

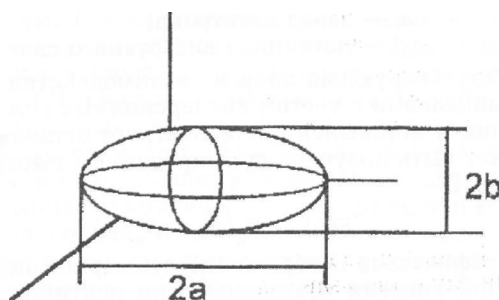


Рис. 2

Расчеты будем производить по максимальным размерам: $2a$ 10 мм, $2b$ 3,5 мм.

Поверхность эллипсоида рассчитываем по формуле

$$S = 2\pi b \left(1 + \frac{a}{E} \arcsin E \right),$$

где E — эксцентриситет эллипса.

E эллипса находим по формуле

$$E = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a}$$

Найдем значение E :

$$E = \frac{\sqrt{5^2 - 1,75^2}}{5} = \frac{\sqrt{25 - 3,0625}}{5} = \frac{4,68}{5} = 0,936;$$

$$\arcsin 0,936 = 0,2226.$$

Поверхность рисовой зерновки равна:

$$S_2 = 2 \cdot 3,14 \cdot 1,75 \left(1 + \frac{5}{0,936} \arcsin 0,936 \right) = 24,057 \text{ мм}^2 = 24,057 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$$

Определим, сколько молекул PK может расположиться на поверхности зерновки, если образуется плотный слой из ее молекул:

$$n_{\text{м}} = \frac{S_2}{S} = \frac{24,057 \cdot 10^{-6}}{21,4 \cdot 10^{-20}} = 1,124 \cdot 10^{14} \text{ молекул,}$$

где S — площадь, приходящаяся на долю одной адсорбированной молекулы PK ($21,4 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$).

По закону Авогадро 1 моль вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Отсюда найдем количество молекул PK x , в которых содержится $1,124 \cdot 10^{14}$ молекул:

$$x = \frac{1,124 \cdot 10^{14}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 0,1867 \cdot 10^{-9} \text{ моль.}$$

1 моль PK весит (округленно) 74 г. Следовательно, на одну зерновку потребуется $13,82 \cdot 10^{-9}$ г PK при условии образования моно слоя:

$$x = \frac{0,1867 \cdot 10^{-9} \cdot 74}{1} = 13,82 \cdot 10^{-9} \text{ г.}$$

Далее можно рассчитать, сколько зерновок содержится в 1 см^3 , 1 м^3 , и подсчитать, сколько потребуется PK для защиты этого количества риса от микроорганизмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дулицкая Р.А., Фельдман Р.И. Практикум по физической и коллоидной химии. Учеб. пособие для нехимических вузов. 2-е изд., перераб., испр. и доп. — М.: Высш. школа, 1978. — 296 с.
2. Поверхностно-активные вещества: Справочник / А.А. Абрамзон, В.В. Богданов, Г.М. Гаевой и др. / Под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. — Л.: Химия, 1979. — 376 с.
3. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. Учеб. пособие для ин-тов. — М.: Высш. школа, 1973. — 208 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин. 8-е изд., перераб. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. — Л.: Химия, 1983. — 232 с.
5. Рывкин А.А., Рывкин А.З., Хренов Л.С. Справочник по математике / Под общ. ред. Л.С. Хренова. — М.: Высш. школа, 1964. — 520 с.

Кафедра биохимии и технической микробиологии
Кафедра органической, биологической
и физколлоидной химии

Поступила 23.10.97

664.144:664.292.063.6

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕКТИНОВОГО СТУДНЯ

А.В. ЗУБЧЕНКО

Воронежская государственная технологическая академия

До сих пор механизм образования пектиновых веществ рассматривался как процесс коагуляции коллоидных частиц. Неправильно объяснялась роль в нем сахара и кислоты, а многие другие вопросы не раскрывались. В данной работе впервые сделана попытка объяснить механизм студнеобразования при получении мармеладо-желейных масс на основе теории ДЛФО.

В горячей фруктово-желейной массе студнеобразующее вещество находится в растворенном состоянии. Его молекулы покрыты гидратными (сольватными) оболочками. Под действием теплового движения они беспорядочно перемещаются в дисперсионной среде, которой является водный раствор сахара, кислоты, экстрактивных веществ фруктово-ягодного пюре.

Карбоксильные группы пектиновых веществ способны диссоциировать на ионы, поэтому значи-

тельная часть молекул представляет собой высокомолекулярные анионы, так как несут на своей поверхности отрицательный заряд с величинной потенциала. Вокруг пектиновых молекул возникает электрическое поле, которое притягивает из раствора катионы и отталкивает анионы. Следовательно, в водной оболочке, покрывающей пектиновые молекулы, образуется двойной электрический слой толщиной $1/X$, где X — величина, обратная ДЭС.

Водные растворы студнеобразователей относятся к лиофильным дисперсным системам. Их лиофильность обусловлена тем, что на поверхности молекул пектиновых веществ, других студнеобразователей находится много полярных групп. На границе раздела таких веществ с водной фазой возникает низкое межфазное натяжение, поэтому высокомолекулярные вещества, к которым относятся студнеобразователи, не обнаруживают значительной тенденции к ассоциации, поскольку агрегирование мицелл не сопровождается значи-

тельным выигрышем энергии Гиббса. Это служит качественным обоснованием термодинамической устойчивости лиофильных систем. В таких дисперсных системах тенденция к агрегированию практически отсутствует или настолько мала, что преодолевается интенсивным тепловым движением молекул.

Чтобы вызвать агрегирование молекул студнеобразователя, необходимо повысить межфазное натяжение на границе частица—вода. Это достигается присутствием сахара, который повышает поверхностное натяжение водных растворов. Следовательно, чем больше концентрация сахара в дисперсионной среде, тем выше межфазное натяжение на границе макромолекул студнеобразователя с жидкой фазой, тем сильнее тенденция частиц дисперсной фазы к ассоциации и агрегированию.

Когда энергия взаимодействия молекул дисперсионной среды друг с другом значительно превосходит энергию их взаимодействия с веществом дисперсной фазы, среда будет способствовать сильному притяжению между частицами дисперсной фазы [1].

Экспериментально установлено, что процесс студнеобразования пектиновых веществ при производстве мармелада протекает с достаточной скоростью, когда концентрация сахара в жидкой фазе соответствует насыщенному раствору при 70°C. При добавлении сахара в жидкую фазу яблочного пюре поверхностное натяжение дисперсионной среды повышается, увеличивается разность полярностей между средой и мицеллами студнеобразователя, что способствует их агрегированию.

Полярность пектиновых веществ зависит от их строения. Чем выше степень этерификации молекулы, тем ниже ее сродство с водой и меньше полярность. Такие пектиновые вещества обладают большей склонностью к ассоциации и, следовательно, лучшей студнеобразующей способностью [2].

В достаточно концентрированных растворах при 70–75°C в результате броуновского движения молекулы пектина могут сближаться и сталкиваться. На броуновское движение частиц в воде и других полярных средах с высокой диэлектрической проницаемостью влияют силы молекулярного, электростатического, гидродинамического и других взаимодействий. Энергия взаимодействия между мицеллами пропорциональна их размерам.

Влияние тех или других сил зависит от расстояния между частицами. При $h \rightarrow 0$ и $h \rightarrow \infty$ преобладают силы притяжения. В зависимости от расстояния h величина вандерваальсовых сил F_v изменяется по уравнению [3]:

$$F_v(h) = -\frac{A}{12\pi h^2}, \quad (1)$$

где A — константа Гаммакера.

На промежуточных расстояниях при достаточно больших значениях φ_0 и $1/\chi$ преобладают силы электростатического отталкивания. Согласно теории ДЛФО их величина $F_{эл}$ выражается уравнением [3]:

$$F_{эл}(h) = 64kT \frac{C}{\chi} th^2 \left(\frac{ze\varphi_0}{4kT} \right) e^{-\kappa h}, \quad (2)$$

где C — концентрация электролита, моль/л;
 z — валентность ионов;

e — заряд электрона;

φ_0 — потенциал диффузного слоя.

Результирующая энергия взаимодействия между мицеллами с учетом дисперсионных сил притяжения и ионноэлектростатического отталкивания может быть получена суммированием выражений (1) и (2):

$$F(h) = F_v(h) + F_{эл}(h). \quad (3)$$

Графическое изображение суммарной потенциальной энергии взаимодействия пектиновых мицелл по теории ДЛФО представлено на рис. 1.

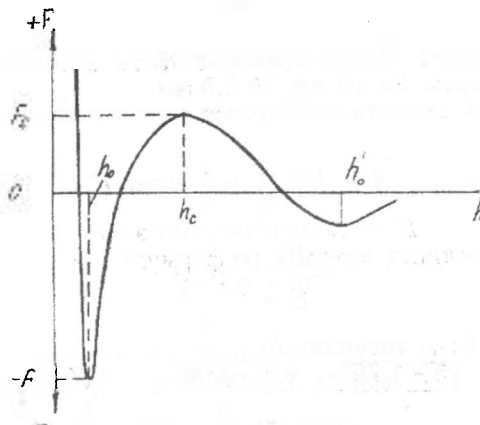


Рис. 1

Пектиновые вещества состоят из смеси пектина, пектиновых и пектовой кислот, кроме того, отличаются по степени полимеризации молекул. В их молекулах может находиться больше или меньше свободных карбоксильных групп, которые диссоциируют на ионы. Поэтому в растворе они представляют неодинаково заряженные мицеллы. Можно допустить присутствие и незаряженных частиц, например, полностью этерифицированную молекулу пектина. Такие пектиновые мицеллы при сближении на расстояние h_0 под действием сил притяжения коагулируют в дальней потенциальной яме. При "дальней" коагуляции образуется структура с контактами через прослойку жидкой фазы. Она мало прочна, легко разрушается и тиксотропно восстанавливается, когда система находится в покое.

Скорость "дальней" коагуляции зависит от размера и концентрации пектиновых молекул, их поверхностного потенциала, концентрации электролита, кинетической энергии молекул, температуры дисперсионной среды, вязкости, гидродинамического сопротивления при сближении макромолекул.

Молекулы пектиновых веществ, несущие на своей поверхности электрический заряд, при сближении на расстояние, при котором происходит перекрытие их диффузных слоев, взаимоотталкиваются. Чтобы произошла коагуляция таких молекул, они должны за счет энергии теплового движения преодолеть энергетический барьер высотой $F_c = F(h_c)$. Если высота барьера значительно превосходит среднюю энергию теплового движения пектиновых мицелл, то вероятность его преодоления и, соответственно, скорость коагуляции практически равны нулю.

При введении в дисперсионную среду индифферентного электролита, например органической

кислоты, без изменения заряда поверхности мицелл φ_0 уменьшается толщина диффузного слоя $1/X$ и его заряд φ_δ , что в соответствии с уравнением (2) снижает энергию отталкивания. При определенных пороговых концентрациях электролита, которые тем меньше, чем больше валентность ионов, толщину диффузного слоя можно уменьшить до критического значения, при котором высота энергетического барьера станет равной нулю. Заряд диффузного слоя φ_δ существенно зависит от величины pH и с понижением pH дисперсионной среды резко падает. При pH 3,5 $\varphi_\delta \rightarrow 0$ [4]. Зависимости пластической прочности мармеладной массы при содержании сахара 70% от pH среды и от времени студнеобразования при различных pH (1 — 3,0; 2 — 3,2; 3 — 2,8; 4 — 3,4; 5 — 3,6; 6 — 3,8) представлены на рис. 2 и 3.

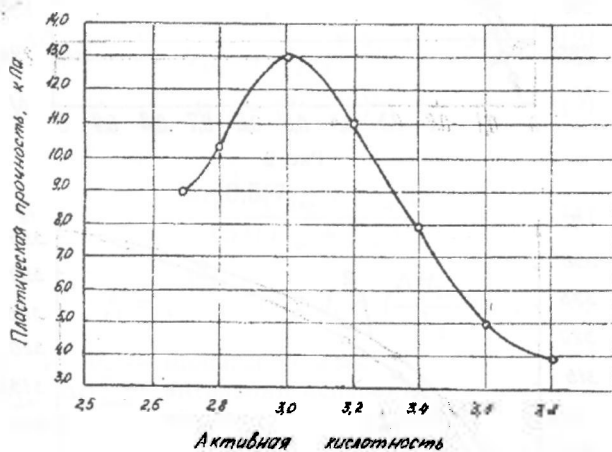


Рис. 2

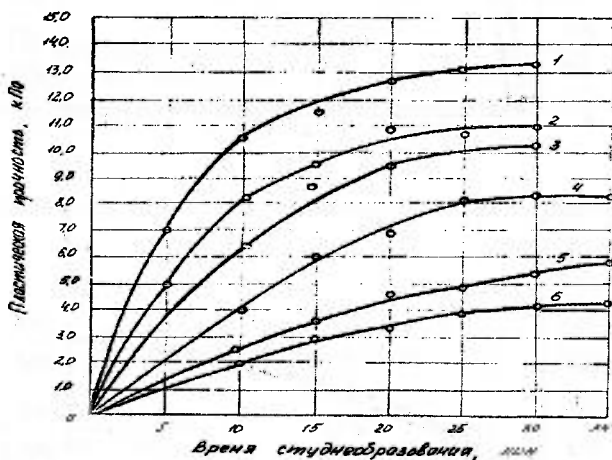


Рис. 3

Из экспериментальных данных, полученных инженером Серовой Е.В., следует, что максимальная скорость студнеобразования и прочность студня при содержании сахара в мармеладной массе 70% достигаются при pH 3,0.

При высоких температурах дисперсионной среды кинетическая энергия пектиновых молекул превосходит высоту энергетического барьера F_c и при сближении на расстояние h_c они попадают в поле значительных сил притяжения. Силы притяжения между молекулами на расстоянии h_c на два порядка выше сил притяжения в дальней потенциальной

яме, поэтому жидкая прослойка между молекулами вытесняется и происходит непосредственный контакт по оголенным участкам, что обуславливает прочность и эластичность студня.

Таким образом, регулируя добавлением в систему электролита высоту энергетического барьера, можно управлять скоростью коагуляции пектиновых молекул и получать студни с заданными физическими свойствами. При полном исчезновении энергетического барьера каждое столкновение молекул приводит к их сцеплению, что отвечает порогу "быстрой" коагуляции.

Благодаря тому, что макромолекулы пектина имеют значительную длину и гибкость и могут входить в состав различных ассоциатов, в мармеладной массе образуется пространственная сетка. Для застудневания растворов высокомолекулярных веществ характерно, что связи образуются не по концам отдельных молекул, как это происходит при коагуляции коллоидных частиц, а могут возникать между любыми участками гибких макромолекул, лишь бы на них имелись группы, которые могут взаимодействовать друг с другом.

Для ассоциации пектиновых молекул с низкой степенью этерификации требуется меньше сахара и кислоты, но обязательно присутствие в растворе ионов Ca^{++} или Mg^{++} . Адсорбция потенциалопределяющих ионов снижает заряд на поверхности макромолекул, что существенно уменьшает энергетический барьер, силы отталкивания и способствует агрегированию молекул.

В результате описанных взаимодействий между пектиновыми молекулами образуется ячеистая структура, пронизывающая всю массу. Свободное пространство структурного каркаса заполняется дисперсионной средой, которая адсорбционно связывается с сеткой каркаса.

После формирования студня происходит постепенное упрочнение пространственной сетки за счет взаимодействия полярных, ионизирующих групп макромолекул. При этом образуются гомеополарные, гетерополарные, водородные связи, которые упрочняют структуру каркаса. Происходит упорядочение отдельных участков молекул. Эти участки обычно ориентируются параллельно друг другу, так как такое расположение способствует уменьшению свободной энергии системы.

ВЫВОД

Обосновано новое представление механизма образования студня. Определена роль в нем сахара и кислоты.

Установлено, что максимальная скорость студнеобразования и прочность студня достигаются при pH среды 3,0.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яминский В.В., Пчелин В.А., Амелина Е.А., Шукин В.Д. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. — М.: Химия, 1982. — 184 с.
2. Зубченко А.В. Дисперсные системы кондитерского производства. — Воронеж, 1993. — 159 с.
3. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. — М.: Наука, 1986. — 204 с.
4. Ексорова Д., Захарцева М. Поверхностные силы в тонких пленках. — М.: Наука, 1979. — С. 186.

Кафедра технологии хлебопекарного, кондитерского и макаронного производств

Поступила 16.02.95