

тваринного походження, розширює асортимент комбінованих продуктів на основі молока за рахунок створення ресурсозберігаючих технологій, дозволяє здійснювати виробництво в різних регіонах незалежно від кліматичних умов.

Перспективною сировиною стосовно вмісту рослинних білків виявляється ядро арахісу, перероблене на концентрат, та борошно кукурудзяне. Проведений економетричний аналіз результатів дослідження дозволив побудувати апроксимуючі функції трендів, виявити раціональну заміну молочної сировини на концентрат ядра арахісу та кукурудзяне борошно і знайти найдоцільніший термін зберігання продукту.

Список літератури

1. В Украине производство молока и масла значительно снизилось [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <<http://www.dairynews.ru>>.

2. Нечаев А. П. Пищевые добавки / А. П. Нечаев, А. А. Кочеткова, А. Н. Зайцев. – М. : Колос, 2001. – 256 с.

3. Рудакова Т. В. Розроблення технології комбінованих продуктів тривалого строку зберігання на основі сиру кисломолочного : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.04 / Рудакова Т. В. – К., 2006. – 155 с.

Отримано 30.03.2012. ХДУХТ, Харків.

© Л.О. Чаговец, Ф.В. Перцевой, В.В. Чаговец, М.В. Обозна, 2012.

УДК 637.141.8

А.Б. Горальчук, канд. техн. наук

Т.В. Троший, канд. техн. наук

П.П. Пивоваров, д-р техн. наук

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ БІЛКІВ І КАРАГІНАНІВ ТА ВПЛИВ НА НЬОГО КІЛЬКІСНОГО ТА ЯКІСНОГО ІОННОГО СКЛАДУ

Досліджено взаємодію йота-карагінану з хлоридом натрію та хлоридом кальцію і визначено вплив молока та казеїну на його перетворення в процесі гелеутворення методом інфрачервоної спектроскопії.

Исследовано взаимодействие йота-каррагинана с хлоридом натрия и хлоридом кальция и определено влияние молока и казеина на его превращение в процессе гелеобразования методом инфракрасной спектроскопии.

The interaction of iota-carrageenan with sodium chloride and calcium chloride, and determined the effect of casein in milk and its transformation in the process of gelation by infrared spectroscopy.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Одним із перспективних напрямів розвитку технологій є розширення асортименту десертної продукції за рахунок залучення до технологічного процесу нової сировини. Першочерговим завданням для розробки нового асортименту є наукове обґрунтування технологічних процесів, які можуть бути покладені в основу практичної реалізації нових технологій і реалізовано в закладах ресторанного господарства або в кооперації підприємств ресторанного господарства з підприємствами молокопереробного комплексу.

Аналіз сучасного стану переробки молока та асортименту продукції на молочній основі свідчить про суттєве зростання в асортименті молочної продукції частки готових до споживання продуктів із залученням до їх рецептурного складу різного роду немолочної сировини. Такі тенденції диктують необхідність розширення досліджень, пов'язаних із необхідністю наукового обґрунтування технологічних та організаційних заходів, що забезпечують колоїдну стабільність харчових систем. У технологічних процесах виготовлення кулінарної продукції широко використовують структуроутворювачі. Не зважаючи на широкий досвід використання структуроутворювачів у харчових системах, для продукції на молочній основі виникає нагальна потреба обґрунтування вибору структуроутворювачів, оскільки молоко як технологічне середовище характеризується комплексом функціонально-технологічних властивостей, які мають безпосередній вплив як на структуроутворення, так і на технологічну систему в цілому.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Теоретичні й практичні основи створення ресурсозберігаючих технологій у молочній промисловості та дослідження процесу комплексоутворення білків й гідроколідів закладено у працях Н.Н. Ліпатова, А.Г. Храмцова, П.Г. Нестеренка, О.П. Чагаровського, Г.В. Дейниченка та ін.

Мета та завдання статті. Дослідження модельних систем на основі карагінанів за різних технологічних чинників методами ІЧ-спектроскопії дозволить визначити умови комплексоутворення білків й карагінанів та вплив на процес кількісного та якісного іонного складу.

Виклад основного матеріалу дослідження. З урахуванням того, що іонний склад молока складається із одновалентних і полівалентних іонів, нами на модельних системах досліджено взаємодію йота-карагінану з хлоридом натрію, хлоридом кальцію і визначено вплив молока та казеїну на його перетворення в процесі гелеутворення методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопії). Проведено дослідження взаємодії йота-карагінану з

хлоридом натрію у концентрації 0,1...0,3%. З урахуванням того, що, з одного боку хлорид натрію підвищує сольобілізацію білків, а з іншого є вираженим вологозв'язуючим агентом нами, аналізуючи ІЧ-спектри (рис. 1) в області 3300...3380 cm^{-1} встановлено, що додавання хлориду натрію у зазначених кількостях не призводить до зменшення смуги поглинання $-\text{OH}$ груп, що могло бути лише за умови, коли гідроксильні групи могли б зв'язуватися динамічними зв'язками з іонами натрію. Це є опосередкованим свідченням, що за цих концентрацій хлорид натрію не є дегідратуєчим агентом по відношенню до йота-карагінану та суттєво не впливає на конформацію молекул у розчиннику [1].

ІЧ-спектроскопія карагінанів, що досліджувалися, свідчить, що в їх складі, вірогідно, є домішки азотовмісних речовин, про що свідчить широка виражена смуга за рахунок валентних коливань $-\text{NH}$ в $-\text{NH}_2$ (3500...3300 cm^{-1} (рис. 1-2) та одночасних деформаційних коливань $-\text{NH}$ в 1650...1590 cm^{-1} .

Одночасна присутність цих полос поглинання є підтвердженням наявності домішок азотовмісних речовин. За цих передумов при додаванні хлориду натрію можливе виникнення зв'язків кисень-метал, що суттєво може впливати на структуроутворення. Одночасно можливе заміщення двовалентних металів на одновалентні метали, результатом чого є міжланцюгова деполімеризація і, як наслідок, підвищення рухливості моноланцюгів полісахариду, що може бути причиною більш щільної їх «упаковки» і зміни структури гелів.

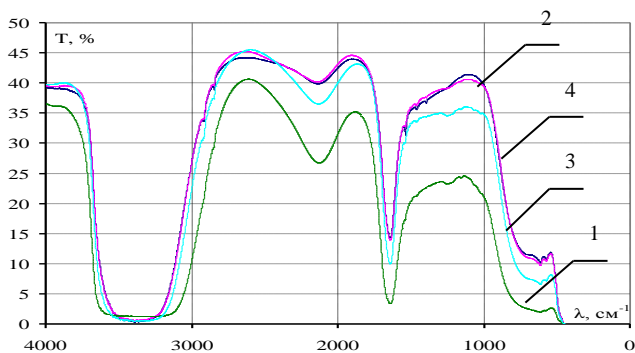


Рисунок 1 – Інфрачервоні спектри розчину йота-карагінану (0,4%) з різною концентрацією хлориду натрію: 1, 2, 3, 4 – 0; 0,1; 0,2; 0,3% відповідно

За вивченням системи «йота-карагінан – хлорид натрію» нами

відмічено зміни коливань спектроскопії в області $1300...1539\text{ cm}^{-1}$ і зроблено припущення, що вони обумовлені конформаційними змінами полімерного ланцюга макромолекули карагінану. Градієнт зміни структури карагінану включає в себе не тільки конформаційні зміни, але й обумовлені ними перерозподіл фізичних зв'язків та координаційних взаємодій. Послідовне співставлення ІЧ-спектрів «йота-карагінан – хлорид натрію» з ІЧ-спектром йота-карагінану свідчить, що конформаційні зміни пов'язані з концентрацією хлориду натрію. З'ясовано, що додавання хлориду натрію призводить до зсуву в бік довгохвильових чисел (1539 cm^{-1} для йота-карагінану, 1541 cm^{-1} – для йота-карагінану з $0,1\%$ хлориду натрію), що є підтвердженням певного роду просторових, тобто конформаційних змін йота-карагінану. Це дає можливість стверджувати про виражену чутливість караганів до іонної сили взагалі, а також, вірогідно, до якісного поліелектролітного складу. Поступове збільшення концентрації хлориду натрію призводить до більш виражених конформаційних змін. Можна передбачити, що варіювання як концентрація одноосновної солі так і порядок її введення в розчин може суттєво змінювати конформацію макромолекули йота-карагінану та його функціональні властивості.

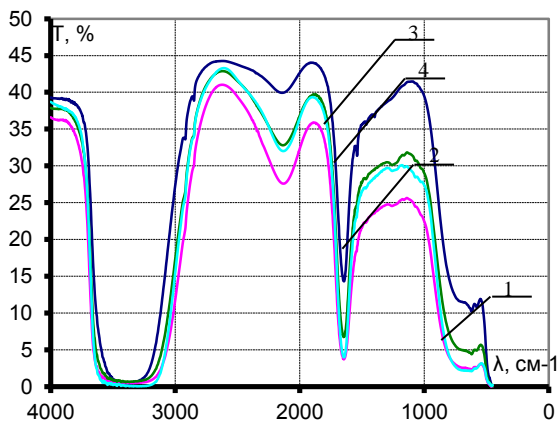


Рисунок 2 – Інфрачервоні спектри розчину йота-карагінану (0,4%) за концентрації хлориду кальцію: 1, 2, 3, 4 – 0; 0,1; 0,2; 0,3% відповідно

Перерозподіл інтенсивності стану зі збільшенням концентрації хлориду натрію і зміщення в бік високих частот смуг свідчить про перерозподіл (ослаблення) водневих зв'язків. Додавання двовалентних іонів (хлориду кальцію) більш інтенсивно впливає на конформаційні зміни і не залежить від концентрації в інтервалі $0,1...0,3\%$. На відміну

від хлориду натрію уже за концентрації 0,1% для хлориду кальцію зникають конформаційно чутливі зони, зафіксовані при 1539cm^{-1} та 1465cm^{-1} (рис. 2). Це повинно підтверджуватися експериментально, тобто в спектрах із введенням білків (молоко, казеїнати) можна очікувати зміну інтенсивності конформаційно чутливих смуг карбонілів і валентних коливань – NH_2 [2].

Інформаційно важливим є відсутність зміщення інтенсивності поглинання за інших хвильових чисел у бік більш високих частот смуг, яка підтверджує, що виникнення нового конформаційного стану не пов'язано з порушенням регулярності будови карагінану і не викликає перерозподіл водневих зв'язків. Видно, що в спектрі йота-караганів чітко проявлені дві роздільні неінтенсивні полоси 1335cm^{-1} , 1360cm^{-1} (рис. 2), а також чітка смуга -1425cm^{-1} . Експериментально підтверджено, що при додаванні іонів кальцію та носіїв іонів кальцію інтенсивність цих полос зменшується за одночасно інтенсивно наростаючих смуг 1055 , 1139 , 1235cm^{-1} . Особливо це виражено при додаванні молока знежиреного (рис. 3).

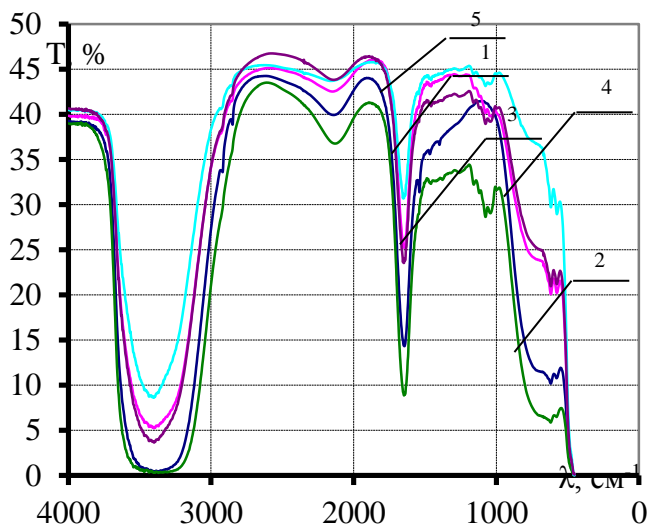


Рисунок 3 – Інфрачервоні спектри 0,4% розчину йота-карагану (1) та 7,5% розчину знежиреного молока за концентрації йота-карагану: 2, 3, 4, 5 – 0; 0,3; 0,4; 0,5% відповідно

Можна стверджувати, що поглинання 1159 , 1118 , 1075 , 1041 та можливо 994cm^{-1} є конформаційно чутливими, а для карагану смуги 1360 та 1425 , 1540cm^{-1} свідчать про можливий перехід транс-конформацій у інші конформаційні структури.

ІЧ-спектрах в області 1130 см^{-1} . Для випадку зі знежиреним молоком, де іонний склад солей зовсім інший, цей ефект також спостерігається, але з іншою інтенсивністю поглинання на ІЧ-спектрах.

Звертає на себе увагу область 1600 см^{-1} , яка не зникає за додавання всіх досліджених речовин, а також конформаційно чутливі зони 1425 , 1465 см^{-1} та 1540 см^{-1} , які показують, що конформаційні зміни та перерозподіл водневих зв'язків супроводжується виникненням нових зв'язків груп $-\text{SO}_3^-$ та $(-\text{CO}-\text{NH}-)$ з іонами кальцію та хлору з утворенням нещільних структур за участю води у формі структуруючого елементу.

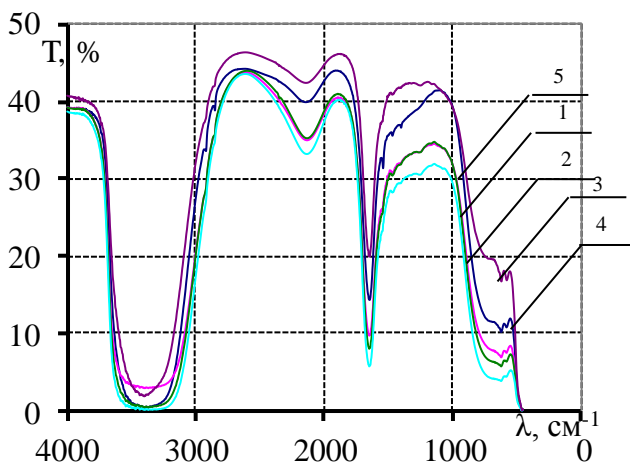


Рисунок 4 – Інфрачервоні спектри 0,4% розчину йота-карагіану (1) та 2,5% розчину казеїнату натрію за концентрації йота-карагіану: 2, 3, 4, 5 – 0; 0,3; 0,4; 0,5% відповідно

Наведені результати ІЧ-спектроскопічних досліджень показують зменшення інтенсивності смуг 1425 , 1465 , 1540 см^{-1} , що свідчить про виражені транс-конформаційні зміни у присутності солей та носіїв іонів. Вірогідно, виходячи з хімічної структури йота-карагінанів, додавання солей пригнічує протилежні, відносно них, заряди на ланцюгах гідроколоїду, зсуваючи структуру статичного клубка, характерну для розчинів, у більш упорядковану та упаковану за новою закономірністю, тобто сприяючи гелеутворенню системи. У той же час зниження інтенсивності смуг $-\text{SO}_3^-$ та $(-\text{CO}-\text{NH}-)$ є непрямим свідченням про можливе виникнення ковалентних міжланцюгових зшивок за структурою хелатних комплексів, які

підсилюють міцність гелеподібних систем.

Важливою є інформація про стабільність смуг $1600\dots1650\text{ см}^{-1}$, яка за її розширення $3200\dots3400\text{ см}^{-1}$ свідчить, що ця зміна не за рахунок -C=O та -NH- , що дає право стверджувати – в структуроутворенні приймають групи -SO_3^- з виникненням більш регулярної, але менш щільної структури.

У результаті аналізу спектрів капа-карагінану також виявлено валентні коливання -NH- в -NH_2 ($3500\dots3300\text{ см}^{-1}$ (рис. 5) та одночасно деформаційні коливання -NH- в $1650\dots1590\text{ см}^{-1}$, що свідчить про наявність азотовмісних домішок. Інтенсивність смуг поглинання в конформаційно чутливій зоні капа-карагінану значно нижча порівняно з поглинанням йота-карагінану. Ймовірно, це викликано тим, що капа-карагінан містить у своєму складі хлорид калію, що призводить до зниження інтенсивності смуг поглинання в конформаційно чутливій зоні. Так, зокрема, відсутня смуга поглинання за 1539 см^{-1} в конформаційно чутливій зоні, яка також зникає з підвищенням іонної сили розчину у йота-карагінані. У результаті додавання казеїнату натрію, спостерігається зменшення інтенсивності поглинання за довжин хвиль 1450 см^{-1} та $1240\dots1260\text{ см}^{-1}$ та поява полос поглинання за довжин хвиль 1140 см^{-1} та 1045 см^{-1} . Це свідчить про транс-конформаційні зміни, так як не спостерігається зсуву смуг поглинання до області більших довжин хвиль [4]. Це дає підставу вважати, що в системі «капа-карагінан-казеїнат натрію» не утворюються ковалентні зв'язки.

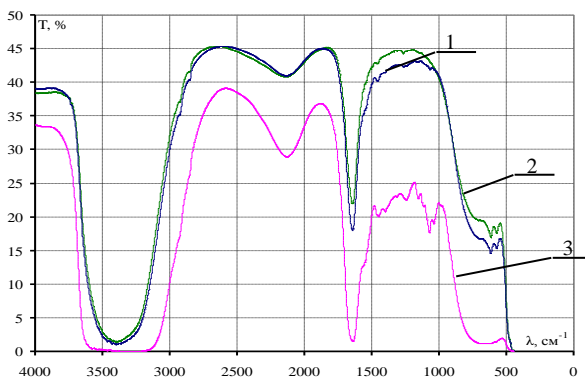


Рисунок 5 – Інфрачервоні спектри розчинів капа-карагінану (0,4%):

1 – розчин капа-карагінану; 2 – розчин капа-карагінану та казеїнату натрію 2,5%; 3 – розчин капа-карагінану та знежиреного молока (7,5%)

Значні зміни спостерігаються за додавання знежиреного молока. Так видно розширення зони $3200\dots3400\text{ см}^{-1}$ до $3100\dots3600\text{ см}^{-1}$,

розширення зони з одночасним збільшенням інтенсивності поглинання за 1600 см^{-1} та конформаційно чутливої зони 1440 см^{-1} , 1395 см^{-1} , 1100 см^{-1} 1035 см^{-1} показують, що відбувається перерозподіл водневих зв'язків, який супроводжується виникненням нових зв'язків груп $-\text{SO}_3^-$ та $(-\text{CO}-\text{NH}-)$ з іонами кальцію з утворенням щільних структур за участю води. Зміщення смуг поглинання характерних для $-\text{SO}_3^-$ 1050 см^{-1} , 1130 см^{-1} , та 1200 см^{-1} в область більших хвильових чисел 1070 см^{-1} , 1136 см^{-1} , 1235 см^{-1} відповідно, підтверджує факт хімічної взаємодії $-\text{SO}_3^-$ через іони кальцію з карбоксильними групами білків із утворення хелатних комплексів карагінан – кальцій – казеїн.

Висновки. Таким чином, на основі отриманих даних інфрачервоних спектрів можна стверджувати, що величина іонної сили та іонний склад розчинів впливає на конформаційний стан карагінанів та визначає процеси гелеутворення. Встановлено виражену здатність до комплексоутворення капа-карагіну з білками молока у присутності іонів кальцію, за їх відсутності взаємодія незафіксована. Більш сприятливим до взаємодії з білками молока є йота-карагінан, що ймовірно пов'язано з більшим вмістом у ньому сульфогруп. З отриманих даних видно, що взаємодії білок-карагінан характеризуються концентраційними співвідношеннями.

Список літератури

1. Просеков А. Ю. Физико-химические основы получения пищевых продуктов с пенной структурой : монография / А. Ю. Просеков. – Кемерово, 2001. – 172 с.
2. Кравченко Э. Ф. Состав и некоторые функциональные свойства белков молока / Э. Ф. Кравченко, Ю. Я. Свириденко, Н. В. Плисов // Молочная промышленность. – 2005. – № 11. – С. 42–44.
3. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур / П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1966. – 284 с.
4. Комплексообразование в системе легумин кормовых бобов – хитозан-хлорид натрия / И. Г. Плащина [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. – 1998. – № 4. – С. 50–51.

Отримано 30.03.2012. ХДУХТ, Харків.

© А.Б. Горальчук, Т.В. Троший, П.П. Пивоваров, 2012.