

УДК 637.33

IR-SPECTROSCOPY AS AN EFFECTIVE METHOD OF DETERMINING THE MOISTURE STATUS IN PROTEIN-VEGETATIVE MIXTURES

S. Ivanov, O. Grek, O. Krasulia

National University of Food Technologies

Key words:	ABSTRACT
<i>IR-spectroscopy Extrudate of rice and wheat Cottage cheese Storage by freezing Defrostation</i>	<p>The paper presents the results of study of moisture status in milk-protein mixtures with rice and wheat extrudates before defrostation and when defrosted. IR-spectroscopy results confirmed that extrusion processing of grain crops helps to enhance moisture-coupled properties. This effect is observed when comparing IR-specters before and after defrostation. The opposite pattern was observed for cottage cheese mixtures containing wheat: the amount of strongly and loosely coupled moisture significantly increased when defrosted, indicating the free space filling of crystal lattices. The research results can be used to improve the storing technology of milk-protein products reducing the excess losses.</p>
<p>Article history: Received 13.07.2014 Received in revised form 27.07.2014 Accepted 06.08.2014</p> <p>Corresponding author: S. Ivanov Email: npnuht@ukr.net</p>	

ВИЗНАЧЕННЯ СТАНУ ВОЛОГИ МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ У БІЛКОВО-РОСЛИННИХ СУМІШАХ

С.В. Іванов, О.В. Грек, О.О. Красуля

Національний університет харчових технологій

У статті досліджено стан вологи в молочно-білкових сумішах з екструдатами рису й пшениці до розморожування та після дефростації. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено, що екструзійне оброблення зернових покращує вологозв'язуючі властивості. Ефект спостерігається при порівнянні відносної інтенсивності смуг води і протеолітичного протону сиру кисломолочного, які зменшуються після дефростації, що характеризує збільшення вмісту міцнозв'язаної вологи. Для сумішей сиру кисломолочного з пшеницею реалізується протилежна закономірність — під час дефростації суттєво збільшується кількість як міцно-, так і слабкозв'язаної вологи, що свідчить про заповнення порожнин кристалічних решіток. Одержані результати досліджень можна використати при удосконаленні технології зберігання молочно-білкових продуктів для зменшення втрат у повному виробничому циклі напівфабрикатів.

Ключові слова: ІЧ-спектроскопія, екструдат рису і пшениці, сир кисломолочний, зберігання шляхом заморожування, дефростація.

Молочно-білкова продукція швидко псується, а це, у свою чергу, фактор обмеження зростання обсягів випуску та розширення асортименту. Одним із пріоритетних напрямів є створення нових і вдосконалення існуючих технологій молочних продуктів з полікомпонентним складом. Рослинні інгредієнти, які входять до їх рецептур, сприяють зниженню понаднормативних втрат при дефростації за рахунок запобігання синергетичних явищ. Поєднання молочної та рослинної сировини, що пройшли спеціальне оброблення, відкриває нові можливості для отримання біологічно повноцінних високоякісних заморожених продуктів харчування тривалого зберігання — напівфабрикатів на основі сиру кисломолочного [1]. Зазвичай такі продукти виготовляються спеціалізованими підприємствами із замороженої молочно-білкової сировини, що підлягає дефростації й супроводжується низкою змін [2]. По-перше, це фазовий перехід води у лід. У харчовій системі цей вплив призводить до більш складних наслідків, ніж при заморожуванні чистої води, включаючи багато інших змін, пов'язаних з цим фазовим переходом [3].

Згідно з нормативною документацією, масова частка вологи сиру кисломолочного коливається від 68,0 до 82,0 % залежно від способу коагуляції й температури оброблення процесу [4]. Це суттєво впливає на стан білків і, відповідно, на структуру після дефростації. Співвідношення між вільною і зв'язаною вологою, а також ступінь її структурування є вирішальними чинниками у формуванні реологічних параметрів харчових продуктів. При цьому вплив на органолептичні, функціонально-технологічні та фізико-хімічні властивості молочно-білкових продуктів надає сумарна вологість.

Так, при швидкому заморожуванні утворюється велика кількість дрібних кристалів. Загалом негативний вплив на якість молочно-білкового продукту чинить тиск утворених кристалів льоду на білкові комплекси, що призводить до їх розривів, порізів і втрати нативної структури. Крім того, підвищення концентрації розчинених хімічних речовин, що виникає при кристалізації, створює умови для перебудови білкових міцел, зміни структури продукту, наслідком чого є інтенсивне виділення вологи. Водночас різниця якості молочно-білкових напівфабрикатів на основі сиру кисломолочного, заморожених різними способами, майже зникає після кількох місяців зберігання при температурі $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ унаслідок міграційної перекристалізації — наростання великих кристалів за рахунок плавлення дрібних. Рушійними силами цього процесу вважають різницю температур усередині продукту та на його поверхні, а також різницю тисків на поверхні великих і малих кристалів [4].

Імовірно, складання білково-рослинних сумішей ще до заморожування, може сприяти зниженню понаднормативних втрат молочно-білкової основи (сиру кисломолочного) за рахунок зміни стану вільнозв'язаної вологи і її витікання після дефростації. Доцільним є підбір рослинних складових композитів, що якнайкраще забезпечать технологічну функцію вологозв'язування, сумісність на органолептичному рівні з молочно-білковою основою і

можуть бути складовою рецептур напівфабрикатів або іншої десертної продукції з полікомпонентним складом тривалого терміну зберігання.

Для зменшення кількості вільної вологи перед заморожуванням сиру кисломолочного запропоновано вводити рослинні інгредієнти: пшеницю та рис екструзійно оброблені. Згідно з робочою гіпотезою передбачається, що комплексоутворення сиру кисломолочного з вищевказаними рослинними компонентами до заморожування призведе до зміни форм зв'язку вологи і, як наслідок, коригування фізико-механічних характеристик сумішей після дефростації.

За даними науковців [5], у результаті екструзійного оброблення відбувається низка біохімічних перетворень зернової сировини — перебудова деяких полімерних структурних утворень і екзотермічне розширення маси. Зміни крохмалю зернових здійснюються за рахунок теплового гідролізу й механічної деструкції. Екструдуювання супроводжується зменшенням кристалічної фази на 52—62 %, деструкцією крохмальних полісахаридів і утворенням декстринів, кількість яких збільшується в 7—18 разів. Так, для екструдату рису вміст крохмалю на суху речовину становить 44,2 %, для пшениці — 44,1 % [6].

Значних змін зазнає білкова складова: кількість водорозчинних білків зменшується на 20...30 %, а соле-, луго- і спирторозчинних — збільшується. Фракційний склад білків екструдатів рису та пшениці наведено в табл. 1 [6].

Таблиця 1. Фракційний склад білків екструдатів рису і пшениці

Екструдати	Загальний вміст білка, %	Вміст, % від загального білка				
		альбуміни	глобуліни	проламіни	глютеїни	нерозчинний осад
Рису	7,0	7,8	8,4	5,7	54,8	20,8
Пшениці	11,2	12,7	5,2	32,2	32,2	6,4

Це пояснюється тим, що в результаті денатурації відбувається утворення дисульфідних зв'язків із сульфгідрильних груп, що може викликати ковалентне зв'язування поліпептидних ланцюгів молекули білка. Міжмолекулярна взаємодія реакційно здатних груп білків сприяє виникненню значної кількості ковалентних, водневих та інших видів зв'язку електростатичного походження і призводить до утворення достатньо стійких високомолекулярних білкових речовин [5].

Якщо розглядати вищезазначені екструдати пшениці та рису як високомолекулярні сполуки, що мають специфічні властивості (здатність до набухання, структуроутворення), то можна стверджувати, що ці властивості будуть проявлятися в молочно-білкових сумішах із вмістом сироватки від 18 до 32 %. Механізм взаємодії з вологою останніх може бути вивчений за кількісними і якісними показниками за допомогою спектроскопії.

Сир кисломолочний містить порівняно велику кількість вологи, що легко видаляється і слабкозв'язана із зовнішньою поверхнею міцел казеїну, інша — більше або менше інтраміцелярно. Найбільш чуттєвими до наявності водневих зв'язків є валентні коливання ОН-груп в області 3300 см⁻¹, розташування яких залежить від концентрації, умов і які достатньо добре відокремлюються від смуг поглинання інших груп. Молекули адсорбційної

вологи знаходяться на поверхні речовини, в порожнинах кристалічних решіток, у каналах-капілярах, де вони зв'язані слабкими силами Ван-дер-Вальса, інколи водневими зв'язками з поверхнею атома. В ІЧ-спектрі адсорбційна волога характеризується вузькими смугами поглинання в інтервалі 3700—3550 cm^{-1} [7].

Якість харчової сировини, можливості її переробки, термін зберігання та інші визначальні характеристики зумовлені різними формами вологи, що входить до її складу. Сучасний рівень фізичної науки дає змогу одержати достовірні дані про структуру вологи при різних термічних впливах на будь-які молочні полікомпонентні системи. Для вивчення стану води в біологічних системах використовують декілька методів — імпульсний ядерномагнітний резонанс та ІЧ-спектроскопію. Перший надає можливість зробити висновки про рухливість і структурні характеристики різних фракцій молекул води, рух яких частково обмежений субстратами. Одним з ефективних методів дослідження якісних і кількісних характеристик водневих зв'язків є інфрачервона (ІЧ) спектроскопія. Даний метод широко використовується для ідентифікації хімічних сполук, функціонального аналізу, з'ясування природи між- і внутрішньомолекулярних взаємодій, як вже зазначалось вище, вивчення водневих зв'язків тощо. Метод ІЧ-спектроскопії є досить інформативним при вивченні сорбційних процесів за участю води, що вже було доведено в попередніх дослідженнях [8, 9], тому зазначений метод було застосовано для вивчення різних типів Н-зв'язаної води в композиціях сиру кисломолочного з екструдатами рису або пшениці до заморожування і після дефростації.

Метою дослідження є визначення методом ІЧ-спектроскопії стану вологи в білково-рослинних сумішах з екструдатами рису або пшениці до заморожування і після дефростації та станом вологи в них.

Об'єктом дослідження є стан вологи в молочно-білкових сумішах з екструдатами рису або пшениці до та після розморожування.

Предметом дослідження є суміші сиру кисломолочного з екструдатами рису або пшениці до заморожування та після дефростації і стан вологи в них.

Готували модельні зразки сумішей на основі сиру кисломолочного нежирного (масова частка вологи — не більше (80 ± 2) %, білку — $(18,0 \pm 2)$ %, лактози — $(1,8 \pm 0,09)$ %, титрована кислотність — не вище (250 ± 10) °Т) з екструдатами рису або пшениці у кількості 5 % (раціональне значення отримано в попередніх дослідженнях [10]). Умови проведення дефростації білково-рослинних сумішей: температура — (20 ± 2) °С, відносна вологість повітря — (80 ± 2) %, швидкості руху повітря — 0,1 м/с, кінцева температура дефростації — (2 ± 1) °С в центрі дослідних зразків. Брикети звільняли від поліетиленової плівки, викладали на фільтрувальний папір і відважували зразки згідно з вимогами дослідних методик.

ІЧ-спектр білково-рослинних сумішей знімали за методом роздушеної краплі між віконцями КРС-5 на ІЧ-Фур'є спектрометрі «Nexus» фірми «Thermo Nicolet», США. Як внутрішній стандарт використовували нуйол, який не має додаткових смуг в області поглинання води. Умови зйомки спектрів: діапазон сканування — $400 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$, число сканів за секунду — 7, інтервал сканування — 1 cm^{-1} , роздільна здатність — 1 cm^{-1} .

В результаті дослідження отримано віднесення смуг пропускання ІЧ-спектрів дослідних зразків сиру кисломолочного з додаванням екструдатів рису або пшениці до заморожування і після дефростації та ідентифікацію функціональних груп. Приклади графічного зображення дослідних зразків сиру кисломолочного з екструдатом рису або пшениці після дефростації представлено на рис. 1 (а-в).

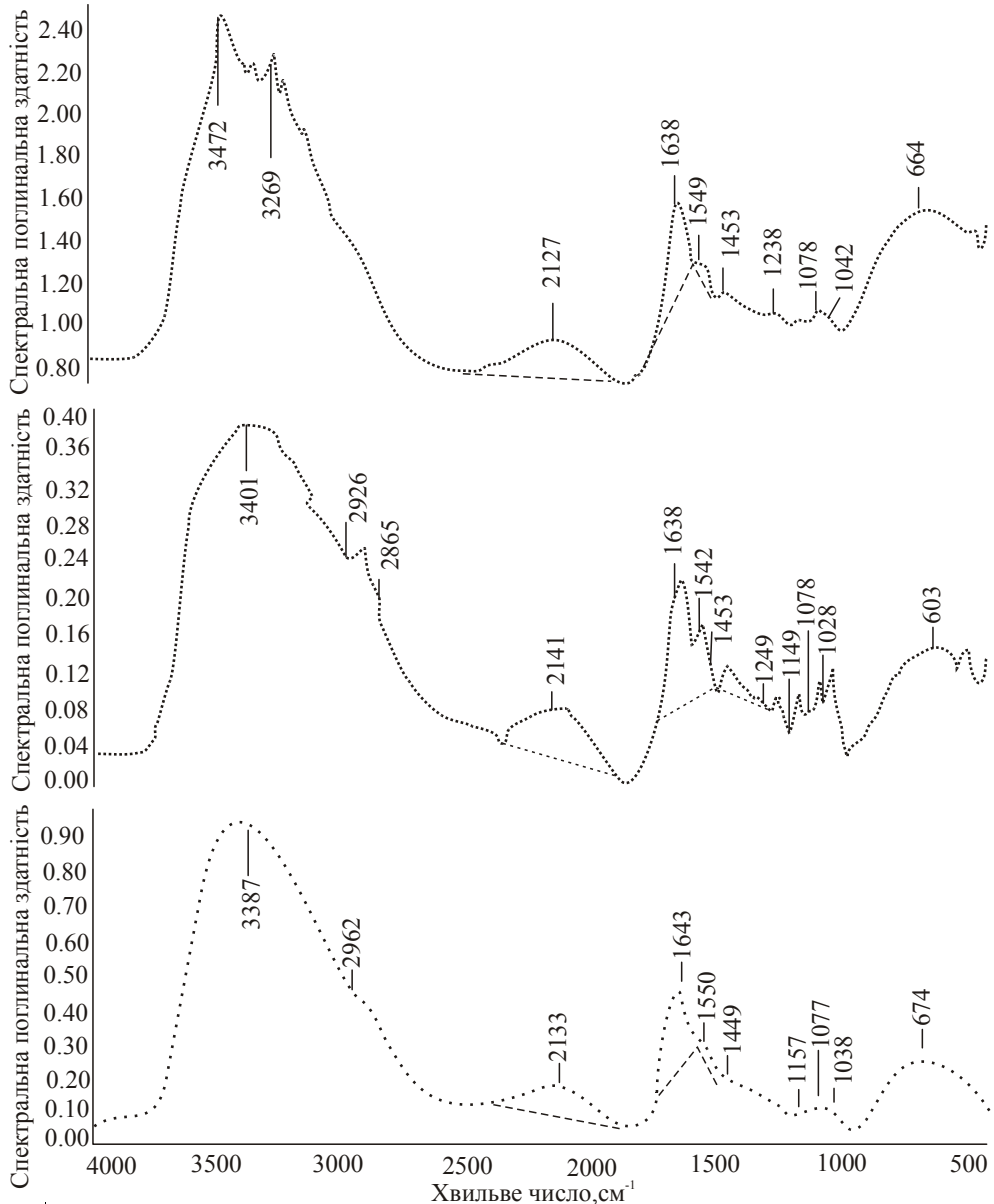


Рис. 1. Інфрачервоні спектри пропускання зразків після дефростації: А — сиру кисломолочного; Б — суміші сиру кисломолочного з екструдатом рису; В — суміші сиру кисломолочного з екструдатом пшениці

При порівнянні спектрів досліджених зразків спостерігається схожість основних смуг (рис. 1). Видно, що спектр сиру кисломолочного відрізняється від спектрів сумішей з рослинними інгредієнтами присутністю смуг поглинання 3269 см^{-1} . Широка смуга поглинання в області $3400\text{-}3200\text{ см}^{-1}$ зумовлена валентними коливаннями Н-зв'язаних ОН-груп. Поява в ІЧ-спектрі інтенсивної смуги валентних коливань С = О-груп при 1638 см^{-1} пояснюється, ймовірно, процесами часткового поверхневого гідролізу крохмалю екструдатів до низькомолекулярних фрагментів з розкриттям глікозидних циклів з утворенням при цьому альдегідних груп. Максимум поглинання в даній області свідчить про деформаційне коливання адсорбційно-зв'язаної води. Смуги поглинання при $1550\text{-}1542\text{ см}^{-1}$ зумовлені деформаційним коливанням NH-груп амінокислот в складі білкової частини сиру кисломолочного та екструдатів. Як видно з рис. 1 (а-в), дана смуга наявна у всіх спектрах. Смуга

1549 см^{-1} характерна для карбоксилат іону — $(-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}})\text{Me}^+$.

Широка смуга в області $2133\text{-}2127\text{ см}^{-1}$ відноситься до рухливого протона, що здатний утворювати Н-зв'язки «місткового» типу. Утворена смуга в даній області свідчить про наявність слабкозв'язаної вологи. В спектрах сиру кисломолочного з екструдатами рису або пшениці зареєстровані невеликі зміни в районі коливань С-Н і О-Н зв'язків порівняно зі спектром сиру кисломолочного. Поява смуг поглинання валентних коливань ОН-груп до $2962\text{-}2865\text{ см}^{-1}$ свідчить про утворення на поверхні вуглеводів (рослинних інгредієнтів) карбоксильних груп. У всіх зразках спостерігаються смуги $1449, 1453\text{ см}^{-1}$, що вказують на деформаційні коливання метильних і метиленових груп матриці. Ряд смуг в області $1243\text{-}1041\text{ см}^{-1}$ відноситься переважно до зв'язків С-О, С-С матриці. З метою вивчення механізму адсорбції різних типів Н-зв'язаної вологи в сумішах сиру кисломолочного з екструдатами рису або пшениці обраховано відносну інтенсивність смуг пропускання, де R_1 — показник міцнозв'язаної вологи; R_2 — показник слабкозв'язаної вологи. Розрахунок площ виконано за методом трикутника. Як базові лінії взяті відповідні дотичні — ab, cd і dc. Внутрішнім стандартом обрахунків слугує смуга 1539 см^{-1} , яка об'єктивно характеризує зміну стану вологи в дослідних сумішах. Для прикладу нижче наведено обрахунок R_1 та R_2 для сиру кисломолочного (рис. 1А):

$$R_1 = \frac{S_{1640}}{S_{1539}}; R_2 = \frac{S_{2127}}{S_{1539}},$$

де S — площа (або інтегральна інтенсивність) відповідної смуги.

Відносні інтенсивності різних типів Н-зв'язаної води ($X=0,95$; $n=3$; $S_4=10\%$) дослідних зразків сиру кисломолочного з додаванням екструдатів рису або пшениці до заморожування та після дефростації представлені в табл. 2.

Таблиця 2. Відносні інтенсивності різних типів Н-зв'язаної води ($X=0,95$; $n=3$; $S_4=10\%$)

Показники	Зразки до заморожування			Зразки після дефростації		
	сир к/м	сир к/м з екструдатом рису	сир к/м з екструдатом пшениці	сир к/м	сир к/м з екструдатом рису	сир к/м з екструдатом пшениці

Показники	Зразки до заморожування			Зразки після дефростації		
	сир к/м	сир к/м з екструдатом рису	сир к/м з екструдатом пшениці	сир к/м	сир к/м з екструдатом рису	сир к/м з екструдатом пшениці
R ₁	16,7	2,8	8,2	9,8	7,4	8,4
R ₂	16,9	0,9	17,1	14,8	10,7	16,2

Згідно з наведеними розрахунками (табл. 2), відносна інтенсивність смуг води і протеолітичного протону в сирі кисломолочному зменшується після дефростації, що характеризує збільшення міцнозв'язаної вологи. Для сумішей сиру кисломолочного з пшеницею протилежна закономірність — під час дефростації суттєво збільшується кількість як міцно-, так і слабкозв'язаної вологи, що свідчить про заповнення порожнин кристалічних решіток, де вони утримують вологу.

Висновок

Доведено ефективність методу ІЧ-спектроскопії для визначення стану вологи у білково-рослинних сумішах до та після дефростації. Підтверджено, що екструдати рису та пшениці в поєднанні з сиром кисломолочним мають здатність змінювати стан вільнозв'язаної вологи — запобігати активним синергетичним явищам після дефростації. Результати досліджень доцільно використати для раціоналізації технології зберігання молочно-білкових продуктів для зменшення втрат понад нормативних у повному виробничому циклі напівфабрикатів.

Література

1. Грек Е.В., Тимчук А.В. Пути уменьшения потерь массы полуфабрикатов на молочно-белковой основе после дефростации // Актуальные научные вопросы: реальность и перспективы. Сборник научных трудов по материалам Международной заочной научно-практической конференции, 26 декабря. — Тамбов, 2012. — С. 149—150.
2. Петрухина Э.П., Корешков В.Н., Дудник Л. П. Новые нормы потерь творога и сметаны при холодильной обработке // Холодильная техника. — 1990. — № 6. — С. 39—41.
3. Нечаев А.П. Пищевая химия / Нечаев А.П., Траубенберг С.Е., Кочеткова А.А. — СПб.: ГИОРД, 2004. — 640 с.
4. Замороженные пищевые продукты. Научные основы и технология / Перевод с англ. Под ред. Дж. А. Эванс. — СПб.: «Профессия». 2010. — 448 с.
5. Ковбаса В.М. Наукове обґрунтування високотемпературної екструзії природних біополімерів та розроблення раціональних технологій харчо-концентратів і хлібопродуктів поліпшеної якості: Автореферат дис. ... доктора техн. наук. — К.: УДУХТ, 1998.
6. Ковбаса В.М., Миронова Н.Г., Шаповал С.В. Зміни вуглеводного комплексу зернових у процесі екструзії // Вісник аграрної науки. — 1997. — № 3. — С. 55—57.

7. *Исследование* качественного раздела влаги в крахмалах методом ИК—спектроскопии / О.Ю. Мельник, В.М. Ковбаса, А.П. Перепелица // *Техника и технология пищевых производств: V Международная научно-практическая конф.*, 18—20 мая 2005 г. Материалы конф. — М.: Могилевский государственный университет продовольствия, 2005. — С. 65.

8. *Ткаченко О.П.* Исследование качества пищевых продуктов методом И Фурье-спектроскопии / О.П. Ткаченко, В.Г. Красовский, Л.М. Кустов // *Хранение и переработка сельхозсырья*. — 2011. — № 11. — С. 49—55.

9. *Онопрійчук О.О.* Дослідження форм зв'язків крохмальмісткої сировини з вологою молочної основи / О.О. Онопрійчук, А.Б. Петрина, О.В. Грек // *Науковий вісник Львівської національної академії ветеринарної медицини ім. С.З. Гжицького*. — 2007. — № 2 (33). — С. 172—175.

10. *Грек О.В.* Кріоскопічна температура сумішей на основі сиру кисло-молочного / О.В. Грек, А.В. Тимчук // *Продовольча індустрія АПК*. — 2011. — № 3. — С. 20—23.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВЛАГИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ В БЕЛКОВО-РАСТИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ

С.В. Иванов, Е.В. Грек, Е.А. Красуля

Национальный университет пищевых технологий

В статье приведены исследования состояния воды в молочно-белковых смесях с экструдатом риса и пшеницы до размораживания и после дефростации. Методом ИК-спектроскопии подтверждено, что экструзионное воздействие зерновых улучшает водосвязывающие свойства. Данный эффект наблюдается при сравнении относительной интенсивности полос воды и протеолитического протона творога, которые уменьшаются после дефростации, что свидетельствует об увеличении содержания сильносвязанной влаги. Для смесей творога с пшеницей реализуется противоположная закономерность — при дефростации существенно увеличивается количество как сильно-, так и слабосвязанной влаги, что свидетельствует о заполнении пустот кристаллических решеток. Полученные результаты исследований можно использовать при совершенствовании технологии хранения молочно-белковых продуктов для уменьшения потерь в полном производственном цикле полуфабрикатов на их основе.

Ключевые слова: *ИК-спектроскопия, экструдат риса и пшеницы, творог, хранения путем замораживания, дефростация.*