

УДК 637.3.07:543.422.25

ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ ВОДИ В СИРНІЙ МАСІ МЕТОДОМ ЯДЕРНО-МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

Гурський П.В., к.т.н., проф.,

(Харківський національний технічний університет сільського
господарства імені Петра Василенка)

Перцевой Ф.В., д.т.н., проф., Бідюк Д.О., к.т.н., доц.,

Кондрашина Л.А., аспірант

(Сумський національний аграрний університет)

Встановлено теденцію зв'язування води білком сиру кисломолочного нежирного під дією цитрату натрію, що сприяє підвищенню буферної ємності білка та створенню сприятливих умов для плавлення сирної маси, доведено вплив концентрації цитрату натрію на зменшення рухливості води в сирній масі, підготовленій до плавлення.

Ключові слова: ядерно-магнітний резонанс, спін-спінова релаксація, «спінова луна», гідратація білка, диполь води, «зв'язана» вода.

1. Огляд літературних джерел та постановка задачі.

Спектроскопія ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) - один з найпоширеніших методів дослідження, який застосовується хіміками, та біохіміками для ідентифікації молекулярних структур, а також для вивчення ходу хімічних реакцій. Магнітно-резонансна томографія (МРТ), інший тип ЯМР-технологій, широко використовується в медичній радіології для отримання зображень м'яких тканин для діагностичних цілей у медицині. Вчені, розробники нових технологій харчових продуктів, також дослідили використання ЯМР та МРТ і продовжують розробляти широкий спектр застосувань для аналізу хімічного складу харчових продуктів [1].

Вода є основною складовою частиною більшості продуктів, що зумовлює їх товарознавчо-технологічні характеристики (консистенцію, структуру, соковитість), визначає їх органолептичні показники, а також стійкість під час зберігання [2].

Багато харчових продуктів містить значну масу води. Переважна більшість технологічних процесів пов'язана з внесенням або видаленням води з технологічної системи. Продукти, що мають у своїй молекулярній структурі декілька різних функціональних груп

(амінокислоти, жири, білки) впливають на воду залежно від того, які групи вони містять. До складу високомолекулярних з'єднань харчових продуктів також можуть входити заряджені, гідрофільні і гідрофобні бічні групи, які, взаємодіючи з молекулами води, утворюють гідратні оболонки. Основні біологічні молекули - нуклеїнові кислоти, білки, ліпіди знаходяться в сирній масі в гідратованому стані, тобто оточені досить щільним шаром з молекул води. Біомолекули з водою утворюють єдину систему, яку не можна розділити на компоненти без руйнування її сутності [3, 4].

Вода в харчових продуктах завдяки своїм структурним зв'язкам характеризується різними властивостями, доступністю, що дозволяє принципово розділити її за цими ознаками на вільну та зв'язану. Тому в технології продуктів харчування поряд з такою характеристикою як загальна вологість виділяють не менш важливі показники зв'язаної вологи, вологоутримуючої та вологовиділяючої здатності. Співвідношення вільної та зв'язаної вологи часто є домінуючим показником, що характеризує технологічну, товарознавчу та мікробіальну стабільність продуктів [2, 5].

Зв'язана вода, що міцно утримується різними компонентами харчових продуктів за рахунок хімічного та фізичного зв'язку, завжди існує поблизу розчиненого неводного компонента. Вона має знижену молекулярну рухливість та інші властивості, що притаманні вільній воді (не може бути розчинником, не може в системі перемішуватися самостійно, а тільки разом з макромолекулами за певної швидкості седиментації, в'язкості, дифузії). Вона не замерзає навіть за температури $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ і відрізняється від води вільної за структурою [2]. На жаль, чіткого розділу між цими поняттями не існує, тому що зв'язана вода може мати широкий спектр "зв'язаності" [2, 3, 4, 5]. Так вода в харчових продуктах може знаходитися в порожнинах, порах і капілярах утворених тілом продукту, а також у сорбованому стані на поверхні, гідратна і кристалогідратна вода, а також інші її види.

Молекули води при цьому залишаються досить рухливими, що цілком достатньо для спостереження за ними методом спінової луни ядерного магнітного резонансу.

2. Мета та задачі дослідження стану води в сирній масі

Метою роботи є встановлення взаємодії з цитратом натрію з білком сиру кисломолочного нежирного та її вплив зв'язування води в сирній масі, підготовленій до плавлення.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні

завдання:

- встановити тенденції молекулярної рухливості води в сирній масі, підготовленій до плавлення методом спінової луни ядерного магнітного резонансу;

- дослідження впливу концентрації цитрату натрію на кінетику “зв’язування” води білком в сирній масі;

- підтвердження підвищення водозв’язуючої активності та зростання гідратації білку в наслідок іонного обміну.

3. Матеріали і методи дослідження процесу

Для оцінки молекулярної рухливості води з метою встановлення тенденції її зв’язування в наслідок взаємодії цитрату натрію з білком сирної маси, підготовленої до плавлення, в експериментальних дослідженнях було використано один із сучасних методів досліджень стану води в харчових продуктах – імпульсний метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР) на імпульсному спектрометрі ЯМР (рис.1).

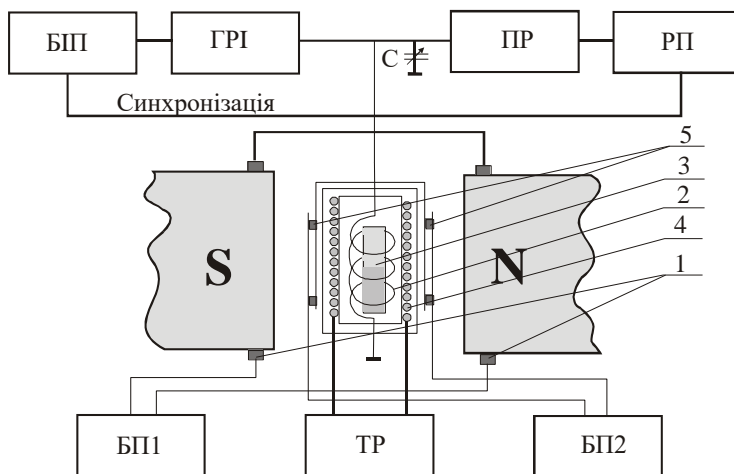


Рис. 1. Блок-схема імпульсного спектрометра спінової луни: 1 – підмагнічуючі котушки; 2 – радіочастотна котушка; 3 – ампула з досліджуваним зразком; 4 – котушка термостата; 5 – градієнтні котушки

При використанні даного методу в досліджуваних зразках за критерій, що характеризує форми зв'язку вологи в сирній масі, брали значення тривалості спин-спінової релаксації T_2 , що є характеристичним часом розфазування магнітних моментів за

рахунок створення локального магнітного поля найближчими сусідами, і визначає ступінь рухливості протонів водню, а значить і загальну молекулярну рухливість води в сирній масі досліджуваних зразків, після їх експозиції протягом 30 хвилин [5]. При цьому зважали на те, що час релаксації ЯМР залежить від хімічного оточення досліджуваних ядер [5, 6, 7] тому на швидкість перерозподілу енергії в спіновій системі будуть впливати спін-спінова взаємодія і молекулярна рухливість води. Таким чином T_2 в експерименті характеризує взаємодію води з білком (енергію зв'язку). Для встановлення кінетики змін швидкості релаксації диполя води на імпульсній установці ЯМР був обраний найбільш універсальний метод спінової луни [8, 9, 10, 11]. Експериментальні дослідження проводились наступним чином. На досліджувану сирну масу, що знаходиться в магнітному полі, через визначені проміжки часу подавали 2 короткочасні електромагнітні імпульси в області резонансного поглинання з затримкою 0,001 с. В наслідок чого в прийомній котушці приладу наводився сигнал спінової луни, максимальна амплітуда якого зв'язана з часом спін-спінової релаксації.

Кожен зразок сирної маси досліджувався при 5-ти різних значеннях τ_i (рис.2). Крім того, для зменшення похибки на результат вимірювань в наслідок впливу електромагнітних перешкод-рівня власних шумів, в кожній точці знаходили середнє значення після 10 вимірювань амплітуди. Амплітуда сигналу луни фіксувалася візуально на екрані осцилографа та на екрані мікрокомп'ютера, крім того за допомогою спеціальної комп'ютерної програми вираховувались її значення.

Якщо враховувати тільки релаксаційні процеси, то амплітуда спінової луни після послідовності двох радіочастотних імпульсів буде

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right), \quad (1)$$

де τ -інтервал між зондуючими імпульсами, с;

T_2 -час спін-спінової релаксації, с;

A_0 -максимальне значення сигналу спінової луни, яке визначається кількістю резонуючих ядер (кількістю молекул води) і відповідає значенню сигналу луни при $\tau=0$.

4. Результати досліджень стану води в сирній масі

Кількісний вміст вологи в продукті, а також співвідношення

вільної і зв'язаної води відіграють важливу роль у структуроутворенні готового продукту і стабілізації системи закусочних паст [2, 4, 5, 6, 11].

Для визначення змін часу спін-спінової релаксації диполя води від концентрації компонентів модельної системи паст закусочних (рис.2) на усіх стадіях технологічного процесу дослідження проводили за методом «спінової луни» [6,7].

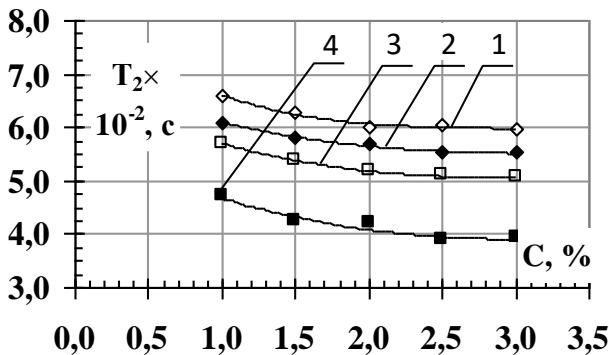


Рис. 2. Залежність часу спін-спінової релаксації диполя води модельної системи паст закусочних від концентрації цитрату натрію до теплової обробки: 1 – без олії, 2 – з олією; після теплової обробки з олією: 3 – без агару, 4 – з агаром

Встановлено, що залежності часу спін-спінової релаксації диполя води (T_2) від рецептурних компонентів мають вигляд плавних кривих (рис.2), що характеризують тенденцію зменшення значення T_2 зі збільшенням концентрації цитрату натрію. Кожна крива характеризує вплив тієї чи іншої рецептурної компоненти. Так в результаті внесення олії в рецептурний склад суміші, підготовленої до теплової обробки, T_2 зменшується на $3 \cdot 10^{-2}$ с. Після теплової обробки паст закусочних T_2 зменшується ще на $6 \cdot 10^{-2}$ с, а внесення в рецептурний склад агару зменшує час спін-спінової релаксації на $12 \cdot 10^{-2}$ с. Це пояснюється впливом технологічних факторів на зростання вологостримуючої здатності білка, що призводить до зменшення кількості «вільної» води в пасті закусочній.

З приведених графіків видно, що внесення в рецептуру олії, агару, а також термічна обробка зменшують час спін-спінової релаксації диполя води в пасті закусочній. Збільшення в рецептурі цитрату натрію в межах концентрацій від 1,1% до 2,0% зменшує T_2 на $5 \cdot 10^{-2}$ с., в межах

концентрацій від 2,0% до 3,0% – лише на $1 \cdot 10^{-2}$ с.

Після проведених розрахунків отриманих даних кінетики спіно-спінової релаксації диполя води паст досліджено вплив основних компонентів на кінетику зв'язування води білком паст закусочних на різних стадіях її виготовлення (рис.3) в залежності від концентрації солі плавильної.

Встановлено тенденцію зростання кількості зв'язаної води з внесенням олії, що емульгується в суміш моделі паст і суттєве зростання зв'язаної води після внесення агару та теплової обробки.

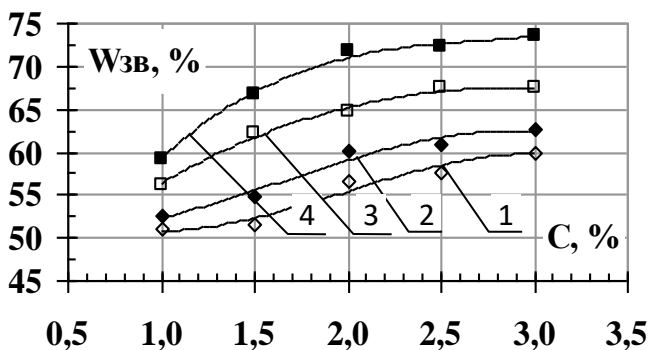


Рис. 3. Залежність масової частки зв'язаної води в модельній системі паст закусочних від концентрації цитрату натрію до теплової обробки: 1 – без олії, 2 – з олією; після теплової обробки з олією: 3 – без агару, 4 – з агаром

Крім того збільшення концентрації цитрату натрію в пасті закусочній також призводить до зростання кількості води, зв'язаної білком. Як видно з характеру кривої (рис. 3), збільшення концентрації цитрату натрію в готовому продукті понад 2,0% суттєво не впливає на кількість «зв'язаної» води (табл. 1).

З аналізу графіків (рис.3) видно, що білок модельної системи паст закусочних з концентрацією цитрату натрію $2,0 \pm 0,2\%$ перед технологічною обробкою здатний зв'язувати до $56 \pm 2\%$ вологи, після емульгування соняшникової олії кількість зв'язаної вологи збільшується ще на 3,0%, а після теплової обробки білок модельної системи паст закусочних здатний зв'язувати до $65 \pm 1\%$ вологи. Після введення в рецептуру агару цей показник збільшується ще на 6% і становить $71 \pm 1\%$. У зразка модельної системи паст закусочних за концентрації цитрату натрію $1 \pm 0,1\%$ кількість зв'язаної води менше

на 12% від зразка за концентрації цитрату натрію $2\pm 0,1\%$ і становить $60\pm 2\%$, а у зразка за концентрації цитрату натрію $3\pm 0,1\%$ більше лише на 2% від зразка з концентрацією цитрату натрію $2\pm 0,1\%$ і становить $73\pm 2\%$.

Таблиця 1

Масова частка зв'язаної вологи в модельній системі паст закусочних на різних стадіях технологічного процесу

Вміст цитрату Na, %	Вміст сиру кисломолочного нежирного, %	Частка зв'язаної вологи білковою основою, %			
		до теплової обробки		після теплової обробки	
		без олії	з олією	без агару	з агаром
0	40	55,15 \pm 0,5	55,15 \pm 0,6	55,15 \pm 0,7	55,15 \pm 0,8
1	40	52,63 \pm 0,5	54,85 \pm 0,5	57,36 \pm 0,5	62,55 \pm 0,5
2	40	60,06 \pm 0,5	62,45 \pm 0,5	64,84 \pm 0,5	71,73 \pm 0,5
3	40	62,31 \pm 0,5	64,23 \pm 0,5	68,04 \pm 0,5	73,54 \pm 0,5

Отже, встановлено, що під час емульгування олії масова частка зв'язаної води білкової основи модельної системи паст за концентрації цитрату натрію $2,0\pm 0,1\%$, зростає на $4,8\pm 0,1\%$, проведення теплової обробки за температури $80\pm 2^{\circ}\text{C}$ сприяє збільшенню зв'язаної води в модельній системі паст закусочних на $5,2\pm 0,1\%$, а введення в рецептуру агару в якості структуроутворювача збільшує масову частку зв'язаної води ще на $6,8\pm 0,1\%$.

6. Висновки.

1. Експериментально було доведено, що залежність T_2 від концентрації цитрату натрію в інтервалі $1...3,5\%$ має вигляд плавної кривої (рис.4), яка інтенсивно убуває в інтервалі концентрації цитрату натрію $0...2\%$ і характеризує тенденцію зменшення значення T_2 зі збільшенням концентрації цитрату натрію в сирній масі. Це пояснюється зростанням гідrataції білку та підвищення його водозв'язуючої активності в наслідок іонного обміну, що призводить до зменшення кількості “вільної” води в сирній масі.

2. Встановлено, що концентрація цитрату натрію 2% є найбільш раціональною і подальше її збільшення в сирній масі суттєво не вплине на кількість води зв'язаної білком.

Список літератури

1. Блягоз А.И. Применение метода ядерного магнитного

резонанса для исследования химического состава веществ / А.И.Блягоз // Майкоп. Ж-л Новые технологии. 2019. С.11-16.

2. Пивоваров П. П., Прасол Д. Ю. Теоретичні основи технології харчових виробництв. Навч. Посібник. Частина IV. Вода та її значення у формуванні фізико-хімічних, органолептичних показників сировини та продуктів харчування / Харків-ський держуніверситет харчування та торгівлі - Харків, 2003 - 48 с.

3. Вода в пищевых продуктах. Под ред. Р.Б. Дакуорта. Пер. с англ. М.: Пищевая промышленность, 1980. 376 с.

4. Цуканов М.Ф., Черноморец А.Б. Технологические аспекты показателя «активность воды» и его роль в обеспечении качества продукции общественного питания. (СПбГЭУ) Ж-л Техно-технологические проблемы сервиса №1 (11) 2010 С.58-63

5. Гончарук В.В. Физико-химические свойства и биологическая активность воды, обедненной по тяжелым изотопам / В.В. Гончарук, В.Б. Лапшин, Т.Н. Бурдейная и др // Химия и технология воды. 2011. Т. 33. № 1. С. 15 – 25.

6. Пат. 45798 А Україна, МКП G 01 N 24/00. Спосіб визначення кількості вологи у харчових продуктах /Торяник О.І., Дьяков О.Г. (Україна).- №2001074759; Заявл. 09.07.01; Опубл. 15.04.02; Бюл. № 4.

7. Дьяков А.Г., Даниленко А.Ф. Система управления спектрометром ЯМР.// Сборник научных трудов НТУ ХПИ «Информатика и моделирование» 26'2003 с.119–123.

8. M. F. Marcone; S. Wang; W. Albabish; Sh. Nie; D.Somnarain; Art Hill (2013) Diverse food-based applications of nuclear magnetic resonance (NMR) technology Food Research International, Vol. 51, Issue 2, P.729-747 DOI:10.1016/j.foodres.2012.12.046.

9. L. Laghi; G. Picone; F.Capozzi (2014) Nuclear magnetic resonance for foodomics beyond food analysis. TrAC Trends in Analytical Chemistry Vol. 59, Pages 93-102 DOI:10.1016/j.trac.2014.04.009

10. J. Li, Th. Vosegaard, Zh. Guo (2017) Applications of nuclear magnetic resonance in lipid analyses: An emerging powerful tool for lipidomics studies Progress in Lipid Research, Vol. 68. Pages 37-56. DOI:10.1016/j.plipres.2017.09.003

11. Гончарук В.В. Влияние температуры на степень структурирования воды различного изотопного состава / В.В. Гончарук, И.Ю. Романюкина, М. Д. Скильская, А.И. Маринин, А.В. Сыроешкин, С.А. Доленко //2017. – Т. 39, № 4. – С. 335 – 344.

Аннотация

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В СЫРНОЙ МАССЕ МЕТОДОМ ЯДЕРНО-МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Установлено тенденцию связывание воды белком творога нежирного под действием цитрата натрия, способствует повышению буферной емкости белка и созданию благоприятных условий для плавления сырной массы, доказано влияние концентрации цитрата натрия на уменьшение подвижности воды в сырной массе, подготовленной к плавлению.

Ключевые слова: *ядерно-магнитный резонанс, спин-спиновая релаксация, «спиновое эхо», гидратация белка, диполь воды, «связанная» вода.*

Abstract

RESEARCH OF THE STATE OF WATER IN CHEESE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE METHOD

The tendency of the binding of water to the fat-free milk cheese under the influence of sodium citrate is established, which contributes to the increase of the buffer capacity of the protein and the creation of favorable conditions for the melting of the cheese mass, the influence of the concentration of sodium citrate on the decrease in the mobility of water in the cheese mass is proved.

Keywords: *nuclear magnetic resonance, spin – spin relaxation, spin spin, protein hydration, water dipole, coupled water.*

УДК 664.696.1

РОЗШИРЕННЯ АСОРТИМЕНТУ ПШЕНИЧНИХ ЗЕРНОВИХ ПЛАСТИВЦІВ ПІДВИЩЕНОЇ БІОЛОГІЧНОЇ ЦІННОСТІ

Фоміна І.М., к.т.н., доц., Ізмайлова О.О., к.т.н., ас.,

Маліков К.С., студент, Плечко В.А., студентка

(Харківський національний технічний університет сільського господарства імені Петра Василенка)

Досліджено можливість використання фруктових і овочевих соків в технології пшеничних зернових пластівців підвищеної біологічної цінності на базі пластівців з зерна, пророщеного в середовищі біопрепарату «Байкал ЕМ», що містить молочнокислі бактерії. Використання таких технологій дозволяє розширити