УДК 543.421:544.777

ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ ВОЛОГИ В ДРАГЛЯХ БІЛКОВО-ПОЛІСАХАРИДНОЇ ПРИРОДИ МЕТОДОМ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Сафонова О.М., д.т.н., проф.,Теймурова А.Т., к.т.н.
(*Харківський національний технічний університет сільського господарства імені Петра Василенка)*

Досліджено стан вологи в драглях, отриманих з агару з грацилярії з додаванням концентратів тваринних білків, методом інфрачервоної спектроскопії. Доведено, що внесення добавок підвищує ступінь зв'язаності вологи в драглях за рахунок збільшення кількості кластерів з тримерів або більш високомолекулярних олігомерів.

Драглі є дисперсними системами, принаймні двокомпонентними, що складаються з дисперсної фази, розподіленої в дисперсійному середовищі. Дисперсійним середовищем є рідина. У харчових системах це зазвичай вода, і тому гель носить назву гідродрагла. Дисперсною фазою є драглеутворювач, полімерні ланцюги якого утворюють поперечно зшиту сітку і не володіють тією рухливістю, яка є у молекул загусника у високов'язких розчинах.

Вода в такій системі фізично зв'язана і теж втрачає рухливість. Наслідком цього є зміна консистенції харчового продукту. Структура і міцність харчових драглів, одержаних з використанням різних драглеутворювачів, можуть сильно розрізнятися. Реологічні властивості цих дисперсних систем значною мірою залежать від властивостей міжфазної межі «вода – дисперсна фаза». Тому дослідження стану вологи в драглях вельми актуальне при рішенні низки задач по регулюванню їх властивостей.

Для отримання відомостей про відносне положення молекул води протягом дуже нетривалих проміжків часу, для оцінки характеру зв'язків між ними, а також для виявлення впливу доданих речовин на стан водної основи драглів нами застосовано метод ІЧ-спектроскопії.

Відомо, що ядра молекул на певній відстані від фіксованих положень відносно одне від одного знаходяться у безперервному

коливальному стані [1]. Важливою особливістю цих коливань є те, що їх можна описати обмеженою кількістю основних коливань (нормальні моди або коливання, за яких ядра асцілюють з однаковою частотою та в одній фазі). Молекули води мають три нормальні моди (рис.1).

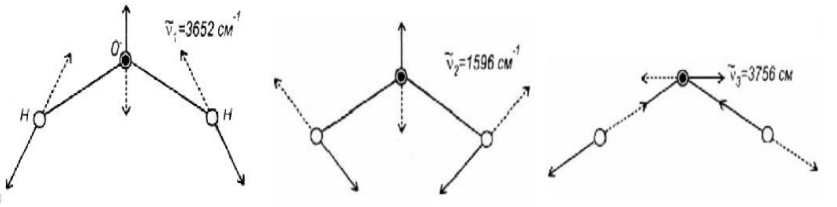

Рис. 1. Основні частоти коливань молекул води

Рух ядер за коливань V_1 та V_3 відбувається вздовж напрямку О-Н зв'язків – це моди валентних коливань розтягування; за коливань V_2 ядра Н рухаються в напрямку, перпендикулярному зв'язкам О-Н, таку моду називають деформаційним коливанням вигину водневого зв'язку.

Не зважаючи на те, що існує значна кількість результатів досліджень ІЧ-спектрів води, відомості про частоти коливань та їх віднесення дуже часто не співпадають або бувають навіть протилежними. Між тим, відомо, що гідроксильні групи, які не беруть участь у водневих зв'язків, зазвичай утворюють у спектрі вузькі смуги, а зв'язані групи – інтенсивні широкі смуги поглинання за більш низьких частот. Також дослідники підтримують спільну думку, що в разі переходу від мономерів і димерів води до тримерів максимум поглинання валентних коливань зв'язку О-Н зрушується в бік менших частот. Навпаки, для деформаційних коливань Н-О-Н спостерігається пересування в бік більш високих частот.

ІЧ-спектроскопічний аналіз певною мірою дозволяє встановлювати структуру асоціатів води. Залежно від хвильового числа з урахуванням типу коливань можна встановлювати існування мономерів, димерів, тримерів або високомолекулярних олігомерів води. За будовою три-, тетра-, пента-, і гексамери води циклічні, тобто утворюють досить стійкі «кільця».

На сьогодні існують досить переконливі свідчення на користь того, що в рідкій воді присутні досить стійкі полімерні структури [2,3,4,5,6,7]. В 1993 році американський хімік Кен Джордан запропонував свої варіанти стійких «квантів води», які складаються з

6 її молекул [4]. Ці кластери можуть поєднуватися один з одним і з «вільними» молекулами води за рахунок експонованих на їхній поверхні водневих зв'язків. Група дослідників з Каліфорнійського університету під керівництвом доктора Р.Дж.Сайкалли розшифрувала будову тримера, тетраметра, пентамера, а потім і гексамера води [6].

Встановлено, що рідка вода складається з полімерних асоціатів (кластерів), що містять від трьох до шести молекул води. У 2002 році дослідниками групи доктора Хед-Гордона методом рентгеноструктурного аналізу за допомогою надпотужного рентгенівського джерела Advanced Light Source (ALS) показано, що молекули води здатні за рахунок водневих зв'язків утворювати структури – «істинні цеглинки» води, що представляють собою топологічні ланцюжки й кільця з безлічі молекул [7]. Дослідницька група Нільссона, інтерпретуючи отримані експериментальні дані як наявність структурних ланцюжків і кілець, вважає їх досить елементами структури, які довго живуть [5].

Аналіз проводили в межах основних частот коливань молекул води, оскільки досліджували власне драглі, які, на відміну від висушених плівок драглів, містять близька 96...99% води.

Об’єктами досліджень є 1%-ві драглі агару RGM 1000 з грацилярії, 4%-ві драглі концентратів тваринних білків (КТБ) (Сканпро Т95, Сканпро Т91). Масові частки речовин обрано з урахуванням їх драглеутворювальної здатності.

Основні положення максимуму смуг поглинання у спектрі води, обрані нами для дослідження, наступні: крутильне V_L – 780 $см^{-1}$; деформаційне V_2 – 1645 $см^{-1}$; складове V_L+V_2 – 2150 $см^{-1}$; валентне симетричне V_1 – 3450 $см^{-1}$; валентне асиметричне V_3 – 3600 $см^{-1}$; обертони $2V_2$ – 3290 $см^{-1}$.

З урахуванням вищевикладеного проведемо більш детальний аналіз фрагментів спектрів, які дозволяють прогнозувати існування тих чи інших водних структур (рис.2).

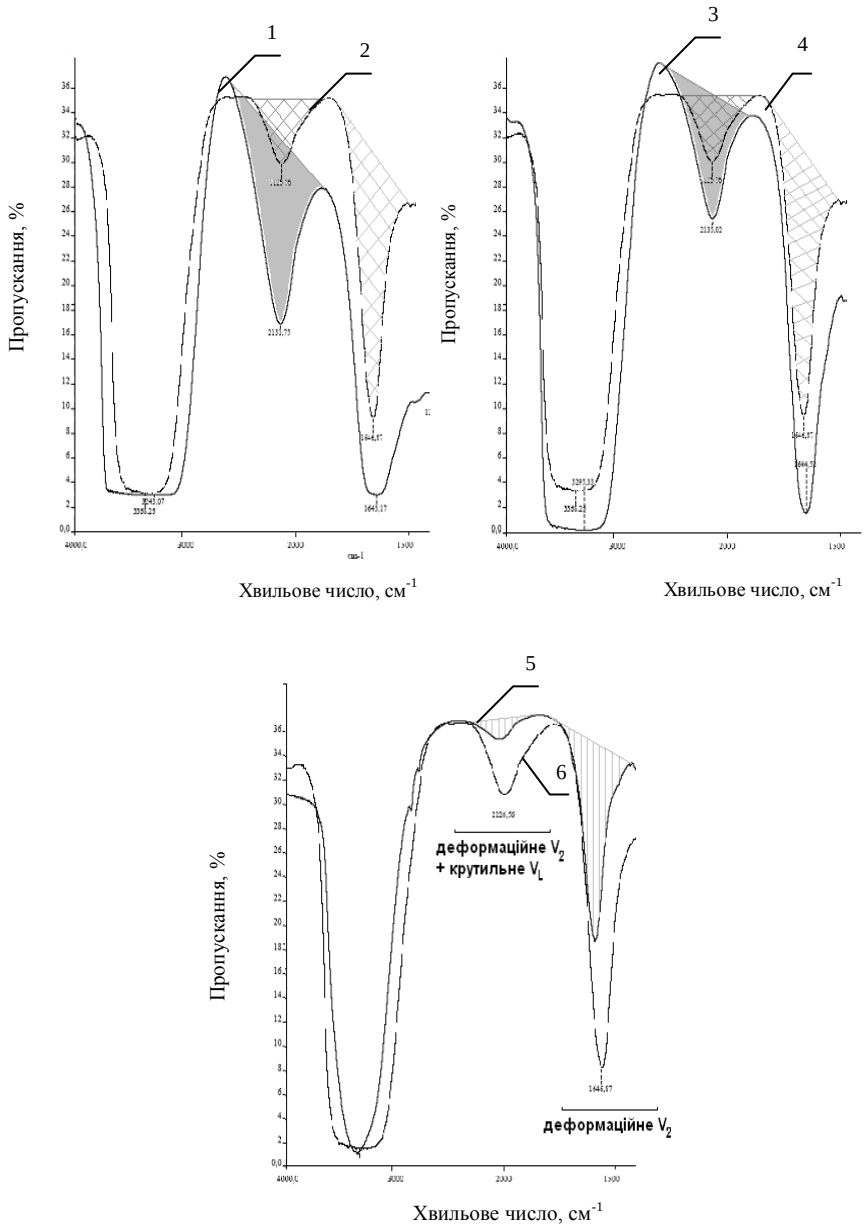

Рис. 2. Аналіз фрагментів спектрів дослідних зразків: 1 - 0,5% агар,0,5% КТБ Сканпро Т95; 3 - 0,5% агар,0,5% КТБ Сканпро Т95; 5 – вода; 2,4,6 – 0,5% агар

Досліджений спектр чистої води, застосованої для утворення дослідних зразків драглів, підтверджує літературні дані щодо характеристичних смуг поглинання води. За додавання 1% агару спектр води змінюється: складова V_L+V_2 зміщується в бік менших хвильових чисел – 2135 $см^{-1}$, зростає інтенсивність її поглинання, а також інтенсивність деформаційної моди V_2. Крім того, смуга валентної асиметричної моди V_3 помітно поширюється. Подібні спектри утворюють водні драглі, отримані на основі білкових речовин – КТБ Сканпро Т95, Сканпро Т91, желатину, агару сумісно з КТБ Сканпро.

Практично на всіх ІЧ-спектрах досліджуваних зразків драглів порівняно зі спектром води спостерігається значне розширення смуги валентної асиметричної моди V_1 при 3450 $см^{-1}$, досить суттєве зростання інтенсивності смуги поглинання складової V_L+V_2 при 2150 $см^{-1}$ та деформаційної моди V_2 при 1645 $см^{-1}$. У зразках білкових добавок (найбільшою мірою для добавки Сканпро Т95) відбувається розширення смуги поглинання V_2.

В утворюваних агаром драглях зростає інтенсивність деформаційного коливання моди V_2 молекул води. Додатковим підтвердженням цього є зростання інтенсивності (збільшується площа пику поглинання) складового коливання V_L+V_2 (при 2150 $см^{-1}$). Бо наявне в спектрі води крутильне коливання (V_L – 780 $см^{-1}$) практично зникає у спектрах драглів. Тому складове коливання V_L+V_2 можна розглядати в даному випадку практично як деформаційне.

Таким чином, можна обґрунтовано припустити, що в присутності агару мономери води здатні утворювати тримери та більш високомолекулярні олігомери – тетра-, пента- або гексамери. При цьому змінюється стан системи від рідкого (вода) до твердоподібного (драглі).

За наявності в агарових драглях КТБ Сканпро Т95 та Т91 вказані тенденції помітно посилюються.

Бачимо також інтенсивні широкі смуги поглинання (як деформаційних, так і валентних коливань) – значно більш широкі, ніж у спектрах води або агару. Це можна пояснити збільшенням кількості гідроксильних груп, які беруть участь в утворенні додаткових водневих зв'язків.

Таким чином, покращення структури змішаних полісахаридно-білкових драглів відбувається не тільки за рахунок міжмолекулярних

взаємодій полімерів, але й внаслідок суттєвого обмеження рухомості води через утворення полімерних асоціатів (кластерів), що містять від трьох до шести молекул води.

Список літератури

1. Бордина Г.Е. Инфракрасная спектроскопия водных систем [Электронный ресурс] / Г.Е. Бордина, Г.М. Зубарева. – Режим доступа: <http://www.irikar.narod.ru>.
2. Мосин О.В. Современная модель воды [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.o8ode.ru/article/water>
3. Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды / Г. В. Юхневич. – М. : Наука, 1973. – 207 с.
4. Jordan K. D. Theoretical Study of the $(H_2O)^6$ Cluster // Jordan K. D., Tsai C. // J.Chem. Phys. Letters. − 1993. − №213. − P. 181-188.
5. Nilsson A. Spectroscopic Evidence of Unique Hydrogen Bonding Structures in Liquid water / [A. Nilsson, S. Myneni, Y. Luo, L. A. Näslund] // J. Phys. Condens. Matter. – 2002. – №14. – P. 213.
6. Saykally R.J. Water clusters / Saykally R.J., Liu K., Cruzan J.D. // Science, 1996. – №271. – P.929-933.
7. Water structure from scattering experiments and simulation / T. Head-Gordon // Chemical Reviews. – 2002. − №102. – P.2651-2670.

Аннотация

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ВЛАГИ В СТУДЕНЬ БЕЛКОВО-ПОЛИСАХАРИДНЫХ ПРИРОДЫ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Исследовано состояние влаги в студнях, полученных на основе агара из грациллярии с добавлением концентратов животных белков, методом инфракрасной спектроскопии. Доказано, что внесение добавок повышает степень связанности влаги в студнях за счет увеличения количества кластеров – тримеров или более высокомолекулярных олигомеров.

Abstract

INVESTIGATION OF MOISTURE IN THE JELLY PROTEIN-POLYSACCHARIDE NATURE BY INFRARED SPECTROSCOPY

Investigated the state of moisture in the jelly obtained from agar with hratsylyariyi with the addition of concentrated animal protein, the method of infrared spectroscopy.It is proved that the introduction of additives increases the degree of moisture in zv'yazanosti jelly by increasing the number of clusters with trimmers or more high oligomers.