

LÊ NGỌC TÚ (Chủ biên)
LƯU DUẨN, LƯƠNG HỒNG NGA, PHAN THANH TÂM

TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ SÀI GÒN
KHOA CÔNG NGHỆ THỰC PHẨM

Kính tặng!

**CƠ SỞ CỦA PHƯƠNG PHÁP
TẠO CẤU TRÚC
CHO CÁC SẢN PHẨM THỰC PHẨM**

VL 0025 84

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Nội.

cho phép bằng văn bản của

17/BKHN

Khác với các sản phẩm hóa học thông thường khác, các sản phẩm thực phẩm thường có hai đặc trưng: có giá trị dinh dưỡng và có giá trị cảm quan.

Giá trị dinh dưỡng là giá trị bên trong hay nội hàm thâm sâu của mỗi thực phẩm, còn giá trị cảm quan là thuộc tính bên ngoài của thực phẩm đó. Giá trị cảm quan thường là tổ hợp các tính chất về hình thái, về kết cấu, về cấu trúc, về màu sắc và về mùi vị của mỗi thực phẩm. Nếu như giá trị dinh dưỡng có tính chất tĩnh thì giá trị cảm quan có tính chất động. Các tính chất cảm quan này có được là do các hợp phần hóa học trong thực phẩm tương tác hài hòa với nhau trong những điều kiện gia công nhiệt ẩm xác định của công nghệ sản xuất thực phẩm. Các thực phẩm dạng rắn thường có độ cứng, độ giòn, độ dẻo, độ đàn hồi, độ dai hay độ xốp nhất định. Đó là các tính chất lưu biến của cấu trúc gel của một vật thể rắn xác định. Các thực phẩm dạng lỏng phải có độ hòa tan và độ nhớt xác định nào đó. Ngoài ra, các thực phẩm còn có cấu trúc nhũ tương và cấu trúc bọt. Vì thế, phần chủ yếu của cuốn sách được dành để trình bày những vấn đề sau:

– Đôi nét về hệ thống keo của các thực phẩm.

– Tầm quan trọng của các liên kết yếu trong việc hình thành các cấu trúc của các sản phẩm thực phẩm.

– Tính chất chức năng công nghệ của một số hợp phần hóa học quan trọng trong các thực phẩm.

– Các phương pháp tạo cấu trúc cho các sản phẩm thực phẩm.

– Một số phương pháp đo cấu trúc cho các sản phẩm thực phẩm.

Cuốn sách có thể làm giáo trình học tập và tài liệu tham khảo cho sinh viên đại học năm cuối cũng như học viên cao học ngành Công nghệ thực phẩm, Công nghệ sinh học trường Đại học Bách Khoa Hà Nội nói riêng và các trường đại học, cao đẳng có ngành Công nghệ thực phẩm nói chung.

Cuốn sách được biên soạn bởi các tác giả:

– Lê Ngọc Tú, Lưu Duẩn: Chương 1, 2, 3, 4.

– Lê Ngọc Tú, Lương Hồng Nga: Chương 5, 6, 7, 8, 9.

– Phan Thanh Tâm, Lương Hồng Nga, Lê Ngọc Tú: Chương 10.

Các tác giả xin trân trọng cảm ơn Nhà xuất bản Bách Khoa Hà Nội đã tạo điều kiện cho cuốn sách sớm ra mắt bạn đọc.

Cuốn sách chắc chắn còn nhiều thiếu sót, các tác giả rất cảm ơn và mong muốn nhận được các ý kiến đóng góp của bạn đọc.

Quốc gia Việt Nam

sản phẩm thực phẩm / Lê
n Thanh Tâm. - H. : Bách

BKH0044p-CIP

CÁC TÁC GIẢ

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU.....	3
Chương 1. ĐẠI CƯƠNG VỀ CÁC SẢN PHẨM THỰC PHẨM.....	7
1.1. Mấy nét đại cương về thực phẩm.....	7
1.2. Phân loại thực phẩm.....	8
1.3. Mỗi thực phẩm một hệ thống keo.....	8
1.4. Sự hấp phụ từ một dung dịch keo.....	11
1.5. Sự kết hợp của các tác nhân hoạt động bề mặt trong keo thực phẩm.....	12
Chương 2. VAI TRÒ CỦA CÁC LIÊN KẾT HÓA HỌC YẾU TRONG VIỆC TẠO CẤU TRÚC CHO CÁC SẢN PHẨM THỰC PHẨM.....	16
2.1. Đặc trưng của các liên kết hóa học.....	16
2.2. Lực tích điện.....	18
2.3. Các lực Van der Waals.....	18
2.4. Liên kết hydro.....	21
2.5. Tương tác kỵ nước.....	23
2.6. Đặc trưng của các liên kết yếu.....	23
Chương 3. CƠ SỞ CỦA PHƯƠNG PHÁP TẠO CẤU TRÚC VÀ TRẠNG THÁI CHO THỰC PHẨM.....	25
3.1. Tính chất chức năng của các hợp phần thực phẩm.....	25
3.2. Phân hạng các tính chất chức năng.....	26
3.3. Ảnh hưởng của các pha phân tán khác nhau đến các tính chất chức năng.....	29
3.4. Phương pháp luận về các tính chất chức năng.....	31
Chương 4. TÍNH CHẤT HYDRAT HÓA.....	3
4.1. Các tương tác giữa nước và các hợp phần.....	3
4.2. Ảnh hưởng của các chất hòa tan đến các tính chất của nước.....	3
4.3. Ảnh hưởng của sự hydrat hóa đến cấu trúc và độ linh động chuỗi mạch của các chất hòa tan cao phân tử.....	3
4.4. Ảnh hưởng của các yếu tố chính đến các tính chất hydrat hóa.....	3

	Chương 5. TÍNH CHẤT LIÊN HỢP VÀ TÍNH CHẤT TẠO CẤU TRÚC.....	41
	5.1. Các lực tham gia vào tương tác phân tử và tương tác giữa các hạt (các tiểu phần).....	41
.....3	5.2. Chuyển động của các hạt (tiểu phần)	41
.....7	5.3. Quá trình khử bền của các hạt phân tán.....	42
.....7	5.4. Các gel khác nhau thu được từ các cao phân tử	45
.....8	5.5. Động học của sự đông tụ.....	45
.....8	Chương 6. TÍNH CHẤT TẠO CẤU TRÚC CỦA PROTEIN.....	47
.....11	6.1. Sự tạo gel của protein.....	47
.....12	6.2. Các giai đoạn của sự tạo gel protein.....	48
	6.3. Tính chất tạo gel của một số protein thực phẩm	51
VIỆC	Chương 7. TÍNH CHẤT TẠO CẤU TRÚC CỦA CÁC POLYSACCHARIDE..	53
.....16	7.1. Khái quát chung về các polysaccharide.....	53
.....16	7.2. Các tính chất làm dày của các polysaccharide	53
.....18	7.3. Các tính chất tạo gel của các polysaccharide	55
.....18	7.4. Cấu trúc và tính chất tạo gel của các carrageenan.....	57
.....21	7.5. Tính chất tạo gel của alginat và của pectin có độ methoxyl hóa thấp (Pectin LM). Mô hình hộp trứng.....	60
.....23	7.6. Sự tạo gel của pectin có độ metyl hóa cao (HM)	63
.....23	7.7. Gel hỗn hợp	63
.....25	7.8. Tính chất tạo gel đặc biệt của tinh bột.....	64
.....25	7.9. Sự tạo kết cấu của các polysaccharide từ vi sinh vật.....	67
.....26	7.10. Tính chất tạo kết tủa của các galactomanan	69
.....28	7.11. Đặc trưng sử dụng của các glycan trong thực phẩm	70
.....30	Chương 8. CÁC TÍNH CHẤT BỀ MẶT	76
.....31	8.1. Sức căng bề mặt.....	76
.....31	8.2. Hấp phụ ở bề mặt liên pha các phân tử chất hoạt động bề mặt	77
.....33	8.3. Tính chất nhũ hoá.....	80
ch	8.4. Các tính chất tạo bọt.....	93
.....34	8.5. Hệ phức hợp: Nhũ tương tương phòng hay các bọt béo được nhũ hoá	97
.....35		

8.6. Các tương tác protein và sự cạnh tranh ở bề mặt liên pha.....	97
Chương 9. CÁC PHƯƠNG PHÁP TẠO CẤU TRÚC.....	99
9.1. Cơ sở hóa sinh của sự tạo cấu trúc	99
9.2. Kỹ thuật tạo cấu trúc bằng cơ nhiệt và bằng nhiệt	101
9.3. Tạo kết cấu bằng phương pháp hóa học	116
9.4. Tạo kết cấu bằng phương pháp enzym	119
Chương 10. PHƯƠNG PHÁP ĐO LƯỜNG CÁC TÍNH CHẤT LƯU BIẾN CỦA THỰC PHẨM.....	124
10.1. Các tính chất lưu biến của thực phẩm	124
10.2. Chuyển pha trong thực phẩm.	130
10.3. Các phép đo chính	132
10.4. Giới thiệu máy đo cấu trúc thực phẩm và phương pháp phân tích bộ cấu trúc thực phẩm TPA (Texture Profile Analysis).....	137
10.5. Phương pháp đo các tính chất lưu biến của thực phẩm bằng các thiết bị chuyên dụng.....	140
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	158

.....	97
.....	99
.....	99
.....	101
.....	116
.....	119
BIẾN	
.....	124
.....	124
.....	130
.....	132
ộ cấu trúc	
.....	137
ết bị	
.....	140
.....	158

Chương 1

ĐẠI CƯƠNG VỀ CÁC SẢN PHẨM THỰC PHẨM

1.1. Mấy nét đại cương về thực phẩm

Ăn uống là phần rất quan trọng trong đời sống con người. “Người ta phải ăn rồi mới có thể nói đến chuyện văn chương, triết học, khoa học. Vì thế chúng ta thường nghe những câu thành ngữ “đi thực vi tiên”, “có thực mới vực được đạo”. Quả vậy, để tồn tại và phát triển, lao động và sáng tạo, hằng ngày cơ thể con người phải được cung cấp cái ăn và đồ uống, hay nói gọn là thực phẩm với lượng đầy đủ. Xã hội càng phát triển thì việc sản xuất ra thực phẩm ngày càng phát triển và đòi hỏi vì sau nhu cầu giải quyết chuyện đói no, các thực phẩm còn phải ngon, không độc, dễ tiêu hoá, đẹp mắt và hấp dẫn. Mỗi dân tộc, mỗi vùng miền thường đặc hữu những thực phẩm phù hợp với thời tiết, phong tục, tập quán và truyền thống của mình.

Vì vậy, ngày nay thế giới các thực phẩm trên toàn cầu rất dồi dào và phong phú. Từ những sản phẩm có tính nguyên sơ, tự nhiên như các củ, quả, sữa bò, sữa dê... thu lượm được từ trồng trọt và chăn nuôi, đến những sản phẩm đã kinh qua chế biến: như bánh mì, bánh bao, bánh xu xê, bánh chưng, bánh tét, sữa chua, pho mát, xúc xích, patê, giò chả, rượu vang, rượu quả, bia ... với hình dáng, mẫu mã, màu sắc và hương thơm đặc trưng. Hơn nữa, từ một sản phẩm nguyên sơ ban đầu, người ta có thể chế tác ra hàng trăm, hàng ngàn các sản phẩm khác nhau. Chẳng hạn, từ sữa bò, người ta đã chế tác ra hơn hai ngàn loại pho mát khác nhau. Và cũng thật khó hình dung khi từ tinh bột đậu xanh, người ta đã chế tác ra đủ các loại miến mà nếu mỗi người mỗi ngày thử nếm một loại thì từ khi lọt lòng cho đến tuổi “thất thập cổ lai hy” mới có thể nếm hết được các loại.

Nhìn chung, các sản phẩm thực phẩm có một số nét chung như sau;

1. Các sản phẩm thực phẩm ít khi chứa một, mà thường là tổ hợp nhiều hợp phần hóa học khác nhau cho dù có hợp phần với hàm lượng rất ít, có hợp phần có sẵn trong nguyên liệu và cũng có hợp phần được thêm vào.

2. Các hợp phần hóa học cấu tạo nên một thực phẩm thường ổn định và chủ yếu là những hợp phần có giá trị dinh dưỡng và cần thiết cho sức khoẻ con người. Đó là các protein, các glucit, các lipid, các vitamin và các muối khoáng.

Các hợp phần cao phân tử như protein, tinh bột, các polysaccharide thường tham gia vào tạo cấu trúc, hình dáng, trạng thái, độ đặc, độ cứng, độ dai, độ dẻo. Các hợp phần thấp phân tử như axit amin, đường, muối khoáng ... thì lại tham gia vào việc tạo ra màu sắc, hương thơm và tính cảm vị đặc thù cho thực phẩm trong quá trình chế biến, nhất là trong quá trình chế biến nhiệt.

3. Các thực phẩm, ngoài giá trị dinh dưỡng còn phải có giá trị cảm quan. Nếu như các giá trị dinh dưỡng thể hiện nội hàm thâm sâu bên trong thì giá trị cảm quan lại biểu hiện đặc tính bên ngoài và tính thương phẩm của sản phẩm.

1.2. Phân loại thực phẩm

Dựa vào trạng thái, có thể chia ra thực phẩm thành dạng rắn và dạng lỏng.

Dựa vào kết cấu, có thể chia thực phẩm thành các dạng:

- Dạng lỏng: Thực phẩm dạng lỏng thường có độ nhớt nhiều hoặc ít.
- Dạng gel: Thực phẩm dạng gel có tính dẻo, đôi khi có tính đàn hồi, có độ đặc và dễ nóng chảy ra khi ở nhiệt độ của miệng. Ví dụ gel gelatin, gel tinh bột, gel pectin.
- Dạng sợi: thực phẩm dạng sợi khi có mặt sợi protein, sợi cellulose, sợi tinh bột.
- Dạng tập hợp các tế bào trương nước, chất lỏng của chúng sẽ giải phóng ra khi nhai. Ví dụ các quả và rau mọng nước, một số thịt...
- Dạng sánh nhờn, trơn. Ví dụ như mỡ, chocolate, một số pho mát.
- Dạng khô, bờ có cấu tạo hạt hoặc tinh thể như bích quy, đường kính...
- Dạng trong, có thể tan chậm trong miệng. Ví dụ các loại kẹo đường.
- Dạng xốp như ruột bánh mì, kem bọt.

Có điều là khi sắp xếp các thực phẩm thành các dạng này, một mặt người ta muốn thiết lập một mối tương quan giữa kết cấu với các hợp phần hóa học và mặt khác với các yếu tố cấu trúc.

1.3. Môi thực phẩm một hệ thống keo

Môi thực phẩm là một hệ thống keo gồm nhiều hợp phần và nhiều pha. Thường người ta phân biệt hai kiểu thực thể (entity) chính: Các hạt (particle) và các cao phân tử (macromolecule). Các hạt có thể có hình cầu (bóng bột khí, giọt dầu, giọt nước), hình gần cầu (các cầu béo, cầu protein, hạt tinh bột). Kích thước của các hạt có thể từ nanomet (mixen của các chất hoạt động bề mặt), micromet (giọt nhũ tương) đến milimet (các bóng bột). Các hạt có thể tồn tại dưới dạng các thực thể phân tán riêng biệt hoặc có thể dính lại với nhau để tạo ra các dạng tập hợp có kích thước và cấu trúc khác nhau. Các hạt không có hình cầu có thể có mặt dưới dạng hình kim, hình que

ong tham
Các hợp
việc tạo
chế biến,

quan. Nếu
m quan lại

ong.

có độ đặc
gel pectin.
hình bột.
hông ra khi

L..

ất người ta
và mặt khác

pha. Thường
cao phân tử
(nước), hình
hạt có thể từ
i tương) đến
hân tán riêng
x và cấu trúc
in, hình que

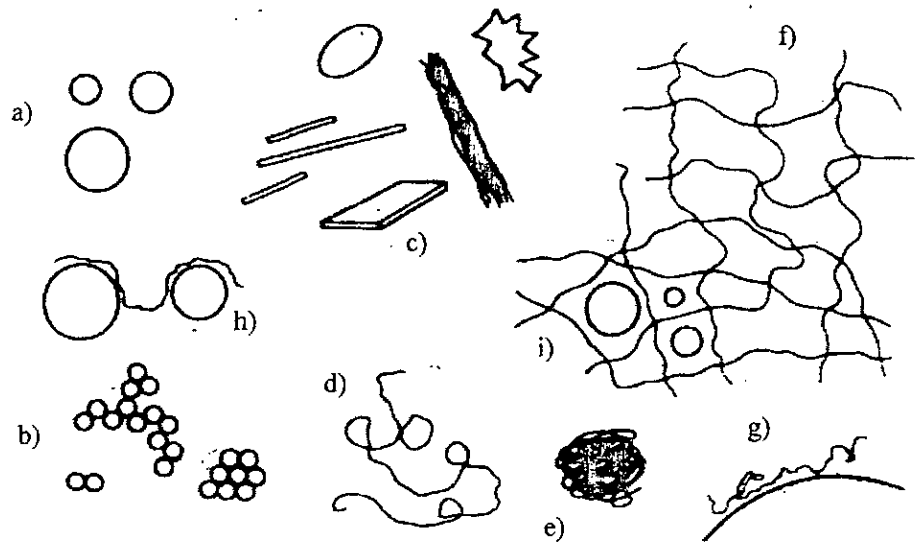
(các tinh thể đá, tinh thể chất béo, hoặc tinh thể đường), hình sợi màng mỏng hoặc hình cầu bị biến dạng bởi lực cơ học.

Các cao phân tử thực phẩm có thể có tổ chức chặt (protein hình cầu) hoặc không có tổ chức tạo thành dạng chuỗi (như nhiều polysaccharide và protein bị biến tính) có khối lượng phân tử từ vài chục dalton đến hàng triệu dalton...

Các tập hợp cao phân tử hoặc tập hợp các hạt có thể tạo thành mạng lưới gel có kích thước rất lớn.

Các cao phân tử (nhất là protein) có thể tự hấp thu vào bề mặt các hạt rắn, các bóng bột hoặc tạo thành cầu nối giữa các thực thể này và do đó cũng góp phần vào hiện tượng tập hợp...

Các hạt cũng có thể bị nhốt vào trong một mạng lưới của các cao phân tử (một gel được làm đầy) (hình 1.1).



Hình 1.1. Các thực thể có cấu trúc thường gặp trong các keo thực phẩm.

- | | |
|-------------------------------|---|
| a) Các hạt hình cầu phân tán | f) Các cao phân tử liên kết lại tạo thành một gel |
| b) Các hạt hình cầu tập hợp | g) Các cao phân tử bị hấp phụ vào trên bề mặt của một hạt |
| c) Các hạt không có hình cầu | h) Các phân tử tạo nên một cầu nối giữa hai hạt |
| d) Các cao phân tử vô tổ chức | i) Các hạt bị nhốt trong một mạng lưới cao phân tử |
| e) Cao phân tử tổ chức chặt | |

Các thực thể của keo thực phẩm có thể tồn tại ở trạng thái vật lý khác nhau: các tinh thể rắn hoặc vô định hình, các giọt chất lỏng hoặc các bóng bột.

Như vậy, có thể coi thực phẩm là những tập hợp các hạt và các cao phân tử khác nhau phân tán dưới trạng thái có tổ chức vi thể và siêu vi thể khác nhau.

Đa phần các keo thực phẩm về cơ bản là những nhũ tương cho dù còn có những pha phân tán khác (đặc biệt là không khí) có thể đi vào nhũ tương trong một giai đoạn chế biến sau này. Ngay cả những nhũ tương dầu trong nước, về bề ngoài là đơn giản như sữa đồng hóa hoặc mayonnaise cũng bao gồm các hạt protein phân tán trong pha nước.

* Một keo thực phẩm thường có một độ bền, có nghĩa là không quan sát thấy bất kỳ một xu hướng thay đổi cấu trúc nào. Do đó, một nhũ tương thực phẩm là bền nếu số lượng và tổ chức của các giọt chỉ thay đổi một cách chậm chạp và không thể cảm nhận được theo thời gian.

Đối với nhũ tương có hàm lượng pha phân tán cao thì hiện tượng tạo váng, kết tụ và hợp dính cũng như các quá trình đảo pha liên tiếp là rất quan trọng.

Các nhũ tương “tạm thời” (éphémère) được tạo ra bằng cách khuấy mạnh hai chất lỏng nguyên chất không trộn lẫn nhau được, còn bọt thì được tạo ra bằng cách khuấy một chất lỏng nguyên chất, cả hai thường rất không bền... Để có được một nhũ tương hoặc một bọt bền thì phải có một chất hoạt động bề mặt để bảo vệ cho các giọt hoặc các bóng bọt mới được tạo ra không bị hợp dính trực tiếp lại. Hợp chất này là tác nhân nhũ hóa hoặc tải nhân tạo bọt. Chất làm bền là một hợp chất hóa học hoặc một hỗn hợp các hợp chất có thể làm cho một keo thực phẩm có một độ bền trong thời gian dài song không nhất thiết phải bằng cơ chế hấp phụ. Một polysaccharide có khối lượng phân tử cao như carrageenan hay xanthan là chất làm bền mà không phải là chất nhũ hóa vì nó không thể được dùng một mình để tạo một nhũ tương mà duy nhất chỉ để làm bền một nhũ tương đã được tạo ra trước đó. Còn protein tác dụng làm bền chủ yếu nhờ các thuộc tính của màng mỏng liên pha của chúng, do đó chúng vừa là chất nhũ hóa vừa là chất làm bền. Tác dụng làm bền chính của các polysaccharide cao phân tử là do tạo ra được một gel hoặc là do làm biến đổi được độ nhớt của pha phân tán nước.

Các nhũ tương và các bọt cũng có thể được làm bền bằng các hạt tích tụ lại trên bề mặt liên pha “dầu – nước” và bề mặt liên pha “không khí – nước”.

Trong nhũ tương, các giọt của pha phân tán thường được bảo vệ khỏi sự hợp dính tốt hơn nếu các hạt dễ bị “nhúng ướt” bởi pha liên tục và do đó chúng nằm ở mặt ngoài của liên pha dầu – nước. Góc tiếp xúc θ sẽ xác định khả năng làm bền được hoặc làm mất bền được một keo. Các nhũ tương “dầu trong nước” đều được làm bền bởi các hạt háo nước ($\theta < 90^\circ$), trong khi đó nhũ tương “nước trong dầu” thì được làm bền bởi các hạt kỵ nước ($\theta > 90^\circ$). Mayonnaise có chứa các hạt lòng đỏ trứng và margarin có chứa các tinh thể chất béo là những ví dụ về nhũ tương thực phẩm được làm bền theo cách này (hay còn gọi là sự làm bền pickering). Các bọt sữa như kem đánh quậy chủ yếu được làm bền bởi lớp cầu béo vốn từng phần được

phân tử khác

đều còn có
trong một
bề ngoài là
phân tán

sắt thấy bất
bền nếu số
phân tử cảm nhận

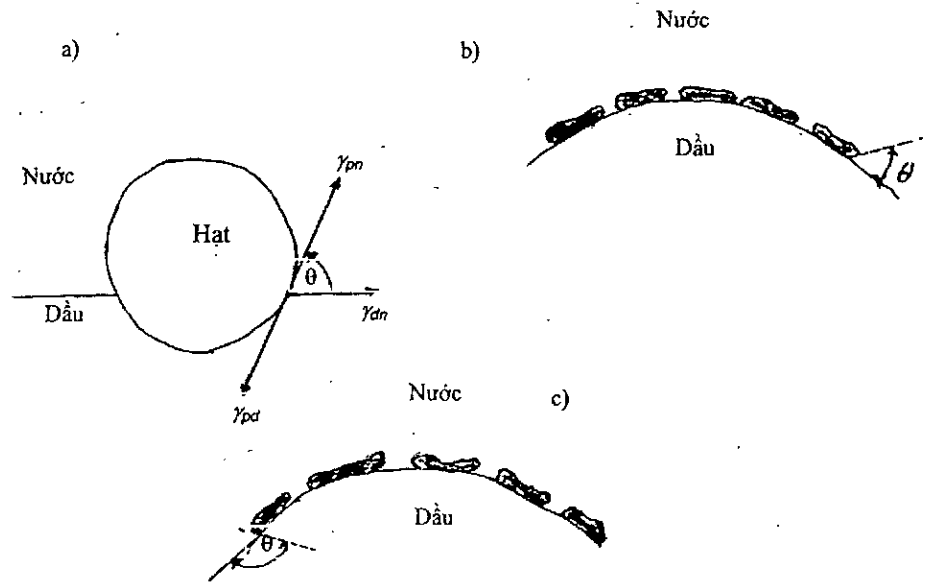
đỏ vàng, kết

đẩy mạnh hai
a bằng cách
lực một nhũ
cho các giọt
lạt này là tác
lực hoặc một
trong thời gian
có khối lượng
đi là chất nhũ
hạt chỉ để làm
a chủ yếu nhờ
chất nhũ hóa
phân tử là do
nước.

tích tụ lại trên

đề khô sự hợp
chúng nằm ở
năng làm bền
nước" đều được
trong dầu" thì
các hạt lỏng đó
nhũ tương thực
(ng). Các bọt sữa
lông phân được

tập hợp lại nên có khả năng dính các bọt khí trong khi đánh quậy, do đó ngăn cản được sự dính kết của các bọt khí này.



Hình 1.2. Sự minh họa cơ chế làm bền một nhũ tương bằng các hạt rắn.

a) Xác định góc tiếp xúc θ đối với các hạt hình cầu đơn giản nằm ở bề mặt liên pha "dầu - nước" nhờ sức căng bề mặt liên pha hạt - dầu γ_{pd} , sức căng bề mặt liên pha hạt - nước γ_{pn} và sức căng bề mặt liên pha dầu - nước γ_{dn} .

b) Giọt một nhũ tương dầu trong nước được làm bền bởi các hạt nhúng ướt được bởi nước ($\theta < 90^\circ$).

c) Giọt một nhũ tương nước trong dầu được làm bền bởi các hạt nhúng ướt được bởi dầu ($\theta > 90^\circ$).

1.4. Sự hấp phụ từ một dung dịch keo

Quá trình hấp phụ có vai trò quyết định trong sự hoạt động của các keo thực phẩm. Hấp phụ là hiện tượng mà theo đó các phân tử chất hoà tan (hoặc các hạt phân tán) tích tụ lại trên một bề mặt với nồng độ cao hơn nồng độ có được khi các phân tử hoặc các hạt được phân tán một cách đơn giản trong hệ thống. Người ta thường coi các phân tử nhỏ được hấp phụ một cách thuận nghịch vì sự vận chuyển chúng đi đến bề mặt liên pha và đi khỏi bề mặt liên pha xảy ra trong một khoảng thời gian ngắn hơn thời gian dùng trong quan sát bằng thực nghiệm. Sự hấp phụ của các phân tử chất hoà tan có kích thước nhỏ có thể được mô tả bằng các phương trình của nhiệt động học các trạng thái cân bằng. Tuy nhiên, với những cao phân tử hoặc với những hạt, quá trình

hấp phụ thường được coi là không thuận nghịch, bởi lẽ trong trường hợp này khoảng thời gian hấp phụ hoặc thời gian sắp xếp lại trên bề mặt có thể sẽ dài hơn so với thời gian quan sát.

1.5. Sự kết hợp của các tác nhân hoạt động bề mặt trong keo thực phẩm

Nhiều chất hoạt động bề mặt là lưỡng tính, có nghĩa là mỗi phân tử gồm hai phần tách biệt: một đầu có ái lực với môi trường nước và đầu kia có ái lực với môi trường không phải nước (phi nước). Có thể biểu diễn chất hoạt động bề mặt bằng công thức chung RX , ở đây R là một chuỗi alkyl gồm từ 10 đến 20 cacbon và X nhóm có cực hoặc ion.

Bảng 1.1 ghi tên chung và tên IUPAC của một số nhóm alkyl tận cùng quan trọng nhất và bảng 1.2 là một số ví dụ về chất hoạt động bề mặt thường gặp phân bố thành bốn nhóm: phi ion, anion, cation và lưỡng tính (đa phần các chất hoạt động bề mặt thực phẩm là phi ion hoặc lưỡng tính, nhiều chất gồm hai chuỗi alkyl).

Bảng 1.1. Tên của các axit cacboxylic no và không no mạch thẳng, từ đây có thể tạo ra các đầu cuối của chất hoạt động bề mặt

<i>Công thức</i>	<i>Tên IUPAC</i>	<i>Tên chung</i>
$C_{12}H_{25}COOH$	Dodecanoic	Lauric
$C_{14}H_{29}COOH$	Tetradecanoic	Myristic
$C_{16}H_{33}COOH$	Hexadecanoic	Palmitic
$C_{17}H_{35}COOH$	Heptadecanoic	Margaric
$C_{18}H_{37}COOH$	Octadecanoic	Stearic
$C_{18}H_{35}COOH$	Cis-9-Octadecanoic	Oleic
$C_{18}H_{33}COOH$	Cis,Cis 6,9Octadecanoic	Linoleic
$C_{18}H_{31}COOH$	Cis,Cis, Cis 3,6,9Octadecanoic	Linolenic

Đa phần các chất hoạt động bề mặt thực phẩm đều có bản chất phi ion (không ion) hoặc lưỡng tính. Nhiều chất gồm hai chuỗi alkyl.

Khi hoà tan các phân tử chất hoạt động bề mặt vào nước, các nhóm tận cùng có thể là đối tượng cho một sự tách biệt với dung môi rồi dẫn đến tạo thành các mixen (micelle). Ở nồng độ chất hoạt động bề mặt thấp, các mixen có hình gân cầu và mỗi mixen có chứa từ 50 đến 100 phân tử ở trạng thái cân bằng động với các monomer cá thể. Ở nồng độ chất hoạt động bề mặt cao, các mixen tùy điều kiện có thể có một cấu

khoảng
với thời

trong

gồm hai
với môi
sàng công
nhóm có

đang quan
phân bố
động bề

có thể

chung

ion (không

lên cùng có
các mixen
cầu và mỗi
monomer cá
có một cầu

trúc hình trụ, có dạng đĩa hoặc dạng phẳng. Các mixen là những ví dụ của các keo kết hợp, lớp keo cũng gồm các bóng bọt (vesicule), các lớp kép (bicouche) và các màng sinh học.

Bảng 1.2. Một số chất hoạt động bề mặt

Kiểu	Vi dụ
Phi ion	Dodecyl Octaoxyethylene Ether (C ₁₂ E ₈)C ₁₂ H ₂₅ (OCH ₂ CH) ₈ OH
Anion	Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ ⁻ Na ⁺ Aerosol OT (DSS)[C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅)CH ₂ CO ₂] ₂ C ₂ H ₅ SO ₃ ⁻ Na ⁺ Axit Stearic C ₁₈ H ₃₇ CO ₂ ⁻ H ⁺
Cation	Bromua hexadecyltrimethylamon C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (CH ₃) ₃ Br ⁻
Lưỡng ion (zwiterion)	Phosphatidylcholine (Lecithin) [C ₁₂ H ₂₅ CO ₂] ₂ C ₂ H ₅ CH ₂ PO ₄ ⁻ CH ₂ - CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃

Các keo kết hợp khác với các keo cô điển (bền giả) ở chỗ chúng tạo ra được các trạng thái bền nhiệt động của hệ thống nước - chất hoạt động bề mặt. Sự lớn lên của các keo kết hợp thường là tức thời, ngược lại, với các keo thông thường, sự lớn lên của các hạt thường được kiểm soát bởi các quá trình tạo nhân. Sự tổ chức hình học của phân tử và các lý do về năng lượng làm cho các cấu trúc được tạo ra bởi keo kết hợp thường bị hạn chế về kích thước của các hạt, do đó tương ứng với các keo có kích thước nhỏ. Các mixen và các bóng bọt là những thực thể mềm và uyển chuyển là bởi lực duy trì giữa chúng: các phân tử chất hoạt động bề mặt được kết hợp lại không phải bằng liên kết đồng hóa trị hoặc ion hóa mà bằng tổ hợp các liên kết yếu: liên kết hydro, tương tác kỵ nước (ưa béo), Van der Waals và lực Coulomb. Các thay đổi về nhiệt độ, pH hoặc lực ion đều làm biến đổi cân bằng vốn dễ phá vỡ của các lực giữa các phân tử cấu tạo nên tập hợp, do đó làm thay đổi kích thước và hình dạng tối ưu, làm giảm nhẹ (làm thu nhỏ) năng lượng tự do toàn phần của hệ thống.

Trong nhũ tương thực phẩm pha dầu thường được cấu tạo nên từ các triglyceride, chính xác hơn là từ một hỗn hợp các triglyceride và một lượng nhỏ các lipid khác, thường là các chất hoạt động bề mặt. Đặc trưng về tổ chức phân tử của các lipid phụ thuộc vào ba thông số phân tử:

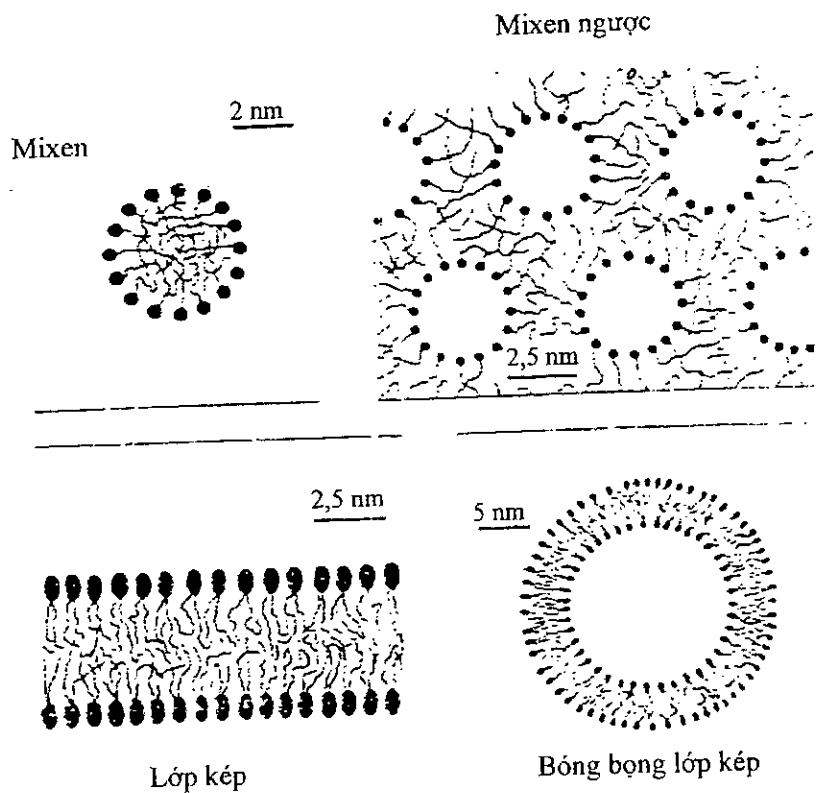
- Thể tích v của các chuỗi hydrocacbon.
- Diện tích tối ưu a₀ bị chiếm bởi đầu có cực vốn có tác dụng thu nhỏ năng lượng tự do ở bề mặt liên pha hydrocacbon - nước.

- Chiều dài tới hạn l_c của chuỗi hydrocarbon mà ngoài giới hạn này chuỗi hydrocarbon không thể được coi là ở thể lỏng nữa.

Đối với những lipid tự tập hợp lại tạo thành những mixen hình cầu thì diện tích bề mặt a_0 phải đủ lớn và thể tích v phải đủ nhỏ để bán kính r của mixen không vượt quá chiều dài l_c của chuỗi. Đối với một số tập hợp M , sự sắp xếp hình học sẽ là:

$$M = \frac{4\pi r^2}{a_0} = \frac{4\pi r^3}{3v}, \quad r = \frac{3v}{a_0} \quad (1)$$

Hệ thức này có nghĩa là điều kiện sắp xếp phân tử $r \leq l_c$ được thỏa mãn nếu $\frac{v}{a_0 l_c} \leq \frac{1}{3}$. Sodium dodecyl sulfat (SDS) là một ví dụ của chất hoạt động bề mặt tạo ra được mixen theo kiểu này. Các mixen của SDS có các đặc trưng sau: $M = 57$, $v = 0,35 \text{ nm}^3$, $a_0 = 0,62 \text{ nm}^2$, $r = l_c = 1,7 \text{ nm}$ và $\frac{v}{a_0 l_c} = \frac{1}{3}$.



Hình 1.3. Các keo kết hợp được tạo thành bởi các chất hoạt động bề mặt đơn chuỗi (các mixen và các mixen ngược) và bởi các chất hoạt động bề mặt chuỗi kép (các lớp kép và các bóng bong lớp kép). Hai vạch ngang chỉ thước tỷ lệ gần đúng của các cấu trúc.

này chuỗi

thì diện tích
lớn vượt quá

(1)

hóa mất nếu

đạt tạo ra được

$$v = 0,35 \text{ nm}^3$$



ép
mặt đơn chuỗi
mặt chuỗi kép
úc.

Trong một dung dịch có chứa các mixen, các chuỗi ưa béo (lipophile) đều hướng vào phía trong của các tập hợp, còn các đầu có cực hoặc đã ion hóa thì tiếp xúc với nước.

Hình 1.3 cho thấy lược đồ của cấu trúc mixen và của ba kiểu cấu trúc chính khác được tạo ra bởi các phân tử lưỡng tính: mixen ngược, lớp kép và bóng bong. Kiểu cấu trúc thực sự được tạo ra phụ thuộc vào các đặc tính của dung môi (nhiệt độ, nồng độ muối...) và cấu trúc hóa học của chất hoạt động bề mặt - tích điện hoặc trung tính, chuỗi đơn (monocaténaire) hoặc chuỗi kép (bicaténaire), háo nước hoặc kỵ nước... Việc xem xét sự sắp xếp hình học là rất quan trọng để xác định được cấu trúc nào thuận lợi nhất về phương diện nhiệt động học.

Các chất hoạt động bề mặt có một đầu tích điện có nghĩa là chiếm một diện tích hiệu quả a_0 lớn nên sẽ tạo được các mixen hình cầu. Việc thêm các chất điện ly sẽ gây che khuất một phần các lực đẩy tĩnh điện giữa các đầu và do đó sẽ làm cho các giá trị a_0 bé đi hơn. Các chất hoạt động bề mặt có một đầu kích thước nhỏ $\frac{1}{3} < \frac{v}{a_0 l_c} < \frac{1}{2}$

thường có xu hướng tạo ra những cấu trúc hình trụ. Trong thể loại này, người ta nhận thấy có các chất hoạt động bề mặt ion đơn chuỗi (có lực ion cao) và nhiều chất phi ion hoặc lưỡng tính. Chẳng hạn, khi có mặt NaCl 0,6M, SDS sẽ tạo ra các tập hợp hình trụ có kích thước lớn $M = 1000$.

Các chất hoạt động bề mặt tạo ra được các lớp kép thường là những chất không thể tự tổ chức thành mixen hình cầu hoặc hình trụ có kích thước nhỏ một cách dễ dàng vì diện tích a_0 của đầu bé hoặc vì các chuỗi hydrocacbon quá cồng kềnh. Vì vậy khi các chất hoạt động bề mặt có hai chuỗi alkyl thì xu hướng tạo ra các lớp kép rất mạnh

$$\frac{1}{2} \leq \frac{v}{a_0 l_c} \leq 1, \text{ khi } \frac{v}{a_0 l_c} = 1 \text{ các lớp kép phẳng có xu hướng tự tạo ra song khi } \frac{v}{a_0 l_c} < 1$$

thì sự tạo ra lớp kép hình cầu khép kín (các bóng bong) lại dễ dàng. Quả vậy, trong một cấu trúc lớp kép khép kín, các hiệu ứng tạo mép, tạo bờ bị loại bỏ khi số tập hợp đạt đến mức độ rất lớn ($M \sim 10^3 - 10^4$), đứng trên quan điểm entropy là khá thuận lợi. Cuối cùng đối với những lipid có điện tích đầu có cực rất bé hoặc có những chuỗi cồng

kềnh chứa nhiều nối đôi thì các giá trị $\frac{v}{a_0 l_c}$ là lớn hơn đơn vị. Những phân tử loại này

thường dễ tạo ra các mixen ngược hoặc bị tủa hoàn toàn một cách đơn giản. Giản đồ pha của các hệ chất hoạt động bề mặt trong các nhũ tương thực phẩm thường rất phức tạp.

Chương 2

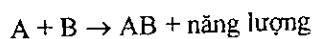
VAI TRÒ CỦA CÁC LIÊN KẾT HÓA HỌC YẾU TRONG VIỆC TẠO CẤU TRÚC CHO CÁC SẢN PHẨM THỰC PHẨM

Như chúng ta đều biết, các phân tử hữu cơ thường có cấu trúc được tạo nên bởi sự liên kết của các nguyên tử nhờ liên kết đồng hóa trị. Số lượng các liên kết đồng hóa trị mà một nguyên tử có thể thực hiện việc liên kết được gọi là hóa trị của nó.

Tuy nhiên, sự tổ chức của tế bào được thiết lập nên bằng sự tích tụ các phân tử này trong một thể tích rất hạn hẹp. Các liên kết chế ngự sự tổ chức này lại là một kiểu khác. Đó là các liên kết yếu: liên kết Van der Waals, liên kết kỵ nước, liên kết hydro và liên kết ion. Chúng là những liên kết duy nhất cho phép các cấu trúc tế bào và cao phân tử sinh học có được tính linh hoạt uyển chuyển dễ uốn và tính dẻo. Tất cả những liên kết này đều dựa trên lực hút giữa các điện tích và chính chúng như là những nhân tố tổ chức của cấu trúc các polypeptid, các tương tác protein ARN và ADN cũng như trong các phản ứng enzym – cơ chất. Các tương tác yếu này cũng chi phối sự tổ chức các màng sinh học và chi phối cả sự tương tác giữa chất mang thông tin và các receptor màng: chúng cũng có vai trò quan trọng trong việc tạo cấu trúc, tạo trạng thái, tạo gel, tạo nhũ tương và tạo ra các tính chất lưu biến cho sản phẩm thực phẩm.

2.1. Đặc trưng của các liên kết hóa học

Năng lượng của một liên kết (enthalpy) là bằng năng lượng cần thiết để phá hủy liên kết đó. Năng lượng của một liên kết có liên quan với chiều dài của liên kết, có nghĩa là có liên quan với khoảng cách giữa tâm của nhân hai nguyên tử tham gia vào liên kết (khoảng cách giữa các nguyên tử càng ngắn thì liên kết càng mạnh). Sự hình thành một liên kết giữa hai nguyên tử sẽ kéo theo sự giải phóng ra một năng lượng bên trong nhất định nào đó của mỗi một trong hai nguyên tử ở trạng thái tự do (A và B) và chuyển đổi nó thành một dạng năng lượng khác:



Sự phá vỡ một liên kết (có thể sản xuất ra nhiệt năng chẳng hạn) thường đòi hỏi một lượng năng lượng đúng bằng năng lượng tạo thành liên kết đó.

Bảng 2.1. Enthalpy của liên kết

	H	C	N	O	Cl	S	P
H	436						
C	412	348*					
		612**					
		518 ^a					
N	388	305*	163*				
		613**	409**				
		890***	945***				
O	463	360*	(157)	146			
		743**		497			
Cl	431	338	200	203			
S	338	259			250	264	
P	322						172

*Chú thích: Liên kết đơn *, liên kết đôi **, liên kết ba ***, liên kết trong hợp chất vòng a. Đơn vị: kJ.mol⁻¹.*

Hằng số cân bằng của liên kết:

$$K_{eq} = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

Liên kết càng mạnh thì sự biến thiên năng lượng tự do ΔG của sự tạo thành liên kết càng lớn.

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq}$$

hay
$$K_{eq} = e^{\frac{\Delta G}{RT}}$$

Giá trị âm của ΔG có liên quan với phản ứng xảy ra tức thời.

Giá trị âm của ΔG kèm theo sự tạo thành một liên kết đồng hóa trị là rất lớn.

Phương trình của K_{eq} cho chúng ta thấy giá trị của nó khi ở trạng thái cân bằng các chất phản ứng có mặt ở trạng thái tự do sẽ có tỷ lệ ít.

Ngược lại, các liên kết yếu thì năng lượng liên kết bé hơn nhiều.

- Lực Van der Waals có $\Delta G = 4$ đến 8 kJ.mol^{-1} .

- Lực ion và liên kết hydro có $\Delta G = 13$ đến 30 kJ.mol^{-1} .

**YẾU
C**

được tạo nên bởi
liên kết đồng hóa
trị nó.

đều các phân tử
lại là một kiểu
liên kết hydro và
gạo và cao phân
tử cả những liên
hệ thống nhân tố
cũng như trong
sự tổ chức các
vị và các receptor
trạng thái, tạo gel.

M-0025&g

thiết để phá hủy
của liên kết, có
từ tham gia vào
g mạnh). Sự hình
đạt năng lượng bên
tự do (A và B) và

an) thường đòi hỏi

Sự hình thành hoặc phá vỡ một liên kết đồng hóa trị nói chung cần có một hệ xúc tác thường có liên quan với những protein enzym để cho quá trình tự tiến hành được trong khoảng thời gian tương hợp với sự điều hợp của quá trình này trong một chuỗi trao đổi chất. Trong khi đó, sự kiến tạo và sự phá hủy một liên kết yếu thường xảy ra trong phần mấy của giây. Trong hóa sinh không cần thiết phải có chất xúc tác để tăng tốc độ của những phản ứng này.

2.2. Lực tích điện

Các phân tử tích điện trong dung dịch sẽ tương tác theo định luật Coulomb:

$$F = \frac{k q_1 q_2}{D r^2}$$

Trong đó: F là lực tạo ra giữa các điện tích q_1 và q_2 phân cách nhau một khoảng r;

D là hằng số điện môi của môi trường;

k là một hằng số tỷ lệ ($8,99 \times 10^9 \text{ J.m.c}^{-2}$).

Các phân tử sinh học có thể coi như một tập hợp các hạt tích điện. Vì vậy có thể coi một cách gần đúng rằng các tương tác của chúng được xác định bởi luật tĩnh điện. Năng lượng kết hợp U của hai điện tích q_1 và q_2 cách nhau một khoảng r đã được cho bằng cách tích phân biểu thức của định luật Coulomb để xác định công cần thiết tách các điện tích này ra một khoảng vô tận.

Hằng số điện môi của nước rất lớn (78,5). Hằng số điện môi của một vùng phân tử rất khó đánh giá. Domen (domain vùng) bên trong của một protein hình cầu mà nước (dung môi) đã bị đẩy ra sẽ có một hằng số điện môi giữa 2 và 5. Năng lượng của một cầu muối giữa hai điện tích trái dấu (cặp ion) như chuỗi bên của một glutamat và chuỗi bên của một lysin cách nhau 4Å và trong một môi trường có hằng số điện môi là 4 sẽ là: -86 kJ.mol^{-1} ($e^- = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$). Tuy nhiên vì các ion tự do sẽ tương tác rất mạnh với dung môi nên năng lượng tự do của sự solvat hóa là gần với năng lượng tự do của sự tạo thành khi vắng mặt dung môi. Các cặp ion sẽ góp phần rất ít vào độ bền của các cấu trúc sinh học như độ bền của một protein.

2.3. Các lực Van der Waals

Các lực Van der Waals là những tương tác giữa các phân tử độc lập có các lớp điện tử đầy đủ. Các lực này thường bao gồm các lực hút (các tương tác dipol-dipol và tương tác dipol - dipol cảm ứng) và các lực phân tán (lực London).

Các phân tử có cực có thể được liên kết một cách yếu ớt bằng lực hút do các điện tích phân trái dấu, các điện tích này được cảm ứng theo cách không vĩnh cửu và được tạo ra do khoảng cách rất gần của các phân tử. Ở những khoảng cách rất ngắn

có một hệ
tiến hành
trong một
yếu thường
tác xúc tác để

colomb:

khoảng r,

Vì vậy có thể
luật tĩnh điện.
đã được cho
cần thiết tách

một vùng phân
hình cầu mà
lượng của
glutamat và
số điện môi là
tương tác rất
lượng tự
ít vào độ bền

lập có các lớp
dipol-dipol và

lực hút do các
vĩnh cửu và
cách rất ngắn

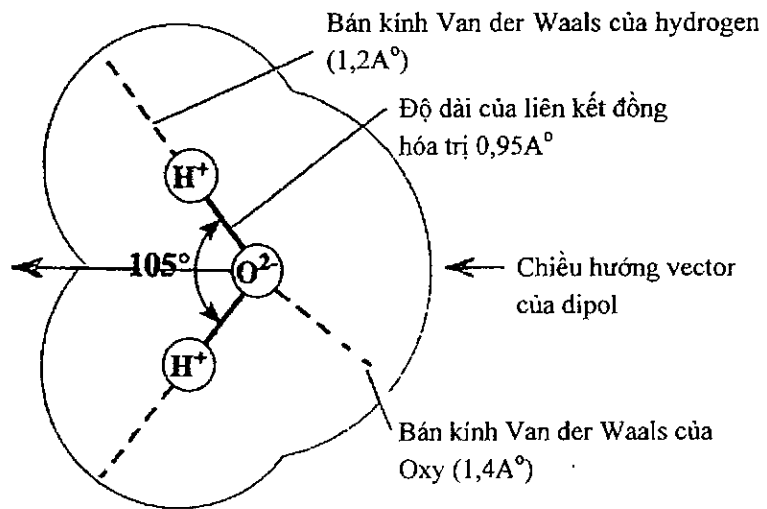
giữa các nhóm sẽ tạo ra những lực đẩy Van der Waals. Ở những khoảng cách đặc hiệu hay còn gọi là bán kính Van der Waals của mỗi nguyên tử các lực này sẽ tự cân bằng nhau.

2.3.1. Năng lượng liên kết và bán kính Van der Waals

Năng lượng của các liên kết Van der Waals giữa 2 nguyên tử cách nhau bằng tổng độ dài bán kính của chúng sẽ tăng lên cùng với kích thước của nguyên tử. Đối với những nguyên tử có kích thước trung bình, năng lượng của liên kết này sẽ cao hơn năng lượng nhiệt trung bình một ít ($\pm 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) khi ở 25°C . Ở nhiệt độ sinh lý, để tạo ra một liên kết có ý nghĩa giữa hai phân tử, các lực Van der Waals chỉ biểu hiện nếu có nhiều nguyên tử của hai phân tử tương tác với nhau. Điều này bao hàm một sự gắn giữ để khoảng cách giữa chúng không lớn hơn tổng bán kính của chúng. Điều đó sẽ xảy ra khi sự tạo thành một phân tử cho phép nó áp sát vào bề mặt của một phân tử khác. Một ví dụ điển hình của loại tương tác này là liên kết của một kháng nguyên vào paratope (vùng nhận biết của kháng nguyên) của một immunoglobulin.

2.3.2. Các tương tác dipol – dipol

Một dipol điện gồm hai điện tích q và $-q$ cách nhau một khoảng l được biểu diễn bằng một vectơ hướng đến điện tích dương. Độ lớn của vectơ hay là momen của dipol điện μ bằng $q.l$ được biểu thị bằng Dobai (debye) ($1\text{D} = 3,36.10^{-30} \text{ cm}$). Ví dụ của phân tử nước cho chúng ta thấy 1 momen lưỡng cực đã được tạo ra như thế nào. Hình 2.1 minh họa vị trí của hai điện tích dương so với tâm điện tích âm. Các điện tử được phân bố theo cách không bằng nhau và được liên kết chặt chẽ hơn với nguyên tử oxy.



Hình 2.1. Vị trí của hai điện tích dương so với tâm điện tích âm trong cấu trúc của một phân tử nước.

Tâm của các điện tích dương ở phía bên so với điện tích âm, tạo ra một momen lưỡng cực. Sự không bằng nhau trong phân phối và sự phân bố các điện tử cho phép xác định được các nguyên tử dương điện (có xu hướng mất các điện tử và mang điện tích phần dương δ^+) và các nguyên tử âm điện (có xu hướng nhận các điện tử và mang điện tích phần âm δ^-).

Các phân tử có một momen lưỡng cực được gọi là các phân tử có cực (dipol vĩnh cửu). Năng lượng tương tác giữa hai dipol vĩnh cửu tỷ lệ nghịch với lũy thừa bậc ba của khoảng cách giữa chúng (hình 2.2a).

a. Các tương tác giữa các dipol vĩnh cửu



b. Các tương tác giữa các dipol và dipol cảm ứng



c. Các lực phân tán London



Hình 2.2. Các tương tác dipol-lipol.

Chiều của các mũi tên tương ứng với sự biểu diễn một dipol điện trong hóa học sơ cấp.

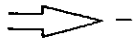
Sự gắn gũi phân tử giữa hai phân tử có cực và không cực có thể gây cho phân tử không cực bị cực hóa để tạo ra một dipol cảm ứng. Sự phân cách các điện tích ở đây thường bé hơn sự phân cách các điện tích ở các dipol vĩnh cửu. Kết quả là năng lượng

3 một momen
từ cho phép
và mang điện
từ và mang

có cực (dipol
lưu thừa bậc



0
δ



δ

liên trong hóa học

gây cho phân tử
ác điện tích ở đây
quá là năng lượng

tương tác và các liên kết hóa học được tạo ra bởi một dipol vĩnh cửu và tỷ lệ nghịch với lũy thừa bậc 6 của khoảng cách phân cách chúng (hình 2.2b).

Các tương tác giữa các dipol vĩnh cửu là rất quan trọng trong việc duy trì các cấu trúc của protein. Nhiều nhóm của chúng thường hiện diện một momen lưỡng cực. Đó là trường hợp nhóm cacbonyl và nhóm amid của bộ khung polypeptid. Các tương tác này thường yếu hơn các tương tác giữa các điện tích trái dấu. Hai nhóm cacbonyl cạnh nhau có dipol bằng $4,2 \times 10^{-30}$ cm được định hướng trong cùng một chiều và phân cách nhau một khoảng 5Å^0 , trong một môi trường có hằng số điện môi bằng 4 thì có một năng lượng tương tác bằng $-9,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

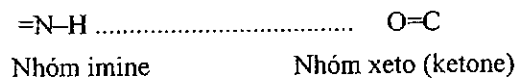
Nếu hằng số điện môi của môi trường là bé như trường hợp trong các domen protein không lộ ra ở dung môi thì các tương tác dipol-dipol chỉ là để duy trì cấu trúc không gian của một cao phân tử.

2.3.3. Các lực phân tán London

Các lực phân tán London thường được tạo ra bởi các chuyển động nhanh của các (điện tử) electron của các phân tử rất gần nhau cho dù là không có cực vẫn có một momen lưỡng cực yếu có thể phân cực hóa các electron của những nhóm lân cận nhau (rất gần nhau) (dipol cảm ứng). Nó sẽ tạo ra một lực hút rất yếu song rất nhiều, nên cuối cùng có thể phải tạo ra một ảnh hưởng đáng kể: đó là trường hợp của các protein mà ở đây vốn tạo ra được rất nhiều sự tiếp xúc giữa các nguyên tử.

2.4. Liên kết hydro

Một liên kết hydro thường được hình thành giữa một nguyên tử hydro vốn đã được liên kết bằng đồng hóa trị và tích điện dương với một nguyên tử tiếp nhận tích điện âm mang những cặp điện tử không liên kết và chính nó cũng đã được liên kết bằng đồng hóa trị. Chẳng hạn:



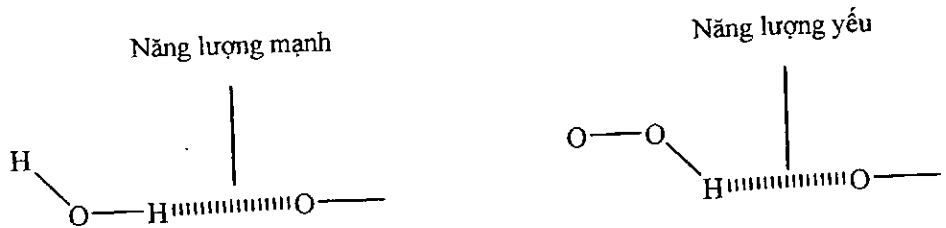
Thường được sơ đồ bằng: D-H... A, khoảng cách giữa D và A là $2,7 - 3,1\text{Å}^0$.

Các nguyên tử tham gia vào liên kết hydro có thể là những nhóm mang một điện tích (NH^+ , COO^-) hoặc ít hơn một đơn vị điện tích.

Trong sinh học, trong số các liên kết hydro, liên kết thường gặp nhất là liên kết có dính dáng đến nguyên tử H đã được liên kết bằng đồng hóa trị với oxy (O-H), với N (N-H) và hiếm gặp hơn với S (S-H).

Khi vắng mặt các phân tử nước xung quanh thì năng lượng của kiểu liên kết này vào khoảng $12 \text{ kJ.mol}^{-1} - 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Vì vậy, các liên kết hydro mạnh hơn các liên kết

Van der Waals. Hơn nữa, liên kết hydro thường rất định hướng và cảm ứng sự định hướng của các nguyên tử đối diện. Năng lượng liên kết tỷ lệ với góc định hướng được tạo ra bằng các vectơ vốn đã được tạo ra bằng các liên kết đồng hóa trị của các nhóm có dính liú trong liên kết



Hình 2.3. Tính chất định hướng của các liên kết hydro.

Các liên kết hydro rất quan trọng cho việc tạo cấu trúc các tập hợp cao phân tử: sự gấp nếp của cấu trúc polypeptid, cấu trúc bậc 4, sự liên kết của hai sợi ADN.

Các phân tử có khả năng tạo liên kết hydro đều hòa tan trong nước. Vì vậy các phân tử có cực như glucose, pyruvate đều có chứa nhiều nhóm và tất cả đều có khả năng tương tác bằng liên kết hydro với các phân tử nước. Mức độ hòa tan của mỗi chất có cực sẽ phụ thuộc vào năng lượng tương đối của liên kết giữa các phân tử nước và năng lượng liên kết giữa nước và chất hòa tan. Các chất này bằng sự khuấy động nhiệt, chúng sẽ có xu hướng tìm đến các bề mặt phân tử bổ sung và liên kết ở đây.

Các chất không cực không thể tạo ra liên kết hydro với dung môi có cực nên chúng không hòa tan trong dung môi này. Đó là trường hợp các lipid: các triglyceride và các steroid.

Như trên ta đã thấy các liên kết hydro có năng lượng liên kết thấp nên dễ dàng bị phá hủy khi nhiệt độ khoảng 30 – 40 °C. Thực tế cho thấy những thực phẩm chủ yếu có liên kết hydro thường dễ dàng tan chảy khi ở nhiệt độ của miệng. Ví dụ màng bao kẹo bằng gelatin...

Có điều là khi nhiệt độ càng thấp (gần 0 °C) thì liên kết hydro càng dễ tạo thành.

Tuy liên kết hydro yếu nhưng nếu số lượng rất nhiều thì lại rất quan trọng. Chẳng hạn độ bền của sợi kép ADN là do có sự liên kết hydro được thiết lập nên giữ các cặp base đối ứng giữa hai sợi. Hoặc độ dai và độ bền đứt của sợi bún, đặc biệt là của sợi miến đậu xanh chủ yếu là do các liên kết hydro được thiết lập nên dọc theo các chuỗi, phân tử amylose của tinh bột chập lại.

ứng sự định
hướng được
của các nhóm

ng yếu

|||||O——

hợp cao phân
sợi ADN.

ực. Vì vậy các
cả đều có khả
n của mỗi chất
tân từ nước và
ấy động nhiệt,
lây.

môi có cực nên
các triglyceride

nhân dễ dàng bị
hãm chủ yếu có
màng bao bọc

để tạo thành.

rất quan trọng.
thiết lập nên giữ
bún, đặc biệt là
nên đọc theo các

2.5. Tương tác kỵ nước

Xu hướng của nước là loại trừ các chất không cực khiến cho các chất này phải tạo ra giữa chúng các liên kết kiểu Van der Waals bằng một hiện tượng thường có tên là tương tác kỵ nước.

Biến thiên năng lượng tự do chuẩn ($\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$) đối với sự chuyển giao tương tác của một nhóm không cực từ một cao phân tử với dung môi đến một tương tác với một nhóm không cực khác của cùng một cao phân tử là luôn luôn âm. Đó chính là chuẩn số của các biến đổi tự phát. Điều đó gợi lên rằng kiểu chuyển giao này là thu năng lượng ($\Delta H > 0$) và đương nhiên giá trị của số hạng $-T\Delta S^\circ$ qui định giá trị luôn luôn âm của các ΔG của các tương tác kỵ nước. Tuy nhiên sự tổ chức phân tử bằng các tương tác kỵ nước tất phải làm tăng trật tự và do đó làm giảm entropy.

Vì các biến thiên entropy ($-\Delta S^\circ$) quan sát được không thể được giải thích bằng sự tổ chức của các nhóm không cực với nhau mà các biến thiên entropy đó chỉ có thể là do sự tăng độ vô trật tự của các phân tử dung môi là nước. Có thể giải thích điều này bằng việc các tương tác giữa nước với mỗi nhóm kỵ nước sẽ áp đặt một sự tổ chức các phân tử nước xung quanh nhóm đó và sự tổ chức này có thể mất đi do việc loại trừ nhóm kỵ nước khỏi môi trường nước. Quá trình này là hoàn toàn (toàn bộ) entropy. Do sự tổ chức này mà nó làm tăng mạnh entropy của dung môi.

Sự loại trừ các nhóm không cực khỏi pha nước (lực kỵ nước) là quyết định đối với cấu trúc của các cao phân tử (protein, axit nucleic...) và cấu trúc của các tập hợp cao phân tử dị thể như các màng sinh học.

2.6. Đặc trưng của các liên kết yếu

Năng lượng của các liên kết yếu sẽ bị giảm tỷ lệ nghịch với nhiệt độ. Quả vậy, khi tăng khuấy động nhiệt sẽ đối nghịch với hiệu ứng định hướng và hiệu ứng tổ chức của các liên kết yếu.

Hiện tượng này sẽ được sử dụng rộng rãi trong hóa sinh thực nghiệm: biến tính nhiệt và hồi tính của các protein trong dung dịch, sự phân ly của hai sợi ADN, hiện tượng lai hóa của hai chuỗi nucleotide và sự chính xác hóa sự bổ sung của chúng, các kỹ thuật đồng nhất hóa cấu trúc.

Các liên kết yếu thường có những đặc trưng sau:

1) Vận tốc hình thành các liên kết lớn nên không cần phải có một xúc tác để thiết lập hay phá hủy chúng.

2) Năng lượng của chúng (enthalpy) và tính đa dạng của chúng đủ để xác định các cấu trúc, các tổ chức phân tử và các hiện tượng nhận biết với đặc hiệu cao: chẳng hạn trong tương tác của một ligand peptid với một vùng mà sẽ bổ sung cho nó (như thể một receptor), nhiều epitop phân tử (vùng tổ chức phân tử rất hạn hẹp trong một cấu

trúc phức tạp) sẽ thiết lập nên giữa chúng các liên kết yếu nhằm đảm bảo cho sự sắp đặt bố trí của phức hệ. Cũng như vậy, sự nhận biết đặc hiệu của một kháng nguyên bởi một kháng thể được áp đặt bởi vô số liên kết yếu được thiết lập nên bằng cách bổ sung các cấu trúc của hai thể song hành (partenaire, partner).

3) Vai trò của các liên kết yếu khác nhau, nhất là vai trò của các tương tác kỵ nước là thể quyết định (determinant) để đảm bảo độ bền cho các tập hợp cao phân tử như các protein, axit nucleic, chất nhiễm sắc (chromatin) hoặc màng sinh học.

4) Năng lượng của các liên kết yếu không phải luôn luôn đủ để tạo nên các tương tác dẫn đến sự kết tinh các hợp phân tử bào hoặc tạo ra các mạng lưới phân tử cứng nhắc ngăn cản sự mềm dẻo, tính lưu hóa và các hiện tượng khuếch tán cần thiết cho sự duy trì hoạt tính sinh học.

5) Các phản ứng hóa sinh được xúc tác bởi các enzym phải được tiến hành với tính đặc hiệu và tính nhanh nhạy cao. Chính các liên kết yếu mới đảm bảo chỉ tiêu đó được hoàn thành. Vì thế liên kết enzym cơ chất (ΔG của liên kết là từ 5 đến 10 kJmol⁻¹) và sự giải phóng sản phẩm có thể thực hiện với một vận tốc lên tới 10⁶ vòng trong 1 giây.

6. Các tương tác giữa các phân tử hữu cơ nhỏ và protein, giữa các protein cũng như giữa các protein và ADN vốn có quan hệ trong sự điều hòa trao đổi chất. Chúng thường được dựa trên các liên kết yếu nhanh chóng được thiết lập song cũng dễ dàng thuận nghịch.

áo cho sự sắp
nguyên bởi
cách bổ sung

trung tác ky
cao phân tử
học.

để tạo nên các
lưới phân tử
th cần thiết

tiến hành với
bào chi tiêu đó
đến 10 kJmol^{-1})
 10^6 vòng trong

các protein cũng
đổi chất. Chúng
ng cũng dễ dàng

Chương 3

CƠ SỞ CỦA PHƯƠNG PHÁP TẠO CẤU TRÚC VÀ TRẠNG THÁI CHO THỰC PHẨM

3.1. Tính chất chức năng của các hợp phân thực phẩm

Tính chất chức năng của một hợp phân là những tính chất vật lý hoặc hóa lý có một hậu quả (incidence) đến đặc trưng cảm quan (comportement sensoriel) của hợp phân này trong các hệ thống thực phẩm trong khi chế biến, nấu nướng, bảo quản và tiêu thụ.

Người ta thừa nhận các tính chất chức năng, chẳng hạn như của các protein vốn có trong đa phần hệ thống thực phẩm (thịt, cá, ngũ cốc, sữa, nước uống...) thường có tác động trực tiếp đến màu sắc, mùi vị và kết cấu của sản phẩm. Các đặc tính cảm quan này có tác động quyết định đến sự lựa chọn của người tiêu thụ và nhà công nghiệp dút khoát phải tính đến khi đưa hợp phân này vào sử dụng trong chế biến. Trong mọi trường hợp, các tính chất chức năng của protein là do các tương tác phân tử của protein với môi trường xung quanh (các phân tử khác, pH, nhiệt độ...) tạo ra. Đa phần tính chất chức năng có vai trò chủ đạo trong các tính chất lý học của các thực phẩm hoặc của các hợp phân trong thực phẩm.

Tính chất chức năng của một hợp phân thực phẩm phụ thuộc một cách chặt chẽ vào cấu trúc không gian của các phân tử cũng như vào trạng thái kết hợp giữa chúng hoặc với phân tử các chất khác.

Tính chất chức năng có quan hệ với tính chất cảm quan. Chẳng hạn kết cấu của sữa chua hoặc có thể được đặc trưng bằng cảm quan qua độ cứng, độ đàn hồi, độ kết dính, tính có kem, màu sắc lóng lánh không trong và khả năng giải phóng ra nhiều hoặc ít hương thơm của mình một cách nhanh chóng, hoặc bằng cách liên kết chúng với các tính chất chức năng mà việc đo đạc có phần dễ dàng hơn, song cũng chỉ phản ánh lại một cách chưa thật hoàn hảo chất lượng thử nếm mà thôi.

Mối tương quan giữa tính chất chức năng và tính chất cảm quan được trình bày trong bảng 3.1.

Bảng 3.1. Mối tương quan giữa tính chất chức năng và tính chất cảm quan

<i>Các tính chất chức năng</i>		<i>Trạng thái vật lý</i>	<i>Các tính chất cảm quan</i>
Khả năng hấp thụ	Khả năng giữ mùi Khả năng giữ béo Khả năng giữ nước	Khí	Mùi thơm (ngửi)
Tính chất liên pha	Tạo bột Nhũ hóa	Bột Lỏng	Vị (nếm)
Tính chất hydrat hóa	Khả năng giữ nước Khả năng hòa tan Khả năng tạo nhớt	Bột nhào	Các tính chất cảm giác vận động
Khả năng tạo kết cấu	Khả năng tạo xốp Khả năng kết tụ Khả năng tạo gel Khả năng đông tụ Khả năng đàn hồi Khả năng tạo cấu trúc vi mô	Rắn Phân tán Rắn Chặt	Xúc giác (sờ) Lưu biến Nghe (thính giác)

Sự hình thành các tính chất chức năng thường có liên quan với:

- Thành phần của môi trường: nước, sự có mặt của các phân tử khác, pH, lực ion.

- Các xử lý bằng lý học, hóa học hay enzym học làm thay đổi môi trường (cô đặc, làm khô, xử lý cơ học).

Các nhân tố có ảnh hưởng tới cấu trúc và tính chất chức năng của các cao phân tử được tóm tắt trong sơ đồ hình 3.1.

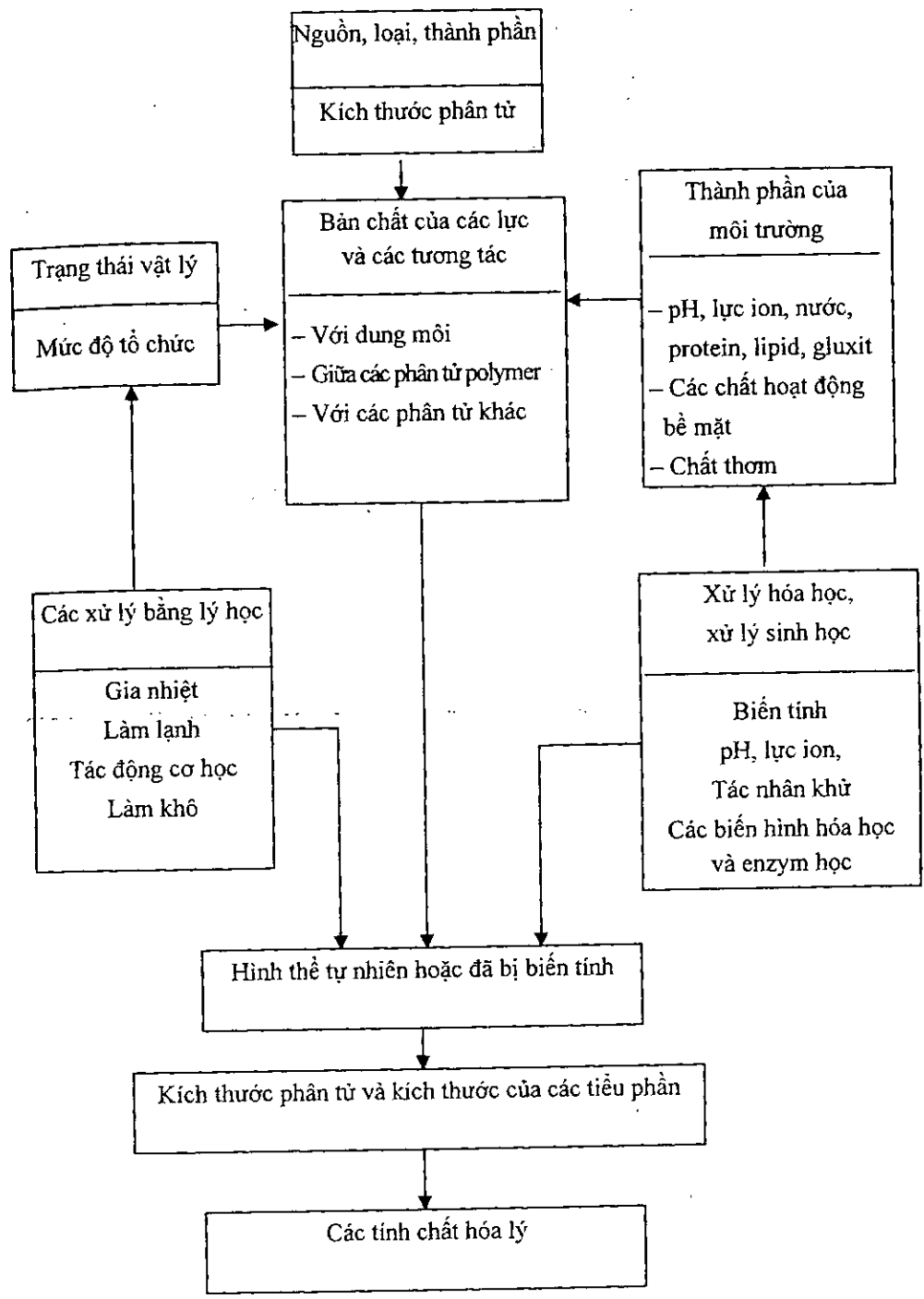
3.2. Phân hạng các tính chất chức năng

Các tính chất chức năng thường được phân thành ba nhóm:

- Các tính chất hydrat hóa: phụ thuộc vào các tương tác của hợp phần với nước.
- Các tính chất tạo cấu trúc: phụ thuộc vào các tương tác giữa các cao phân tử với nhau.

- Các tính chất bề mặt: phụ thuộc vào các tương tác với các phân tử ít có cực hoặc với một pha khí.

quan
 tính chất
 quan
 om (ngưi)
 m)
 nh chất cảm
 an động
 giác (sờ)
 iến
 (thính giác)
 từ khác, pH,
 môi trường
 các cao phân
 nhàn với nước.
 các cao phân tử
 an tử ít có cực



Hình 3.1. Các nhân tố có ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất chức năng của các chất cao phân tử.

Nhóm tính chất chức năng thứ nhất bao gồm các hiện tượng như sự hút nước và giữ nước, sự thâm (tẩm) ướt, sự phồng (trương) lên, sự dính kết, sự phân tán, sự hòa tan và sự tạo nhớt.

Nhóm tính chất chức năng thứ hai thường có liên quan với các hiện tượng như sự kết tủa, sự tạo gel và sự tạo thành các cấu trúc khác (tạo sợi, tạo bột nhào).

Nhóm tính chất chức năng thứ ba có liên quan với sức căng bề mặt, sự nhũ hóa và sự tạo bọt.

Các tính chất này không phải hoàn toàn độc lập – chẳng hạn sự tạo gel của protein không những bao gồm các tương tác protein – protein mà còn bao gồm cả các tương tác protein – nước hoặc độ nhớt và độ hòa tan phụ thuộc lẫn nhau và phụ thuộc các tương tác protein – nước và protein – protein.

Các lực và các liên kết tham gia vào sự tác động của hợp phần với nước thường là các tương tác hydro, tương tác Van der Waals, các tương tác ion (khi solvat hóa các nhóm ion hóa).

Tương tác giữa các cao phân tử với nhau thường là tương tác ion, tương tác kỵ nước hoặc tương tác đồng hóa trị.

Tương tác với các phân tử ít có cực hoặc với một pha khí (tính chất liên pha) sẽ tạo thành hệ thống đa phân tán.

Hơn nữa, một tính chất chức năng cũng có thể là kết quả của các tính chất chức năng khác. Do vậy, khi người ta nói về tính chất dẻo có nghĩa là có sự “nhập cuộc” của các tính chất hydrat hóa, tính chất tạo gel, tính chất tạo nhũ để chống lại sự tách nước hoặc tách chất béo của một thực phẩm nhằm cải thiện sự cố kết, đáng vè và độ đặc của thực phẩm này.

Các tương tác và các lực tham gia vào giữa các chất hòa tan và dung môi hoặc giữa các chất hòa tan sẽ phụ thuộc vào nồng độ của các chất hòa tan trong dung môi. Do đó người ta thừa nhận rằng cân bằng giữa hai kiểu tương tác này sẽ còn bị ảnh hưởng bởi sự công kênh của các phân tử chất hòa tan vốn phụ thuộc vào nồng độ, trạng thái giãn mạch và trạng thái kết hợp của chúng.

3.3. Ảnh hưởng của các pha phân tán khác nhau đến các tính chất chức năng

** Các hệ thống đơn phân tán và đa phân tán*

Một hệ thống là đơn phân tán khi ở đây tất cả các hạt đều có cùng kích cỡ và trong những tình huống nào đó có thể trở thành một hệ đa phân tán được tạo nên từ các hạt có kích cỡ khác nhau. Thật vậy, mặc dù chuyển động Brown vốn duy trì sự phân tán, các hạt vẫn có thể liên kết lại với nhau thành tùm (floc) rồi tự tách ra khỏi pha liên tục do trọng lực (kết lắng nếu các hạt nặng hơn môi trường, nổi vầng nếu các hạt kém nặng hơn).

sự hút nước và
 phân tán, sự hòa
 trộn tương như
 (hào).
 nhất, sự nhũ hóa
 sự tạo gel của
 bao gồm cả các
 qu và phụ thuộc

với nước thường
 bị solvat hóa các
 ion, tương tác kỵ
 nước (chất liên pha) sẽ
 các tính chất chức
 năng "nhập cuộc" của
 lại sự tách nước
 về và độ đặc của

và dung môi hoặc
 trong dung môi.
 này sẽ còn bị ảnh
 hưởng vào nồng độ, trạng

thau đến các

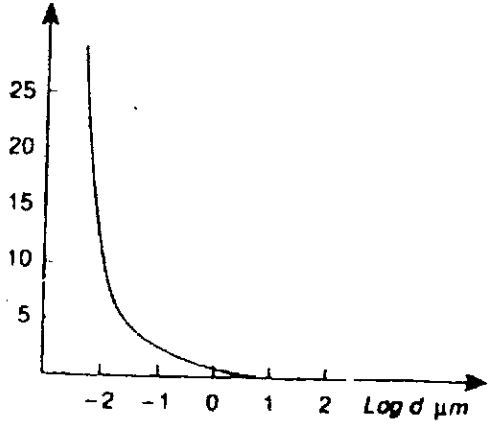
có cùng kích cỡ và
 được tạo nên từ các
 vốn duy trì sự phân
 tách ra khỏi pha liên
 tiếp nếu các hạt kém

Có điều quá trình kết tụ thường thuận nghịch còn quá trình đông tụ không thuận nghịch.

* Các pha phân tán khác nhau và tính phụ thuộc lẫn nhau của các tính chất chức năng khác nhau.

Vì kích thước các hạt của chất keo thường nhỏ nên tỷ lệ diện tích/thể tích là lớn và tỷ lệ các phân tử của hệ thống như thế di chuyển đến bề mặt của phần dị thể là rất có ý nghĩa. Các phân tử này có các tính chất khác với các phân tử của pha liên tục do ở xa bề mặt liên pha (năng lượng trạng thái giãn mạch hoặc trạng thái kết hợp).

Tỷ lệ phần trăm của phân tử trên bề mặt



Hình 3.2. Sự biến thiên tỷ lệ phần trăm của phân tử trên bề mặt của một chất có thể tích phân tử là $30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ phụ thuộc vào kích thước của các hạt.

Hình 3.2 chứng tỏ rằng đối với một chất có thể tích phân tử khoảng $30 \text{ cm}^3/\text{mol}$ sẽ có một tỷ lệ các phân tử nằm ở bề mặt của liên hợp tăng lên mạnh mẽ khi đường kính của liên hợp bé hơn 1 micromet.

Sự khảo sát này chứng tỏ tầm quan trọng của các tính chất liên pha trong những hệ vi dị thể có kích thước của các hạt biến động từ 0,01 đến 1 μm. Đây chính là trường hợp trong các hệ thực phẩm có chứa các pha phân tán như các nhũ tương (lông trong lỏng), các bọt (khí trong lỏng), các huyền phù và các liên hợp (rắn trong lỏng) hoặc các sản phẩm ít ngậm nước (lông trong rắn).

Việc nghiên cứu tách biệt các tính chất khác nhau chỉ có mục đích làm cho sự trình bày các tính chất được rõ ràng hơn: các tính chất kết cấu vừa do sự tác động của các phân tử trong môi trường và trên bề mặt liên pha nên phải tích hợp được đồng thời các dữ kiện tương ứng với các tính chất khác nhau.

3.4. Phương pháp luận về các tính chất chức năng

Cần thiết phải sử dụng các hệ thống mô hình và hệ thống thử nghiệm đại diện tốt nhất, có thể các điều kiện thực nghiệm đã được chuẩn hóa và khá gần với thực tế công nghệ.

Các hệ thống thực phẩm mô hình được coi là một sự đơn giản hóa thực phẩm nhằm hiểu biết rõ hơn tất cả những thông số chông chéo đến phép đo mà buộc phải tính đến.

Các tính chất lý học được chọn lựa thường là những tính chất vật lý vốn có tương quan tốt nhất với một tính chất cảm quan và đại diện cho tính chất này.

Các điều kiện thực nghiệm phải tính đến các điều kiện của môi trường (như pH, lực ion, thành phần hóa học...) còn việc sử dụng các gia công để tạo hình lại thường tác động đến giai đoạn cuối cùng của qui trình (nấu, sấy khô). Đôi khi, nhiều thông số cùng tác động thì có thể thúc đẩy nhanh các thử nghiệm về bảo quản.

Từ vài năm nay người ta thử tiêu chuẩn hóa các phương pháp đánh giá các tính chất cảm quan song vẫn còn nhiều vấn đề phải bàn cãi, bởi lẽ các hệ thống thực phẩm được đề cập đến thường có quá nhiều biến động.

Tóm lại, các thử nghiệm để đánh giá thực phẩm từ việc đo chính xác các tính chất hóa lý xác định (độ nhớt, sức căng bề mặt, độ hòa tan) đến các phép thử đơn giản tương ứng với việc sử dụng thực tế như đo thể tích của bánh sau khi nướng hoặc đo sự mất nước trong thời gian nướng hamburger. Giữa hai kiểu thử nghiệm này có một loạt các thử nghiệm có thể áp dụng vào các hệ thống mô hình, chẳng hạn như đo khả năng nhũ hóa và độ bền của nhũ tương của một hỗn hợp dầu - nước - protein hoặc đo sự hấp thụ nước của một bột protein trong những điều kiện chính xác.

Vì các "thử nghiệm thực tế" thường đắt và đòi hỏi nhiều thời gian nên càng ngày người ta càng kêu gọi sử dụng các thử nghiệm trên hệ thống mô hình. Các vấn đề cố hữu của việc tiếp cận này thường mang tính kép đôi.

- Các thử nghiệm này được chuẩn hóa không đầy đủ.

- Các kết quả của các thử nghiệm trong hệ thống mô hình thường không tương quan với các kết quả thu được trên các hệ thống thực (essais d'utilisation).

Có điều là trong mọi trường hợp, việc chọn lựa các phép đo lường là rất quan trọng. Cần phải chuẩn bị kỹ lưỡng về các tính chất vật lý và hóa lý để có thể làm rõ nét được tính chất chức năng. Chẳng hạn, để làm rõ nét được các tính chất bề mặt của protein đã được tinh sạch (caseinat natri, protein của lactoserum đã cô đặc), Lee và cộng sự (1990) đã nghiên cứu hàm lượng các nhóm -SH, độ kỵ nước bề mặt bằng huỳnh quang, tính linh hoạt của các protein sau khi thủy phân, độ hòa tan của chúng và đo cả hoạt tính làm bền nhũ tương và bột cũng như độ bền của các bột được tạo ra từ những protein của sữa này.

nghiệm đại diện
gắn với thực tế

hóa thực phẩm
mà buộc phải

đặt vật lý vốn có
đặt này.

trường (như pH,
hình lại thường
nhiều thông số

đánh giá các tính
thông thực phẩm

hình xác các tính
chép thử đơn giản
nướng hoặc đo sự
này có một loạt
như đo khả năng
in hoặc đo sự hấp

gan nên càng ngày
nh. Các vấn đề có

trường không tương
tác).

trường là rất quan
t trọng có thể làm rõ nét
t chất bề mặt của
t (cô đặc), Lee và
nước bề mặt bằng
t tan của chúng và
t bột được tạo ra từ

Chương 4

TÍNH CHẤT HYDRAT HÓA

Các tính chất của một hợp chất cao phân tử sẽ phụ thuộc vào các tương tác của nó với nước chẳng khác nào như các tương tác này phụ thuộc vào cấu trúc hình thể của hợp phân.

Vì vai trò của nước rất đa dạng (dung môi khuếch tán, môi trường phản ứng, tác nhân tạo cấu trúc cho các cao phân tử) nên hậu quả của các vai trò này sẽ phụ thuộc vào các tương tác của nước với các chất hòa tan hơn là vào số lượng của nó ở trong môi trường.

Nhiều tính chất có liên quan với sự hydrat hóa tăng lên dần dần: các giai đoạn đầu được đặc trưng bằng sự hấp thụ nước, sự trương lên, sự thấm ướt, sự giữ nước, trong khi đó các giai đoạn sau cũng lại liên quan đến sự khuếch tán, khả năng làm dày và cuối cùng là sự hòa tan. Khả năng giữ nước thường che phủ nhiều điều quan trọng trong các tính chất kết cấu và tính ổn định của kết cấu này.

4.1. Các tương tác giữa nước và các hợp phân

Các tương tác này có được là nhờ các nhóm ion hóa có khả năng solvat hóa hoặc các nhóm có cực không tích điện tương tác với nước bằng các liên kết như ở bảng 4.1.

Trong quá trình hydrat hóa bột protein, các nhóm có cực tích điện sẽ hydrat hóa trước các nhóm có cực không tích điện, mức độ hydrat hóa sẽ thay đổi đáng kể phụ thuộc vào bản chất của các nhóm và vị trí của chúng trong phân tử (các gốc có cực nằm trên bề mặt sẽ hydrat hóa nhanh hơn). Người ta thừa nhận rằng ở gần những nhóm kỵ nước thường có sự can dự của một sự tạo cấu trúc nước. Khả năng hydrat hóa của các chuỗi bên của các axit amin trong các polypeptid tổng hợp trong bảng 4.2.

Bảng 4.1. Các nhóm hóa học tương tác được với nước

<i>Các nhóm có cực đã bị ion hóa và solvat hóa được</i>	
<i>* Nhóm tích điện âm</i>	
- Carboxyl (COO ⁻) nếu pH > pKa	Polysaccharide, protein (Asp, Glu) axit hữu cơ
- Phosphate (HPO ⁻⁴)	Phosphat, polyphosphat, phosphoprotein, nucleotid, phospholipid
- Axit sialic	Glycoprotein
- Sulfat (HPO ⁻⁴)	Sulfate, polysaccharide (galactan sulfat)
- Các anion vô cơ	Cl ⁻ , NO ⁻² , NO ⁻³
<i>* Nhóm tích điện dương</i>	
- Amin, Imin -NH ⁺³ , -NH ⁺² (khi pH < pKa)	Protein (Lys, His, Arg, Trp, Pro), Osamin Bazơ nito, polyamin (cadaverine), spermin
- Cation vô cơ hai hóa trị	Ca ⁺² , Mg ⁺² tự do hoặc liên kết với protein và polysaccharide
- Cation vô cơ một hóa trị	Na ⁺ , K ⁺
<i>Các nhóm có cực không bị ion hóa (liên kết H)</i>	
- Hydroxyl (-OH)	Tất cả glucit, protein (Ser, Thr, Tyr) Polyol
- Carboxyl (COOH) (khi pH < pKa)	Polysaccharide, Protein (Asp, Glu)
- Amin (-NH ₂)	Protein (Lys)
- Amid (-CONH ₂)	Protein (liên kết peptid, Asn, Glu)
- Thiol (-SH)	Protein
<i>Các nhóm không cực</i>	
- Nhóm hydrocacbua -(CH ₂) _n -	Lipid, axit béo, protein chuỗi bên của Ala, Val, Leu, Ile, Met, Pro, một phần của chuỗi bên Lys, Arg, chuỗi peptid. Sắc tố carotenoid, Tecpen (các nhóm không no).
- Nhóm hydrocacbua vòng hoặc không vòng.	Protein (chuỗi bên của Phe, Tyr, Trp) sắc tố heme (Hb, Mb, chlorophil) và anthocyanin, polyphenol và tanin, dextrin vòng (cyclodextrin có tâm kỵ nước).

(Glu) axit hữu cơ

sphoprotein,

actan sulfat)

(Pro),

erine), spermin

g kết với protein và

(Thr, Tyr)

asp, Glu)

asn, Glu)

chuỗi bên của Ala, Val,
t phần của chuỗi bên
d. Sắc tố carotenoid,
gno).

Phe, Tyr, Trp) sắc tố
phil) và anthocyanin,
xtrin vòng (cyclodextrin

Bảng 4.2. Khả năng hydrat hóa của các chuỗi bên của các axit amin trong các polypeptid tổng hợp (mol nước/gốc, ở $a_w = 0,9$)

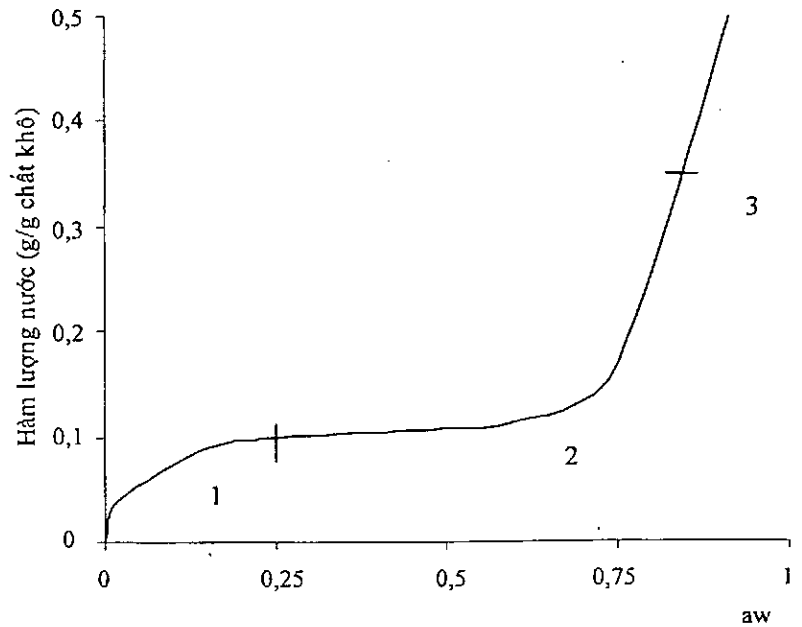
Nhóm có cực				Các nhóm không bị ion hóa không có cực		Các nhóm có cực không bị ion hóa	
Đã bị ion hóa mol H ₂ O/gốc		Không ion hóa mol H ₂ O/gốc					
Asp ⁻	6	Asp (pH4)	2	Ala	1,5	Asn	2
Glu ⁻	7,5	Glu (pH4)	2	Val	1	Gln	2
Tyr (pH 12)	7,5	Tyr	3	Leu	1	Pro	3
Lys ⁺	4,5	Lys (pH11)	4,5	Phe	0	Ser	2
His ⁺	4	Arg (pH10)	3	Ile	1	Trp	2
				Met	1		

Theo những thông tin này, ta có thể nghĩ rằng thành phần axit amin của một protein cho phép tiên đoán được sự tác động của nó đối với nước. Bằng cách tính độ kỵ nước trung bình của các protein khác nhau (trung bình của các độ kỵ nước của chuỗi bên khác nhau), người ta thừa nhận rằng độ kỵ nước không phải luôn luôn gắn liền với các tính chất hydrat hóa. Quả vậy, chỉ duy nhất sự phô bày của các nhóm có cực trên bề mặt các phân tử mới có được các tính chất hydrat hóa; tính thể này thường phụ thuộc vào nhóm có cực/nhóm không có cực và nhất là phụ thuộc vào cấu trúc ba chiều vốn đã bị áp đặt trước nhất bởi các cầu disulfua hoặc bởi các điều kiện của môi trường (pH, lực ion).

4.2. Ảnh hưởng của các chất hòa tan đến các tính chất của nước

- Hoạt độ nước: Hoạt độ nước sẽ bị giảm bởi các chất hóa học, ở nồng độ bằng nhau, các chất hòa tan rất háo nước và có kích thước lớn là những chất làm giảm hoạt độ nước tốt nhất (các muối). Nếu như tương tác giữa các chất hòa tan là lớn (trường hợp nồng độ các cao phân tử cao) thì hoạt độ nước có thể được tăng lên.

- Hấp phụ nước: Khi độ ẩm tương đối tăng thì các hợp phần thực phẩm sẽ hấp phụ một lượng nước mà người ta có thể lượng hóa nhờ đường đẳng nhiệt hấp phụ (hình 4.1).



Hình 4.1. Đường đẳng nhiệt hấp phụ nước bởi một thực phẩm.

Theo nhiều tác giả, phần 1 của đường đẳng nhiệt tương ứng với sự cố định nước của các nhóm có khả năng hydrat hóa tốt nhất, phần 2 tương ứng với sự tham gia của các nhóm có cực không tích điện, phần 3 tương ứng với nước được giữ bởi lực mao dẫn.

– Nước đóng băng: chỉ có nước không bị giữ bởi chất hòa tan mới bị đóng băng và có thể đo được bằng phép phân tích enthalpy vi sai, hoặc bằng cộng hưởng từ hạt nhân (MNR). Nước không đóng băng thường vào khoảng 0,3 đến 0,5 gam/gam chất khô, tương ứng với lượng nước được liên kết chặt hoặc không đủ linh động để đi vào mạng lưới băng trong thời gian đo (dạng động).

– Nước dung môi: lượng nước cần thiết cho sự hòa tan các chất hòa tan sẽ càng lớn khi phân tử chất hòa tan lớn và ít có cực. Người ta thừa nhận rằng sự hòa tan các chất hòa tan là nhỏ nếu các chất hòa tan có độ linh động nhỏ.

4.3. Ảnh hưởng của sự hydrat hóa đến cấu trúc và độ linh động chuỗi mạch của các chất hòa tan cao phân tử

Các kiểu tương tác khác nhau giữa các nhóm có cực và/hoặc giữa các nhóm không cực của phân tử hoặc giữa các nhóm này với nước sẽ làm ổn định hình thể của các cao phân tử.

Sự hydrat hóa sẽ làm thay đổi cân bằng giữa các tương tác ở trong phân tử và ở giữa các phân tử, do đó sẽ làm cho chuỗi polymer linh động hơn, mềm dẻo hơn và sẽ gây ra sự sắp xếp lại cấu trúc. Các cấu trúc có hình thể thông kê thường thuận lợi hơn khi vắng mặt nước.

Khi hydrat hóa các protein một cách từ từ, người ta nhận thấy có sự linh động hóa các phân tử. Chẳng hạn sự chuyển động nội tại của các chuỗi lysozym khi có hàm lượng nước 0,04 g/g chất khô sẽ di chuyển chậm hơn 1000 lần khi có hàm lượng nước 0,2 g/g chất khô.

Sự linh động hóa này thường đi kèm với sự làm trương phồng mạng lưới làm giảm độ cứng của phân tử, do đó sẽ làm cho sự tương tác giữa cao phân tử và nước dễ xảy ra. Vậy là nước đóng vai trò chất hóa dẻo. Do vậy, kể từ khi đạt tới hàm lượng nước tối thiểu để linh động hóa các chuỗi protein mà người ta nhận thấy xuất hiện hoạt tính ở các enzym.

4.4. Ảnh hưởng của các yếu tố chính đến các tính chất hydrat hóa

4.4.1. Các thực phẩm rắn

* Hấp thu nước và trương phồng

Tức thời hóa là một phương pháp công nghiệp nhằm cải thiện sự phân tán của các bột trong nước, thường được bắt đầu bằng cách làm ẩm bột đến 10 – 12% nước (đối với sữa) sẽ làm dễ dàng cho sự hòa tan một phần của một số thành phần. Các hạt sẽ dính kết lại dễ dàng và người ta sẽ thu được những tập hợp có độ xốp cao và có đường kính khoảng 200 μm ; sau đó người ta làm khô để cất giữ được tốt hơn. Sự phân tán có thể được cải thiện nhờ các chất hoạt động bề mặt như lecithin.

* Sự giữ nước

Sự giữ nước bởi các bột có thể được giải thích là do một lượng nước nhỏ đã liên kết chặt chẽ vào cấu trúc (0,2 – 0,5 g/g chất khô). Sự giữ nước cũng có thể do:

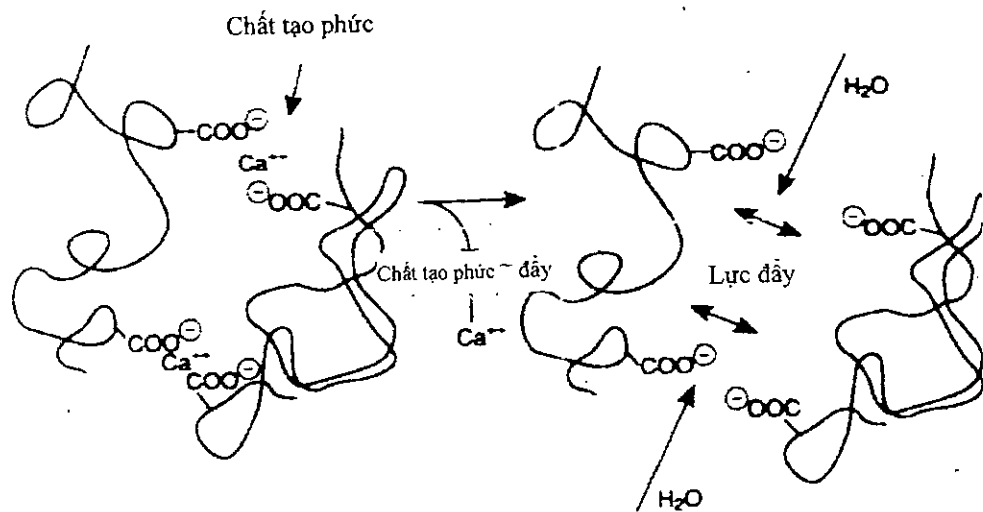
– Áp suất thẩm thấu được tạo ra do sự có mặt của các chất hòa tan trong các hệ thống tế bào vốn thường có một màng bán thấm.

– Lực mao dẫn được tạo ra do sự tổ chức của các phân tử chất hòa tan thành một vi cấu trúc và có cường độ càng mạnh khi kích thước của các mắt xích càng nhỏ. Có thể nói, trong các sản phẩm thực phẩm, gần như các lực mao dẫn tham gia vào việc giữ nước... Chẳng hạn trong các cục sữa đông trong sản xuất phô mát (sẽ làm ráo nước khó khi cục sữa đông có hạt rất mịn), trong các nhũ tương mịn hoặc như trong các huyền phù polysaccharide cô đặc.

pH có vai trò chủ yếu trong việc giữ nước của các protein, chẳng hạn ở pH đẳng điện, sự giữ nước thường cực tiểu là do sự tăng lực hút tĩnh điện (giữa nhóm COO^- và $^+\text{NH}_3$) nên làm co mạng lưới. Ở pH axit hay kiềm, sự giữ nước lại tăng lên do các lực đẩy tĩnh điện hoặc giữa các nhóm $^+\text{NH}_3$ (trong môi trường axit) hoặc giữa các nhóm COO^- hoặc PO_4^- (trong môi trường trung tính hoặc kiềm). Đối với các polysaccharide tích điện âm, khi pH cao sẽ làm tăng sự hydrat hóa.

Các biến động hydrat hóa phụ thuộc vào pH sẽ bị giảm nhẹ đi khi có mặt các muối (Na^+Cl^-) vì các ion muối sẽ trung hòa các điện tích của protein, do đó sẽ khử đi các lực hút và lực đẩy.

Việc sử dụng các chất tạo phức của canxi (citrat, polyphosphat) trong muối thịt và trong chế tác pho mát nóng chảy cho phép phân ly được các cầu canxi của protein myofibril (của thịt) hoặc của protein mixen (của pho mát) nên làm tăng sự hấp thụ nước do các mạch peptid đã được cởi mở (hình 4.2).



Hình 4.2. Tác dụng của các chất tạo phức canxi đến sự hydrat hóa các protein.

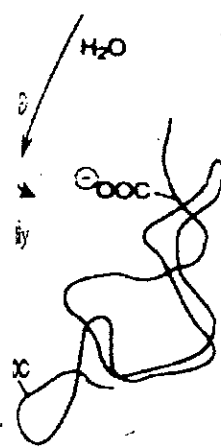
Sự biến tính của một protein hình cầu thành một cấu trúc mạch giãn sẽ làm lộ ra các mạch bên và các mạch peptid, do đó sẽ làm tăng sự giữ nước (ví dụ như serum albumin ở trạng thái tự nhiên hấp thụ 33 gam nước/100 gam protein nhưng khi bị biến tính thì giữ được 46 gam nước/100 gam protein). Tuy nhiên, người ta cũng nhận thấy có sự giảm hydrat hóa sau khi protein bị biến tính do làm tăng các tương tác protein - protein. Đó là trường hợp khi xử lý nhiệt vừa phải ($20^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C}$).

Sự giữ nước cũng bị ảnh hưởng bởi điện tích liên pha của các hạt (các tiểu phần) bởi số vùng cố định bề mặt cũng như bởi độ xốp của các hạt. Số lượng và kích cỡ các lỗ của khung protein sẽ quyết định điện tích hấp thụ, trong khi đó kích cỡ và các tính chất bề mặt liên pha của lỗ sẽ ảnh hưởng đến tốc độ và qui mô hydrat hóa. Đường kính

g hạn ở pH đẳng
nhóm COO^- và
g lên do các lực
g giữa các nhóm
c polysaccharide

g khi có mặt các
do đó sẽ khử đi

g) trong muối thịt
canxi của protein
tăng sự hấp thụ



ủa các protein.

h giãn sẽ làm lộ ra
(ví dụ như serum
nhưng khi bị biến
ta cũng nhận thấy
trong tác protein -

hạt (các tiểu phân)
tăng và kích cỡ các
kích cỡ và các tính
t hóa. Đường kính

của mỗi lỗ sẽ tác động đến tốc độ đi ra và đi vào của nước. Sự tăng diện tích bề mặt bằng cách biến tính protein hình cầu sẽ làm lộ ra các nhóm có cực đã ion hóa và các nhóm amid của các liên kết peptid, do đó làm tăng sự hydrat hóa lên khoảng 10%.

Việc đo lường khả năng giữ nước còn theo kinh nghiệm nên chỉ thích hợp với các phương pháp (như làm ráo bằng giò giọt, nén, ly tâm) mà không làm cho bột hòa tan. Không thể dùng các phương pháp này để đo khả năng giữ nước của các caseinat.

Vậy là các tương tác protein - nước có vai trò rất quan trọng trong sự tác động của các protein và trong việc sử dụng chúng. Công nghiệp thực phẩm rất thường dùng các bột mà người ta phải tái hydrat hóa để chế biến ra các sản phẩm. Trong hệ thống đã tái hydrat hóa cuối cùng, các protein ít nhiều đã bị hòa tan hơn, do đó sẽ chi phối đến các tính chất chức năng của chúng. Trong trường hợp các tính chất bề mặt như các tính chất nhũ hóa và tạo bọt, các protein có độ hòa tan tốt sẽ phân tán và khuếch tán nhanh đến bề mặt liên pha không khí/nước và bề mặt liên pha dầu/nước.

4.4.2. Các thực phẩm lỏng

* *Độ hòa tan*: Độ hòa tan của một cao phân tử phụ thuộc vào dung môi phân tán. Dung môi phân tán sẽ phù hợp nếu các lực hút giữa các phân tử chất hòa tan và dung môi chiếm ưu thế so với các tương tác giữa chất hòa tan - chất hòa tan.

Độ hòa tan của một protein sẽ đem lại những thông tin cơ sở cho phép tiên đoán được các chức năng tiềm tàng của nó trong các thực phẩm.

Cũng như sự hydrat, sự hòa tan của protein phụ thuộc nhiều yếu tố (pH, lực ion, nhiệt độ, nồng độ protein...).

Ở pH_i, chỉ những protein đã bị biến tính có cấu trúc không gian không còn được ổn định bởi các cầu disulfua mới kết tủa và tính đặc thù này mới là thử nghiệm đầu tiên của sự biến tính các protein. Tất nhiên tác động biến tính của các nhiệt độ cao sẽ làm tăng độ không hòa tan ở pH_i lên.

Hiệu ứng của các muối sẽ làm giảm nhẹ tác động này của pH. Ở pH trung tính, khi ở nồng độ thấp các muối sẽ gây ra hiệu ứng hòa tan, còn khi ở nồng độ cao các muối lại gây hiệu ứng kết tủa (salting out).

Các tác nhân biến tính như ure thường làm đứt các liên kết hydro, do đó sẽ làm thay đổi hình thể tự nhiên của các protein.

Tuy nhiên không phải luôn luôn cần thiết có một độ hòa tan ban đầu cao. Quả vậy, sự ổn định của các bọt và các nhũ tương cần có một độ giãn mạch nhất định, độ tập hợp hoặc thậm chí một độ không hòa tan nào đó của protein để cải thiện độ bền của màng mỏng liên pha (Graham, Phillips, 1979).

Xác định nitơ theo Kjeldal hoặc Lowry là một chỉ tiêu của độ hòa tan sẽ cung cấp những điều chỉ dẫn về khả năng áp dụng của protein.

Dấu hiệu của sự hòa tan này là một phép đo lường thực tế của sự biến tính và tập hợp của protein. Khi protein đã bị tập hợp một phần có nghĩa là khả năng tạo gel, tạo bọt và tạo nhũ tương đã bị giảm đi. Từ việc này có thể thấy các đáng điều của độ hòa tan phụ thuộc vào pH, lực ion và xử lý nhiệt là rất hữu ích (Kinsella, 1976; Lee et al, 1992; Foley et al, 1990). Như vậy, một sự tăng cao nhiệt độ thường làm giảm một cách bất thuận nghịch độ hòa tan của đa phần protein.

Còn đối với các polysaccharid thì các tương tác với nước gần như là do các tương tác của các liên kết hydro nên thường ít có hiệu quả đến các liên kết giữa các phân tử vốn rất nhiều lại có khả năng làm bền cấu trúc (cellulose kết tinh), do đó duy trì được tính không hòa tan của các polysaccharide. Chỉ có các nhóm cacboxyl có mặt tự nhiên hoặc được gắn vào bằng hóa học mới làm cho nó hòa tan. Tuy nhiên các nhóm dễ ion hóa này lại làm cho các polysaccharide trở thành nhạy cảm với canxi (trường hợp pectin). Nếu nồng độ các chất hòa tan cao phân tử vượt quá ngưỡng bão hòa thì nó sẽ tự thiết lập nên một cân bằng giữa các phân tử riêng biệt và các liên hợp phân tử. Điều này sẽ phụ thuộc vào bản chất của cao phân tử, vào nồng độ của nó và vào các điều kiện của môi trường (pH, các muối).

* Độ nhớt: Độ nhớt η thể hiện tính chất lưu biến của các dung dịch hoặc của các huyền phù protein, có nghĩa là tính chất chảy của chúng tương ứng với một hiện tượng biến dạng dưới ảnh hưởng của các ứng lực.

$$\eta = \pi \gamma$$

π : lực cắt;

γ : vận tốc cắt tương đối.

Nghiên cứu tính chất chức năng này sẽ cho phép tối ưu hóa được các qui trình sản xuất và thuật lại được các biến đổi về cấu trúc của các phân tử trong quá trình gia công (Hermansson, 1974). Chẳng hạn Varadarajulu và Cunningham 1972 đã làm nổi bật một sự phân tách lòng trắng khỏi lòng đỏ và đã nhận thấy rằng độ nhớt của lòng đỏ bị giảm đi 90% khi chỉ còn sót lại 10% lòng trắng. Độ nhớt cũng đã được sử dụng bởi Wootton (1981) để khẳng định sự biến tính của các protein của lòng trắng do một quá trình làm đông và rã đông và bởi Tortton và Eisenberg (1982) trong trường hợp trứng nguyên quả sau khi gia nhiệt hoặc làm lạnh đông.

Độ nhớt phụ thuộc vào các thông số như độ hòa tan, trạng thái hydrat hóa, trạng thái tập hợp và trạng thái biến tính của các protein. Các thông số này phụ thuộc vào cách chế hóa của protein. Do vậy, pH để kết tủa có tầm quan trọng đến độ nhớt của các dung dịch casein. Độ nhớt trước hết phụ thuộc vào nồng độ protein, trên một ngưỡng nào đó thì độ nhớt sẽ gia tăng rất nhanh.

Độ nhớt cũng phụ thuộc vào các điều kiện sử dụng như nồng độ pH, bản chất của các ion có mặt, các xử lý nhiệt và các biến hình hóa học có thể sử dụng (Hermansson, 1974; Colas, 1988; Strange E.D, 1991).

kiến tính và tập
 tạo gel, tạo
 của độ hòa
 1976; Lee et al,
 giảm một cách

như là do các
 kết giữa các
 (nh), do đó duy
 carboxyl có mặt
 nhiên các nhóm
 canxi (trường
 hòa thì nó
 hợp phân tử.
 nó và vào các

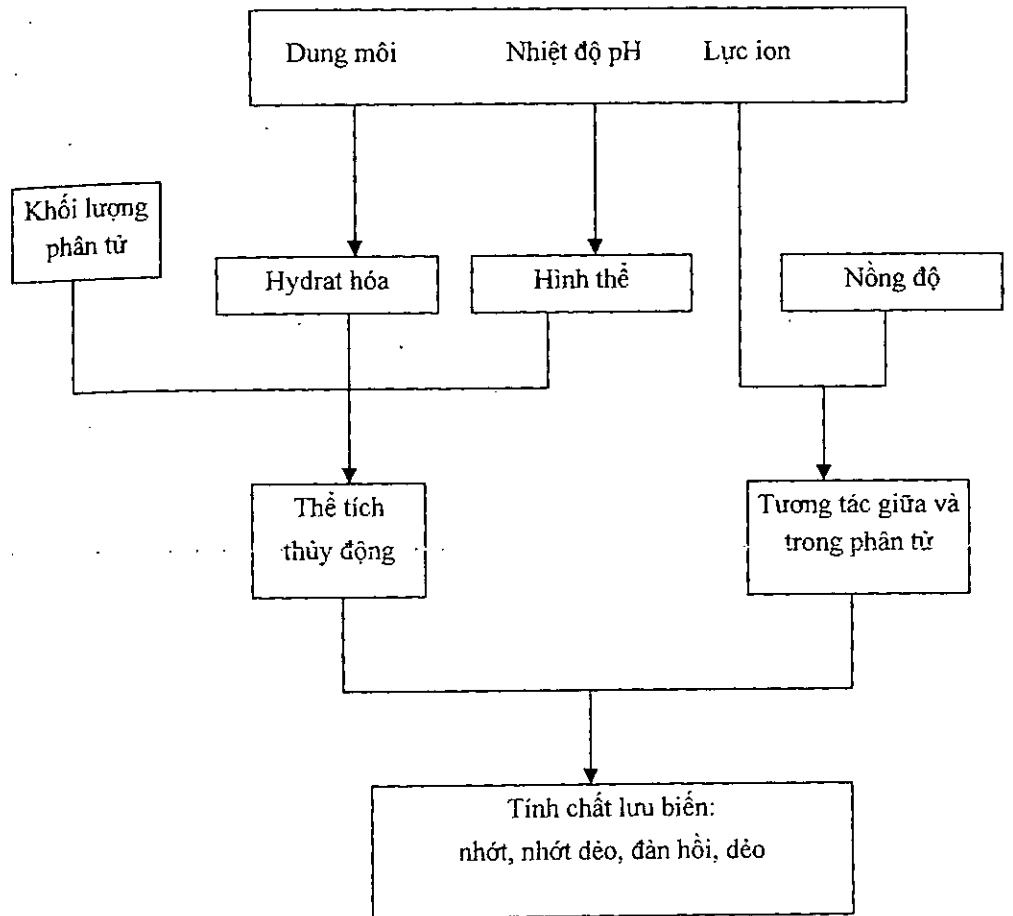
ch hoặc của các
 một hiện tượng

ọc các qui trình
 ng quá trình gia
 1972 đã làm nổi
 nhớt của lòng đỏ
 lực sử dụng bởi
 ăng do một quá
 ờng hợp trứng

hydrat hóa, trạng
 phụ thuộc vào
 độ nhớt của các
 trên một ngưỡng

độ pH, bản chất
 có thể sử dụng

Chùng nào tương tác giữa các phân tử và mức độ rối của các cao phân tử trong dung dịch tăng lên (chẳng hạn nếu nồng độ tăng hoặc nếu phân tử tự giãn mạch) thì các lực ma sát sẽ làm tăng độ nhớt lên. Khi nồng độ bằng 0 thì sẽ có độ nhớt tới hạn (độ nhớt nội tại vốn thể hiện mức độ chen chúc của phân tử. Hình 4.3. cho thấy tính chất lưu biến của các dung dịch phụ thuộc vào nhiều nhân tố.



Hình 4.3. Các nhân tố quyết định các tính chất lưu biến của dung dịch cao phân tử.

Sự tác động của các dung dịch hoặc các huyền phù protein còn bị ảnh hưởng bởi đường kính biểu kiến của các phân tử vốn phụ thuộc trực tiếp vào nhiều nhân tố. Nó phụ thuộc trước hết vào các đặc tính nội tại của phân tử (khối lượng, thể tích, sự tích điện), các tương tác protein - dung môi (làm trương phồng, làm hòa tan) và các tương tác protein - protein (quyết định kích cỡ của các tập hợp).

Mặt khác, độ nhớt của đa phân protein sẽ tăng lên khi ở trong môi trường kiềm bởi lẽ sự tích điện âm sẽ làm phát sinh các lực đẩy tĩnh điện làm cho sự giãn mạch và sự kéo dài mạch đạt tới mức cao nhất.

Người ta thường sử dụng và đo độ nhớt của các dung dịch protein khi nghiên cứu các tính chất chức năng bề mặt (các tính chất tạo bọt và tạo nhũ tương).

Tùy theo bản chất và hình thể của phân tử có thể kể ra các qui tắc chung:

– Ở nồng độ bằng nhau, các polysaccharide sẽ cho các dung dịch có độ nhớt cao hơn protein.

– Các protein hình cầu sẽ cho các dung dịch ít nhớt hơn dung dịch các protein hình sợi hoặc protein bị biến tính.

– Khi phân tử là chất đa điện ly thì độ nhớt của chúng có thể được kiểm tra nhờ các lực đẩy tĩnh điện, nhờ lực ion hoặc nhờ thêm các cation hai và đa hóa trị (có thể tạo thành gel nhờ các liên kết ngang ion).

Sự có mặt của các cao phân tử trong dung dịch sẽ làm nhiều sự hình thành các tinh thể đá bé hơn, chẳng hạn điều đó sẽ xảy ra trong các kem đá do có một độ nhớt tốt nhất. Gần như vai trò cơ học của các cao phân tử sẽ làm hạn chế sự lớn lên của các tinh thể đá.

gi
l
c

5.

nh

c
g
t

protein khi nghiên
(mg).
chung:
có độ nhớt cao
dịch các protein
được kiểm tra nhờ
biểu thị (có thể tạo
hình thành các
một độ nhớt tốt
lên của các tinh

Chương 5

TÍNH CHẤT LIÊN HỢP VÀ TÍNH CHẤT TẠO CẤU TRÚC

Các phân tử trong dung dịch thường có xu hướng tự kết hợp lại khi cân bằng giữa lực hút và lực đẩy bị phá hủy do các thông số khác nhau của môi trường như pH, lực ion, nhiệt độ... gây ra. Sự chuyển dịch cân bằng này đến một hệ thống bền đôi khi có thể rất chậm (nhiều giờ thậm chí nhiều ngày).

5.1. Các lực tham gia vào tương tác phân tử và tương tác giữa các hạt (các tiểu phần)

Hiệu số năng lượng tự do AG giữa các hạt rất tách biệt nhau và các hạt rất gần nhau thu được bằng cách cộng các năng lượng hợp phần:

$$\Delta G = \Delta G^{\text{lực hút}} \text{ (Van der Waals)}$$

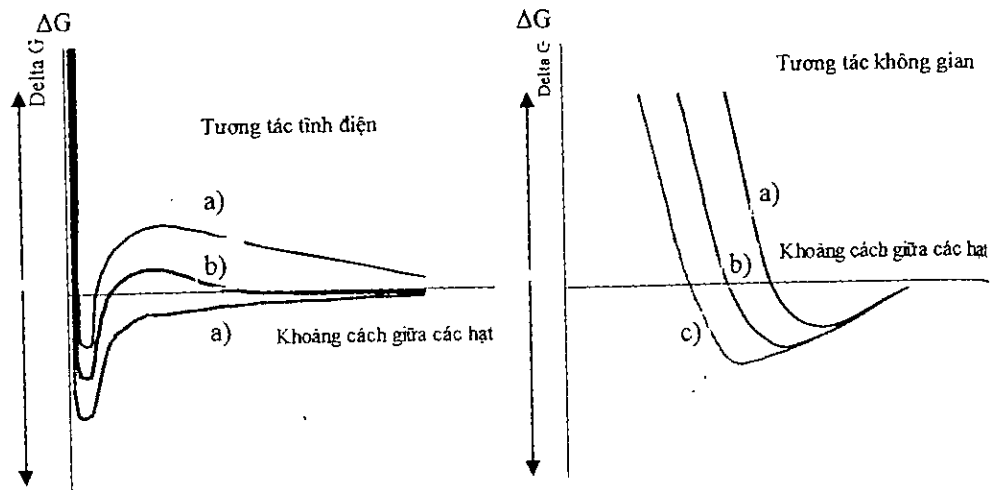
- + $\Delta G^{\text{lực đẩy}}$ (ở khoảng cách ngắn)
- + $\Delta G^{\text{lực đẩy hoặc lực hút}}$ (tĩnh điện)
- + $\Delta G^{\text{lực đẩy}}$ (không gian)
- + ΔG (cách hiệu ứng khác)

Từ hình 5.1 ta nhận thấy rằng các lực đẩy tĩnh điện do lớp ion kép trên bề mặt của hạt sẽ phụ thuộc vào lực ion (lực đẩy sẽ mạnh khi lực ion thấp) và lực đẩy không gian được quyết định bởi bản chất của các tương tác giữa các mạch của các cao phân tử bị hấp thụ vào trên các hạt và dung môi.

5.2. Chuyển động của các hạt (tiểu phần)

Xu hướng tự liên kết cũng phụ thuộc nhiều vào độ linh động của các hạt. Độ linh động này là do chuyển động Brown vốn được gia tăng lên khi ở nhiệt độ cao (xác suất gặp nhau lớn hơn) và do lực trọng trường được tạo ra bởi sự khác nhau về trọng lượng riêng giữa các hạt và dung môi (phân tách ra bằng tạo váng). Độ linh động của các hạt thường bị giới hạn bởi các lực ma sát được áp đặt bởi môi trường.

Tùy theo kích thước của các hạt và nồng độ của chúng mà hiện tượng này hay hiện tượng khác sẽ chiếm ưu thế (khi các hạt có kích thước lớn thì sự nổi vầng sẽ chiếm ưu thế).



a, b, c – nồng độ các chất điện ly tăng dần

a, b, c – chiều dày các lớp cao phân tử được hấp phụ giảm dần

Hình 5.1. Các dạng đặc trưng của các tương tác giữa các hạt hoặc giữa các phân tử.

5.3. Quá trình khử bền của các hạt phân tán

5.3.1. Kết tụ và đông tụ các hạt phân tán vốn đã được ổn định bằng lực tĩnh điện và lực không gian

Các ion của các dung dịch muối sẽ trung hòa các điện tích bề mặt của các hạt. Tính hiệu quả của hiệu ứng kết tụ này có thể được đánh giá qua việc xác định nồng độ đông tụ giới hạn của các ion đối. Nồng độ đông tụ giới hạn của các ion đối thường phụ thuộc vào hóa trị của chúng (khi nồng độ tới hạn là: 1; 0,013 và 0,0016 sẽ tương ứng với hóa trị 1, 2, 3).

Cùng một hóa trị, thứ tự hiệu quả như sau:

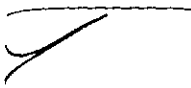
+ Các ion hóa trị 1: $\text{Ca}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.

+ Các ion hóa trị 2: $\text{Ba}^{+2} > \text{Sr}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2}$.

hiện tượng này hay sự nổi vẩn sẽ

hiệu ứng tác động không gian

phương pháp cách giữa các hạt



lớp cao phân tử giảm dần

giữa các phân tử.

được ổn định

đáy bề mặt của các việc xác định nồng độ các ion đối thường là 0,0016 sẽ tương

Việc làm mất điện tích đẩy ở bề mặt của các hạt cũng có thể nhờ enzym. Đó là trường hợp loại bỏ glucomacropetid tích điện âm được giải phóng ra khỏi bề mặt của mixen casein bằng enzym chimozin. Vậy sự đông tụ là một hiện tượng thứ cấp của tác dụng enzym, mà tốc độ sẽ phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ (như mọi tương tác kỵ nước).

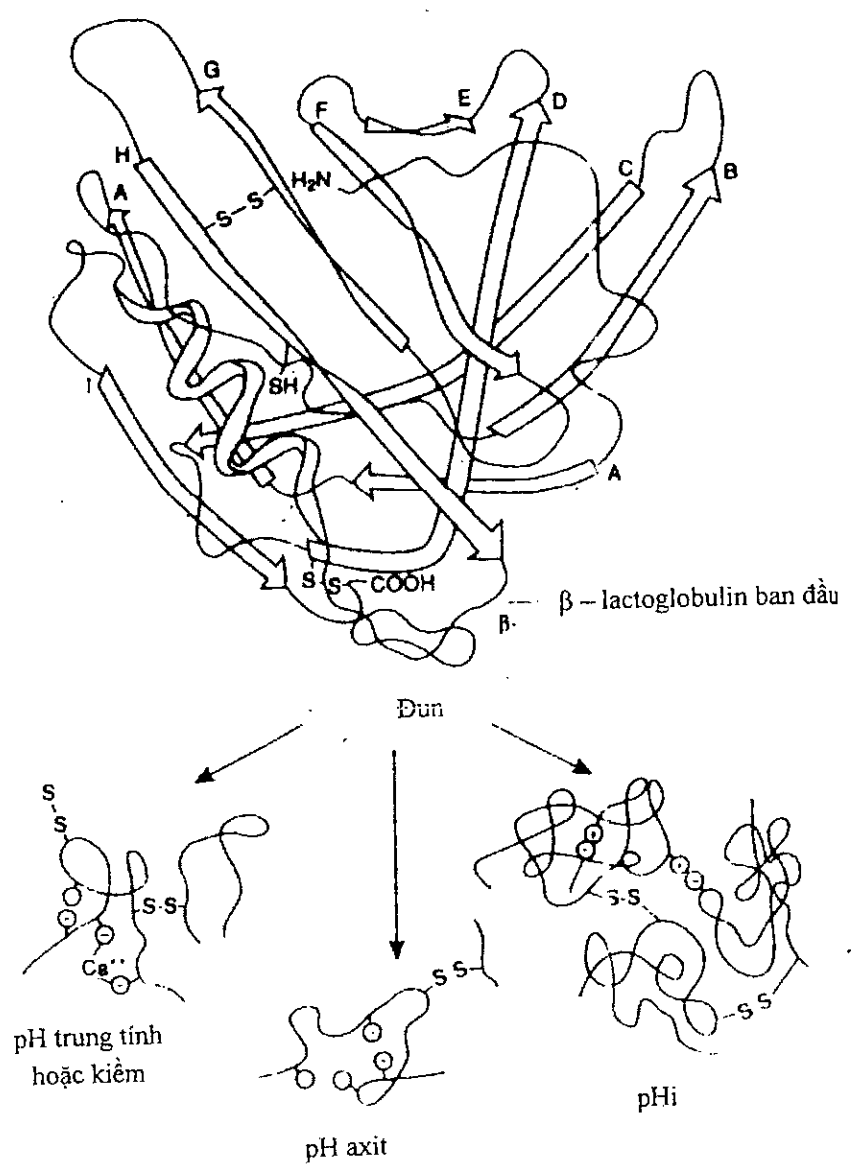
– Khi sự liên hợp không có tính ổn định (trường hợp kết tụ) thì hiện tượng là thuận nghịch và thường phụ thuộc vào nhiệt độ.

Sự đông tụ bất thuận nghịch có thể xảy ra, đặc biệt là khi các lực đẩy không gian do các cao phân tử bị hấp phụ trên bề mặt trở nên quá yếu. Quả vậy, người ta biết rằng sự hấp thụ các cao phân tử ở bề mặt của các hạt đã tạo ra một sự ổn định không gian của các huyền phù keo (trường hợp của gelatin hoặc của các gôm). Các lớp bị hấp phụ có thể gây ảnh hưởng đến các lực Van der Waals và có thể làm tạo ra các lực đẩy giữa các hạt do sự thâm nhập lẫn nhau của các chuỗi polymer: kết quả là làm tăng cục bộ nồng độ polymer và áp suất thẩm thấu giữa các hạt làm cho nước có xu hướng muốn len lỏi vào giữa các hạt.

5.3.2. Kết tụ và đông tụ bằng cầu liên kết

Có được sự kết tụ và đông tụ là nhờ khả năng liên kết nhiều mặt của các chuỗi polymer được hấp thụ vào trên các hạt khác nhau. Hiện tượng còn có thể được gia tăng lên khi có mặt các cation hai hóa trị có khả năng tạo cầu ion giữa các điện tích âm, nhất là các nhóm COO^- của protein hoặc của các polysaccharide (pectin, alginat). Hiệu ứng này có liên quan mật thiết với pH và pKa của các nhóm đã ion hóa (đáng chú ý là hiệu ứng tạo cầu ở pH trung tính hoặc kiềm). Nếu nồng độ polymer là đủ thì sẽ hình thành một gel. Một kiểu tạo cầu khác thường gặp khi tạo gel protein bằng nhiệt. Trong quá trình phá hủy các cầu disulfua, giữa các phân tử thường xảy ra sự thay đổi cấu trúc (giãn mạch từng phần) và các tâm phản ứng (như thiol, tâm kỵ nước, tâm đã ion hoá...) có thể tự liên kết các phân tử lại, nhất là nếu nồng độ polymer là đủ để cho phép các chuỗi polymer thâm nhập lẫn nhau (hình 5.2).

Ở hình 5.2 cho thấy sự tạo gel sẽ tiến hành càng tốt hơn khi sự giãn mạch được ổn định bằng lực đẩy tĩnh điện xảy ra trong môi trường trung tính hoặc kiềm (gel cứng và đàn hồi) và nồng độ protein càng lớn. Ở pH, ngược lại sẽ xảy ra kết tủa (gel lỏng nhón, đục). Có thể chú ý rằng trong trường hợp cuối này, sự tạo gel bao gồm nhiều cơ chế tham gia: tương tác disulfua, tương tác ion, tương tác kỵ nước.



Hình 5.2. Các biến đổi cấu trúc của β -lactoglobulin sau khi xử lý nhiệt.

5.4. Các gel khác nhau thu được từ các cao phân tử

5.4.1. Gel thu được bằng một sự chuyển dịch từ sol sang gel

Các cao phân tử (protein, polysaccharide) tạo ra được các gel này khi ở trong dung dịch loãng và ở nhiệt độ cao, khi đó sẽ tạo ra được các chuỗi xoắn ốc chùng. Khi ở nồng độ cao (> 0,5% đối với các polysaccharide có mạch được kéo giãn nhiều (> 6 – 7% đối với các protein) và ở nhiệt độ thấp, các đoạn mạch sẽ tự liên kết lại để hình thành các xoắn ốc đôi, xoắn ốc ba nhờ các liên kết hydro và cấu thành một mạng lưới gel (trường hợp của gelatin hoặc của các polysaccharide). Nếu các đoạn mạch này là của những chất đa điện ly (alginat, pectinat), các cầu cũng sẽ được hình thành nhờ các cation hóa trị 2.

Quá trình tạo gel này rất phụ thuộc vào nhiệt độ và pH (đối với các chất đa điện ly)

5.4.2. Gel thu được bằng liên kết chéo đồng hóa trị

Khi cao phân tử phản ứng với một tác nhân tạo liên kết ngang (chéo) có hai hoặc đa chức sẽ tạo ra được những cầu đồng hóa trị giữa các chuỗi. Trong lĩnh vực thực phẩm, chỉ có các trao đổi cầu S-S giữa các phân tử xảy ra khi tạo gel protein bằng nhiệt là giống với kiểu tạo gel này. Các gel này sau khi khử nước có thể hình thành một cấu trúc rắn, xốp.

Các gel này có thể trương phồng lên khi có mặt nước. Sự trương phồng sẽ ngừng khi áp suất bên trong bằng với áp suất thẩm thấu của "dung dịch bên trong", mạng lưới gel tác động như một màng bán thấm. Nếu mạng lưới yếu thì áp suất bên trong của nước sẽ làm tan rã gel, các liên hợp có thể vẫn tồn tại ở dạng huyền phù và sẽ gây ảnh hưởng đến tính chất lưu biến của dung dịch.

5.5. Động học của sự đông tụ

Khi không có hàng rào năng lượng, tính mau lẹ của đông tụ hoàn toàn có thể được điều khiển bởi động học khuếch tán vốn cho phép các hạt va chạm nhau, cứ mỗi va chạm giữa hạt và tủa kết tụ làm cho tủa kết tụ lớn hơn.

Theo phương trình Muller, tốc độ mất đi của các đơn phân (hoặc các hạt đơn giản) được mô tả bởi:

$$\frac{dC}{dt} = -8\pi RDC^2$$

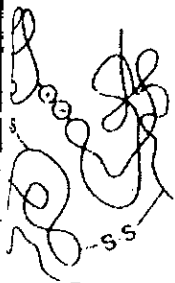
C: nồng độ monomer (đơn phân);

R: đường kính (khoảng cách) của va chạm bằng hai lần bán kính của hạt;

D: hệ số khuếch tán của các monomer.



doglobulin ban đầu



pHi

u khi xử lý nhiệt.

Ta có thể suy ra thời gian bán sống:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{8\pi RDC_0}$$

C_0 : nồng độ monomer ban đầu.

Nếu sự va chạm của các hạt bị hãm lại bởi một hàng rào năng lượng thì quá trình giống như một phản ứng hóa học kéo theo một năng lượng hoạt hoá.

Trong trường hợp này phương trình trên trở thành

$$\frac{dC}{dt} = -8\pi RDC^2 \cdot e^{V_{\max}/KT}$$

V_{\max} : độ cao của hàng rào năng lượng trước khi xảy ra đông tụ.

Một yếu tố khác có thể làm chậm đông tụ là cần thiết phải loại trừ chất lỏng giữa các hạt ra khỏi vùng va chạm: tốc độ sẽ bị giảm đi khoảng một nửa.

Chuyển động Brown cũng có thể chi phối tốc độ đông tụ, điều này có thể được gia tăng bằng cách đun nóng, bằng cách khuấy nhanh hoặc bằng cách cắt mạnh dòng chảy (cắt ngang dòng chảy). Các yếu tố này sẽ trở thành chiếm ưu thế khi kích cỡ các hạt vượt quá vài micromet.