

STRUCTURAL AND BIOCHEMICAL SHIFTS IN PROTEIN COMPOUNDS DURING WILD BERRIES FREEZING

G. Simakhina, S. Khalapsina

National University of Food Technologies

Key words:

Black currant berries
Freezing
Cold adaptation
Amino acids
Biological value
Protein factions

ABSTRACT

The renewal of national food industry and the achievement of competitiveness by its production seem to be possible due to the implementation of up-to-date technological processes alongside with using new equipment and widening the array of raw materials. The authors of the article grounded and experimentally asserted the fact of structural and biochemical transformations of protein compounds contained in wild berries (considering black currant, or *Ribes nigra* L., as an example), which are conditioned by low temperatures. The influence of the latter would cause a range of positive changes in biocomponents of wild black currant. We particularly observed the gain of high-soluble protein factions, the increase of proteins' validity, and also their easier digestibility by proteolytic enzymes.

Article history:

Received 09.01.2017
Received in revised form
23.01.2017
Accepted 22.02.2017

Corresponding author:

G. Simakhina
E-mail:
npnuht@ukr.net

СТРУКТУРНІ І БІОХІМІЧНІ ЗМІНИ БІЛКОВИХ СПОЛУК ПРИ ЗАМОРОЖУВАННІ ДИКОРΟΣЛИХ ЯГІД

Г.О. Сімахіна, С.В. Халапсіна

Національний університет харчових технологій

Відродження вітчизняної харчової промисловості, доведення виробленої нею продукції до конкурентоспроможного стану можливе завдяки впровадженню новітніх технологічних процесів із використанням нового обладнання і розширенням спектра сировинних матеріалів. У статті обґрунтовано та експериментально констатовано факт структурних і біохімічних перетворень білкових сполук дикорослих ягід (на прикладі смородини *Ribes nigra* L.) під впливом низьких температур. Дія низьких температур викликає ряд позитивних змін у структурі біокомпонентів ягід смородини. Зокрема, збільшується частка легкорозчинних білкових фракцій, підвищується повноцінність білків, полегшується їх перетравність протеолітичними ферментами.

Ключові слова: ягоди смородини, заморожування, холодова адаптація, амінокислоти, біологічна цінність, фракції білків.

Постановка проблеми. Загальним завданням харчової та переробної промисловостей є організація постачання населенню якісних продуктів не

лише в сезон збору та перероблення плодоовочевої сировини, і не лише у сировинних зонах, а протягом усього року, в усіх регіонах України і в широкому асортименті.

Для скорочення втрат сировини і її цінних біокомпонентів (передусім вітамінів) у процесі перероблення необхідно розробляти та реалізувати нові, значно досконаліші технології харчових продуктів, адекватних за компонентним складом потребам сучасної людини — продуктів оздоровчого, профілактичного, функціонального призначення.

Світовий досвід показує, що найбільш ефективним способом вирішення цієї проблеми є використання низькотемпературних технологій при заготівлі сільськогосподарської продукції, її транспортуванні, переробленні, зберіганні та реалізації, оскільки традиційні високотемпературні процеси призводять до руйнування більшості біологічно активних речовин сировини, втрат мікро- та макроелементами легкозасвоюваної органічної форми, утворення неперетравлюваних протеолітичними ферментами комплексів тощо.

На жаль, в Україні поки що випускається недостатньо власної замороженої продукції, особливо плодово-ягідної. У незначних кількостях її виробляють приватні підприємства невеликої потужності, а отримана продукція здебільшого низької якості, вона швидко псується, оскільки відсутні ефективні технології заморожування рослинної сировини. Залишається актуальною проблема не тільки розроблення нових, а й удосконалення існуючих у світовій практиці холодильних технологій за рахунок поєднання холоду з іншими фізичними й технологічними впливами: контрольованою газовою атмосферою для зберігання сировини, сучасними пакувальними матеріалами, використанням електричних і магнітних полів, тиску тощо [1].

Актуальною також є організація безпосередньо на плодоовочевих фермах цехів різної продуктивності з виробництва заморожених ягід, фруктів, овочів, сумішей напівфабрикатів. Це надасть можливість отримати якісні продукти з високим вмістом вітамінів, раціонально і без втрат переробити вирощену сировину, поліпшити постачання населення оздоровчою продукцією. Більш того, такі підприємства сприятимуть створенню стабільних колективів кваліфікованих фахівців, здатних своїми зусиллями налагоджувати і розвивати виробництво замороженої плодоовочевої сировини, генерувати нові наукові ідеї і втілювати їх у вигляді новітніх технологій, в тому числі із селекції та виведення сортів, найбільш придатних до заморожування і зберігання.

Розвиток холодильних технологій, орієнтованих на виробництво високоякісної плодоовочевої продукції та дієтичних добавок, передбачає використання результатів фундаментальних досліджень у галузі біохімії, фізики, мікробіології, нутриціології та інших наук. Разом з тим, необхідними є подальші дослідження, спрямовані на з'ясування механізму кристалізації води та ступінь кріоушкоджень рослинних клітин при низьких температурах, вивчення особливостей заморожування високовітамінної сировини й тих структурних і біохімічних перетворень, яких зазнають біокомпоненти при дії низьких температур. Саме з'ясуванню останнього питання і присвячене це дослідження.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У сфері людської діяльності дикорослі плодови набувають поліфункціонального значення: водоохоронне та лісоутворююче при лісовідновленні, захисне в плодо- та лісосмугах, як вихідний матеріал у селекції; для харчових, лікувальних і дієтичних цілей, як тих, що природно ростуть, а також отриманих у результаті внутрішньо-видової гібридизації [2; 3; 4].

Дикорослі плоди та ягоди — багате природне джерело вітамінів, мінеральних сполук, вуглеводів, органічних кислот, ароматичних та інших сполук. Їхня цінність визначається комплексом біологічно активних речовин, зокрема якісним і кількісним складом поліфенолів і аскорбінової кислоти, що є синергістами у живому організмі; каротиноїдами, вітамінами групи В, пектиновими речовинами. Плоди багатьох дикорослих видів, завдяки природному збалансованому співвідношенню цукрів та органічних кислот, вирізняються чудовими харчовими якістьми і є важливим резервом у вирішенні проблеми забезпечення населення України здоровим харчуванням.

Загальний вміст азотистих сполук у дикорослих плодах та ягодах невисокий. Однак білки й амінокислоти, що входять до їхнього складу, є найважливішими компонентами їжі. Вільні амінокислоти — не лише необхідна складова харчування, а й сполуки, що визначають органолептичні й технологічні властивості харчових продуктів, відповідають за формування смаку, кольору, аромату (А.Т. Марх, 1973). Амінокислоти із сульфгідрильними групами мають антипроменеув дію (Л.І. Вігоров, 1968). Відомі й інші корисні ефекти амінокислот [5].

Попри думку деяких авторів, які вважають необґрунтованим розглядати плодово-ягідну сировину як джерело білків та амінокислот, наша точка зору — інша: білкові сполуки даної групи рослинних матеріалів не менш важливі для вивчення, ніж вуглеводи, вітаміни, органічні кислоти. Тим більше, що в деяких дикорослих ягодах, наприклад у смородині, частка білків рівнозначна їхньому вмістові в овочевих культурах — моркві, буряку [6].

Особливо важливим є вивчення тих змін, яких зазнають білкові сполуки в процесах перероблення сировини, адже від цього значною мірою залежить біологічна цінність отриманих продуктів, перетравлюваність компонентів і ступінь їх засвоєння живим організмом.

Метою статті є з'ясування структурних і біохімічних змін білків та амінокислот при заморожуванні ягід смородини і їх зберіганні в замороженому стані.

Виклад основних результатів дослідження. Як предмет дослідження обрано дикорослі ягоди смородини (*Ribes nigra* L.). Ягоди зібрано в Київській області в липні-серпні. У цей період ягоди відзначаються найвищим вмістом цінних біологічно активних речовин, а вміст білків досягає 1...1,2%.

Виконані попередні дослідження показали, що за багатьма показниками дикорослі ягоди є досить придатною для заморожування сировиною. Це стосується передусім:

- складу біологічно активних речовин ягід і отриманих із них продуктів;
- підвищення біологічної цінності окремих компонентів при холодовій адаптації;

- важливої кріопротекторної ролі моно- та дицукрів у стабілізації та функціональній інтеграції внутрішньоклітинних макромолекул і мембранних структур;
- покращення техніко-економічних показників консервних заводів у результаті впровадження безвідходних технологій перероблення сировини.

Відомо (В.Л. Кретович, 1980), що за розчинністю у різних системах білкові сполуки поділяються на альбуміни, глобуліни, проламіни та глютеліни. Альбуміни (водорозчинні білки) — характеризуються найбільшою харчовою та біологічною цінністю. Вони з мінімальними витратами енергії перетворюються в організмі людини на найбільш збалансовані за амінокислотним складом білки.

Глобуліни (солерозчинні білки) також відзначаються високою біологічною цінністю, але здебільшого лімітовані за сірковмісними амінокислотами. В спирто- та лужнорозчинних фракціях білків (глютеліни та проламіни) відсутні деякі незамінні амінокислоти, вони важче піддаються дії протеолітичних ферментів і знижують біологічну цінність харчових продуктів.

У літературі відсутні дані щодо фракційного складу білків ягід смородини, тому такі дослідження було проведено в цій роботі. Встановлено, що на водорозчинну фракцію (альбуміни та легкорозчинний глобулін) припадає 53,9 % від загальної маси білків, на солерозчинну (важкорозчинні глобуліни) — 23,9 %, на лужнорозчинну — 13,15 %, спирторозчинну — 10,2 %.

Можна припустити, що кожна із цих фракцій білка під дією низьких температур зазнаватиме певних змін, і це істотно впливатиме на їхню розчинність, а отже, й різний ступінь розщеплення в організмі до амінокислот, які з певними витратами енергії перетворюються на білки з найбільш збалансованим амінокислотним складом.

У табл. 1—4 наведено результати вмісту амінокислот у водорозчинній (табл. 1), солерозчинній (табл. 2), лужнорозчинній (табл. 3) та спирторозчинній фракціях (табл. 4) у свіжих ягодах смородини (контроль), у ягодах відразу після заморожування та через 30 днів зберігання у замороженому вигляді.

Таблиця 1. Масова частка амінокислот ягід смородини, % від загального білка, у водорозчинній фракції

Амінокислоти	Умови експерименту					
	контроль	σ_{\pm}	після заморожування	σ_{\pm}	через 30 днів зберігання	σ_{\pm}
1	2	3	4	5	6	7
Лейцин	0,93	0,012	1,34	0,037	1,38	0,026
Фенілаланін	0,61	0,026	0,70	0,032	0,77	0,017
Тирозин	0,98	0,040	0,87	0,010	1,00	0,046
Лізин	2,12	0,074	3,11	0,005	3,05	0,052
Ізолейцин	2,94	0,003	3,07	0,024	3,92	0,032
Метіонін	1,93	0,090	2,76	0,019	3,45	0,018
Валін	2,94	0,066	5,26	0,037	5,18	0,044
Цистин	0,017	0,002	0,36	0,042	0,68	0,046
Аланін	3,58	0,016	4,62	0,041	4,84	0,023
Аспарагінова кислота	1,05	0,024	1,10	0,005	1,10	0,017

ХАРЧОВІ ТЕХНОЛОГІЇ

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
Пролін	11,84	0,017	13,84	0,032	13,94	0,010
Глютамінова кислота	8,17	0,025	7,35	0,011	8,20	0,022
Сірін	1,16	0,051	1,28	0,024	1,06	0,050
Треонін	1,08	0,026	1,94	0,074	2,15	0,005
Гліцин	1,94	0,045	4,76	0,017	5,00	0,037
Аргінін	7,40	0,120	7,24	0,720	7,46	0,420
Триптофан	1,63	0,005	1,78	0,009	2,15	0,057
Гістидин	3,07	0,013	3,25	0,026	3,41	0,032
Всього	53,387		63,63		68,74	

Таблиця 2. Масова частка амінокислот ягід смородини, % від загального білка, в солерозчинній фракції

Амінокислоти	Умови експерименту					
	контроль	σ_{\pm}	після заморожування	σ_{\pm}	через 30 днів зберігання	σ_{\pm}
Лейцин	0,70	0,026	0,87	0,049	0,95	0,066
Фенілаланін	0,81	0,021	0,92	0,027	1,072	0,040
Тирозин	1,86	0,042	1,74	0,074	1,90	0,021
Лізін	2,08	0,018	2,94	0,044	3,17	0,015
Ізолейцин	2,30	0,051	3,62	0,018	3,90	0,032
Метіонін	0,08	0,026	0,17	0,063	0,24	0,041
Валін	1,38	0,070	1,85	0,075	2,14	0,025
Аланін	0,74	0,099	0,76	0,015	0,64	0,031
Аспарагінова кислота	1,08	0,012	1,08	0,048	1,1	0,031
Пролін	6,07	0,040	6,25	0,044	6,34	0,009
Глютамінова кислота	1,10	0,018	1,34	0,046	1,26	0,051
Сірін	0,97	0,042	1,16	0,013	1,06	0,010
Треонін	1,19	0,012	1,28	0,042	1,48	0,049
Гліцин	1,68	0,026	2,15	0,043	2,44	0,042
Аргінін	1,88	0,013	1,70	0,052	1,92	0,040
Триптофан	—	—	0,75	0,033	0,95	0,032
Цистин	сліди	—	сліди	—	сліди	—
Всього	23,92		28,68		30,56	

Таблиця 3. Масова частка амінокислот ягід смородини, % від загального білка, в лужнорозчинній фракції

Амінокислоти	Умови експерименту					
	контроль	σ_{\pm}	після заморожування	σ_{\pm}	через 30 днів зберігання	σ_{\pm}
1	2	3	4	5	6	7
Лейцин	0,40	0,042	0,40	0,053	0,47	0,048
Фенілаланін	0,46	0,031	0,46	0,003	0,52	0,009
Тирозин	1,6	0,099	1,34	0,074	1,72	0,0074
Лізін	0,85	0,010	1,16	0,012	1,40	0,042
Ізолейцин	0,80	0,099	1,15	0,066	1,32	0,043
Метіонін	—	—	0,37	0,018	0,55	0,051

Продовження табл. 3

1	2	3	4	5	6	7
Валін	0,55	0,020	0,76	0,021	0,70	0,025
Цистин	—	—	—	—	—	—
Аланін	0,18	0,027	0,24	0,027	0,28	0,037
Аспарагінова кислота	0,7	0,014	0,84	0,032	0,84	0,019
Пролін	1,05	0,074	1,17	0,015	1,08	0,016
Глютамінова кислота	1,31	0,063	1,39	0,032	1,42	0,049
Сірін	1,34	0,012	1,28	0,048	1,45	0,008
Треонін	0,88	0,017	0,88	0,018	0,94	0,052
Гліцин	1,61	0,013	2,16	0,029	2,45	0,020
Аргінін	1,42	0,018	1,36	0,057	1,54	0,033
Триптофан	—	—	0,65	0,032	0,84	0,022
Всього	13,15		15,61		17,52	

Таблиця 4. Масова частка амінокислот ягід смородини, % від загального білка, в спирторозчинній фракції

Амінокислоти	Умови експерименту					
	контроль	σ_{\pm}	після за- морожу- вання	σ_{\pm}	через 30 днів зберігання	σ_{\pm}
Лейцин	—	—	—	—	—	—
Фенілаланін	0,62	0,015	0,74	0,025	0,74	0,028
Тирозин	0,70	0,020	0,77	0,042	0,86	0,049
Лейцин	0,90	0,026	1,34	0,019	1,50	0,074
Тирозин	0,44	0,042	0,69	0,009	0,86	0,018
Лізин	0,60	0,018	0,64	0,012	0,79	0,045
Ізолейцин	0,16	0,063	0,29	0,099	0,038	0,0115
Метіонін	—	—	—	—	—	—
Валін	0,56	0,020	0,64	0,032	0,60	0,018
Цистин	—	—	—	—	—	—
Аланін	0,84	0,010	0,95	0,029	0,95	0,018
Аспарагінова кислота	0,74	0,099	0,68	0,020	0,85	0,074
Пролін	0,85	0,005	0,92	0,032	0,92	0,021
Глютамінова кислота	0,66	0,048	0,84	0,014	1,16	0,052
Сірін	—	—	—	—	—	—
Треонін	0,74	0,099	0,68	0,020	0,85	0,074
Гліцин	0,85	0,005	0,92	0,032	0,92	0,021
Аргінін	0,66	0,048	0,94	0,028	1,15	0,041
Триптофан	0,87	0,035	0,94	0,028	1,15	0,041
Всього	10,19		11,98		13,38	

Порівняльний аналіз даних, наведених у табл. 1—4, дає змогу зробити ряд узагальнень. Білки свіжих ягід смородини містять 18 основних амінокислот, серед них усі незамінні — ізолейцин, лейцин, лізин, метіонін, фенілаланін, треонін, триптофан, валін. Це свідчить про їхню біологічну повноцінність.

У свіжих ягодах за незамінними амінокислотами переважають легкорозчинні фракції білків: на них припадає 77,3% від загального білка. Вони містять значну кількість лейцину, ізолейцину, валіну, аланіну, метіоніну тощо. На дикарбонівані амінокислоти багаті кожна з чотирьох фракцій

білків. Тіоамінокислоти представлені меншою мірою, проте вони теж роблять свій внесок у біологічну повноцінність білків.

Загалом, із чотирьох білкових фракцій ягід смородини лише одна — водорозчинна — є повноцінною, оскільки містить усі необхідні організму людини амінокислоти. Солерозчинна фракція неповноцінна за триптофаном; лужнорозчинна — за метіоніном, триптофаном, цистином; спирторозчинна — за метіоніном, цистином, сірином і лізином. За винятком проліну, який є імінокислотою (=NH замість NH₂), решта належать до α -амінокислот, тобто містять аміногрупу -NH₂, приєднану до α -вуглецю.

Аналіз вмісту амінокислот ягід смородини після заморожування та через 30 днів зберігання характеризує ті зміни, які відбуваються з білковими сполуками. В результаті структурних і конформаційних перебудов співвідношення між окремими амінокислотами змінилось стосовно свіжих ягід.

Значна частина цих змін має позитивний характер. Зокрема, у водо- та солерозчинних фракціях зросла кількість незамінних амінокислот — лейцину на 31,0 і 20,0%; фенілаланіну — на 18,7 і 13,2%; лізину — на 31,9 і 29,3% тощо. У всіх чотирьох фракціях білків після заморожування зростає кількість дикарбонових кислот (з 16,0 до 28,0%). Сірковмісних амінокислот після заморожування ягід смородини стало значно більше у водорозчинній фракції: метіоніну — на 30,1 %, цистину — на 53,0 %.

У водорозчинній фракції максимально зростає кількість валіну і досить значно — аланіну, тобто основними процесами у перебудові амінокислот, зменшенні концентрацій одних і збільшенні інших є реакції дезамінування і переамінування. Ще в середині минулого століття ряд авторів спостерігали накопичення валіну й аланіну в рослинах у природних умовах і пов'язували це з реакцією рослин на несприятливі чинники довкілля, в тому числі дію низьких температур (Т.Ф. Андреева, 1961; В.Л. Кретович, 1961; Н.Н. Савицька, 1965; І.А. Тарчевський, 1964). Наші дослідження підтвердили ці уявлення, а також думку В.Л. Кретовича про те, що глютамінова кислота може бути одним із донорів амінних груп для валіну. Так, згідно з даними табл. 1, вміст глютамінової кислоти після заморожування зменшився на 10,1%.

Висновки

Вивчення структурно-функціональних перебудов біокомпонентів дикорослих ягід під впливом низьких температур дає можливість зрозуміти сутність цих процесів і прогнозувати якість замороженої продукції, зокрема органолептичні показники та ступінь засвоюваності білків живим організмом. Феномен холодового стресу стосовно білкових сполук при заморожуванні рослинної сировини виражається структурними та біохімічними змінами, внаслідок чого біологічна цінність білків підвищується за рахунок зростання у водорозчинній фракції вмісту амінокислот — валіну, аланіну, фенілаланіну, лізину.

Таке збільшення кількості деяких амінокислот може бути результатом термолабільності білків дикорослих ягід і їхньої здатності до структурних змін в умовах низьких температур або часткової деструкції білків при криошкодженнях рослинних клітин; імовірно також утворення зазначених аміно-

кислот за рахунок донорних аміних груп глютамінової кислоти та гідролізу інших замісних амінокислот при дії низьких температур.

Література

1. Масліков М.М. Кріогенна техніка і технологія : навч. посіб. / М.М. Масліков. — Київ : НУХТ, 2010. — 178 с.
2. Формазюк В.И. Энциклопедия пищевых лекарственных растений / В.И. Формазюк. — Київ : А. С. К., 2003. — 792 с.
3. Цапалова Э.И. Экспертиза дикорастущих плодов, ягод и травянистых растений / Элеонора Цапалова. — Новосибирск : Изд-во Новосиб. ун-та, 2000. — 180 с.
4. Сімахіна Г.О. Низькі температури у технологіях оздоровчих продуктів : монографія / Г.О. Сімахіна, Н.В. Науменко. — Київ : Видавництво «Сталь», 2011. — 363 с.
5. Сімахіна Г.О. Біологічно активні речовини в харчових технологіях : підручник / Г.О. Сімахіна, Н.О. Стеценко, Н.В. Науменко. — Київ : НУХТ, 2016. — 455 с.
6. Скурихин И.М. Химический состав пищевых продуктов : справочник / под ред. член-корр. МАИ, проф. Скурихина И.М. и академика РАМН, проф. Тутельяна В.А. — Москва : ДеЛи принт, 2002. — 236 с.

СТРУКТУРНЫЕ И БИОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ БЕЛКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ЗАМОРАЖИВАНИИ ДИКОРАСТУЩИХ ЯГОД

Г.А. Симахина, С.В. Халапсина

Национальный университет пищевых технологий

*Возрождение отечественной пищевой промышленности и доведение произведенной ею продукции до конкурентоспособного состояния возможны благодаря внедрению новых технологических процессов с использованием нового оборудования и расширения спектра сырьевых материалов. В статье обоснован и экспериментально доказан факт структурных и биохимических преобразований белковых соединений дикорастущих ягод (на примере черной смородины *Ribes nigra* L.) под воздействием низких температур. В частности, увеличивается доля легкорастворимых белковых фракций, повышается полноценность белков, упрощается их перевариваемость протеолитическими ферментами.*

Ключевые слова: *ягоды смородины, замораживание, холодовая адаптация, аминокислоты, биологическая ценность, фракции белков.*