломтиками, запанированными в муке (с удалением кожицы)	33
Картофель	Жаренье брусочками, ломтиками, дольками, кубиками	31
	Жаренье ломтиками из предварительно сваренного в кожице	17
	Жаренье во фритюре брусочками	50
	Жаренье во фритюре соломкой, стружкой	60
	Жаренье бочоночками	30
	Запекание в кожице	20
Полуфабрикат жареного картофеля	Жаренье во фритюре или в жарочном шкафу	32
Помидоры	Жаренье половинками	37
Тыква	Жаренье ломтиками натуральными	22
	Жаренье ломтиками, запанированными в муке	20
Грибы белые свежие	Жаренье мелкорублеными	50
Яблоки	Жаренье нашинкованными дольками	35
	Запекание с удаленной семенной коробочкой	20

Количество испарившейся влаги всегда больше количества потерянной массы, так как часть её компенсируется поглощением жира. Потери растворимых веществ при жаренье овощей очень малы по сравнению с их потерями при варке и припускании и практически не оказывают какого-либо влияния на уменьшение массы.

Таким образом, изменение массы овощей при жаренье обусловлено двумя факторами – испарением воды и поглощением жира. Последнее оказывает большое влияние на изменение массы овощей. Например, при обжаривании сырого картофеля им поглощается от 3 до 5 % жира к массе продукта. При жаренье предварительно сваренного картофеля – 6-7 %. В процессе обжаривания крекеров их масса

за счёт поглощения жира даже увеличивается. Так, из 770 г полуфабрикатов получается 1 кг обжаренных крекеров с содержанием в них 30 % жира.

Изменение массы зависит от вида овощей, подготовки полуфабрикатов и способа жаренья. При жаренье сырого картофеля с небольшим количеством жира его масса уменьшается на 31 %, предварительно сваренного – на 17 %. Объясняется это тем, что в предварительно сваренном картофеле влага связана оклейстеризованным крахмалом, вследствие чего её испарение замедляется. В сыром картофеле часть влаги может испариться раньше, чем оклейстеризуется крахмал. Кроме того, предварительно сваренный картофель при жаренье поглощает больше жира, чем сырой.

Помимо этого изменение массы овощей при жаренье во многом определяется их удельной поверхностью. Так, картофель, нарезанный брусочками, при жаренье во фритюре теряет меньше массы (50 %) по сравнению с нарезанным соломкой (60 %). Это связано с увеличением поверхности овощей, соприкасающейся с горячим жиром, а следовательно, и с более интенсивным испарением воды.

Панирование некоторых овощей в муке перед их жареньем несколько снижает потери массы (на 2–4 %). В этом случае часть влаги связывается клейстеризующимся крахмалом муки, а образующаяся на поверхности кусочков корочка несколько задерживает испарение влаги.

Потери массы овощами при их жаренье во фритюре больше, чем при жаренье с небольшим количеством жира. Так, для картофеля, нарезанного брусочками и жаренного во фритюре, они на 19 % больше, чем для картофеля, жаренного с небольшим количеством жира. В первом случае интенсивность испарения влаги по всей поверхности кусочков картофеля одинаковая. При жаренье с небольшим количеством жира кусочки сначала обжариваются с поверхности, соприкасающейся с дном посуды. За это время внутри кусочков происходит клейстеризация крахмала, и при дальнейшем обжаривании других поверхностей этих кусочков влага будет испаряться медленнее.

Все технологические приёмы, исключая излишнее испарение воды при жаренье, будут обеспечивать выход готовых изделий в пределах нормы. При этом особо следует обратить внимание на продолжительность жаренья. Жаренье овощей более длительное время, чем это требуется для доведения их до готовности, может привести к значительным потерям массы.

При пассеровании потери массы колеблются для различных видов овощей от 26 до 38 %. Лук репчатый для приготовления вторых блюд и соусов пассеруют до изменения массы на 50 %. Изменение цвета мякоти внутри обжаренных, пассерованных и запечённых овощей обусловливается теми же причинами, что и при гидротермической обработке. Желто-коричневая окраска поверхности кусочков жареных овощей, а также окраска корочки, получающейся при запекании овощей и яблок, вызвана несколькими причинами, и прежде всего реакциями меланоидинообразования. Внутри кусочков вследствие относительно невысокой температуры (85–90 °С) эти реакции протекают значительно медленнее, чем на поверхности, имеющей в процессе жаренья температуру около 135 °С. Кроме того, при жаренье поверхностный слой кусочков обезвоживается за счёт бурного испарения влаги от соприкосновения с горячим жиром. Концентрация редуцирующих сахаров и аминокислот (или других веществ, содержащих аминогруппу) при этом увеличивается. Все это ускоряет реакцию меланоидинообразования, в результате чего на поверхности появляются соединения, окрашенные в желто-коричневый цвет.

Сахара в обезвоженном поверхностном слое могут достигать значительных концентраций и подвергаться карамелизации. Такое явление наблюдается при запекании целой неочищенной свеклы, содержащей значительное количество сахаров.

При жаренье картофеля, картофельных котлет и крокетов, а также запекании картофельной массы в обезвоженном поверхностном слое крахмал подвергается декстринизации с образованием продуктов, окрашенных в желто-коричневый цвет. Окраску корочки могут усиливать и поглощённые овощами жиры.

При пассеровании изменения окраски поверхности овощей практически не происходит из-за более низких температур, чем при жаренье. Только в случае пассерования лука репчатого до изменения массы на 50 % появляется желто-коричневая корочка, обусловленная образованием меланоидинов.

При пассеровании, особенно моркови, томатного пюре и томатной пасты, каротиноиды, переходя в жир, окрашивают его в желто-оранжевый цвет. Добавление пассерованных продуктов в различные блюда улучшает внешний вид последних. К тому же каротины, растворённые в жире, лучше усваиваются.

Эфирные масла, представленные в моркови пирролидином и дауцином, в белых кореньях – пиненом, апиолом и цеданолидом, в луке –

аллацилом и аллицином, растворяясь в жире, лучше сохраняются как при изготовлении блюд, так и при их дальнейшем хранении. Имеется, однако, мнение, что при пассеровании белых кореньев ослабляется их аромат. Поэтому, когда в состав блюда белые корни входят в небольшом количестве, рекомендуется закладывать их в свежем виде. Если же количество белых кореньев в блюде достаточно велико (например, в рассольниках), их следует пассеровать для ослабления ярко выраженного специфического аромата. Аромат пассерованных овощей значительно отличается от аромата свежих, поскольку при пассеровании образуются новые ароматические вещества.

Добавление к различным кулинарным изделиям пассерованных овощей и томатного пюре улучшает их органолептические показатели и повышает пищевую ценность.

Образование меланоидинов, продуктов карамелизации сахаров и деструкции крахмала, а также наличие жиров определяют не только окраску жареных и запеченных овощей, но также их вкус и аромат.

ГЛАВА 5. ПЕРВИЧНАЯ И ТЕПЛОВАЯ ОБРАБОТКА КРУП, БОБОВЫХ И МАКАРОННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Из зерна риса вырабатывают рис шлифованный высшего, первого, второго и третьего сортов; рис дроблёный шлифованный; рис шлифованный для производства детского питания высшего и первого сортов.

Из гречихи получают ядрицу первого, второго и третьего сортов; продел; ядрицу быстрорастваривающуюся первого, второго и третьего сортов; продел быстрорастваривающийся; ядрицу быстрорастваривающуюся для производства детского питания первого сорта; крупу гречневую, не требующую варки.

Из овса производят крупу овсяную недроблёную высшего, первого, второго и третьего сортов; крупу овсяную плющеную высшего, первого, второго и третьего сортов; крупу овсяную для производства детского питания высшего сорта; овсяные хлопья Геркулес, овсяные хлопья Экстра № 1–3; толокно и толокно для детского питания.

Из проса получают пшено шлифованное высшего, первого, второго и третьего сортов; пшено шлифованное быстрорастваривающееся высшего, первого и второго сортов.

Из ячменя вырабатывают крупу перловую № 1–5; крупу ячневую № 1–3; крупу ячневую быстрорастваривающуюся № 1–3; крупу перловую с сокращённым временем варки № 1–5; крупу ячневую, не требующую варки.

Из гороха производят горох шелушенный целый первого и второго сортов; горох шелушенный колотый первого и второго сортов; крупу гороховую быстрорастваривающуюся.

Из кукурузы получают крупу кукурузную шлифованную № 1–5; крупу кукурузную мелкую для палочек; крупу кукурузную крупную для хлопьев; муку кукурузную.

Из зерна пшеницы вырабатывают крупу пшеничную Полтавскую № 1–4; крупу пшеничную Артек № 5; крупу пшеничную быстрорастваривающуюся № 1–3.

В последнее время находят применение крупы повышенной питательной ценности, вырабатываемые из различного сырья в соответствии с рецептурой: Юбилейная, Здоровье, Спортивная, Пионерская, Сильная, Южная, Флотская, Союзная.

Из бобовых культур распространены горох, соя, фасоль, чечевица, чина, нут.

Макаронные изделия подразделяют на трубчатые (макароны, рожки, перья), нитевидные (вермишель), ленточные (лапша) и фигурные (звездочки, алфавит и др.). Вырабатывают их из пшеничной муки специального помола.

В состав круп разных видов входят в различных соотношениях: вода (12–15 %), белки (7,6–13 %), липиды (1–2,5 %), крахмал (60–80 %), минеральные вещества (0,5–1,8 %), клетчатка (0,2–1,8 %).

Зернопродукты по сравнению с продуктами животного происхождения отличаются пониженным содержанием незаменимых аминокислот, особенно лизина и триптофана.

Липидный состав круп характеризуется значительным количеством ненасыщенных жирных кислот (77–80 %). От общего числа жирных кислот содержание ненасыщенных составляет: в овсяной крупе – 85–90 %, пшене – 89 %, рисе – 74 %, гречневой крупе – около 80 %.

У быстрорастваривающейся (подвергнутой гидротермической обработке) ядрицы в свободных и связанных липидах общее количество насыщенных кислот несколько меньше, а ненасыщенных – больше, чем у необработанной крупы.

Из витаминов в крупах содержатся в основном ниацин (никотиновая кислота), тиамин (B_1), рибофлавин (B_2).

Бобовые отличаются высоким содержанием белка – до 20–30 % (в пересчёте на сухое вещество). Белки бобовых представлены в основном глобулинами и в меньших количествах альбуминами и глютелинами. По аминокислотному составу белков бобовые приближаются к продуктам животного происхождения. Так, в белках гороха содержание лизина колеблется от 3,5 до 9,8 %, фасоли – от 7,9 до 8,9 %; триптофана – соответственно от 1,4 до 1,8 % и от 0,9 до 2,2 %. Биологическая ценность белков бобовых значительно превышает биологическую ценность белков других растительных продуктов и составляет 75–85 % биологической ценности белков молока.

Моносахариды представлены глюкозой, галактозой, фруктозой; олигосахариды – сахарозой, рафинозой, стахиозой. Бобовые богаты также крахмалом (горох – 45–54 %, бобы – 39–45 %, фасоль – 41–56 %).

Макаронные изделия содержат не менее 12 % белковых веществ, 70–72 % углеводов (в основном крахмал) и 11–13 % влаги. Их цвет соответствует цвету муки, из которой они изготовлены, и обусловлен присутствием в макаронных изделиях естественных пигмен-

тов, относящихся к классу каротиноидов, а также обогатителей или вкусовых добавок (яйца, томаты и др.).

5.1. Первичная обработка круп, бобовых и макаронных изделий

Крупы. Первичная обработка круп включает следующие операции: просеивание, переборку, промывание. Просеивают, как правило, дроблёные крупы, перебирают рис, пшено, перловую крупу.

Потери при переборке и просеивании круп не должны превышать 0,3–2 % по отношению к их массе. Эти потери учтены в рецептурах при определении выхода готовых изделий.

Промывают рис, пшено, перловую крупу и не промывают дроблёные крупы (манная, ячневая, Геркулес). При варке небольших партий (2–3 кг) ячневой и гречневой круп их можно промывать.

Промывание производят для удаления частиц оболочек, неполноценных (щуплых) зёрен и т. д. Кроме того, крупы могут содержать на поверхности ядер продукты гидролиза и окисления собственных липидов, придающие сваренной каше привкус горечи. Особенно часто это наблюдается в пшене, обладающем высоким содержанием липидов, поэтому его следует промывать дважды – сначала теплой водой (30–40 °C), затем – горячей (55–60 °C).

В процессе промывания круп в воду частично переходят пищевые вещества (белки, крахмал, сахара и др.). Сухой остаток промывных вод может содержать до 41 % крахмала, 33 % азотистых веществ и до 13 % сахаров. При промывании крупы поглощают воду, вследствие чего их масса увеличивается в среднем на 30 %. Количество поглощаемой воды в значительной степени зависит от структуры ядер, их мучнистости или стекловидности, а также от сортовых особенностей круп. За 10–15 мин промывания количество поглощённой крупой воды составляет: пшеном – 38–39 %, рисом – 29–33 %, овсяной крупой – 28–34 %, гречневой – 28–31 %, перловой – 28–29 %.

Промывание круп приводит к некоторой потере витаминов. Так, при промывании риса шлифованного теряется 16 % ниацина, 10,5 % рибофлавина и 6,5 % тиамина от их первоначального содержания.

Бобовые. Первичная обработка бобовых содержит такие операции, как: переборка, промывание и замачивание. После удаления посторонних примесей и неполноценных семян бобовые 2–3 раза промывают в тёплой воде и замачивают в 2–2,5-кратном количестве хо-

лодной воды для сокращения сроков варки (на 30–80 % для различных сортов гороха и на 20 % для чечевицы). Кроме того, замачивание способствует сохранению формы семян. Длительность замачивания гороха и фасоли – 6–8 ч, чечевицы – 5–6 ч; лущёный горох не замачивают.

Воду, не поглощённую семенами, обычно сливают, так как она имеет неприятный вкус, запах и цвет, особенно при замачивании бобовых с тёмной семенной оболочкой.

Масса и объём бобовых при замачивании увеличиваются. Объясняется это набуханием белковых веществ и углеводов клеточных стенок семян, а также способностью крахмальных зёрен адсорбировать воду на своей поверхности и удерживать её в микрокапиллярах.

Набухание бобовых в процессе замачивания сопровождается извлечением из них растворимых веществ. Содержание общего азота и белков при замачивании гороха в течение 6–12 ч снижается на 0,17–0,34 % к его массе, при этом несколько изменяется их качественный состав. С увеличением продолжительности замачивания количество переходящих в воду растворимых белков возрастает. При замачивании фасоли извлекаются в основном небелковые азотистые вещества. Содержание сахаров за время замачивания бобовых изменяется незначительно.

Потери витаминов колеблются от 3,7 до 21 % от их первоначального содержания, причем при замачивании бобовых в мягкой воде потери больше, чем в жёсткой (табл. 29).

Таблица 29

Потери витаминов при замачивании бобовых

Бобовые	Тиамин		Рибофлавин		Ниацин	
	Вода					
	мягкая	жёсткая	мягкая	жёсткая	мягкая	жёсткая
Горох	9,8	6,4	8,4	7,5	4,5	3,7
Фасоль	14,3	12,6	7,5	6,3	4,3	3,6
Чечевица	21,0	15,4	15,1	13,3	5,8	5,4

Снижение потерь витаминов при замачивании бобовых в жёсткой воде объясняется высокой ионной концентрацией Са и Mg в воде, уменьшающей степень размягчения растительной ткани за счёт инкрустирующего действия этих ионов на капилляры семенных оболочек.

Макаронные изделия. В процессе первичной обработки макаронные изделия просматривают, удаляют посторонние примеси; длинные трубчатые изделия перед варкой разламывают на куски длиной 10–12 см. Макароны «соломку», вермишель и лапшу, поступающие в виде «мотков» и «гнезд», разламывают на более мелкие части.

5.2. Тепловая обработка круп, бобовых и макаронных изделий

Крупы варят на воде, бульоне, цельном или разбавленном водой молоке. Консистенция получаемых при этом каш может быть рассыпчатой, вязкой или жидкой в зависимости от соотношения крупы и жидкости. Это соотношение зависит от вида крупы и колеблется в следующих пределах:

- рассыпчатая – от 1:1,5 до 1:2,4;
- вязкая – от 1:3,2 до 1:3,7;
- жидкая – от 1:4,2 до 1:5,7.

При варке каш крупу, подвергшуюся первичной обработке, засыпают в кипящую воду и размешивают, поднимая её со дна весёлкой. После загустения каши котел закрывают крышкой и доводят его содержимое до готовности при слабом нагреве (не ниже 90 °С).

Гречневую крупу перед варкой иногда обжаривают. Для этого её насыпают на противень слоем 3–4 см и нагревают при периодическом помешивании в жарочном шкафу при температуре 100–120 °С до светло-коричневого цвета.

Для приготовления рассыпчатой каши из манной крупы последнюю подсушивают, но при более низкой температуре, чем гречневую крупу, при этом её цвет не должен существенно отличаться от цвета неподсушенной крупы (белый с кремовым оттенком). Рассыпчатая каша должна состоять из хорошо набухших ядер, сохранивших свою форму, но вместе с тем мягких.

В готовой вязкой каше ядра крупы должны быть набухшими, мягкой консистенции, слипшимися между собой. При температуре 60–70 °С вязкая каша представляет собой довольно густую массу, которая держится горкой, не расплываясь.

В табл. 30 приведены нормы жидкости для варки каш различной консистенции, рассчитанные для котлов вместимостью 30–80 л. В случае использования котлов большей или меньшей вместимости

норма жидкости должна быть соответственно уменьшена или увеличена: для рассыпчатых каш – на 5–10 %, для вязких – на 2–3 %.

Таблица 30

Технологические показатели варки каш различной консистенции

Каши	На 1 кг крупы				Продолжи- тельность варки, ч	Влажность готовой каши, % (± 1,5 %)
	Количество		Выход готовой каши, кг	Привар, %		
	воды, молока, бульона, л	соли, г				
Гречневая: рассыпчатая вязкая	1,5	21	2,1	110	4,5	60
	3,2	40	4,0	330	1,5	79
Пшенная: рассыпчатая вязкая жидкая	1,8	25	2,5	150	2,0	66
	3,2	40	4,0	300	1,5	79
	4,2	50	5,0	400	1,5	83
Рисовая: рассыпчатая вязкая жидкая	2,1	28	2,8	180	1,5	70
	3,7	45	4,5	350	1,0	81
	5,7	65	6,5	350	1,0	87
Перловая; ячневая: рассыпчатая вязкая	2,4	30	3,0	200	3,0	72
	3,7	45	4,5	350	2,0	81
Овсяная Геркулес: вязкая жидкая	3,7	45	4,5	350	2,0	81
	5,7	65	6,5	350	2,0	87
Манная: рассыпчатая вязкая жидкая	2,2	30	3,0	-	0,25	72
	3,7	45	4,5	350	0,25	81
	5,7	65	6,5	350	0,25	87

Умножая массу закладываемой крупы на первоначальный объём (табл. 31), получают суммарный объём, который займут в котле крупа и жидкость.

Таблица 31

Первоначальный объём воды с крупой массой 1 кг при варке каш различной консистенции

Крупы	Каша		
	рассыпчатая	вязкая	жидкая
Гречневая	2,3	4,0	-
Пшенная	2,6	4,0	5,0
Перловая	3,0	4,5	5,0
Пшеничная	2,7	4,5	5,0
Рисовая	3,0	4,5	6,6

Чтобы выдержать необходимое соотношение крупы и воды, независимо от того, сколько последней поглощено при промывании, в котёл наливают нужное количество воды, доводят её до кипения, засыпают вымытую крупу и с помощью котломера (рейки с делениями, соответствующими количеству литров) измеряют общий объём крупы и воды в котле. Если объём окажется больше необходимого, лишнюю воду сливают, если же меньше нормы, её доливают.

Поскольку при варке объём каши значительно увеличивается, суммарный объём воды и крупы должен занимать не более 80 % объёма котла. Максимальное количество крупы, из которого можно сварить в котле заданного объёма кашу определенной консистенции определяют по формуле

$$x = \frac{0,8V_K}{V},$$

где x – количество крупы, кг;

V_K – объём котла, см³;

V – первоначальный объём воды с крупой массой 1 кг, см³/кг.

Бобовые. Предварительно замоченные семена бобовых заливают водой (2-3 л на 1 кг) и варят в посуде с закрытой крышкой при слабом кипении без добавления соли. Для улучшения вкуса бобовых к ним в процессе варки можно добавлять ароматические овощи и корни. Продолжительность варки колеблется в значительных пределах в зависимости от вида бобовых, сортовых особенностей, длительности хранения (длительное хранение значительно ухудшает развариваемость семян) и продолжительности замачивания (табл. 32).

*Продолжительность варки бобовых и коэффициент
развариваемости*

Зернобобовые	Продолжительность варки, мин	Коэффициент развариваемости
Горох	75–100	2,3–2,6
Фасоль	90–135	2,1–2,5
Чечевица	30–75	2,2–2,8
Чина	60–120	2,2–2,7
Нут	120–180	2,0–2,3

Продолжительность варки лущёного гороха цельного и колотого примерно в 1,5–2 раза меньше, чем нелущёного тех же сортов. В связи с тем что кислая среда увеличивает продолжительность варки бобовых, добавлять продукты, содержащие кислоту (томатное пюре, уксус и т. д.), следует только после доведения семян до готовности. Не следует добавлять к бобовым соду, так как она хотя и ускоряет процесс варки, но разрушает тиамин (В₁) и ухудшает качество сваренных семян. При использовании кипячёной воды (более мягкая по сравнению с некипяченой) продолжительность варки сокращается.

После размягчения бобовых варку прекращают, добавляют соль и выдерживают в отваре 15–20 мин, затем воду сливают и, если она не имеет неприятного цвета и вкуса, используют для приготовления супов.

Коэффициенты развариваемости показывают, что масса бобовых в процессе варки увеличивается в 2–2,8 раза (см. табл. 32). Влажность сваренных бобовых составляет 56–63 %.

Макаронные изделия. Макароны, лапшу, вермишель отваривают в кипящей подсоленной воде (6 л воды, 50 г соли на 1 кг сухих макаронных изделий). Макароны варят 20–30 мин, лапшу – 20–25 мин, вермишель – 10–12 мин.

Сваренные макаронные изделия откидывают на решето или дуршлаг. После того как отвар стечёт, изделия кладут в посуду с растопленным жиром (от 1/3 до 1/2 количества, указанного в рецептуре) и перемешивают, чтобы они не склеились; остальной жир добавляют при подаче.

Отвар употребляют для приготовления супов и соусов, так как он содержит различные питательные вещества (азотистые, минеральные, крахмал, сахара).

При варке макаронных изделий их масса увеличивается в 2,5–3 раза. Влажность готовых изделий колеблется от 65 до 72 %.

5.2.1. Изменение физико-химических свойств круп, бобовых и макаронных изделий при тепловой обработке

Варка круп, бобовых и макаронных изделий сопровождается изменением их физико-химических свойств и приводит к размягчению, изменению консистенции и массы.

Крупы, бобовые и макаронные изделия относятся к сухим продуктам. Поэтому скорость процессов, приводящих к изменению их структурно-механических свойств, консистенции и массы, во многом зависит от интенсивности проникновения в них воды и скорости её распределения в продукте.

Медленное распределение влаги тормозит процессы, приводящие к размягчению тканей, и тем самым удлиняет варку. Так, продолжительность варки перловой крупы, в ядрах которой влага распределяется в 2-3 раза медленнее, чем в ядрах риса, соответственно в 2 раза дольше, чем риса.

Изменение массы. С повышением температуры ускоряется проникновение воды в ядра круп и семена бобовых, где она связывается вначале белками и углеводами клеточных стенок, а затем – крахмалом.

В интервале от 50 до 70 °С белки круп и бобовых денатурируют, белковые студни уплотняются, выделяя воду, которая поглощается клейстеризующимся крахмалом. Помимо воды, выделенной белками, на клейстеризацию крахмала расходуется вода, в которой варится продукт. Минимально крахмалы связывают следующее количество воды (в % к собственной массе): гречихи – 150; проса – 200; риса – 250. Внутри клеток круп и бобовых образуются прочные крахмальные студни.

Макароны изготавливают из теста с небольшой влажностью (28–32,5 %). При температуре замеса теста пшеничный крахмал характеризуется слабой способностью к набуханию. Он связывает воду микрокапиллярами и адсорбционно в основном за счёт активности гидрофильных групп.

Таким образом, тесто для макарон представляет собой гидратированный белковый студень клейковины, обволакивающий и склеива-

ющий между собой зёрна увлажненного крахмала. Дальнейшая технология изготовления макарон, связанная с процессами прессования и сушки, приводит к частичной денатурации белков и нарушению целостности крахмальных зёрен. При варке макарон крахмал связывает около 220 % воды к собственной массе.

Поглощение воды клейстеризующимся крахмалом обуславливает увеличение массы и объёма сваренных круп, бобовых и макаронных изделий.

Размягчение. Увлажнение семян и ядер уже в процессе замачивания изменяет их структурно-механические свойства. Так, 30-минутное замачивание риса в воде температурой 20 °С снижает его твёрдость в 3,5 раза, перловой крупы – в 1,5 раза против первоначальной.

При тепловой обработке изменение углеводов и, возможно, белков клеточных стенок приводит к размягчению ядер круп и семян бобовых.

Основную массу (70–95 %) углеводов клеточных стенок круп составляют гемицеллюлозы – важнейший структурный элемент клеточных стенок эндосперма злаков. Клеточные стенки бобовых примерно на 50 % состоят из гемицеллюлозы и на 20 % из клетчатки; на долю пектиновых веществ приходится около 30 %.

Целлюлоза и бóльшая часть гемицеллюлоз при варке частично набухают, некоторые из гемицеллюлоз растворяются.

Протопектин в процессе тепловой обработки бобовых под действием горячей воды расщепляется, в результате чего образуется растворимый в воде пектин и разрыхляются клеточные стенки.

Клеточные стенки ядра сильно набухают, но сохраняют свою целостность. Эта особенность клеточных стенок обеспечивает хорошую сохраняемость формы ядер на протяжении всего периода варки. Толщина клеточных стенок перловой крупы в 8–10 раз больше толщины клеточных стенок риса. При варке же риса происходит частичный разрыв клеточных оболочек, что может вызвать нарушение формы и целостности ядер. Таким образом, способность к сохранению целостности клеток в процессе варки определяет консистенцию и внешний вид конечного продукта.

Изменение содержания растворимых веществ. Тепловая обработка круп, бобовых и макаронных изделий сопровождается накоплением растворимых веществ в них в основном за счёт крахмала. При клейстеризации крахмала часть крахмальных полисахаридов раство-

ряется, что приводит к значительному увеличению водорастворимых веществ в готовых кашах, блюдах из бобовых и макаронных изделий.

Количество водорастворимых веществ при варке увеличивается неодинаково, что объясняется различными свойствами крахмала отдельных крахмалосодержащих продуктов, а также разным содержанием других водорастворимых веществ, в том числе азотистых и слизистых. Имеет место также увеличение общего содержания сахаров, что вызвано частичным гидролизом крахмала и высокомолекулярных олигосахаридов и зависит в определённой степени от продолжительности тепловой обработки – оно тем больше, чем длительнее варка.

При варке круп, бобовых и макаронных изделий в большом количестве воды с её последующим сливанием часть сухих веществ переходит в отвар. Их количество увеличивается с увеличением в крупе (например, рисе) дроблёных ядер и зависит также от сортовых особенностей крупы. Так, количество сухих веществ, переходящих в отвар, у высокостекловидных сортов риса на 20–30 % меньше, чем у сортов полустекловидной консистенции.

Потери сухих веществ при варке макаронных изделий увеличиваются по мере возрастания их способности к набуханию.

Нитеподобные изделия с малым диаметром (вермишель) набухают в большей степени, чем, например, спагетти, обладающие большим диаметром. Потери сухих веществ при варке вермишели соответственно выше, чем при варке спагетти. В общем случае чем меньше потери сухих веществ при варке, тем выше качество макаронных изделий.

Варка круп и бобовых вызывает некоторые потери незаменимых аминокислот. Так, при варке пшена потери лизина составили 10,6 %, метионина – 9,5 %, триптофана – 12,9 %. Аналогичные данные получены и по другим видам круп.

При варке каш из различных круп разрушается некоторое количество тиамин: из пшена – 26 %, Геркулеса – 14,7 %, гречневой крупы – 22,4 %, перловой – 18 %, манной – 8,8 %, рисовой – почти полностью, вермишели – 3,5 %. Количество разрушающегося тиамин зависит не только от продолжительности варки. Так, в рисовой каше за 45–50 мин варки тиамин разрушается почти полностью, а в гречневой каше примерно за такой же период времени – только на 22,4 %. Последнее объясняется анатомическим строением ядрицы, у которой витамины находятся в основном в зародыше, расположенном в центральной части ядра.

Каротиноиды, содержащиеся в некоторых крупах (в пшене с ярко-жёлтой окраской обнаружено свыше 0,6–0,8 мг% каротиноидов, с окраской средней интенсивности – 0,4–0,59 мг%, у слабоокрашенных – 0,31–0,39 мг%), достаточно устойчивы к тепловому воздействию.

Варка бобовых также сопровождается потерей ими витаминов, частично переходящих в отвар. Потери рибофлавина (43–46 %) и особенно ниацина (16–17 %) при варке бобовых ниже, чем тиамина (59–68 %), что можно объяснить их большей устойчивостью к тепловой обработке.

При варке предварительно замоченных бобовых в мягкой водопроводной воде содержание тиамина в готовом продукте составило (в % от исходного): у гороха нелущеного – 39, фасоли – 32, чечевицы – 45; рибофлавина – соответственно 54, 52 и 53; ниацина – 79, 73, 84.

Наибольшие потери витаминов наблюдаются при варке бобовых без замачивания, что объясняется удлинением сроков варки.

Если варёные бобовые используют для приготовления пюре, котлет, запеканок, дополнительная обработка вызывает разрушение еще некоторого количества витаминов (табл. 33).

Таблица 33

Потери витаминов при дополнительной тепловой обработке варёных бобовых

Бобовые	Потери, % к исходному содержанию		
	тиамина	рибофлавина	ниацина
Протирание (приготовление пюре)			
Горох	3,0	3,9	4,2
Фасоль	3,3	4,9	5,5
Чечевица	3,0	2,0	2,9
Жаренье (приготовление котлет)			
Горох	9,1	7,8	5,0
Фасоль	11,2	7,4	6,3
Чечевица	6,1	5,0	3,8
Запекание			
Горох	10,4	8,2	5,1
Фасоль	11,8	8,2	6,3
Чечевица	7,2	5,9	3,9

Варка гороха, фасоли и других бобовых сопровождается также потерей ими микроэлементов: марганца, меди, молибдена.

Тепловая обработка улучшает перевариваемость белков круп и бобовых. Так, атакуемость белков варёного риса пепсином увеличивается в 2 раза по сравнению с сырым (*in vitro*), аналогичные данные получены по гороху и фасоли.

К особенностям бобовых можно отнести наличие в них ингибиторов трипсина, которые в фасоли, например, сохраняют активность в течение 2-часового прогревания при 100 °С.

Изменение свойств крахмалосодержащих пищевых продуктов при хранении. Большое влияние на качество пищевых продуктов оказывает способность оклейстеризованного крахмала к ретроградации, которая наблюдается при остывании и хранении в остывшем состоянии крахмалосодержащих кулинарных изделий.

Уменьшение растворимости крахмальных полисахаридов, имеющее место при ретроградации, обуславливает ухудшение органолептических показателей готовых блюд. Чем выше влажность готового блюда, тем интенсивнее происходит снижение в нём количества водорастворимых веществ. Наиболее быстро этот процесс идёт в пшённой каше, слабее – в манной и гречневой. Поскольку ретроградация – процесс экзотермический, повышение температуры тормозит его. Хранение готовой продукции из круп и макаронных изделий на мармитах с температурой 70–80 °С обеспечивает их хорошие органолептические показатели в течение 4 ч.

Ретроградация оклейстеризованного крахмала представляет собой частично обратимый процесс: подогрев до 90 °С после суточного хранения при комнатной температуре восстанавливает содержание водорастворимых веществ в гречневой каше почти полностью, в пшенной – на 86-87 %, вермишели – на 98 %.

ГЛАВА 6. ИЗМЕНЕНИЕ ВКУСА И АРОМАТА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Пища полезна, когда она вкусна. Вкус и аромат пищи рефлекторно возбуждает деятельность пищеварительных желёз еще до того, как она попадает в пищеварительный тракт. Благодаря этому пища усваивается быстрее и полнее. Поэтому еда должна быть не только питательной, но и возбуждать аппетит своим вкусом, ароматом и внешним видом. Вкусовые вещества способствуют оздоровлению кишечной микрофлоры. Вкус и аромат являются важными показателями качества пищевых продуктов.

В настоящее время идентифицировано 2700 видов вкусовых и ароматических продуктов. Обыкновенные люди могут различать около 2000 запахов, а квалифицированные специалисты – 10 000.

Выделяют четыре основных вкусовых ощущения: сладкое, солёное, горькое и кислое, сочетание которых создает различные вкусовые оттенки.

Воспринимаются вкусовые ощущения так называемыми рецепторами – вкусовыми сосочками, подавляющее количество которых расположено на поверхности языка. Рецепторы, расположенные на кончике языка, чувствительнее всего к сладкому, на его боковых поверхностях – к солёному и кислому, а в его задней части – к горькому. Взаимодействуя с вкусовыми веществами-стимуляторами, рецепторы вырабатывают нервные импульсы, идущие в мозг.

Носители сладкого вкуса – это так называемые глюкофорные группы, они усиливают или ослабляют ощущение. Однако некоторые аминокислоты и сахарин, не имеющие глюкофорных групп, также обладают сладким вкусом. Ощущение сладости объясняется и контактом вещества с определёнными сладкочувствительными белковыми молекулами во вкусовых клетках языка.

Кислый вкус связан с наличием водородных ионов, солёный присущ солям с низкой молекулярной массой (поваренная соль). Чем выше молекулярный вес одноосновных солей, тем сильнее выражена горечь. Горький вкус свойствен почти всем алкалоидам (теобромин, кофеин, хинин, морфин и др.), а также некоторым гликозидам (амигдалин), эфирам, неорганическим солям и др.

Аромат – один из важнейших показателей качества пищевых продуктов. В настоящее время его оценивают в основном органолептиче-

ски: о химической природе известно чрезвычайно мало. Установление природы летучих веществ, обуславливающих аромат пищевых продуктов, позволяет разработать способы объективной оценки их качества, полнее изучить влияние на аромат технологической обработки и хранения, синтезировать ароматические вещества, соответствующие природному аромату любого пищевого продукта, и на основании этого быстро и дёшево облагораживать пищевое сырьё.

Ароматобразующие летучие вещества значительно улучшают качество пищи, повышают её усвояемость, возбуждая аппетит и усиливая деятельность пищеварительных органов. Изучение запаха и вкуса тесно связано друг с другом. Поэтому достаточно удалить комплекс летучих веществ из продукта, чтобы он потерял не только аромат, но и вкус.

Для характеристики ароматобразующих веществ в практике часто применяют термины «летучие вещества», «эфирные масла» и «ароматические соединения». Термин «эфирные масла» более применим к определённому классу соединений – терпеновым производным, «ароматические соединения» – в большей степени к бензолу и его производным. Поэтому считают, что наиболее удачно отражает специфику ароматизирующих соединений термин «летучие вещества».

Летучие вещества пищевых продуктов чрезвычайно разнообразны по химическому строению. К ним относятся кислоты, лактоны, альдегиды, кетоны, спирты, серосодержащие соединения, углеводороды и соединения со смешанными функциями. Ароматические вещества либо содержатся в самих природных пищевых продуктах, либо накапливаются при их переработке. Так, характерный аромат плодов и овощей появляется вследствие созревания и хранения; аромат сыров образуется при их созревании под воздействием микроорганизмов; аромат хлеба, а также аромат жареного кофе и мяса обусловлен действием высоких температур.

Вкусовые оттенки и аромат некоторых натуральных пищевых продуктов иногда определяется кормовым рационом животных (молоко, мясо) и насекомых (мёд). Так, свободные кислоты в мёде, придающие ему вкус и аромат, обусловлены видом растений, цветы которых являются источниками для сбора мёда. В рапсовом мёде обнаружена фенилпропановая кислота; в гречишном высоко содержание 4-оксибензойной кислоты; в вересковых медах отмечена высокая концентрация бензойной кислоты.

Эфирные масла – это летучие жидкие смеси органических веществ, вырабатываемые растениями и обуславливающие их запах. При обычной температуре эфирные масла представляют собой прозрачные, легкоподвижные или вязкие, бесцветные или жёлтые, зелёные, бурые жидкости. Эфирные масла растворимы в органических растворителях и животных жирах, редко – в воде. Некоторые эфирные масла при незначительном понижении температуры застывают (анисовое, бадьяновое и др.). Под действием света, на воздухе эфирные масла быстро окисляются, осмоляются и изменяют свой запах.

Их получают из растений экстракцией или прессованием. Масла, вырабатываемые из растений экстракцией растворителями, содержат, кроме летучих, нелетучие, слабо пахнущие или лишённые запаха вещества, которым приписывают способность понижать летучесть эфирных масел.

Содержание эфирных масел в растениях колеблется в широких пределах. Большинство растений содержит наибольшее количество эфирных масел в период цветения и созревания семян. Содержание эфирных масел зависит также от состава почв, климатических условий и времени года, влажности, времени уборки и возраста растений. Иногда в ходе развития растения состав масла меняется.

Запахи воспринимаются органами обоняния. Обонятельные ощущения тесно связаны с вкусовыми, например, когда речь идёт о вкусе пищи, они сливаются. Если же у человека нарушено обоняние, то остаётся лишь одно ощущение – вкусовое. Тогда нормально воспринимается только сладкий, горький, солёный и кислый вкус.

Восприятие аромата человеком зависит от концентрации вещества. Порог ощущения аромата определяется минимальным количеством вещества, которое может вызвать у человека обонятельное ощущение.

Запах различных веществ со временем как бы притупляется. Это свойство обоняния называется адаптацией. Она целесообразна с биологической точки зрения – происходит предохранение обонятельных анализаторов от излишнего перераздражения. Обонятельная адаптация к запаху происходит гораздо быстрее, чем зрительная. Время адаптации зависит от концентрации пахучего вещества: чем она выше, тем быстрее наступает адаптация. Адаптационный процесс может возникать по-разному у здоровых и больных людей.

При определённых условиях может происходить и обратный процесс – сенсibilизация, или повышение чувствительности к запаху.

Обычно сенсibilизацию обоняния вызывают многократные, частые и периодические воздействия очень слабых запахов. Это позволяет лучше обнаружить присутствие в воздухе даже очень малого количества пахучих веществ.

Большое значение имеют условия внешней среды: влажность, температура и степень загрязнения воздуха, атмосферное давление, освещённость. Длительное воздействие пыли и сухого воздуха может сильно ухудшить обоняние. Зимой некоторые ощущают запах лучше, чем летом.

Для большинства людей запахи лучше всего воспринимаются при температуре воздуха 37–38 °С. Резкие запахи могут вести к ухудшению обоняния. Длительное воздействие неприятного запаха может вообще парализовать обонятельный нерв.

С возрастом обоняние обычно ухудшается. Снижение обонятельной чувствительности, особенно заметное после 45-летнего возраста, объясняется уменьшением рецепторной поверхности обонятельной области носа и общими изменениями в организме.

Обонятельная функция человека часто бывает понижена в результате внешних воздействий, заболеваний мозга, обонятельного нерва, а главным образом – носа. Некоторые вещества могут травмировать окончания обонятельного нерва (пары аммиака, нюханье табака и т.д.) – человек в этом случае на некоторое время теряет способность ощущать запахи.

В большинстве пищевых продуктов летучие вещества содержатся в ничтожно малых количествах: в сотых, тысячных и даже миллионных долях массы продукта. Тем не менее эти летучие вещества успешно изучаются с использованием газовой хроматографии, масс-спектрометрии, хромато-масс-спектрометрии.

Вкус и аромат продуктов в значительной степени изменяются в ходе тепловой кулинарной обработки, что обусловлено присутствием разнообразных веществ, как содержащихся в продуктах, так и образующихся в процессе их тепловой обработки.

Многим продуктам придают специфический вкус и аромат так называемые ключевые компоненты. Так, запах чеснока обусловлен наличием диаллилтрисульфида, клубники – метилфенилглицидата, ананаса – аллилфеноксиацетата, лимона – цитраля, малины – *n*-гидроксифенила, горчицы – аллилизотиоцианата, ванили – ванилина, тмина – карвона и т.д.

Механическая кулинарная обработка практически не влияет на вкусовые достоинства исходных продуктов, за исключением, например, процессов вымачивания солёной рыбы или солонины и других подобных операций. Однако последующие изменения вкусовых достоинств продуктов могут зависеть от характера их первичной обработки. Например, интенсивность диффузионных процессов при варке продуктов или поглощение жира при обжарке продуктов зависят от степени их измельчения.

Имеются существенные различия в специфике влияния на свойства продуктов влажного и сухого способов нагрева. Она проявляется, прежде всего, в температурных режимах обработки продуктов и свойствах окружающей среды.

При влажном способе обработки продуктов температурный режим ограничен (обычно 100 °С), а окружающей средой является вода в жидком или парообразном состоянии. Вкус готового продукта в этом случае определяется превращениями, которые протекают в самом продукте, и массообменом с окружающей средой.

Способ тепловой обработки оказывает влияние на формирование и образование вкусовых и ароматических веществ. В продуктах после непродолжительной (3–5 мин) СВЧ-обработки вкус и аромат слабо выражены.

При жарке интенсивность запаха и вкуса продуктов активируется высокими температурами. Помимо вышеперечисленных процессов, при температурах выше 100 °С имеет место образование продуктов пиролиза белков и углеводов, также обуславливающих вкус и запах жареных продуктов.

Вкус и аромат изделий из дрожжевого теста обусловлены комплексом сложных процессов, происходящих при брожении теста и выпечке изделий из него.

Большое значение в формировании вкуса и аромата термически обработанных продуктов имеет реакция меланоидинообразования (Майяра). При взаимодействии редуцирующих сахаров с аминокислотами, пептидами и белками, содержащими в своём составе диаминомонокрбонные кислоты, образуются промежуточные продукты, в том числе различные альдегиды. Среди летучих веществ, выделяемых при варке пищевых продуктов, почти всегда присутствуют формальдегид, ацетальдегид и альдегиды, дающие при окислении нелетучие кислоты. В сырых продуктах в свободном состоянии они не содержатся.

В результате процессов меланоидинообразования при тушении капусты в ней значительно понижается содержание свободных аминокислот. Многие из продуктов процесса меланоидинообразования растворимы в воде и активно участвуют в формировании не только аромата, но и вкуса изделий.

Источником компонентов, участвующих в формировании аромата продуктов, являются также летучие фракции жировой ткани, в том числе летучие жирные кислоты и различные карбонильные соединения. В присутствии жирных кислот усиливается специфический запах того или иного продукта. Следовательно, продукты окисления жирных кислот при нагреве до высоких температур также участвуют в образовании запаха. Так, при проведении сравнительных исследований летучих фракций, экстрагируемых из кожи, подкожного жира и обезжиренного мяса цыплят и индеек, обнаружено только количественное различие в них отдельных веществ. По-видимому, вещества, образующиеся при нагревании жиров, являются основными компонентами летучей фракции.

Ароматические компоненты, обладающие мясным ароматом, можно разделить на три группы: алифатические соединения, тиюфены и фураны.

На вкус жареных изделий положительное влияние оказывает поглощённый ими жир. Продукты, содержащие жир, дают больше летучих ароматических фракций при нагревании, чем обезжиренные. При жарке интенсивность запаха и вкуса активизируется более высокими температурами, так как продукты белков и углеводов быстрее вступают в реакцию меланоидинообразования.

Жирные кислоты в пороговой концентрации водных растворов имеют вкус и запах, не свойственные пищевому продукту (кроме уксусной и пропионовой кислот). Органолептика альдегидов в пороговой концентрации сходна с органолептикой некоторых пищевых продуктов. Положительно влияют на вкус и аромат уксусная, пропионовая кислоты, уксусный, масляный, коричный альдегиды и фурфурол.

На вкус и аромат пищевых продуктов летучие жирные кислоты и альдегиды влияют и положительно, и отрицательно.

При варке мяса цыплят и индеек в присутствии кислорода летучих веществ образуется больше, чем при их нагревании в атмосфере азота. В курином бульоне почти в два раза больше жира и в десять раз больше линолевой кислоты, чем в бульоне из говядины.

Исследования летучих фракций ароматических веществ, образующихся при нагревании бараньего жира и обезжиренного бараньего мяса, показали, что специфический запах баранины обусловлен в первую очередь изменениями, происходящими в бараньем жире. Аромат усиливается при нагревании жира в присутствии воды. Среди летучих соединений бараньего жира свободных жирных кислот не обнаружено.

В образовании вкуса и аромата участвуют собственные вещества. Сладковатый вкус обуславливают такие аминокислоты, как: серин, аланин, глицин, триптофан; горьковатый – тирозин, лицин, валин; кислый – молочная и фосфорная кислоты.

Тепловая обработка многих продуктов не только вызывает денатурацию белков, но и в силу длительного температурного воздействия является причиной их деструкции. Так, наблюдается отщепление сероводорода при нагревании белков, в состав которых входят серосодержащие аминокислоты, а также образование других сернистых соединений – меркаптанов (при тепловой обработке мяса, яиц, картофеля, капусты, брюквы) и дисульфидов (при варке капусты, картофеля, брюквы). Типичный аромат молока обусловлен наличием диметилсульфида.

Варка таких продуктов, как мясо, яйца, картофель, капуста, а также кипячение молока сопровождаются выделением фосфористого водорода (фосфина) вследствие расщепления фосфатидов и фосфопротеидов.

При распаде метионина образуются метилмеркаптан, участвующий в аромате мяса, яиц, капусты, картофеля, и диметилсульфид, обуславливающий запах капусты и картофеля. Продуктом распада метионина является также метиональ – $\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ – вещество, обладающее мясным ароматом. При расщеплении содержащегося в мясе глутатиона выделяется сернистый водород. Он же выделяется при варке и других продуктов.

В формировании вкуса варёного мяса важную роль играет глутаминовая кислота, которая дополнительно образуется в результате распада белков или в процессе дезаминирования глутамина с выделением аммиака. Даже при её концентрации 0,03 % можно ощутить вкус мяса. Раствор этой кислоты или её соли дают вкус, близкий к мясу, который усиливается с повышением концентрации её раствора. Утверждение, что вкус и аромат варёного мяса в значительной степени связаны с превращениями содержащихся в нём экстрактивных веществ, может быть справедливым и для многих других продуктов.

Изучение качественного и количественного состава экстрактивных веществ некоторых продуктов показало, что присутствие этих соединений в неизменном или изменённом вследствие тепловой обработки виде имеет большое значение в образовании запаха и вкуса мясного бульона, варёного мяса и других продуктов.

В настоящее время в пищевых продуктах идентифицировано свыше 2500 соединений, участвующих в формировании аромата. В кондсатах запаха почти всегда присутствуют кислоты, спирты, сложные эфиры, серосодержащие соединения, амины, альдегиды, кетоны, лактоны, фенолы, углеводороды и другие соединения с широким диапазоном температур кипения (от газов до веществ, кипящих при 300 °C).

Амины в пищевых продуктах присутствуют в виде алифатических (в том числе вторичных и третичных аминов) и гетероциклических соединений. Различия в запахе рыб и рыбных продуктов обусловлены количественным соотношением азотистых оснований. В икре лососевых рыб преобладает триметиламин, а в зернистой икре больше гетероциклических соединений, в частности пиридина. Амины накапливаются также в результате жизнедеятельности молочных бактерий.

Из монокарбонильных соединений в рыбных продуктах преобладают насыщенные альдегиды, в то время как в лососине относительно много ненасыщенных альдегидов. При посоле рыбы исчезает запах и вкус сырого продукта, она становится нежной, сочной, с приятным ароматом. Соль ускоряет денатурацию и протеолиз белков, окислительный распад липидов, но тормозит их гидролиз. Продукты окисления липидов (карбонильные соединения), взаимодействуя с продуктами гидролитического распада белков, образуют новые вкусовые и ароматические компоненты, придающие мясу рыбы высокоценные органолептические свойства.

Высокие вкусовые достоинства рыбы достигаются при вялении, сушке, копчении.

Как серо-, так и фосфорсодержащие соединения принимают участие в образовании запахов (табл. 34). Серосодержащие соединения играют ведущую роль в формировании запаха варёного мяса, карбонильные и тиокарбонильные органические соединения занимают второстепенное положение. В летучих компонентах варёного мяса идентифицировано 25 серосодержащих веществ.

В формировании аромата принимают участие летучие вещества: сероводород, ацетальдегид, ацетон, формальдегид, метилэтилкетон, метилсульфид, этилмеркаптам, метанол, этанол; кислоты: муравьиная, уксусная, пропионовая, валериановая, изовалериановая.

Таблица 34

Соединения, придающие специфические вкус и запах

Соединения	Вкус	Запах
Кислоты: уксусная пропионовая масляная изомасляная валериановая изовалериановая капроновая каприловая	острый цветочный гнилостный плесени затхлый гнилостный зелени плесени	кислый плесени прогорклого масла прогорклого масла горький горький с горечью гнилостный прогорклого масла
Альдегиды: уксусный диацетиловый пропионовый масляный изомасляный изовалериановый фурфурол акролеин коричный энантовый ацетон	фруктовый затхлый резины фруктовый мыла эфирный топлёного молока затхлый корицы мыла эфирный	сладкий гнилостный резины с горчинкой сладковатый, миндаля сладкий ржаной корки гнилостный корицы корицы эфирный

Особыми вкусовыми качествами обладают кисломолочные продукты (кефир, ряженка, сметана). Молочнокислые бактерии, вносимые с закваской в молоко, расщепляют с помощью фермента лактазы лактозу до молочной кислоты, при этом образуются побочные продукты (летучие кислоты, карбонильные соединения, спирт, углекислый газ и др.), участвующие в формировании аромата и вкуса кисломолочных продуктов.

Сложный комплекс преобразований, обеспечивающий вкус и аромат получаемого продукта, происходит при созревании сыров. Специфический вкус и аромат имеют плавленые сыры.

Своеобразный аромат ощущается при пастеризации и сгущении молока в результате образования меланоидинов.

Говоря о массообмене между продуктом и влагой, следует учитывать, что масса диффундирующего из продукта в жидкость вещества пропорциональна градиенту его концентрации в продукте и окружающей воде, а также площади контакта продукта с водой. Поэтому, чем больше отношение «вода : продукт» и чем выше степень измельчения продукта, тем больше, при прочих равных условиях, растворимых веществ перейдёт в воду.

В результате перехода растворимых веществ в окружающую среду их концентрация в продукте снижается, и интенсивность реакций между ними уменьшается.

На процесс диффузии оказывает влияние диффузионная проницаемость ткани продукта. Например, разный вкус картофеля, сваренного в кожице или очищенного, объясняется в том числе повышенным выходом из очищенного картофеля соланина. Кожица снижает интенсивность его перехода в воду. Для лучшего сохранения пигментов в свекле её следует варить в кожице.

При сухом нагреве продуктов формирование их вкусовых достоинств определяется превращениями компонентов, происходящими внутри продуктов и в поджаристой корочке на поверхности. Внутри продуктов имеют место те же превращения, что и при влажном нагреве, так как температура среды не превышает 100 °С. Можно предполагать их более интенсивное течение вследствие отсутствия диффузии реагентов во внешнюю среду.

При температуре поджаристой корочки порядка 130 °С и высокой концентрации в ней реагирующих веществ создаются благоприятные условия для протекания процессов меланоидинообразования, карамелизации сахаров, декстринизации крахмала и умеренного пиролиза веществ, что проявляется в образовании большого количества ароматических и вкусовых веществ, присущих жареным, запеченным и выпеченным изделиям.

Для интенсификации указанных процессов и их определённой направленности при выпекании изделий поверхность последних смазывают сметаной, меланжем, посыпают тёртым сыром, рафинадным песком, для запекания изделий используют соусы.

Неотъемлемым показателем вкусовых достоинств продуктов является присущая им структура.

При изготовлении пищевых продуктов используются пряности и приправы: анис, ванилин, горчица, кардамон, кориандр, перец, тмин, каперсы, корица, хрен, лавровый лист, петрушка, пастернак,

укроп, сельдерей, эстрагон и др. Приправы придают пище только определённый вкус – солёный, кислый, сладкий, горький и их сочетания. Ароматические вещества способны придавать пище лишь аромат (роза, какао, жасмин). Пряности же сообщают аромат в сочетании с характерным привкусом. В процессе приготовления пищи применяют пряности в малых дозах, они обладают бактерицидными свойствами и тем самым способствуют более длительному сохранению пищи. Подавляющее большинство пряностей обладает способностью активизировать выход шлаков из организма, а также служит в нём катализатором в ряде ферментативных процессов.

К пряностям относятся только продукты растительного происхождения. Их делят на две группы: классические и местные пряности. Последние подразделяются на пряные овощи и травы. Самостоятельную группу пряностей составляют комбинированные смеси, а также искусственные или синтетические пряности, не являющиеся натуральными продуктами.

Вкус и аромат пряностей и приправ обусловлены наличием в них эфирных масел, а также алкалоидов, гликозидов и продуктов их гидролиза, терпенов, сложных эфиров, спиртов, кетонов, лактонов, дезодоронов. Однако необходимо учитывать, что на ряд из них санитарными органами установлены допустимые нормы, которые должны строго соблюдаться.

Кроме пряностей используют и пряные овощи (лук, чеснок, укроп, петрушка, сельдерей, хрен и т.д.), которые обладают выраженной биологической активностью, содержат витамины (каротин, фолиевая, аскорбиновая кислоты, пиридоксин), минеральные вещества, фитонциды.

В качестве пряностей также используются: перец (чёрный, красный, душистый), горчица (белая, чёрная, сизая), лавр благородный, тмин; для ароматизации сладких блюд – ваниль.

Следует шире применять в качестве пищевых добавок, улучшающих вкусовые достоинства кулинарной продукции, соки, экстракты, подварки из плодово-ягодного сырья.

Концентрации вкусовых добавок невелики. Для пикантности и улучшения вкуса во все блюда следует добавлять 1 % сахара, для сообщения вкусовых ощущений – лимонную кислоту. В кондитерском производстве используют цитрусовую и клубничную эссенции, глюконат натрия (белый мелкокристаллический порошок без запаха,

усиливающий вкус продуктов, не внося собственного оттенка). Получают его из отходов свеклосахарного производства, добавляют в небольших концентрациях (суточная доза для человека – 0,5 г).

В качестве красителей применяют:

- энокраситель, который представляет собой экстракт из выжимок красных сортов винограда и ягод бузины в виде жидкости интенсивно-красного цвета. Краситель содержит антоцианы и имеет красную окраску в кислой среде и синюю – в щелочной;

- чайный краситель желтого и коричневого цвета из отходов чайного производства;

- зелёный краситель из листьев шпината. Для приготовления препарата используют клеточный сок, выделенный из измельчённых листьев шпината. Сок слегка нагревают, после чего комочки свернувшихся белков с хлоропластами, содержащими хлорофилл, отделяют от жидкости и протирают. Готовый препарат представляет собой гомогенную пасту зелёного цвета. Его используют для подкраски некоторых сладких блюд (крем, мороженое);

- жжёный сахар, который представляет собой продукт карамелизации сахарозы. При растворении в воде он образует тёмноокрашенный раствор с приятным ароматом.

Как красители используются также какао-порошок и кофе в порошке.

Древнейшими природными сладкими веществами являются мёд, соки плодов и растений. Наиболее распространённое сладкое вещество – сахароза, вырабатываемая из сахарного тростника и сахарной свёклы. Сахароза быстро усваивается, её избыток в рационе приводит к ожирению. Поэтому общее количество сахаров в рационе ограничивается: при рациональном питании максимальная ежедневная доза сахарозы не должна превышать 75 г.

К природным сладким веществам из группы сахаридов относится Д-глюкоза; из кетогексоз – Д-фруктоза, которая применяется в лечебном питании, поскольку для её расщепления не требуется инсулин. Употребление глюкозы в меньшей степени способствует ожирению, по сравнению с сахарозой.

В качестве подсластителей применяют:

- лактозу для приготовления продуктов детского питания;
- сорбит и ксилит, которые представляют собой многоосновные спирты, образующиеся при восстановлении моносахаридов – глюкозы и ксилозы, обладающие сладостью, сравнительно с сахарозой

0,6 и 0,85 соответственно. Хорошо усваиваются организмом. Пищевые продукты, содержащие ксилит, не плесневеют. Сорбит благоприятно влияет на деятельность желудочно-кишечного тракта;

- сахарин – производное бензойной кислоты в виде белого кристаллического порошка. В зависимости от концентрации в 250–500 раз превосходит по сладости сахарозу. Разрешён в количестве до 5 г/кг продукта. При концентрации более 0,035 % сахарин оставляет во рту горький привкус. Практически полностью в неизменном виде выводится из организма с мочой;

- аспартам – метиловый эфир L-аспарагил-L-фенилаланина. По сладости превосходит сахарозу в среднем в 180 раз. В воде растворяется слабо, малоустойчив в кислой среде. В присутствии влаги и при повышенной температуре частично превращается в дикетопиперазин. Аспартам удобен для приготовления продуктов, не требующих тепловой обработки (кремы, мороженое).

Для подкисления продукции наиболее широко используют лимонную, уксусную и молочную кислоты.

Как вещество, понижающее активность воды в пищевых композициях, успешно применяется глицерин.

В качестве консерванта служит сорбиновая кислота и её соли ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCOOH}$). Сама кислота растворяется в воде плохо, а её щелочные соли – хорошо. Наилучший консервирующий эффект кислота и соли проявляют против плесневых грибов. Препарат нормируется в продуктах по содержанию до 25 мг на 1 кг массы тела человека.

Идентификация хроматограмм пищевых продуктов и знание процессов, приводящих к образованию вкуса и аромата последних, позволили подобрать такие смеси веществ, которые при нагревании имитируют некоторые запахи, что очень важно для создания искусственных продуктов питания. Исследования в этой области позволили искусственно получить черную икру, мясопродукты, крупы. Например, для получения запаха куриного бульона составляют смесь из цистеина, аланина, глутаминовой кислоты, глицина, глюкозы, арабинозы, метилового эфира арахидоновой кислоты и воды. В этой смеси есть все исходные компоненты, необходимые для перечисленных выше реакций.

При создании искусственных продуктов питания и для улучшения органолептических свойств мясных и рыбных продуктов, бульонов, овощных блюд, соусов, выпускаемых пищевой промышленностью,

в смеси добавляют так называемые интенсификаторы – вещества, которые усиливают те или иные вкусовые ощущения. К таким веществам относится глутамат натрия – $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{HCOONa}$, который и сам обладает вкусом мяса, усиливая его. Интенсификаторы способны также подавлять нежелательные оттенки запахов пищевых продуктов (сульфидный, салистый, травянистый, химический и др.).

Наряду с интенсификаторами стали известны и ингибиторы вкуса. Так, с помощью ягод некоторых тропических растений можно подавлять кислый вкус, усиливая при этом сладкий (лимон приобретает вкус апельсина).

Познание сущности процессов ароматообразования позволит вести целенаправленно технологическую обработку продуктов и придавать или усиливать желаемые вкусовые качества.

Вкус и запах – важные показатели качества пищевых продуктов. Оценивают вкус и аромат по общему содержанию летучих веществ (хлеб), при этом роль индивидуальных компонентов в формировании аромата на сегодня изучена недостаточно. Чтобы определить влияние того или иного летучего вещества, необходимы данные о его содержании в продукте, пороговые концентрации по вкусу и запаху (минимальные концентрации того или иного компонента, при которых его можно различить). Пороговые концентрации ароматических соединений на сегодня недостаточно известны. Для их определения применяют хроматографы фирмы «Hitachi».

Свежеприготовленные продукты имеют более ярко выраженный аромат, чем продукты после хранения, хотя для некоторых из них (копчёные колбасные изделия) процессы образования вкусовых и ароматических веществ усиливаются при хранении.

ГЛАВА 7. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

7.1. Технологические принципы

Принцип наилучшего использования сырья предусматривает максимальное использование пищевых достоинств сырья. Оценить соблюдение этого принципа можно количественно и качественно.

Качественная оценка выполнения принципа определяется степенью комплексности переработки сырья, как отношение числа наименований полезно используемых компонентов к их общему количеству в данном продукте. Качественное несоблюдение принципа имеет место, например, при неоправданной продолжительности обработки продуктов или превышении необходимого температурного режима, что влечёт за собой полное разрушение тех или иных витаминов.

Количественное соблюдение принципа оценивают по уровню использования полезных компонентов сырья, который определяют как отношение части используемых компонентов к их общему количеству в данном продукте. Количественное нарушение принципа отмечается, например, при механической очистке некалиброванного картофеля, в результате чего количество отходов превышает установленные нормы, а также в случае неправильного проведения процесса размораживания мяса, что приводит к значительным потерям мясного сока при последующей обработке мяса. Принцип нарушают и в тех случаях, когда на производстве не используют крупяные и овощные отвары, мясные бульоны, излишне промывают или отжимают квашеную капусту.

Принцип наилучшего использования сырья следует соблюдать на всех стадиях производства и реализации пищевой продукции. Его соблюдение предусматривает также высокую степень утилизации отходов по назначению.

Комплексность переработки и уровень использования полезных компонентов сырья объективно не могут быть абсолютными. Это объясняется тем, что специфические состав и структура многих продуктов, которые можно потреблять в свежем виде, затрудняют полное переваривание и усвоение содержащихся в них полезных компонен-

тов, а при тепловой обработке продуктов, наряду с повышением усвояемости одних компонентов, происходит разрушение в той или иной степени других компонентов.

Материальный баланс сырья, получаемых из него полуфабрикатов и готовой продукции в целом и по отдельным компонентам позволяет оценить соответствие вида и качества сырья способам его переработки и эффективность той или иной технологии производства продукции.

Большое значение в соблюдении рассматриваемого принципа имеют вопросы умелого комбинирования сырья с целью получения продукции с высокими пищевыми и вкусовыми достоинствами.

Принцип сокращения времени процесса. Известные в практике способы интенсификации технологических процессов, как правило, одновременно способствуют повышению качества готовой продукции. Они включают:

- предварительное разрыхление структуры посредством замачивания сухих продуктов (грибы, бобовые, некоторые крупы, сухофрукты и др.), механического воздействия (отбивание и рыхление мяса, измельчение его на мясорубке), химического и биохимического воздействия (маринование и ферментативная обработка мяса) и пр.;

- интенсификацию теплообмена посредством увеличения поверхности взаимодействующих фаз (измельчение продуктов, нарезка их таким образом, чтобы площадь соприкосновения с греющей поверхностью была наибольшей), разумного повышения температуры теплоносителя;

- использование новых электрофизических способов тепловой обработки продуктов (ИК- и СВЧ-нагрев).

Увеличение времени тепловой обработки продуктов может привести к излишней потере влаги, сочности и вкуса готовой продукции, а также её пищевой ценности вследствие дополнительного разрушения пищевых компонентов.

Принцип наилучшего использования оборудования предусматривает максимальный выход продукции с единицы рабочего пространства машин и аппаратов.

В соответствии с этим принципом машины и аппараты при необходимой производительности должны иметь невысокую энергоёмкость, устойчивый режим, быть удобными и безопасными в эксплуатации, ремонтпригодными. Желательна возможность автоматического управления.

Принцип с успехом используется, например, на узкоспециализированных предприятиях (пончиковые, пирожковые и др.), где установлено соответствующее оборудование.

Принцип наилучшего использования энергии предусматривает разумное сокращение энергоёмкости кулинарной продукции.

Энергоёмкость (электро-, теплоёмкость) продукции можно охарактеризовать с помощью коэффициента энергоёмкости, который определяется как отношение стоимости потреблённой в производстве продукции энергии к стоимости продукции.

Энергоёмкость пищевой продукции можно снизить путём использования современного оборудования с невысокой энергоёмкостью, разумного сокращения энергоёмких способов обработки продуктов, строгого соблюдения технологической дисциплины, например соблюдения температурных режимов обработки продуктов, своевременного отключения энергии с учётом термостных свойств (возможностей) оборудования и др.

При целостной оценке технологического процесса следует учитывать также расход воды, трудовые и прочие затраты на производство той или иной продукции.

Высокое качество кулинарной продукции наряду с соблюдением технологических принципов позволяет говорить о правильной организации технологического процесса на том или ином производстве.

7.2. Совершенствование технологии производства пищевой продукции

Для совершенствования существующей, а также создания новой технологии и новых видов продуктов питания используют различные подходы.

При решении проблемных вопросов целесообразно использовать *методику программно-целевого управления научно-исследовательскими и научно-техническими работами*. Эта методика предусматривает применение иерархической структурной решётки дерева целей по проблеме, в которой в соответствии с общей целью на основе предварительного ретроспективного анализа устанавливают цели научных исследований и разработок с конкретизацией их по фундаментальным, теоретико-прикладным и практическим направлениям. По каждому из направлений устанавливают задачи и строят деревья вопросов и результатов. На основании собранных материалов разрабатывают программу комплексного обеспечения решения проблемы.

При решении более частных вопросов совершенствования технологии успешно используют *системный подход*, который позволяет рассматривать сочетание отдельных элементов (операции, явления и др.) как единое целое – систему. В качестве систем могут быть приняты также вопросы управления процессом, его конструктивное решение и др.

В случае рассмотрения в качестве системы поэтапности или структуры процесса с целью лучшей увязки между собой отдельных операций процесса по возможности их механизации, продолжительности определяют и устраняют «узкие» места производства. Примерами такого подхода и решения вопросов в производстве продукции из дрожжевого теста являются рекомендации по вибрационному замесу теста или ускорению процесса брожения теста посредством добавления к нему овощных и фруктовых пюре. При системном подходе к поэтапному совершенствованию технологического процесса производства продукции из овощей была создана технология производства голубцов в колбасной оболочке, позволившая механизировать процесс.

При совершенствовании или разработке новых рецептур и технологии производства пищевой продукции возможны два исходных положения.

В первом случае заранее известны требования к рецептуре, технологии или продукции. Подход к решению задачи при таком положении может быть основан на целенаправленном использовании тех или иных известных технологических свойств продуктов или может предусматривать необходимость дополнительных исследовательских проработок.

Во втором случае новые представления о технологических свойствах продуктов определяют расширение сферы их использования на практике, в том числе в направлении совершенствования и разработки новых технологий и рецептур.

Внедрению в практику новых продуктов всегда предшествует изучение их технологических свойств, что позволяет обосновать наиболее приемлемые способы их обработки, виды производимой продукции, возможность сочетания с другими компонентами изделий.

Углубление представлений о технологических свойствах овощей позволило рекомендовать их для совершенствования технологии производства соусов на основе растительного масла, желированных изделий, изделий из теста с пониженной калорийностью. Для последних были разработаны новые рецептуры и технология их производства.

Методический подход при совершенствовании или разработке новых рецептур и технологий кулинарной продукции основан на «нетрадиционном» использовании технологических свойств продуктов. Подобным примером служит использование картофеля, обладающего пластично-вязкой структурой, в качестве компонента рецептуры заварного теста, для которого присуща такая же структура.

В зарубежной практике совершенствования существующей, а также создания новой технологии и новых видов кулинарной продукции отмечают следующие этапы подобной деятельности:

- отбор сырьевых материалов при поступлении на производство;
- составление рецептуры, творческий замысел которой принадлежит поварам с многолетним опытом работы, практическое осуществление которой оценивают инженеры, а контроль – эксперты-пищевики;
- разработка производственной технологии;
- техническое консультирование по оборудованию;
- обучение персонала;
- помощь в выборе организации производства упаковочных средств;
- организация каналов реализации.

На этом пути специалисты считают возможным решить и удовлетворить все запросы заказчика.

В практической деятельности вопросы совершенствования технологии производства пищевой продукции, создания её новых видов часто решают опытные кулинары. Примерами подобной продукции являются многие фирменные блюда, в том числе торт «Птичье молоко», механизированное производство которого было организовано инженерами-технологами.

При разработке новых видов пищевой продукции используют термин «конструирование». Иногда этим термином определяют создание только сбалансированной пищевой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенова, Л.М. Мучные кондитерские изделия [Текст] / Л.М. Аксенова. – М.: Пищепромиздат, 2003. – Кн. 1. – 302 с.
2. Апет, Т.К. Справочник технолога кондитерского производства [Текст] / Т.К. Апет, З.Н. Пашук. – СПб.: Гиорд, 2004. – Т. 1. – 560 с.
3. Арутюнян, Н.С. Химия жиров [Текст] : лабораторный практикум / Н.С. Арутюнян, Е.П. Корнева [и др.]. – СПб.: Гиорд, 2004. – 264 с.
4. Арутюнян, Н.С. Рафинация масел и жиров [Текст] / Н.С. Арутюнян, Е.П. Корнева. – СПб.: Гиорд, 2004. – 320 с.
5. Ауэрман, Л.Я. Технология хлебопекарного производства [Текст] : учебник / Л.Я. Ауэрман; под общ. ред. Л.И. Пучковой. – Изд. 9-е, перераб. и доп. – СПб.: Профессия, 2002. – 416 с.: ил.
6. Ашапкин, В.В. Контроль качества продукции физико-химическими методами [Текст]. Ч. 4: Вино и виноматериалы / В.В. Ашапкин [и др.]. – М.: ДеЛи принт, 2005. – 124 с.
7. Васильева, Г.Ф. Дезодорация масел и жиров [Текст] / Г.Ф. Васильева. – СПб.: Гиорд, 2000. – 192 с.
8. Вышемирский, Ф.А. Масло из коровьего молока и комбинированное [Текст] / Ф.А. Вышемирский. – СПб.: Гиорд, 2003. – 732 с.
9. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы [Текст] : СанПиН 2.3.2.1078-01. – М.: Минздрав России, 2002. – 168 с.
10. Голубева, Л.В. Технология молочных консервов и заменителей цельного молока [Текст] / Л.В. Голубева. – М.: ДеЛи принт, 2005. – 376 с.
11. Голубева, Л.В. Современные технологии и оборудование для производства питьевого молока [Текст] / Л.В. Голубева, А.Н. Пономарев. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 179 с.
12. Горбатова, К.К. Биохимия молока и молочных продуктов [Текст] / К.К. Горбатова. – СПб.: Гиорд, 2003. – 320 с.
13. Градов, Н.Б. Лабораторный практикум по общей микробиологии [Текст] / Н.Б. Градов [и др.]. – Изд. 2-е. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 144 с.
14. Дубцов, Г.Г. Ассортимент и качество кулинарной и кондитерской продукции [Текст] / Г.Г. Дубцов [и др.]. – М.: Мастерство, 2002. – 240 с.

15. Егоров, Г.А. Краткий курс мукомольного и крупяного производства (практическое руководство) [Текст] / Г.А. Егоров. – М.: Хлебпродинформ, 2000. – 200 с.
16. Егоров, Г.А. Технология муки. Технология крупы [Текст] / Г.А. Егоров. – М.: Колос, 2005. – 296 с.
17. Елисеева, С.И. Контроль качества сырья, полуфабрикатов и готовой продукции на хлебозаводах [Текст] / С.И. Елисеева. – М.: Агропромиздат, 1987. – 192 с.
18. Жарикова, Г.Г. Микробиология продовольственных товаров. Санитария и гигиена [Текст] / Г.Г. Жарикова. – М.: Изд. центр «Академия», 2005. – 304 с.
19. Закревский, В.В. Безопасность пищевых продуктов и биологически активных добавок к пище [Текст] : практическое руководство / В.В. Закревский. – СПб.: Гиорд, 2004. – 280 с.
20. Зуев, Е.Т. Питьевая и минеральная вода. Требования мировых и европейских стандартов к качеству и безопасности [Текст] / Е.Т. Зуев, Г.С. Фомин. – М.: Прожектор, 2003. – 320 с.
21. Казаков, Е.Д. Биохимия зерна и хлебопродуктов [Текст] / Е.Д. Казаков, Г.П. Карпиленко. – СПб.: Гиорд, 2005. – 512 с.
22. Калошин, Ю.А. Технология и оборудование масложировых предприятий [Текст] / Ю.А. Калошин. – М.: Изд. центр «Академия», 2002. – 363 с.
23. Касторных, М.С. Экспертиза качества растительных масел [Текст] / М.С. Касторных. – МВШЭ, 2003. – 65 с.
24. Контроль качества продукции физико-химическими методами. Ч 1. Хлебобулочные изделия [Текст]. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: ДеЛи принт, 2002. – 102 с.
25. Косой, В.Д. Контроль качества молочных продуктов методами физико-химической механики [Текст] / В.Д. Косой. – СПб.: Гиорд, 2005. – 208 с.
26. Крусь, Г.Н. Технология молока и молочных продуктов [Текст] / Г.Н. Крусь, А.Г. Храмцов [и др.]. – М.: Колос, 2004. – 455 с.
27. Кунце, В. Технология солода и пива [Текст] / В. Кунце. – СПб.: Профессия, 2004. – 912 с.
28. Лурье, И.С. Технохимический и микробиологический контроль в кондитерском производстве [Текст] / И.С. Лурье, Л.Е. Скокан [и др.]. – М.: Колос, 2003. – 416 с.

29. Максимов, А.С. Лабораторный практикум по реологии сырья, полуфабрикатов и готовой продукции хлебопекарного, кондитерского и макаронного производств [Текст] / А.С. Максимов, В.Я. Черных. – М.: Издательский комплекс МГУПП, 2004. – 163 с.
30. Мармузова, Л.В. Основы микробиологии, санитарии и гигиены в пищевой промышленности [Текст] / Л.В. Мармузова. – М.: ИРПО; Изд. центр «Академия», 2004. – 136 с.
31. Маслов, И.Н. Технохимический контроль хлебопекарного производства [Текст] / И.Н. Маслов, К.Н. Чижова, Т.И. Шкваркина [и др.]. – М.: Пищевая промышленность, 1966. – 396 с.
32. Матвеева, И.В. Биотехнологические основы хлебопекарного производства [Текст] / И.В. Матвеева, И.Г. Белявская. – М.: ДеЛи принт, 2001.
33. Матюхина, З.П. Основы физиологии питания, гигиены и санитарии [Текст] / З.П. Матюхина. – Проф-Обр-Издат, 2004. – 184 с.
34. Мачихин, Ю.А. Инженерная реология пищевых материалов [Текст] / Ю.А. Мачихин, С.А. Мачихин. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 216 с.
35. Мелькина, Г.М. Введение в технологии продуктов питания [Текст] : лабораторный практикум / Г.М. Мелькина [и др.]. – М.: Колос, 2005. – 248 с.
36. МУК 4.2.1018-01.2001. Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды. Методические указания [Текст]. – М.: Минздрав России, 2001. – 42 с.
37. МУК 4.2.1847-04. Санитарно-эпидемиологическая оценка обоснования сроков годности и условий хранения пищевых продуктов [Текст]. – М.: Минздрав России, 2004. – 32 с.
38. Нечаев, А. П. Пищевая химия [Текст] / А.П. Нечаев. – Изд. 3-е. – СПб.: Гиорд, 2004. – 640 с.
39. Нечаев, А.Л. Технологии пищевых производств [Текст] / А.Л. Нечаев [и др.]. – М.: Колос, 2005. – 60 с.
40. Олейникова, А.Я. Практикум по технологии кондитерских изделий [Текст] / А.Я. Олейникова [и др.]. – СПб.: Гиорд, 2005. – 480 с.
41. Онищенко, Г.Г. Современные методы анализа и оборудование в санитарно-гигиенических исследованиях [Текст] / Г.Г. Онищенко. – М.: ФГУП «ИнтерСЭН», 1999. – 496 с.
42. Оноприенко, А.В. Производство молочных продуктов [Текст] / А.В. Оноприенко, А.Г. Храмцов [и др.]. – Ростов н/Д: Изд. центр «МарТ», 2004. – 304 с.

43. Охрименко, О.В. Лабораторный практикум по химии и физике молока [Текст] / О.В. Охрименко [и др.]. – СПб.: Гиорд, 2005. – 256 с.
44. Пащенко, Л.П. Биотехнологические основы производства хлебобулочных изделий [Текст] / Л.П. Пащенко. – М.: Колос, 2002. – 368 с.
45. Пилат, Т.Д. Биологически активные добавки к пище (теория, производство, применение) [Текст] / Т.Д. Пилат, А.А. Иванов. – М.: Аваллон, 2002. – 710 с.
46. Позняковский, В.М. Гигиенические основы питания, качество и безопасность пищевых продуктов [Текст] / В.М. Позняковский. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2005. – 522 с.
47. Пучкова, Л.И. Лабораторный практикум по технологии хлебопекарного производства [Текст] / Л.И. Пучкова. – Изд. 4-е. – СПб.: Гиорд, 2004. – 264 с.
48. Пучкова, Л.И. Хлебобулочные изделия [Текст] : учебно-методическое пособие / Л.И. Пучкова. – М.: МГУПП, 2000. – 59 с.
49. Родина, Т.Г. Сенсорный анализ продовольственных товаров [Текст] / Т.Г. Родина. – М.: Изд. центр «Академия», 2004. – 208 с.
50. Романов, А.С. Экспертиза хлеба и хлебобулочных изделий. Качество и безопасность [Текст] / А.С. Романов [и др.]. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2005. – 278 с.
51. Сапронов, А.П. Технология сахара-песка и сахара-рафинада [Текст] / А.П. Сапронов, Л.А. Сапронова. – М.: Колос, 1996. – 367 с.
52. Сарычев, Б.Г. Технология и теххимический контроль хлебопекарного производства [Текст] / Б.Г. Сарычев. – М.: Пищепромиздат, 1956. – 404 с.
53. Сборник рецептур и технологических инструкций по приготовлению диетических и профилактических сортов хлебобулочных изделий [Текст]. – М.: Пищепромиздат, 1997. – 190 с.
54. Сборник рецептур и технологических инструкций по приготовлению хлебобулочных изделий с использованием ржаной муки [Текст]. – СПб.-М.: Рос. союз пекарей, ГосНИИХП СПб. филиал, 2000. – 183 с.
55. Сборник рецептур на хлеб и хлебобулочные изделия [Текст]. – СПб.: ПрофиКС, 2004. – 192 с.
56. Сборник технологических инструкций для производства хлеба и хлебобулочных изделий [Текст]. – М.: Прейскурант, 1989. – 490 с.
57. Семенова, Л.И. Экспертиза качества пряностей [Текст] / Л.И. Семенова. – М.: МВШЭ, 2001. – 54 с.

58. Скуратовская, О.Д. Контроль качества продукции физико-химическими методами [Текст]. Ч. 2: Мучные и кондитерские изделия / О.Д. Скуратовская. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: ДеЛи принт, 2003. – 128 с.
59. Скуратовская, О.Д. Контроль качества продукции физико-химическими методами [Текст]. Ч. 3: Сахар и сахарные кондитерские изделия / О.Д. Скуратовская. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: ДеЛи принт, 2005. – 122 с.
60. Скурихин, И.М. Химический состав российских пищевых продуктов [Текст]: справочник / И.М. Скурихин. – М.: ДеЛи принт, 2002. – 244 с.
61. Степанова, Л.И. Справочник технолога молочного производства. Технология и рецептуры. Цельномолочные продукты [Текст] / Л.И. Степанова. – СПб.: Гиорд, 2004. – Т. 1. – 384 с.
62. Степанова, Л.И. Справочник технолога молочного производства. Технология и рецептуры. Масло коровье и комбинированное [Текст] / Л.И. Степанова. – СПб.: Гиорд, 2002. – Т. 2. – 336 с.
63. Сургутский, В.П. Вкус и аромат пищевых продуктов [Текст] : учебное пособие для студентов технологического факультета / В.П. Сургутский, Л.И. Горностаева, Г.А. Новожилова; под ред. д.т.н., профессора Н.И. Ковалёва. – Красноярск, 1992. – 76 с.
64. Технология хлеба, кондитерских и макаронных изделий [Текст]. Ч. 1. / Л.И. Пучкова [и др.]. – СПб.: Гиорд, 2005. – 559 с.
65. Файвишевский, М.Л. Производство пищевых животных жиров [Текст] / М.Л. Файвишевский. – М.: Антиква, 1995. – 384 с.
66. Фараджаева, Е.Д. Производство хлебопекарных дрожжей [Текст] / Е.Д. Фараджаева, Н.А. Болотов. – СПб.: Профессия, 2002. – 167 с.
67. Фейденгольд, В.Б. Лабораторное оборудование для контроля качества зерна и продуктов его переработки [Текст] / В.Б. Фейденгольд, С.Л. Маевская. – М.: Зоо-Мед-Вет, 2001. – 240 с.
68. Фомин, Г.С. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам [Текст]: энциклопедический справочник / Г.С. Фомин. – Изд. перераб. и доп. – М.: Протектор, 2000. – 848 с.
69. Хорунжина, С.И. Биохимические и физико-химические основы технологии солода и пива [Текст] / С.И. Хорунжина. – М.: Колос, 1999. – 312 с.

70. Храмцов, А.Г. Справочник технолога молочного производства. Продукты из обезжиренного молока, пахты и молочной сыворотки [Текст] / А.Г. Храмцов, С. В. Василисин. – СПб.: Гиорд, 2004. – Т. 5. – 576 с.
71. Храмцов, А.Г. Технология продуктов из молочной сыворотки [Текст] / А.Г. Храмцов, П. Г. Нестеренко. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 587 с.
72. Храмцов, А.Г. Промышленная переработка вторичного молочного сырья. Обезжиренное молоко. Молочная сыворотка. Пахта [Текст] / А.Г. Храмцов, С.В. Василисин. – М.: ДеЛи принт, 2003. – 100 с.
73. Чернявская, Л.И. Технохимический контроль сахара-песка и сахара-рафинада [Текст] / Л.И. Чернявская [и др.]. – М.: Колос, 1995. – 384 с.
74. Шленская, Т.В. Санитария и гигиена питания [Текст] / Т.В. Шленская, Е.В. Журавко. – М.: Колос, 2004. – 184 с.
75. Щербаков, В.Г. Биохимия и товароведение масличного сырья [Текст] / В.Г. Щербаков, В.Г. Лобанов [и др.]. – М.: Колос, 2003. – 360 с.

Учебное издание

*Корячкина Светлана Яковлевна
Пригарина Оксана Михайловна*

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА
ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ**

Учебное пособие

Редактор Т.Д. Васильева
Технический редактор Т.П. Прокудина

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Государственный университет – учебно-научно-
производственный комплекс»
Лицензия ИД № 00670 от 05.01.2000 г.

Подписано к печати 19.08.2011 г. Формат 60х84 1/16.
Усл. печ. л. 23,5. Тираж 100 экз.
Заказ №_____

Отпечатано с готового оригинал-макета
на полиграфической базе ФГБОУ ВПО «Госуниверситет-УНПК»,
302030, г. Орел, ул. Московская, 65.