

УДК 664. 644

**В.П. Рак**  
**М.І. Назар**  
**В.Г. Юрчак**, д-р техн. наук  
 Національний університет харчових  
 технологій  
**В.І. Баранов**, канд. біол. наук  
 Львівський національний університет  
 імені І. Франка

## ВМІСТ ФІТИНУ ТА МІНЕРАЛЬНИХ РЕЧОВИН У ХЛІБІ З ХМЕЛЕМ

Встановлено, що внесення хмелю у кількості 0,08 % до маси борошна у вигляді відвару не впливає на вміст у хлібі кальцію та калію. Використання хмелевих заквасок знижує вміст фітину в хлібі, що сприятиме засвоєнню мінеральних речовин.

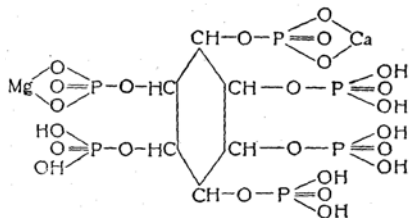
**Ключові слова:** хміль, хмелеві закваски, вміст фітину, мінеральні речовини.

Забезпечення організму життєво-необхідними мінеральними речовинами є важливою умовою раціонального харчування. Мінеральні речовини виконують важливі функції в організмі людини. Макроелементи: кальцій, магній і фосфор забезпечують побудову опірних тканин скелету; натрій підтримує необхідне осмотичне середовище клітин і крові, калій стимулює роботу серця, активізує ряд ферментів.

Оскільки хліб відноситься до продуктів повсякденного вживання, збагачення мінеральними речовинами є одним із головних напрямів підвищення його біологічної цінності. З цією метою рекомендують використовувати овочеві та плодово-ягідні порошки, борошно сої, вторинні продукти переробки зерна (висівки, пшеничні зародки тощо), молочні продукти.

Хліб з будь-якого сорту борошна покриває дуже незначну частину потреби людини у кальції, але є достатньо багатим джерелом для поповнення раціону харчування фосфором. Так, співвідношення кальцію і фосфору в хлібі з пшеничного обойного борошна становить 1 : 6, з пшеничного борошна першого сорту — 1 : 5, тоді як оптимальне співвідношення цих елементів має бути 1 : 1,5.

Фосфор міститься у борошні у вигляді фосфатів і різних органічних сполук. Найбільша частина фосфору борошна представлена фосфором фітину. Фітин — це кальцієво-магнієва сіль інозитфосфорної кислоти.



Фітин міститься в алейроновому шарі зерна, оболонці та зародку, в ендоспермі його майже немає. В обойному борошні фосфор фітину становить (у % до сухих речовин) 1,1-1,3; борошні другого сорту — 0,02-0,05. У житньому борошні фітинового фосфору набагато більше, ніж у пшеничному.

Відомо, що фітин, який міститься в злакових, зв'язує у нерозчинні комплекси та знижує засвоєння

*It has been proven that addition of hop in quantity 0,08 % to the mass flour in broth kind does not influence to the Ca and K content on bread. Using of hop leavens decreases content of phythyne in bread, that encourages mineral substances assimilation.*

**Keywords:** hop, hop leavens, phythyne content, mineral substances.

організмом надзвичайно цінної речовини — кальцію. Під дією ферменту фітаза від інозитфосфорної кислоти відщеплюються залишки фосфорної кислоти, внаслідок цього фітин втрачає здатність зв'язувати кальцій, завдяки чому поліпшується засвоєння останнього організмом людини.

Останнім часом здійснені наукові розробки зі збагачення хліба кальцієм, в яких для поліпшення його засвоєння рекомендуються заходи, спрямовані на зниження вмісту фітину шляхом підвищення активності фітази, що досягається пророщуванням зерна, використанням різних видів солоду [1,2]. Нині у науковців з'явився інтерес до використання у хлібопеченні хмелю як джерела для збагачення хліба біологічно активними речовинами. Останні представлені у хмелі поліфенолами, гіркими речовинами, ефірними оліями, вітамінами, фітогормонами, а також мінеральними речовинами.

Зольність шишок хмелю складає 6...9 %, в тому числі, %: —  $K_2O$  — 34,6,  $Na_2O$  — 2,2,  $CaO$  — 16,75,  $MgO$  — 5,5,  $Fe_2O_3$  — 1,4,  $P_2O_5$  — 16,8,  $JO_3$  — 3,6,  $SiO$  — 16,4,  $Cl$  — 3,2. Виходячи з хімічного складу хмелю, деякі вчені [3] розглядають його як джерело для збагачення хліба кальцієм, магнієм, кремнієм, калієм та іншими мінеральними речовинами. Автори статті [3] вважають, що у хлібі «Богородському», виготовленому з використанням хмелевої композиції, фітин втрачає здатність зв'язувати кальцій під дією кислоти, яка утворюється при бродінні в результаті дії заквасок. У цій праці не містяться експериментальних даних, які б підтверджували такий висновок, а твердження про збагачення хліба мінеральними речовинами ґрунтується на даних про хімічний склад хмелю. Проте хміль у хлібопеченні використовують у незначній кількості (0,04 % до маси борошна), тому ми вважаємо, що збагачення хліба мінеральними речовинами за рахунок хмелю є несуттєвим. До того ж важливо встановити, скільки мінеральних речовин переходить у розчин при кип'ятінні, оскільки хміль використовують для приготування хліба переважно у вигляді відвару.

Нами встановлена можливість при виготовленні хліба збільшити дозування хмелю у разі використання ароматичних його сортів до 0,08 % до маси борошна. Тому в даній роботі ми ставили за мету дослідити можли-

вість збагачення хліба мінеральними елементами у разі використання хмелю у кількості 0,08 % до маси борошна, отримати експериментальні дані щодо впливу хмелю на вміст фітину та пояснити механізм цього впливу. Досліди проводили з ароматичним сортом хмелю «Злато Полісся», а також зі спеціально обробленим препаратом цього хмелю, з якого частково вилучено лупулін.

Для вивчення впливу хмелю на вміст фітину в хлібі проводили дві серії дослідів. У першій серії тісто готували безопарним способом з борошна пшеничного вищого і першого сортів. Визначали вміст фітину в хлібі без хмелю (контроль, зразок № 1), у хлібі з використанням нативного хмелю «Злато Полісся» у кількості 0,08 % до маси борошна (зразок № 2) і з використанням того ж сорту хмелю з частково вилученим лупуліном у кількості 0,08 % до маси борошна (зразок № 3). Хміль вносили у тісто у вигляді 1 % відвару. Про вміст фітину в зразках хліба судили за кількістю фосфору стійких ефірів (стабільного фосфору).

Для цього здійснювали фракціонування фосфорних сполук зразків за схемою (рис. 1).

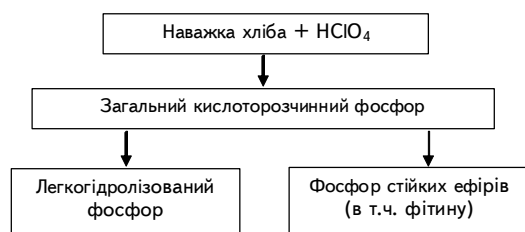


Рис. 1. Схема фракціонування фосфорних сполук хліба для визначення впливу хмелю на вміст фітину

Фосфор у рослинних об'єктах міститься в кислотонерозчинній і кислоторозчинній формах. Кислотонерозчинні фосфорні сполуки включають фосфоліпіди, нуклеїнові кислоти, нуклеопротеїди. До кислоторозчинних фосфорних сполук відносяться нуклеотиди, фосфорильованні цукри, різноманітні фосфорні ефіри. До складу останніх входить фітин. Для вилучення кислоторозчинної фракції фосфору наважку хліба суспендували в присутності 5%-ної хлорної кислоти на холоді, потім суспензію центрифугували. У частині кислотного екстракту визначали вміст загального кислоторозчинного фосфору після спалювання проби за допомогою концентрованої сірчаної кислоти та 57%-ної хлорної кислоти. Крім того, вихідний кислотний екстракт використовували для визначення вмісту фосфору сполук, що легко гідролізуються. Гідроліз їх здійснювали в присутності 2н HCl на киплячій водяній бані в колбі зі зворотнім холодильником. У гідролізаті визначали вміст фосфору.

Різниця між кількістю загального кислоторозчинного фосфору і фосфору сполук, що легко гідролізуються, відповідає фосфору стійких ефірів (стабільного фосфору), до складу яких входить фітин (інозитгексафосфат).

Загальний кислоторозчинний фосфор і фосфор сполук, що легко гідролізуються, визначали колориметричним методом Фіске-Суббароу [4].

Результати досліджень наведені в табл. 1.

Аналіз отриманих даних табл.1 показав, що при використанні нативного хмелю для приготування хліба з пшеничного борошна вищого сорту в кількості 0,08 % до маси борошна хмелю має місце зростання вмісту загального фосфору на 15,8 мг на 100 г хліба та вмісту фосфору фракції стійких ефірів, до якої належить фітин, на 15,7 мг на 100 г хліба. При приготуванні хліба

з пшеничного борошна першого сорту з хмелем спостерігається така ж залежність: загальний фосфор зростає на 13,8 мг на 100 г хліба і вміст фосфору стійких ефірів на 15,5 мг на 100 г хліба.

Таблиця 1

Фракції фосфорних сполук	Вміст фосфору у хлібі, мг/100г		
	без хмелю (контроль)	з 0,08 % нативного хмелю	з 0,08 % хмелю з вилученим лупуліном
3 вищого сорту борошна			
Загальний кислоторозчинний фосфор	59,2	75,0	81,2
Фосфор сполук, що легко гідролізуються	19,8	20,0	24,1
Фосфор стійких ефірів (в т.ч. фітину)	39,3	55,0	57,0
3 першого сорту борошна			
Загальний кислоторозчинний фосфор	54,8	68,6	75,1
Фосфор сполук, що легко гідролізуються	20,1	18,4	27,8
Фосфор стійких ефірів (в т.ч. фітину)	34,7	50,2	47,0

При використанні хмелю з частково вилученим лупуліном у кількості 0,08 % до маси борошна для приготування хліба з пшеничного борошна вищого сорту також має місце зростання вмісту загального фосфору на 22 мг і вміст фосфору стійких ефірів, до яких належить фітин, на 17,7 мг на 100 г хліба. При приготуванні хліба з пшеничного борошна першого сорту з використанням 0,08 % хмелю з частково вилученим лупуліном також відбувається зростання загального кислоторозчинного фосфору на 20,3 мг, а фітину — на 12,3 мг на 100 г хліба. Отже, можна констатувати, що у пшеничному хлібі з хмелем, виготовленому з використанням пресованих дріжджів безопарним способом, зростає вміст загального кислоторозчинного фосфору на 13,8–22 мг на 100 г хліба за рахунок збільшення фосфору фракції стійких ефірів, зокрема, фітину. Для встановлення причин такої залежності визначали вміст фосфору в окремих фракціях фосфорних сполук у відварі хмелю. Отримані дані (табл. 2) дають підстави констатувати, що в 1%-ному відварі хмелю міститься 7,3–8,9 мг/100 мл відвару фосфору фракції стійких ефірів. Для приготування 100 г хліба вноситься приблизно 30 мл 1%-ного відвару хмелю, за рахунок чого вміст фосфору фракції стійких ефірів у хлібі може збільшитись на 2–3 мг. Отже, збільшення вмісту фосфору фракції стійких ефірів у пшеничному хлібі не є наслідком внесення його з хмелем, а, вірогідно, пояснюється зниженням активності фітамі у тісті в присутності хмелю.

Таблиця 2

Вміст фосфору в окремих фракціях фосфорних сполук у відварі хмелю «Злато Полісся»

Зразок хмелю	Вміст фосфору в 1%-ому відварі хмелю, мг/100 мл			
	Загальний кислоторозчинний фосфор	Фосфор сполук, що легко гідролізуються	Фосфор стійких ефірів (в т.ч. фітину)	
			мг/100мл	% до загального фосфору
Хміль нативний	16,8	9,5	7,3	43,4
Хміль з частково вилученим лупуліном	21,4	12,5	8,9	41,3

В наступній серії дослідів ми визначали вміст фітину у зразках хліба з першого сорту з хмелем, приготуваних за різною технологією: з пшеничного борошна безопарним способом на пресованих дріжджах з використанням хмелю 0,08 % до маси борошна; з пшеничного борошна на хмелевих заквасках з житнього борошна (12 %); на хмелевих заквасках з пшеничного борошна; на хмелевих заквасках та опарах з пшеничного борошна. За контроль приймали хліб, приготовлений з пшеничного борошна безопарним способом без хмелю (контроль № 1) та на заквасках з житнього борошна (12 %) без хмелю (контроль № 2). Хміль вносили у вигляді 1 % -го хмелевого відвару в заварку, тобто всі зразки хліба готували з внесенням заварки у тісто. Експериментальні дані наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Вміст фосфору в окремих фракціях фосфорних сполук у хлібі, виготовленому за різними технологіями

Фракції фосфорних сполук	Вміст фосфору в хлібі, мг/100г, приготовленому					
	безопарним способом		на заквасці			
	без хмелю (контроль №1)	з хмелем	житній без хмелю (контроль №2)	житній хмелевий	пшеничний хмелевий	пшеничний хмелевий та опарі
Загальний кислоторозчинний фосфор	48,9	68,6	42,3	48,2	56,6	52,0
Фосфор сполук, що легко гідролізуються	18,8	20,4	24,0	27,0	31,8	32,0
Фосфор стійких ефірів (в т. ч. фітину)	30,1	48,2	18,3	21,2	24,8	20,0

Порівняння даних з вмісту фосфору в окремих фракціях фосфорних сполук для зразків хліба, приготуваних безопарним способом без хмелю та з хмелем, підтвердило закономірності, отримані у попередній серії дослідів щодо збільшення у хлібі з хмелем загального фосфору та фосфору стійких ефірів. Для зразків хліба з хмелем, приготуваних на заквасках, порівняння даних щодо вмісту фосфору показує, що вміст фосфору стійких ефірів (в т. ч. фітину) в них зменшується порівняно з хлібом, приготовленим безопарним способом з використанням хмелю. Причому, в найбільшій мірі зменшується кількість фосфору у хлібі на житній хмелевій заквасці, кислотність якого найбільша, в меншій мірі — у хлібі на пшеничній хмелевій заквасці та у хлібі на пшеничній хмелевій заквасці та опарі. Відомо, що оптимальна рН для дії фітази дорівнює 5,15. На підставі цих даних можна зробити висновок, що зменшення вмісту фітину у хлібі відбувається внаслідок зростання кислотності в тісті, приготовленому на заквасці, та, вірогідно, створення оптимального рН для дії фітази.

Вміст кальцію і калію в зразках хліба з хмелем, приготуваних за різними технологіями, визначали методом полум'яної фотометрії. Для цього використовували фотометр полум'яної марки ПФМ-БП-ЗОМЗ, призначений для кількісного аналізу мінеральних елементів в розчинах спектрофотометричними вимірами інтенсивності полум'я, в яке вводиться в розпиленому вигляді розчин матеріалу, що аналізується.

В даному випадку використовували розчин золи зразків хліба. Для цього наважку хліба спалювали у муфельній печі температурою 500–450°C. Золю розчиняли

у 10% -ній HCl і настоювали одну годину, потім фільтрували через фільтр Шота № 2 під вакуумом та визначали вміст макроелементів на полум'яному фотометрі.

У зв'язку з різною чутливістю світлофільтрів для кожного елемента підбирали індивідуальні умови визначення — чутливість приладу, ступінь відкриття загальної та ірисової діафрагм. Аналіз стандартних розчинів і дослідних проводили за однакових умов.

Для приготування стандартних розчинів використовували солі KCl, CaCl<sub>2</sub> концентрацією 1мг/мл по елементу. Порівнювали дані аналізу досліджуваних розчинів з даними аналізу стандартних розчинів і, відповідно, визначали вміст калію і кальцію у досліджуваних розчинах.

Розрахунок вмісту макроелементів проводили за формулою:

$$x = \frac{a \cdot B \cdot 100 \cdot 100}{M \cdot 1000 \cdot (100 - W)},$$

де  $x$  — вміст елемента, в мг/100 г хліба, в перерахунку на сухі речовини;  $a$  — вміст елемента, визначений у розчині за калібрувальною кривою або при порівнянні зі стандартним розчином певної концентрації; мг/л;  $B$  — об'єм всієї витяжки з наважки для визначення елемента, мл;  $100$  — коефіцієнт для перерахунку на 100 г наважки;  $W$  — масова частка вологи у хлібі, %;  $M$  — наважка хліба, взята для отримання витяжки, г;  $1000$  — коефіцієнт для перерахунку грамів у міліграми.

Після скорочень формула набуває виду:

$$x = \frac{a \cdot B \cdot 100}{M \cdot 10(100 - W)}.$$

Результати визначення вмісту кальцію та калію у зразках хліба без хмелю та з хмелем наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Вміст кальцію та калію у зразках хліба без хмелю та з хмелем

Назва мінеральних речовин	Вміст елементів у хлібі, в мг/100 г сухих речовин, приготовленому					
	безопарним способом на пресованих дріжджах		на заквасці			
	без хмелю (контроль №1)	з хмелем	житній без хмелю (контроль №2)	житній хмелевий	пшеничний хмелевий	пшеничний хмелевий та опарі
Кальцій	33,0	33,9	38,5	35,7	33,0	33,0
Калій	99,9	100,9	101,8	104,9	101,9	100,9

Дані щодо вмісту кальцію в 100 г сухих речовин хліба, в зразках, приготуваних за різними технологіями, свідчить, що в хлібі пшеничному з хмелем, приготовленому безопарним способом на пресованих дріжджах і на пшеничних хмелевих заквасках, його міститься практично стільки ж, як і в хлібі без хмелю. Вміст кальцію у зразках хліба з хмелем, приготуваних на житніх заквасках, на 2,8 мг нижчий, ніж у хлібі на житніх заквасках без хмелю, що знаходиться в межах похибки.

Аналогічні дані отримані щодо вмісту калію в 100 г сухих речовин хліба. Вони свідчать, що його кількість у зразках хліба з хмелем більша на 1–3 мг.

**Висновки.** Внесення хмелю, зокрема, ароматичних його сортів, у кількості 0,08 % до маси борошна, у вигляді відвару не впливає на вміст у хлібі мінеральних речовин кальцію та калію та призводить до деякого збільшення кількості фосфору фітину. Проте використання хмелевих заквасок для приготування хліба зни-

жує вмісту фітину порівняно з контрольними зразками, що, очевидно, пов'язано зі створенням більш сприятливих умов для дії фітази і гідролізом фітину та сприятиме засвоєнню мінеральних речовин.

**ЛІТЕРАТУРА**

1. *Арсеньєва Л.Ю.* Наукове обґрунтування та розроблення технології функціональних хлібобулочних виробів з рослинними білками та мікронутрієнтами. Автореферат дис. на здобуття наук. ступеня доктора техн. наук: 05.18.01 / К: НУХТ. — 2007 — 42 с.

2. *Бажай С.А.* Розроблення технології оздоровчих продуктів з пророщеного зерна: Автореферат дис. на здобуття наук. ступеня кандидата техн. наук: 05.18.02 / К.: НУХТ. — 2005. — 21 с.

3. *Траутвейн Н.* Хлеб с использованием шишек хмеля // Хлібопекарська і кондитерська промисловість України. — 2006. — № 10. — С. 10–11.

4. *Плешков Б.П.* Практикум по биохимии растений. — М.: Колос, 1976. — 247 с.

*Надійшла до редакції 13.05.10 р.*

УДК 637. 127. 576.

**В.Г. Юкало**, д-р біол. наук  
**Л.А. Сторож**

**ВИДІЛЕННЯ СУМІШІ  $\alpha_s$ -КАЗЕЇНІВ КОРОВ'ЯЧОГО МОЛОКА  
ДЛЯ ОТРИМАННЯ БІОАКТИВНИХ ПЕПТИДІВ**

*Запропоновано схему виділення фракції  $\alpha_s$ -казеїнів коров'ячого молока як субстрату для одержання біологічно активних речовин, зокрема фосфопептидів. Вихід суміші  $\alpha_{s1}$ - і  $\alpha_{s2}$ -казеїнів при використанні вказаного методу фракціонування становить 43,6% від загальної кількості казеїну.*

**Ключові слова:** білки молока,  $\alpha_s$ -казеїни, виділення, очищення.

*The scheme for separation of cow milk  $\alpha_s$ -caseins in the form of substrate for bioactive peptides production, phosphopeptides in particular, has been suggested. While using the given method, the recovery of the  $\alpha_{s1}$ - and  $\alpha_{s2}$ -caseins mixture is 43,6 % of the total amount of casein.*

**Key words:** milk proteins,  $\alpha_s$ -caseins, separation, purification.

Головні фракції білків молока представлені білками казеїнового комплексу, які є фосфопротеїдами і містять до 0,85 % фосфору, та білками сироватки молока. Серед казеїнів близько 50 % припадає на окрему групу —  $\alpha_s$ -казеїни, які у свою чергу, у відповідності до сучасної міжнародної класифікації, поділяються на дві групи —  $\alpha_{s1}$ - і  $\alpha_{s2}$ -казеїни, що відрізняються за первинною структурою [6]. Відомі два компоненти  $\alpha_{s1}$ -казеїнів — основний  $\alpha_{s1}$ -CN-8P ( $\alpha_{s1}$ ) і мінорний  $\alpha_{s1}$ -CN-9P ( $\alpha_{s0}$ ) та чотири компоненти  $\alpha_{s2}$ -казеїнів —  $\alpha_{s2}$ -CN-13P ( $\alpha_{s2}$ ),  $\alpha_{s2}$ -CN-12P ( $\alpha_{s3}$ ),  $\alpha_{s2}$ -CN-11P ( $\alpha_{s4}$ ),  $\alpha_{s2}$ -CN-10P ( $\alpha_{s6}$ ), які відрізняються за вмістом фосфосеринових груп [8]. Саме останні обумовлюють низку важливих властивостей казеїнів, зокрема їх здатність зв'язувати значну кількість іонів  $Ca^{2+}$ , а також  $Zn^{2+}$  і  $Fe^{3+}$ .

Існуючі методи виділення  $\alpha_s$ -казеїнів, як правило, складаються з трьох стадій:

- 1) очищення казеїнів від білків сироватки молока;
- 2) відділення  $\beta$ - і  $\kappa$ -казеїнів;
- 3) розділення препарату  $\alpha_s$ -казеїнів на окремі фракції.

Всі фракції  $\alpha_s$ -казеїнів містять фосфосеринові залишки, а саме до складу  $\alpha_{s1}$ -CN їх може входити 8, рідше 9, до складу  $\alpha_{s2}$ -CN — 10, 11, 12 або 13, тому вони можуть бути використані, як субстрати для отримання фосфопептидів. У зв'язку з цим можливим є використання суміші  $\alpha_s$ -казеїнів для протеолітичних процесів з метою одержання з них біологічно активних пептидів.

Метою нашої роботи є виділення очищеної суміші  $\alpha_{s1}$ - і  $\alpha_{s2}$ -казеїнів коров'ячого молока.

Загальний казеїн виділяли як написано в роботі [9]. Електрофорез білків проводили на пластинках поліакриламідного гелю (ПААГ) в апараті Стадієра за

методом, що описаний в роботі [1]. Кількісну обробку одержаних електрофореграм проводили за допомогою програми, створеної у системі Matlab [2]. Концентрацію білків у препаратах казеїнів і хроматографічних фракціях визначали спектрофотометрично при 280 нм на спектрофотометрі СФ-46 [7], користуючись при цьому встановленими раніше коефіцієнтами поглинання ( $D_{1\text{cm}}^{1\%}$ ).

У процесі виділення загального казеїну із молока спочатку проводили очищення його від ліпідів, білків сироватки молока, низькомолекулярних пептидів протеозо-пептонної фракції, вуглеводів, низькомолекулярних органічних і неорганічних сполук, а також передбачали стадію інактивації природних протеолітичних ферментів, які завжди присутні в загальному казеїні і важко відділяються від нього.

У науковій літературі описано цілий ряд способів виділення загального казеїну. Вони включають осадження казеїну хімозином, коагуляцію і осадження казеїну при високих температурах, а також з допомогою іонів кальцію. Ми взяли за основу найбільш близький до природного процес осадження казеїнів при рН 4,6. Основні стадії виділення загального казеїну показано на рис. 1.

Відділення ліпідів від казеїну проводили у дві стадії при двох різних температурах 30 і 4 °С відповідно, що дозволяє більш повно відділити ліпіди молока без втрати білків. Серед багатьох кислот, які використовувалися раніше для осадження казеїну (сульфатна, молочна, оцтова, хлоридна), нами була вибрана хлоридна, оскільки вона бере участь у нормальному травленні казеїну в шлунку. Одержаний осад загального казеїну розчиняли за допомогою NaOH, слідкуючи, щоб значення рН при цьому не перевищувало 7,5, оскільки