

М.Н. Гошанская, Е.А. Фетисов, В.В. Червецов, А.Г. Галстян

РАЗВИТИЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ КОНСЕРВИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВЛАЖНОСТЬЮ НА МОЛОЧНОЙ ОСНОВЕ

В обзоре рассмотрены понятия растворимости, осмоса, осмотического давления. Предложена классификация осмотически деятельных веществ по их составу и свойствам, применимая к технологиям продуктов с промежуточной влажностью на молочной основе, а также показана перспектива расширения ее доминантных характеристик для последующей интеграции в рамках пищевой отрасли в целом.

Растворы, осмос, осмотически деятельные вещества, продукты с промежуточной влажностью.

Введение

Одним из факторов полноценного обеспечения населения продуктами питания является их длительная хранимостойчивость. При увеличении сроков хранения пищевых продуктов одновременно важно стремиться к минимизации интенсивности технологических процессов с целью максимального сохранения пищевой и биологической ценности исходного сырья. Наиболее комплексно эти задачи решаются в технологиях консервирования продуктов с промежуточной влажностью, что подтверждает перспективность и актуальность соответствующих исследований в области молочных консервов.

Целью работы является анализ основных понятий осмоса с позиции их последующей интеграции в область технологий консервирования продуктов с промежуточной влажностью на молочной основе.

Обсуждение

Известно, что под термином *консервирование* (от лат. *conservatio* – сохранение) в той или иной интерпретации подразумевается обработка пищевых субстанций с целью предохранения их от порчи при длительном хранении. Соответственно, *консервы* – пищевые субстанции, специально обработанные с длительным сроком хранения. Под специальной обработкой подразумевается комплексная технология переработки, гарантирующая безопасность и стабильность качественных показателей упакованной консервированной пищевой продукции на весь период длительного хранения, и совокупность посттехнологических мероприятий, обеспечивающих условия, при которых происходят допустимые минимальные качественные изменения (в рамках значения нормируемого показателя) консервированного сырья, полуфабриката или готового продукта.

В основе консервирования пищевых продуктов заложены принципы прекращения/замедления биологических и сопутствующих им биохимических процессов [1–3] за счет использования различных технологических приемов. Так, эффект консервирования сгущенных молочных консервов с сахаром обеспечивается сочетанием принципов осмо- и термоанабиоза. При этом хранимостойчивость этого класса продуктов технологически обеспечивается за счет внесения осмотически деятельного вещества (в практике молочно-консервной промышленности чаще всего применяется сахароза), а также наличия

процесса термической обработки и регламентируемых условий посттехнологического хранения. Под хранимостойчивостью следует понимать объективную качественную характеристику продукта, выражающую существенную определенность объекта в совокупности характеристических свойств в течение определенного промежутка времени и набора условий. Осмоанабиоз как результирующий для большинства сгущенных молочных (молокосодержащих) консервов принцип непосредственно базируется на следующих понятиях: растворимость и осмотическое давление [3, 4].

Растворимость – способность вещества образовывать с другим (-ими) веществом (-ами) гомогенные смеси с молекулярной дисперсностью компонентов [3, 5]. В данной работе рассматриваются только растворимые вещества, что соответствует области научных интересов.

Давление насыщенного пара над «идеальными растворами» можно выразить с помощью закона Ф. Рауля:

$$p_i = p_i^0 x_i, \quad (1)$$

где p_i – парциальное давление насыщенного пара компонента i над раствором, Па; p_i^0 – парциальное давление насыщенного пара чистого компонента i , Па; x_i – мольная доля растворителя в растворе.

Из соотношения (1) следует, что в результате взаимодействия растворителя и растворенного вещества парциальное давление пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем [3–5]. Более низкий химический потенциал молекул растворителя в растворе обуславливает понижение давления паров над поверхностью раствора.

При рассмотрении термодинамических свойств растворов принято пользоваться следующим соотношением:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^{(0)}}, \quad (2)$$

где a_i – активность компонента.

Вышеуказанная разность химических потенциалов обуславливает явление осмоса. Осмос (от греч. *osmos* – давление) – самопроизвольное разбавление раствора при его контакте с чистым растворителем [5, 6]. Это разбавление происходит путем взаимной диффузии в противоположных направлениях молекул растворителя и растворенного вещества и обусловлено стремлением системы к термодинамиче-

скому равновесию. Механизм осмоса заключается в том, что любой раствор представляет собой химическое соединение молекул растворителя и растворенного вещества, при этом одна молекула растворенного вещества может связывать и стремится к связыванию неопределенно большого количества молекул растворителя. Силы, связывающие молекулы растворителя и растворенного вещества, в основном электростатические [3, 4, 6].

Исходя из соотношения (1) определяют и значения осмотического давления идеальных растворов. Осмотическое давление – термодинамический параметр, характеризующий стремление раствора к самопроизвольному разбавлению при контакте с чистым растворителем [5, 6]. Иными словами, это дополнительное давление, которое надо приложить к раствору для того, чтобы предотвратить поступление в него растворителя через полупроницаемую мембрану. Осмотическое давление является косвенной характеристикой сродства растворителя к растворенному веществу [3] и измеряется уравновешивающим его противодействием, т.е. избытком гидростатического давления со стороны раствора, препятствующего диффузионному потоку чистого растворителя в раствор. Этот фактор обуславливает термодинамическое равновесие раствора и растворителя, разделенных полупроницаемой перегородкой [3, 4].

Для идеального раствора величина осмотического давления описывается уравнением Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT, \quad (3)$$

где c – концентрация раствора, мольная доля растворенного вещества в растворе; R – газовая постоянная (8,3144 Дж/(моль · К)); T – абсолютная температура, К.

Осмотическое давление в идеальных растворах не зависит от природы растворителя и растворенных веществ, при постоянной температуре оно определяется только числом «кинетических элементов» в единице объема раствора [4, 6, 7]. Тенденция системы выравнивать химические потенциалы во всех частях своего объема и перейти в состояние с более низким уровнем свободной энергии вызывает осмотический перенос вещества.

Физический смысл понятия «активность» в настоящее время окончательно не ясен, поэтому теоретическое вычисление активности для многокомпонентных систем на сегодняшний день невозможно. В связи с этим для ее вычисления приходится прибегать к специальным методам. В особой степени это относится к растворам электролитов.

Помимо активности, часто оперируют понятием «коэффициента активности» γ_i , который представляет собой отношение активности к соответствующей мольной доле:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}. \quad (4)$$

Соответственно для реальных систем уравнение (3) приобретает вид:

$$\pi = \gamma_i cRT. \quad (5)$$

С достаточно более высокой точностью осмотическое давление реальных растворов может быть описано уравнением Я. Ван Лаара:

$$\pi = -\frac{RT}{V} \ln a_i \quad (6)$$

где V – молярный объем чистого растворителя, м³/моль.

Для большинства реальных растворов даже полумпирическое вычисление значения активности невозможно, поэтому приходится прибегать к экспериментальным методам.

Соответственно основной задачей консервирования пищевых продуктов на основе биологического принципа анабиоза является снижение «доступности» воды для физико-химических и биологических реакций порчи, т.е. максимально возможное повышение осмотического давления данного продукта, что достигается добавлением или концентрацией осмотически деятельных веществ.

Для более точного разграничения данных веществ по различным модификационным признакам применительно к молочно-консервной промышленности предлагается классификация, представленная на рис. 1.

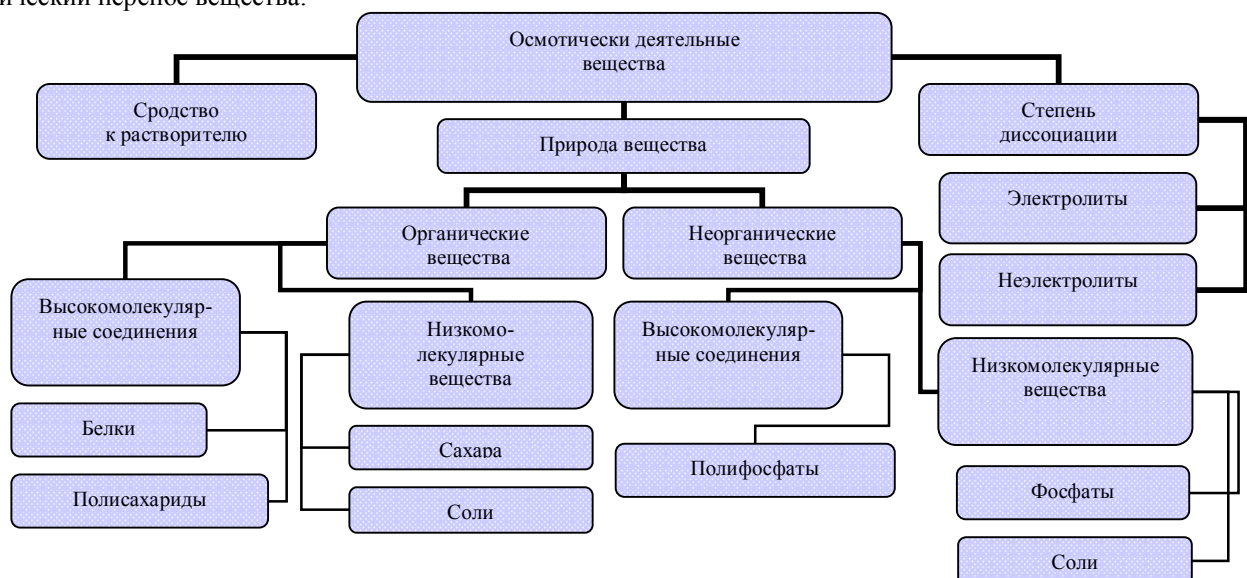


Рис. 1. Классификация осмотически деятельных веществ по их составу и свойствам

По средству к растворителю: вещества, имеющие в составе молекулы большее количество гидрофильных группировок ($-\text{COOH}$, NH_2 , OH , SH), будут сильнее понижать химический потенциал (свободную энергию Гиббса) растворителя и, соответственно, создавать большее осмотическое давление.

По природе вещества: 1. *Неорганические вещества.*

1.1. *Низкомолекулярные вещества (НМВ).* Применяемые в молочно-консервной промышленности вещества являются в основном электролитами, что обеспечивает высокое осмотическое давление растворов.

1.2. *Высокомолекулярные соединения (ВМС).* Их можно отнести к электролитам, что, несмотря на их большую молекулярную массу, обуславливает их достаточно большую эффективность.

2. *Органические соединения.*

2.1. *НМВ. Моносахариды и олигосахариды* являются чрезвычайно слабыми электролитами, поэтому их осмотическое давление пропорционально концентрации. Различия в коэффициентах активности определяется структурой молекулы. Способность создавать более высокое осмотическое давление возрастает также пропорционально величине молекулярной массы. *Органические соли* также являются электролитами. Их свойства аналогичны свойствам неорганических солей.

2.2. *ВМС. Белки.* Осмотическое давление зависит от аминокислотного состава конкретного белка: чем больше аминокислота содержит свободных гидрофильных групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$), тем более высокое осмотическое давление будет создавать белок в растворе. Аналогично и простые белки будут более осмотически деятельными, чем сложные, а также чем белки, имеющие глобулярную структуру, так как у сложных белков часть гидрофильных групп «занята».

Полисахариды. Являются менее осмотически деятельными по сравнению с моносахаридами и олигосахаридами. Здесь стоит отметить, что полисахариды, переходя в агрегатное состояние – гель, значительно больше повышают осмотическое давление раствора, так как образуются многочисленные водородные связи [4, 5].

Следует отметить, что существенное значение имеет величина молекулярной массы ВМС и НМВ. Малая подвижность больших макромолекул и малая скорость диффузионных процессов обуславливают их устойчивость, процесс же растворения связан с перемещением молекул [5, 6]. Следовательно, малый вес молекулы обуславливает большую ее подвижность и, следовательно, большую растворимость, что приводит к образованию в растворе более высокого осмотического давления, чем веществами с большим молекулярным весом, так как с увеличением молеку-

лярного веса химических соединений подвижность молекул уменьшается [5]. Для химических превращений, которые невозможны без непосредственного контакта между молекулами реагирующих веществ, тем более требуется перемещение, диффузионное проникновение одного компонента в массу другого. Очевидно, что небольшие молекулы низкомолекулярных соединений, будучи значительно подвижнее макромолекул, гораздо легче подвергаются химическим и физико-химическим превращениям, следовательно, процесс растворения протекает легче.

По степени диссоциации: различие в свойствах данного класса веществ обусловлено спецификой процесса растворения. Распад электролитов на отдельные ионы обеспечивает стабильно большое значение осмотического давления.

На практике при разработке рецептуры целесообразно предварительно проводить теоретический расчет необходимого количества вносимого осмотически деятельного вещества. Ниже приведен пример расчета количества фруктозы в рецептуре сгущенного молока содержащего продукта для геродиетического питания. При этом фруктоза в продукте должна обеспечить то же осмотическое давление, что и сахароза в классических технологиях сгущенных молочных консервов с сахаром. Исходные данные: молекулярная масса фруктозы равна 180 Д, молекулярная масса сахарозы 342 Д. Таким образом, для того чтобы повысить осмотическое давление в соответствующем растворе сахара, концентрация фруктозы должна быть равна: $180/342 = 0,53$ от концентрации сахарозы. При этом нужно учитывать, что молекула сахарозы содержит 8 групп $-\text{OH}$, а фруктоза 5 групп $-\text{OH}$, то есть предположительно 1 моль сахарозы повышает осмотическое давление $8/5 = 1,6$ раза сильнее, чем 1 моль фруктозы. Следовательно, для достижения равного осмотического давления концентрация фруктозы должна составлять $0,53 \cdot 1,6 = 0,85$ от концентрации сахарозы. Данная концентрация теоретически должна способствовать получению в продукте осмотического давления в диапазоне 22...25 МПа.

Экспериментально было установлено, что концентрация фруктозы, необходимая для достижения того же осмотического давления в смеси, что и сахарозы с концентрацией 42 %, равна 35,7 %. Иными словами, соотношение концентраций равно 0,89, что отвечает первоначальному предположению с погрешностью 4,5 % [8].

Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод о том, что развитие технологий консервов на молочной основе с промежуточной влажностью непосредственно связано с исследованием и систематизацией осмотически деятельных веществ, выявлением закономерности их влагоудерживающей способности.

Список литературы

1. Федеральный закон № 88 «Технический регламент на молоко и молочную продукцию (с изменением)». – М.: Ось-89, 2009. – 160 с.
2. Гинзбург, А.С. Массовообменные характеристики пищевых продуктов / А.С. Гинзбург и др. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. – 280 с.
3. Флауменбаум, Б.Л. Основы консервирования пищевых продуктов. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. – 272 с.

4. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1964. – 574 с.
5. Курс физической химии: учеб. пособие. В 2 т. Т. 1 / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин и др. – М.: Химия, 1964. – 624 с.
6. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 1–2 / гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. энцикл., 1988–1990.
7. Глинка, Н.Л. Общая химия: учеб. пособие для вузов / под ред. В.А. Рабиновича. – Л.: Химия, 1984. – 704 с.
8. Гошанская, М.Н. Активность воды растворов фруктозы / М.Н. Гошанская, Е.А. Фетисов, А.Н. Петров, И.А. Радаева, С.Н. Туровская, А.Г. Галстян // Техника и технология пищевых производств. – 2010. – № 3. – С. 100–106.

ГНУ ВНИМИ Россельхозакадемии,
115093, Россия, Москва, ул. Люсиновская, 35.
Тел./факс: (495) 236-02-36
e-mail: conservlab@mail.ru

SUMMARY

M.N. Goshchanskaya, E.A. Fetisov, V.V. Chervetsov, A.G. Galstyan

Scientific bases development of conservation of milk-based products with intermediate humidity

In this review the concepts of solubility, osmosis, and osmotic pressure have been evaluated. The classification of osmotically active substances based on their composition and properties applicable to technology of milk-based products with intermediate humidity has been suggested. The prospect of expansion of its dominant characteristics for the future integration not only in the area of dairy industry, but in the area of food industry in general has been shown.

Solutions, osmosis, osmotically active substances, products with intermediate humidity.

All-Russia dairy research institute (VNIMI),
35, Lusinovskaya street, Moscow, 115093, Russia
Phone/Fax: +7(495) 236-02-36
e-mail: conservlab@mail.ru

