

УДК 664.644

Ковбаса В. М., Миронова Н. Г., Ковальов О. В.,
Гайдук В. В., Терещека В. А., Дячук О. В. **Перетворення
білкових речовин у процесі екструзійної обробки.** – К.: УкрІНТЕІ, 1996. – 20 с. –
(Нове у науці, техніці та виробництві: Огляд, інформ. Сер. Пром. переробка та
зберігання харчових продуктів. Вип. 1).

ISBN 5-7778-0232-X

Розглянуті питання зміни білкових речовин в процесі екструзійної обробки.
Показано, що екструзійна обробка сприяє отриманню продукту з добрим орга-
нолептичними і харчовими властивостями.
Для інженерів та науково-технічних працівників харчової промисловості.

ISBN 5-7778-0232-X

© В. М. Ковбаса, Н. Г. Миронова,
О. В. Ковальов, В. В. Гайдук,
В. А. Терещека, О. В. Дячук, 1996

УКРАЇНЬКА
ІНФОРМАЦІЙНА КОРПОРАЦІЯ «УкрІНТІ»
УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ТА ЕКОНОМІЧНОЇ
ІНФОРМАЦІЇ (УкрІНТЕІ)
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

НОВЕ У НАУЦІ, ТЕХНІЦІ ТА ВИРОБНИЦТВІ

С е р і я . Промислова переробка та зберігання харчових продуктів

О Г Л Я Д О В А І Н Ф О Р М А Ц І Я

В И П У С К 1

В. М. КОВБАСА, Н. Г. МИРОНОВА, О. В. КОВАЛЬОВ,
В. В. ГАЙДУК, В. А. ТЕРЛЕЦЬКА, О. В. ДЯЧУК

ПЕРЕТВОРЕННЯ БІЛКОВИХ РЕЧОВИН У ПРОЦЕСІ ЕКСТРУЗІЙНОЇ ОБРОБКИ

Київ

1996

В С Т У П

Екструзійна обробка – один з ефективних методів перевodu натуральної сировини в нову, більш придатну до споживання форму. Внаслідок комплексної дії тепла, вологості і механічних зусиль компоненти вихідних матеріалів зазнають різних змін, що сприяє підвищенню засвоюваності, появи аромату, поліпшенню смаку.

За допомогою екструзійної обробки отримують великий асортимент продуктів харчування, в тому числі сухі сніданки, до складу яких входять зернова сировина.

Оснoву зернової сировини складає вуглеводний комплекс, він же зазнає найбільших змін у процесі екструзії. Вирішальний вплив на умови обробки і якість екструдату справляє кількість і якість крохмалю. Крім вуглеводного комплексу, дуже значних перетворень зазнають білкові компоненти.

Відомо, що білки – найважливіші речовини, які входять до складу живої клітини. В рослинах білкових речовин менше, ніж вуглеводів, але в побудові живої матерії і в здійсненні процесів життєдіяльності вони відіграють первинну роль. Білки мають багато властивостей, які відсутні в інших органічних сполуках. Ці особливості виражаються в нескінченній різноманітності структури білків, а також їх фізичних і хімічних перетворень.

В організмі людини білки виконують важливі функції. По-перше – це каталітична функція, яка покладена в основу обміну речовин і інших процесів. Ще одна важлива функція – активний транспорт. Активний транспорт найчастіше є протилежним дифузії, оскільки направлений від меншої концентрації речовин до більшої. Активний транспорт є механізмом регулювання хімічних процесів в клітині і здійснюється спеціальними білками. Із здійсненням механо-хімічних процесів, в яких енергія хімічних зв'язків безпосередньо перетворюється в механічну роботу, пов'язана скорочувальна функція білків. Коефіцієнт корисної дії цього процесу дуже високий – майже 70%. Дуже важлива структурна функція білків – вони створюють основу протоплазми будь-якої живої клітини, разом з ліпідами утворюють структуру усіх клітинних мембран і органел. Вони також виконують захисну функцію.

Білки – важлива складова їжі людини і один з основних показників харчової цінності продуктів споживання.

Біологічна цінність як показник харчової цінності визначається амінокислотним СКОРом, який характеризується відношеннями кількості незамінних амінокислот в білку даного продукту до їх вмісту в ідеальному білку. Найменше значення амінокислотного СКОРу свідчить про ступінь засвоюваності білка даного продукту.

БУДОВА БІЛКІВ

Протеїни як високомолекулярні органічні речовини містять, %: вуглецю – 51-53; кисню – 21,7-23,0; водню – 6,9; сірки – 0,7-1,3; азоту – 16,8-18,4.

При кип'ятінні з міцними кислотами або лугами, а також під дією ферментів білки гідролізуються до α-амінокислот. Існує понад 200 амінокислот, але до складу білків входить лише 20.

Протеїногенні амінокислоти в залежності від здатності синтезуватися в організмі людини поділяються на замінні і незамінні.

Незамінні амінокислоти не можуть синтезуватися в організмі людини, тому повинні обов'язково надходити з їжею. Це такі кислоти, як валін, лейцин, ізолейцин, лізин, метіонін, треонін, триптофан, фенілаланін.

Амінокислоти – «елементарні частинки» білка – це такі органічні сполуки, в яких поряд з карбоксильною ($-\text{COOH}$) міститься в α -положенні аміногрупа ($-\text{NH}_2$).

Більшість амінокислот розчинні у воді. Тирозин і лейцин погано розчиняються у воді, а цистин практично нерозчинний. У водних розчинах всі α -амінокислоти іонізують і існують переважно у вигляді біполярних іонів (з дисоційованою карбоксильною групою і протонірованою аміногрупою)



Амінокислоти – амфотерні сполуки, в сильнокислих розчинах вони існують у вигляді позитивних іонів, а в лужних – негативних. Завдяки амфотерності амінокислоти належать до буферних речовин, які виконують важливу функцію регулювання рН в організмі [1].

У всіх амінокислот, за винятком гліцину, атом вуглецю, в якому водень замінений на групу NH_2 , – асиметричний (всі його валентності зайняті чотирма різними замісниками) і має властивості хірального центру. Завдяки цьому амінокислоти оптично активні; крім того вони здатні обертати площину поляризованого променя в протилежні боки.

Амінокислоти існують у вигляді пари енантіомерів – D і L. Літери D і L вказують на конфігурацію молекули. Більшість D-ізомерів солодкі на смак, а L-форми – гіркі або зовсім без смаку. До складу білків входять лише L-амінокислоти.

При гарній білків за певних умов амінокислоти зберігають свою оптичну активність. При кип'ятінні білків у присутності сильних лугів відбувається рацемізація, тобто утворюється суміш еквімолекулярних кількостей енантіомерів D- і L-амінокислот, яка не є оптично активною.

Існує кілька класифікацій амінокислот:

1. За кількістю амінів і карбоксильних груп розрізняють моноаміномонокарбонові, діаміномонокарбонові та моноамінодікарбонові кислоти.

2. Залежно від характеру бокових радикалів амінокислоти поділяють на аліфатичні та циклічні.

Існує також класифікація амінокислот з урахуванням наявності деяких функціональних груп [1].

Велика й складна молекула білка утворюється внаслідок виникнення зв'язків різної міцності між структурними одиницями.

З'єднання амінокислот в довгу молекулу відбувається за рахунок пептидного зв'язку ($-\text{CO}-\text{NH}-$). Це найбільш міцний хімічний зв'язок, оскільки належить до типу ковалентних. Саме завдяки з'єднанню за цим принципом відбувається організація первинної структури білка. Розрізняють чотири рівня структури білкової молекули. Вторинна структура утворюється завдяки водневим зв'язкам. Енергія водневого зв'язку дуже мала $\sim 1,5-3,0$ ккал/моль (енергія ковалентного зв'язку $\text{O}-\text{H} \sim 110$ ккал/моль), а довжина водневого зв'язку в середньому в два рази перевищує довжину простого ковалентного. Цей тип взаємодії виникає між ковалентно зв'язаним атомом водню, на якому є деякий позитивний заряд, і іншим електровід'ємним атомом. Незважаючи на слабкість, водневі зв'язки містяться в молекулі білка у великій кількості і мають важливе значення для збереження структури білкової молекули.

Розрізняють α - і β -вторинні структури; α -структура – спіраль, в кожному витку якої розміщуються 3,6 амінокислотних залишків і кожна карбоксильна група $>\text{C}=\text{O}$ цього залишку створює водневий зв'язок з аміною групою четвертого залишку. α -спіраль може бути правою або лівою, але остання в білках не виявлена. α -спіраль – не єдина можливість організації вторинної структури поліпептидного ланцюга. Були виявлені паралельний і антипаралельний β -складчасті листи, або β -структури. Витягнуті поліпептидні ланцюги можуть при паралельному розташуванні дуже міцно зв'язуватися водневими зв'язками, утворюючи структуру типу складчастого листа. В β -структурах водневі зв'язки поперечно з'єднують ділянки одного поліпептидного ланцюга або різні поліпептидані ланцюги. Часто зустрічається ще один тип вторинної структури – резервний поворот, або β -згин поліпептидного ланцюга. Завдяки теоретичним дослідом переважаних конформацій трьох послідовно рататованих пептидних ланцюгів виявлена можливість створення структур, в яких $\text{C}=\text{O}$ -група першого залишку зв'язана водневим зв'язком з NH -групою четвертого, що призводить до зміни напрямку поліпептидного ланцюга на 180° . Пізніше з'ясувалося, що майже всі β -повороти містять в положенні 3 залишок гліцину [2].

Таким чином, вторинні структури стабілізуються водневими зв'язками. При цьому амінокислоти «упаковані» в білковий мо-

лекулі щільно, як і в кристалах (щільність «упакування» білків – 0,75; кристалів – 0,7–0,8). Ось чому глобулярні білки іноді називають аперіодичними кристалами. Завдяки цій властивості для вивчення просторової будови використовують рентгеноструктурний аналіз (РСА). РСА передбачає вивчення дифракцій рентгенівських променів кристалом речовини, що досліджується. Кристал – це сукупність молекулярних або атомних структурних одиниць, які періодично повторюються. Його електрони розсіюють рентгенівські промені в різних напрямках. Сумарне випромінювання зосереджено в окремих напрямках, які залежать від міжмолекулярних і міжатомних відстаней у середині кристалу.

Відстань між центрами розсіювання визначається через дифракційну картину послідовно розташованих тлім (рефлексів). Ці зашифровані зображення мають регулярну періодичну структуру. Визначивши довжину хвилі рентгенівських променів, можна за розташуванням рефлексів визначити відстань між групами атомів, що періодично повторюються. Аналіз інтенсивності рефлексів дає можливість визначити розташування всіх атомів в просторі [2].

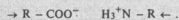
Наступним рівнем організації білкової молекули є третинна структура. Вона представляє собою розташування в просторі поліпептидного ланцюга. За формою білкової молекули, яка виникає на третьому рівні просторової організації, розрізняють білки глобулярні і фібрілярні.

Глобулярні білки – розчинні речовини з компактною структурою. За формою вони наближаються до кулі або еліпсоїда. Для їх характеристики використовують відношення довжини великої осі молекули до довжини меншої. До глобулярних білків належить більшість рослинних і тваринних білків.

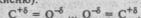
Фібрілярні білки мають ниткоподібну форму, як правило, нерозчинні. Виконують захисну функцію.

Компактна третинна структура молекули утримується завдяки іонним силам, водневим і гідрофобним зв'язкам, силам Ван-дер-Ваальса, диполь-дипольним взаємодіям [1].

Іонні сили зумовлені притягуванням протилежно заряджених іонів:



Диполь-дипольна взаємодія виникає між двома диполями, які мають на кінцях незначні заряди внаслідок розподілення електронної густини (електрони зсунуті в бік більш електро-від'ємного атому кисню):



Найслабші взаємодії, які до речі відіграють дуже важливу роль у стабілізації білкової глобули, – це гідрофобні зв'язки.

Гідрофобні молекули на відміну від гідрофільних (полярних) при розчиненні слабо взаємодіють з молекулами води і тому погано розчинюються. Розчинення зугледовію (неполярної гідрофобної кислоти) у воді можна розглядати як втручання його молекул у структуровані (асоційовані водневими зв'язками) області води. Молекули води ніби виштовкуються з цих областей, поки не відбудеться зближення гідрофобних молекул. Гідрофобна взаємодія притаманна залишкам (радикалам) валіну, лейцину, фенілаланіну, а також проліну, аланіну, триптофану і цистину.

В стабілізації білкової молекули на всіх рівнях її структурної організації бере участь дисульфіданій зв'язок. Він виникає за рахунок взаємодій сульфгідрильних груп (-SH) залишків цистину, що входять до складу поліпептидного ланцюга. Зв'язок, який належить до ковалентних взаємодій, дуже міцно «сшиває» білковий агрегат в місцях перебування залишків цистину.

Молекули багатьох білків складаються з мономерів, створених окремими поліпептидними ланцюгами. Асоціація кількох мономерів, їх вільне просторове розташування в одній молекулі складає четвертинну структуру білка. Субодиниці можуть бути однаковими або різними. Численні функціональні білки – субодиниці (або мультимети), і це сприяє поліпшенню регулювання процесів у живому організмі.

На даний момент продовжуються роботи з визначення четвертинної структури білкових молекул, зокрема рослинного походження. Так, в Кишинівському університеті проводилися дослідження четвертинної структури запасних білків гороху: лєгуміну і вісцїну. Інакше їх ще називають у відповідності з приблизними значеннями констант седиментації 11s і 7s білками. З'ясувалося, що як 11s, так і 7s білки характеризуються складною четвертинною структурою. Перші вказівки на наявність в 11s білках декількох типів субодиниць були отримані при визначенні N-кінцевих амінокислот. В білках було знайдено 3-4 N-кінцевих амінокислот [3].

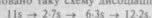
За умов дії реагентів, що дисоціюють, зокрема сечовини, на 11s білки спостерігаються два процеси. Перший – дисоціація на субодиниці, другий – конформаційні зміни субодиниць, які пов'язані з розгортанням поліпептидних ланцюгів і супроводжуються утворенням відносно стійких проміжних сполук, можливість існування яких була показана Темфордом. Перший процес відбувається з високою швидкістю, другий – з перемінною.

Лєгуміноподібні 11s білки спочатку дисоціюють на 7s субодиниці і далі на субодиниці з коефіцієнтом седиментації 2-3s. Дисоціація відбувається в кислому і в лужному середовищах, іноді через зниження йонної сили розчину. В останньому

випадку дисоціації повністю зворотної. В субодиницях характер ланцюгів може бути як кислим, так і лужним.

Першим ступенем дисоціації є утворення напівмолекул – 7s субодиниць, тому 11s компонент прийнято за вихідну молекулу легумінподібного білка. Для 2–3s субодиниць були отримані значення молекулярної ваги від 29000 до 64000, що свідчить про наявність в молекулі 11s білка від 6 до 18 субодиниць.

Було запропоновано таку схему дисоціації 11s білків:

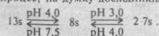


Кожна з 2s субодиниць, одержаних під дією сильних дисоціюючих реагентів, складається, напевно, з одного поліпептидного ланцюга, тому загальна кількість ланцюгів в молекулі 11s білка дорівнює 12.

Запасні білки з константою седиментації 7s вивчені значно менше, ніж 11s білки. Дисоціація 7s білків гороху, на думку авторів, спостерігається в кислому середовищі, в розчині сечовини і детергентів. Для білків деяких бобових було показано, що під дією сечовини і гуанідинхлориду кінцевим продуктом дисоціації є 2s субодиниці; дисоціація протікає поступово з утворенням проміжних 4s субодиниць. Молекули 7s білків складаються з шести 2s субодиниць, а 4s одиниці є, напевно, напівмолекулами.

Таким чином, виявляється складність четвертинних структур 11s і 7s білків. Останні близькі за своєю молекулярною вагою до напівмолекули 11s білків. Проте цих даних замало для остаточних висновків, оскільки на цей час існують роботи, завдяки яким виявлено, що в 7s білка міститься дев'ять субодиниць [3].

В Московському державному університеті проводилися дослідження з метою визначення четвертинної структури білка гречки. Білок з константою седиментації 13s – 13s глобулін – складає значну частину глобулінової фракції наїсних гречки. Четвертинну структуру 13s глобуліну досліджували шляхом вивчення седиментаційної поведінки білка при різних значеннях pH. При підкисленні розчину білка від pH 7.5 до pH 14.0 13s глобулін дисоціює на субодиниці з коефіцієнтом седиментації 8s, а при підкисленні до pH 3.0 – на 2.7s субодиниці. Ця дисоціація зворотня. Цей процес, на думку дослідників, має такий вигляд:



Були визначені молекулярні маси вихідного 13s глобуліну та продуктів дисоціації. Молекулярна маса 13s глобуліну – 270000, 8s субодиниць – 130000; 2.7s субодиниць – 40000.

Таким чином, 8s субодиниці є продуктом дисоціації 13s глобуліну на дві частини, а число 2.7s субодиниць в молекулі 13s білка, напевно, дорівнює 6–8. N-кінцевими кислотами в молекулі 13s білка є серин, тирозин, гістидин.

Автори досліджень білкових компонентів бобових та гречки вважають, що наявність в запасних білках складної конфігурації, яка є основою для рослин різних видів, свідчить про функціональну зумовленість четвертинної структури запасних білків, яка на даний момент не визначена [3].

Як бачимо, білкові молекули мають надзвичайно складну будову. Самим дивовижним є те, що незважаючи на теоретичну можливість виникнення у великій кількості конформерів, утворюється лише стабільна нативна структура, яка відповідає мінімальній вільній енергії системи білок – вода. При цьому утворення глобули відбувається приблизно за секунду. Тому йдеться не про термодинамічний, а про кінетичний контроль процесу згортання. Нативна трьошарова структура білків створюється через швидке виникнення інтермедіатів (проміжних сполук), подальша перебудова яких – більш повільна стадія набуття функціонального стану.

В 60-х роках була запропонована зручна класифікація рівнів структурної організації білків, якою користуються і зараз: первинна (амінокислотна послідовність), вторинна (α -спіралі, β -структури, β -згини), третинна (глобули, фібрили) і четвертинна структури. Зараз до них додають ще два рівні: надвторинна структура і домен.

Згідно визначенню, вторинні структури – це впорядковане розташування залишків пептидного ланцюга, що стабілізується водневими зв'язками. Такі структури енергетично вигідні. Подальшим ступенем складності є надвторинні структури – ансамблі вторинних структур, що взаємодіють між собою (наприклад, спіралі в α -кератині).

При вивченні біологічно активних глобулярних білків було виявлено, що вони мають автономні компактні структури в ланцюгу, які володіють властивостями всієї білкової молекули. Багато з цих структур (їх назвали доменами) було виявлено при неповному розщепленні глобулярних білків. Звідси випливає, що домен можна виділити із поліпептидного ланцюга без втрати характерних властивостей. Доменну структуру мають багато ферментів [2].

Таким чином, рівні структурної організації глобулярних білків можна подати у такій послідовності: первинна структура – вторинна структура – надвторинна структура – домен – третинна структура – четвертинна структура.

ВЛАСТИВОСТІ БІЛКІВ

Для білкових речовин, що є амфотерними електролітами (амфолітами), характерна ізоелектрична точка – значення рН, при якому білок має найменшу ступінь дисоціації. В цій точці

розчинність білка найменша. Ізоелектрична точка для гліадіну пшениці знаходиться при рН 7,1, а для зеїну кукурудзи – при рН 6,2.

Білкам притаманні і гідрофільні властивості, тобто вони зв'язують воду. При набуханні утворюються студні або гелі. Сильно гідратований гелі – пшенична клейковина – містить 2/3 води.

Ще одна особливість білкових молекул – можливість вилучення їх з розчинів методом висолювання. Висолювання білків з розчинів лежить за все відбувається в ізоелектричній точці.

Дуже важлива властивість білків – здатність до денатурації. Денатурація білків – складне явище, в основі якого – зміни вторинної, третинної, четвертинної структури білкової молекули. Вона зумовлена порушенням кооперативної системи нековалентних взаємодій. В результаті втрачаються унікальне просторове розташування і форма поліпептидних ланцюгів, порушується нативна конформація білкової молекули. Спостерігається хімічна, фізична та біологічна денатурація.

Денатурація змінює первинні властивості білкових речовин: збільшує реактивність деяких хімічних груп, які входять до складу молекули, з'являються вільні групи (-SH та інші); зменшуються розчинність, гідрофільність, ферментативна активність, збільшується здатність до протеолізу тощо [4].

ПЕРЕТВОРЕННЯ БІЛКА В ПРОЦЕСІ ЕКСТРУЗІЇ

В процесі екструзії білки піддаються певним змінам. Під впливом підвищених тиску і температури, а також внаслідок механічної дії робочих органів екструдера білкової речовини денатують. У багатьох випадках денатурація білка підпорядковується кінетичній реакції I порядку [4].

В літературі немає або є дуже розрізнені відомості про денатурацію білкових речовин, яка виникає від комплексної дії трьох денатуруючих чинників: температури, тиску, механічної дії.

Вважається, що при нагріванні збільшується тепловий рух пептидних ланцюгів, внаслідок чого водневі зв'язки між ними розриваються, а зв'язки між гідрофобними групами починають «плавитися». У звільнених пептидних ланцюгів спостерігається ще більша теплова рухомість, внаслідок чого втрачається специфічна природна конфігурація білкової молекули [4]. В фібрилярних білках денатуруюча дія нагрівання викликає зміну конфігурації пептидних ланцюгів до більш розтягнутої – спіральної. Перехід супроводжується перетворенням водневих зв'язків і дезорієнтацією поліпептидних ланцюгів. При денатурації глобулярних білків відбувається розгортання полі-

пептидних ланцюгів, які утворюють глобулу. В результаті перегрупування водневих зв'язків звільнені ланцюги агрегують в с-форми, наближаючись за структурою до фібрилярних білків.

Для розгортання поліпептидних ланцюгів необхідна вода, яка потрапляє в простір між ланцюгами. Підвищення температури, що супроводжується прискоренням руху молекул води, призводить до дегідратації полярних груп бокових радикалів, внаслідок чого можливий безпосередній контакт між ними. Це може привести до виникнення вторинних солов'язків і водневих зв'язків між денатурованими полярними групами, але кількість і розташування цих зв'язків буде носити випадковий характер і залежати від температури і тривалості нагрівання. Якщо в нативному білку пептидні ланцюги орієнтовані, то в денатурованому – навпаки.

Виникнення нових зв'язків між пептидними ланцюгами призводить до зменшення кількості гідрофільних центрів, внаслідок чого послаблюється гідратація білкових речовин і різко зменшується їх розчинність, особливо в ізоелектричній точці або поблизу неї. При дуже тривалому впливі за рахунок полімеризації виникають крупні часточки – флокули. Внаслідок постденатураційних змін в колоїдній системі утворюються нерозчинні комплекси, які менше піддаються розщепленню протеолітичними ферментами [7].

При поступовій тепловій денатурації помітних порушень первинних ковалентних зв'язків не помічено. За умов повільного нагрівання солової місткі між ланцюгами, які створені карбоксильними групами аспарагінової і глутамінової кислот і аміногрупами лізину або гуанідиновими групами аргініну, а також дисульфідні містки істотних змін не зазнають [5].

Найбільш вивчена теплова денатурація білкових речовин клейковини пшениці. Під впливом високої температури білки клейковини починають ушлішкуватися, внаслідок чого зменшується їх здатність до набухання і зникає розчинність. При температурі вище 50° С спостерігається зміна кількості азотистих речовин, розчинних в 5% K₂SO₄. При 60° С починається зменшення електроорознічної фракції азоту, а при 70° С помітно зменшується розчинність всіх фракцій білка. Підвищення вологості матеріалу на 3–4% при постійній температурі збільшує швидкість денатурації приблизно тою ж мірою, що і підвищення температури на 10° С при постійній вологості.

Процес теплової денатурації гліадіну відбувається зі з'єднанням води (біомолекулярна реакція). Збільшення сухої ваги гліадіну при денатурації дозволило підрахувати, що кожна молекула білка приєднує до себе 7 молекул води.

Суші препарати гліадіну (вологістю 8,5%) денатурували шляхом нагрівання їх при різних температурах – 40, 70, 130, 150° С

протягом різного проміжку часу (1-4 години). Внаслідок денатурації гліадну зафіксовано такі зміни його властивостей [2]: зменшення розчинності в 70%-ному етанолі; зниження питомого обертання спиртових розчинів; зменшення набування у воді; збільшення в'язкості спиртових розчинів; руйнування кристалічної решітки; зменшення молекулярної ваги.

На підставі проведених дослідів визначено дві стадії процесу теплової денатурації гліадну.

Перша стадія виявляється за незначним зниженням розчинності гліадну і деяким підвищенням реактивності його функціональних груп (аміних, гідроксильних), а також за збільшенням питомого обертання спиртових розчинів.

Друга стадія денатурації характеризується зниженням кількості аміного азоту, різким зниженням розчинності білка, його оптичної активності, зменшенням кількості електрофоретично-визначених фракцій з чотирьох до трьох за рахунок злиття двох найбільш рухомих фракцій в одну [6].

На теплову денатурацію в екструдері накладається ще механічна. Наслідком механічної денатурації є деструкція білкових агрегатів, розгортання молекул, витягування, перерізаність і з'єднання у волокна. Більш конкретні дані про механічну денатурацію в літературі не виявлені.

Встановлено, що кількість білка до і після екструзійної обробки значних змін не зазнає. Тільки деяка частина білка втрачається внаслідок глибокої денатурації, яка призводить до розриву пептидних зв'язків. Проте фракційний склад білкових річовин піддається значним змінам.

В літературі існують протилежні точки зору на це питання. Деякі вчені вважають, що при екструзійній обробці збільшується (в порівнянні з вихідною сировиною) зміст біологічно повноцінних білків – альбумінів і глобулінів, а кількість проламінів і глотелінів – зменшується (табл. 1). Але ніяких пояснень з цього приводу автори не дають [7].

Т а б л и ц я 1. Зміни білкових фракцій у кукурудзяних продуктах між час екструзійної обробки

Продукти	Білки, розчинні в			
	воді	10%-ному розчині NaCl	0,2%-ному розчині NaOH	70%-ному спирті
Кукурудзяна крупа	17,48	25,64	51,71	15,17
Палочки	17,34	30,75	37,71	13,20

У Московському інституті харчової промисловості проводилися дослідження по визначенню зміни фракційного складу білків гречаної крупи в процесі підтермічної обробки. Аналіз результатів показує, що при незначній зміні загальної суми азотистих речовин істотно змінюється фракційний склад білка. Білки вихідної сировини містять приблизно однакову кількість глобуліна і проламіна, відповідно 8,8 і 9,1%. Альбуміни і глобуліни виявлені в більш значній кількості: 36,9 і 32,8%. У процесі варки значно знизився вміст альбумінів – до 15,7%, глобулінів – до 3,2, проламінів – до 3,1%. Найменших втрат зазнала луторозчинна фракція, її вміст навіть збільшився на 7,9%. Вчені пояснюють цей факт тим, що під впливом високої температури внаслідок денатурації зменшується ступінь розчинності білків в різних розчинниках. Тому глобулінова фракція збільшилася, можливо, за рахунок часткового розчинення в луту денатурованих водо- і солерозчинних білків [8].

В процесі екструзії змінюється амінокислотний склад продуктів. На цей момент в літературі опубліковані дані про зменшення вмісту деяких амінокислот, що може бути пов'язано з впливом високих температур. Найбільш термолабільною амінокислотою є лізин. Її втрати в процесі обробки досягають 40%. Втрати інших амінокислот складають: аргінін – 21%, вальаргін і гістидин – 14%, серин – 13%. Зниження вмісту амінокислот, особливо незамінних (наприклад, лізину), знижує біологічну цінність продуктів екструзії. В першу чергу це стосується продуктів з зернової сировини, оскільки вміст лізину в них дуже малий. В США проводилися дослідження, в результаті яких було встановлено, що на ступінь зберігання лізину позитивно впливає збільшення продуктивності екструдера, в негативну – підвищення частоти обертання шнеку. Було визначено, що втрати лізину, гістидину, треоніну відбуваються в першій фазі екструзії. Ці втрати можна зменшити шляхом регулювання температури, швидкості обертання шнеку і вмістом вологи [9].

Втрати деяких амінокислот пояснюються утворенням складних комплексів між різними компонентами сировини під впливом підвищених температур. Зокрема, можлива взаємодія амінокислот і цукрів, яка призводить до утворення складних комплексів – меланоїдів.

Меланоїдоутворення (реакція Майєра) – це складний окислювально-відновлювальний процес взаємодії азотистих речовин з редуруючими цукрами. Меланоїди мають темне забарвлення і надають разом з вторинними і проміжними продуктами реакції готовим виробам специфічного аромату.

Реакція Майєра проходить вже при температурі 20–37°С. Нещодавно виявлено, що вона можлива навіть при 0°С, але тільки при 120–150°С ця реакція досягає швидкості, достатньої для появи ароматотворюючих речовин. Швидкість реакції збіль-

шустється в присутності вологи. Для рН на меланоїдіноутворення залежить від субстрату. Оптимальним для реакції є слабкокисле середовище.

Найбільш здатні до взаємодії моносахариди (пентози), а з амінокислот – лізин, лейцин, треонін, аланін [10].

Найглибше реакція Майєра вивчена для процесів випікання хліба і хлібопродуктів. Ці дослідні підтверджують складність реакції, її багатоступінчастість, тому її хід показаний тільки схематично. Офіційно прийнятою схемою меланоїдіноутворення вважється схема за Hodge (рис. 1).

Згідно зі схемою реакція починається з коонденсації альдози і аміну у глікозиліамін, енамінол-форма якого може реагувати далі в двох напрямках. На першій стадії сахарозаміни колір не змінюють, абсорбція цих комплексів у довгих хвилях ультрафіолетових променів відсутня.

Перший напрямок перетворення – це переміщення сінольного водню до атому вуглецю (відомо як перегрупування Амадорі). В результаті утворюється 1-дезоксі сполука. Цей шлях проходить через утворення 2, 3 еналолу і після відщеплення аміну приводить до α , β -дикарбонільних сполук і редуцтону. Дуже реакційноздатні α , β -ненасичені кетони можуть полімеризуватися у високомолекулярні коричнево-чорні меланоїдини або розщеплюватися на прості летючі речовини. При цьому залягаються ароматотворюючі речовини: метилглюксаль, дицетил, ацетон, ацетальдегід. Вони можуть безпосередньо впливати на аромат або вступити в реакцію ще раз до утворення меланоїдинів [5, 10].

Другий напрямок реакції – через елімінування гідроксильних груп біля третього атому вуглецю – приводить до дезоксимінів. Останні при відщепленні води замикаються в кільце з утворенням фуруролу (пентоза) і 5-оксиметилфуруролу (гексоза).

Крім розглянутих механізмів і шляхів реакції Майєра, існує ще один шлях утворення аромату – завдяки термічному розщепленню амінокислот (за Штреккером). Схематично цей процес представляють як дезамінування і декарбоксилювання амінокислот в альдегід або кетон (рис. 2), який містить на один атом вуглецю менше, ніж вихідна амінокислота.

Реакції протікає через Шиффову основу, що легко декарбоксилюється. При цьому утворюється енамінол, який може або полімеризуватися в меланоїдин, або розкладатися на ацетальдегід і аміноацетон. Ці речовини мають активну карбонільну групу, можуть знов вступати в реакцію меланоїдіноутворення. Цим пояснюється присутність слідів альдегідів.

Альдегіди, одержані з амінокислот, є ефективними ароматотворюючими речовинами: наприклад, з лейцину утворюється 2-метилбутаналь, з метіоніну – метаналь, з фенілаланіну – фенілтаналь.

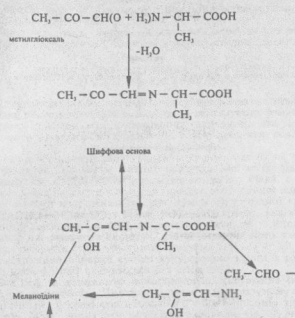


Рис. 2. Схема розщеплення амінокислот за Штреккером

Останнім члєм розщеплення амінокислот за Штреккером при реакції Майєра розглядається як трансамінілювання. Умовою є наявність α , β -дикетону, а також редуктивів, нінігірину або речовини, яка легко перетворюється в одне з них (фурфурол при розгортанні кілля).

Під дією підвищених температур зменшується кількість сіркомістких амінокислот, зокрема метіоніну. Саме через це у виробі, що піддавався тепловій обробці, утворюються легколеткі сіркомісткі сполуки [10].

Вальс на основі своїх дослідів виявив механізм реакції утворення легколетких з'єдинень з білкових речовин. Дослідження проводилися з метіоніном, використаним як добавка у хлібобулочні вироби. Було встановлено перетворення метіоніну в метіональ. В ході реакції меланоїдіноутворення сіркомісткі амінокислоти порад з розглянутими простими сіркомісткими сполуками утворюють численні похідні тійфену, тіазолу (рис. 3).

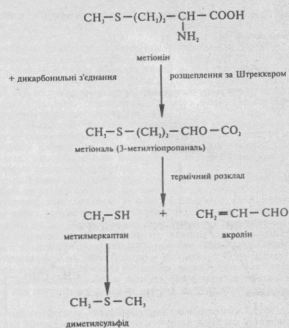


Рис. 3. Розщеплення метіоніну

Зменшення кількості амінокислот може відбуватися також за рахунок утворення при нагріванні пірозинів. Є думка, що вони утворюються за тих же умов, що притаманні реакції Майєра. Припущення, що пірозини є проміжними продуктами реакції Майєра, існує давно. Це підтверджується і сучасними дослідженнями, в яких спостерігалася зворотня залежність між вмістом вільних амінокислот і цукрів і утворенням пірозинів. При нагріванні метилглюксалою як з лейцином, так і з ізолейцином з обох амінокислот був отриманий 2,5-диметилпірозин як основний компонент. Це дозволило зробити висновок про те, що амінокислоти «поставляють» для пірозину тільки атоми азоту. Це підтвердилося на модельних системах з міченими атомами. Утворення численних пірозинів відбувається при пиролизі таких амінокислот, як серин, треонін [10].

Таким чином, на даний момент в літературі є теорія, що пояснюють зменшення вмісту амінокислот внаслідок теплової

обробки за рахунок взаємодій з іншими компонентами сировини, зокрема цукрами.

Через складність і багатоступінчастість механізм цих реакцій вивчений недостатньо і потребує додаткового дослідження.

ВПЛИВ КІЛЬКОСТІ БІЛКА В СИРОВИНІ НА ЯКІСТЬ ЕКСТРУДАТУ

Для підвищення біологічної цінності продуктів екструзії зараз широко використовується додавання до рецептурних композицій білкових добавок або застосування сировини, яка містить підвищену кількість білка (молочні і м'ясні продукти, соя, горох тощо).

Значне збільшення вмісту білка може впливати як на процес екструзії, так і на якість готового продукту. Метою дослідів, що проводяться, є визначення оптимального вмісту білка, а також оптимальних параметрів ведення процесу екструзійної обробки.

За даними проведених дослідів, суміш кукурудзяної крупи і похідних сої (концентрат білка, знежирена крупа), яка містить останній компонент до 10%, дає якісний екструдат та істотно не впливає на параметри екструзії, але збільшення його частки в суміші погіршує структуру готових виробів [11].

Екструзійна обробка суміші кукурудзяної крупи з горохом (25% маси суміші) відбувається без ускладнень.

В США за допомогою одношнекового екструдера (модель 2403 фірми Brabender, Німеччина) проводили екструзійну обробку пшеничного крохмалю і борошна з озимої пшениці з різним вмістом білка, змінюючи вологість сировини від 17 до 24%. Сировину обробляли при температурі корпусу біля матриці 175°C. Здатність екструдату крохмалю до вибуху виявилася вищою, ніж екструдату борошна. Це свідчить про те, що білок зменшує спроможність сировини до спучування. Відмінністю екструдатів борошна є те, що вони мають шорсткість стінки з наявністю розривів в порах, причому їх товщина перевищує товщину пор екструдату крохмалю. Підвищення вологості борошна до 24% і вмісту білка збільшувало неоднорідність і нерівномірність мілких пор, шорсткість їх стінок [12].

Досліджували вплив екструзійної обробки на суміш пшона і гречаної крупи. Останню використовували як допоміжний компонент, що поліпшує біологічну збалансованість суміші. Компоненти змішували в різних співвідношеннях. Встановлено, що зі збільшенням кількості гречаної крупи від 0 до 10% при постійній вологості 18% гранична напрута журу зменшується. Внаслідок цього матеріал в робочому каналі екструдера рухається з меншим опором. Це погіршує структуру і якість екструдату, тому для зберігання структурних властивостей продукту при збільшенні

частки гречки дослідники рекомендують знижувати вологість суміші [13].

Таким чином, аналіз літературних даних з питань дослідження змін білкових речовин в процесі екструзійної обробки показує, що комплексні дії трьох денатуруючих чинників – підвищеної температури, тиску та механічної роботи – переводить білки в денатурований стан. Білкові компоненти вступають у взаємодію з іншими компонентами сировини, в результаті чого утворюються ароматичні речовини. Все це сприяє одержанню продукту з добрими органолептичними і харчовими властивостями.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Казанов Е. Д., Кретович В. Л. Биохимия зерна и продуктов его переработки. – М.: Агропромиздат, 1989. – 367 с.
2. Гурьянов А. А. От структуры к синтезу белка. – Киев: Наук. думка, 1989. – 191 с.
3. Растительные белки и их биосинтез / Отв. ред. В. Л. Кретович. – М.: Наука, 1978. – 343 с.
4. Гуревич Ф. Химия и функции белков. – М.: Мир, 1965. – 530 с.
5. Ресинский Р. С. Технология производства продуктов общественного питания. – Киев: Выща шк., 1989. – 345 с.
6. Векер А. Б. Кислотный пиледам. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 250 с.
7. Крупные концентраты, не требующие варки / Под ред. С. А. Готина. – М.: Пищ. пром-сть, 1975. – 167 с.
8. Большой комплекс: гречневой крупы, не требующей варки / Е. В. Залеская, А. Ф. Дорощина, М. Н. Ванана // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1992. – № 5. – С. 16–17.
9. Новое в технике и технологии производства экструзионных крахмалопроductов / А. И. Жушман, Е. К. Ковалова, В. Г. Карпов. – М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1986. – Вып. 2. – 28 с.
10. Рите М. Аромат хлеба / Пер. с нем. под ред. Ауэрмана. – М.: Пищ. пром-сть, 1978. – 213 с.
11. Современные достижения в технологии экструзионных крахмалопроductов / А. И. Жушман, Е. К. Ковалова, В. Г. Карпов. – М.: АгроНИИТЭИП, 1989. – Вып. 4. – 24 с.
12. Карпов В. Г. Технология и физико-химические свойства экструзионных крахмалопроductов. – М.: АгроНИИТЭИП, 1991. – Вып. 2. – 34 с.
13. Реологические свойства сырья в качестве экструдата / С. В. Кучко, В. Г. Дорощина, Л. Н. Ковалова и др. // Пищ. пром-сть, 1988. – № 1. – С. 54–56.

3MCT

Вступ	1
Будова білка	2
Властивості білка	8
Перетворення білка в процесі екструзії	9
Вплив кількості білка в сировині на якість екструдату	17
Список літератури	18

КОВБАСА Володимир Миколайович, канд. техн. наук
МИРОНОВА Наталія Геннадівна
КОВАЛЬОВ Олександр Володимирович, канд. техн. наук
ГАНДУК Володимир Васильович
ТЕРЛЕЦЬКА Віта Анатоліївна
ДЯЧУК Олександр Володимирович

**ПЕРЕТВОРЕННЯ БІЛКОВИХ РЕЧОВИН
У ПРОЦЕСІ ЕКСТРУЗІЙНОЇ ОБРОБКИ**

НОВЕ У НАУЦІ, ТЕХНІЦІ ТА ВИРОБНИЦТВІ

С е р і я. Промислова переробка та зберігання харчових продуктів

Відповідальний за видання зав. відділом інформації з промисловості
О. П. Кучеров

Редактор **Р. А. Мильникова**
Технічний редактор **А. І. Макарова**
Коректор **Н. А. Григор'єва**

Підписано до друку 10.07.96. Формат 60 x 84 1/16. Офсетний друк.

Ум. друк. арк. 1,16. Ум. фарб.-літ. 1,46.

Обл.-екз. арк. 1,2. Тираж 250 прим. Вид. № 13. Зам. 9.

Комп'ютерна верстка ТОВ «Нора-прієт»

УкрІНТЕЛ, 252171, Київ-171, вул. Горького, 180

ДПВП ДКНТП, 252171, Київ-171, вул. Горького, 180

