



ТЕХНОЛОГИЯ ПРОДОВОЛЬСТВЕННЫХ ПРОДУКТОВ

УДК 663.433; 581.192

DOI: 10.36718/1819-4036-2021-12-232-237

Татьяна Владимировна Кацурба

Иркутский национальный исследовательский технический университет, аспирант кафедры химии и пищевой технологии им. проф. В.В. Тутуриной, Иркутск, Россия, kaz.t.v@yandex.ru

Виктория Константиновна Франтенко

Иркутский национальный исследовательский технический университет, доцент кафедры химии и пищевой технологии им. проф. В.В. Тутуриной, кандидат биологических наук, доцент, Иркутск, Россия, gd-vk@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ПРОЦЕССА СОЛОДОРАЩЕНИЯ ЯЧМЕНЯ, ОБОГАЩЕННОГО СЕЛЕНИТОМ НАТРИЯ

Цель исследований – методом ИК-спектроскопии изучить биохимические изменения, которые происходят в ячмене при его проращивании после замачивания в водных растворах селенита натрия. Зерно ячменя замачивали по воздушно-водяному способу. В период последней водяной паузы в замочную воду добавляли водные растворы селенита натрия (1 мг/дм³; 2,5; 5,0; 7,5 мг/дм³) и выдерживали зерно в течение 6 часов при температуре воды 15–17 °С. После зерно промывали и проращивали. Максимальная активность амилаз достигала значения 239,40 ед/г на третьи сутки проращивания ячменя при использовании раствора селенита натрия с концентрацией 2,5 мг/дм³. Методом ИК-спектроскопии установлено, что высокомолекулярные углеводы превращаются в соединения с меньшей молекулярной массой, волновые числа 2280–2390 см⁻¹ соответствуют СО₂, наибольшая площадь пиков при концентрации 2,5 и 5 мг/дм³ свидетельствует о влиянии селенита натрия на накопление сахаров. Полосы поглощения 860 и 1021 см⁻¹ отличались интенсивностью. Ферментирование солода отражено в полосе 1021 см⁻¹ с уменьшением интенсивности полос поглощения, что связано с гидролизом высокомолекулярных соединений. Полосы поглощения деформационных колебаний NH-белков (обогащенных образцов 1536 см⁻¹) отличаются от контрольного смещением на 5 см⁻¹, что свидетельствует о влиянии селенита натрия на осахаривание солода. Изменение диапазона содержания серы при проращивании с разными концентрациями селена выявило снижение использования серы в зерне при обогащении селеном; смещение полосы поглощения 860 см⁻¹ путем возможного замещения ее на селен в пределах от 3,4 до 10,8 % при биоорганических реакциях. Применение ИК-спектроскопии в анализе ячменя при соложении показало интенсификацию гидролитических процессов при обогащении зерна селеном.

Ключевые слова: солод, селен, обогащение селеном, ИК-спектроскопия.

Tatiana V. Katsurba

Irkutsk National Research Technical University, Postgraduate student at the Department of Chemistry and Food Technology named after prof. V.V. Tuturin, Irkutsk, Russia, kaz.t.v@yandex.ru

Victoria K. Frantenko

Irkutsk National Research Technical University, Associate Professor at the Department of Chemistry and Food Technology named after prof. V.V. Tuturin, Candidate of Biological Sciences, Associate Professor, Irkutsk, Russia, gd-vk@mail.ru

IR SPECTROSCOPY STUDYING THE MALTING PROCESS OF BARLEY ENRICHED WITH SODIUM SELENITE

The purpose of research is to study the biochemical changes that occur in barley during its germination after soaking in aqueous solutions of sodium selenite by the method of IR spectroscopy. The barley grain was soaked using the air-water method. During the last water pause, aqueous solutions of sodium selenite (1 mg/dm³; 2.5; 5.0; 7.5 mg/dm³) were added to the steeping water and the grain was kept for 6 hours at a water temperature of 15–17 °C. After that, the grain was washed and germinated. The maximum activity of amylases reached 239.40 units/g on the third day of germinating barley using a sodium selenite solution with a concentration of 2.5 mg/dm³. It was found by IR spectroscopy that high molecular weight carbohydrates are converted into compounds with a lower molecular weight, wave numbers 2280–2390 cm⁻¹ correspond to CO₂ the largest peak area at a concentration of 2.5 and 5 mg/dm³ indicates the effect of sodium selenite on the accumulation of sugars. The absorption bands at 860 and 1021 cm⁻¹ differed in intensity. Fermentation of malt is reflected in the 1021 cm⁻¹ band with a decrease in the intensity of absorption bands, which is associated with the hydrolysis of high molecular weight compounds. The absorption bands of deformation vibrations of NH – proteins (enriched samples of 1536 cm⁻¹) differ from the control – by a shift of 5 cm⁻¹, which indicates the effect of sodium selenite on saccharification of malt. A change in the range of sulfur content during germination with different concentrations of selenium revealed a decrease in the use of sulfur in grain when enriched with selenium; shift of the absorption band at 860 cm⁻¹ by its possible substitution with selenium in the range from 3.4 to 10.8 % in bioorganic reactions. The use of IR spectroscopy in the analysis of malting barley showed an intensification of hydrolytic processes during the enrichment of grain with selenium.

Keywords: malt, selenium, selenium enrichment, IR spectroscopy.

Введение. Рацион современного человека состоит в основном из технологически обработанного сырья (рафинирование, консервирование и др.), которое не содержит достаточного количества питательных веществ. Разработка технологии производства солода, обогащенного селеном, и возможность получения из него новых продуктов с биологическим селеном в пределах, удовлетворяющих суточную потребность в этом микроэлементе, позволит снизить дефицит селена в питании населения [1]. В пищевой промышленности состав зерна оказывает большое влияние на качество изготавливаемых из него продуктов с заданными характеристиками. Из существующих методов контроля биологических структур методы колебательной спектроскопии ИК-Фурье и КР-спектроскопии считаются наиболее быстрыми и информативными. Они позволяют получить спектры исследуемых образцов без их разрушения. Использование методов спектроскопии для установления характери-

стик растительного сырья широко применяется для нахождения данных по строению белка пшеницы, ржи, тритикале, это позволяет выявлять сходства и различия белков разных культур. Существуют исследования элементной структуры белка [1–4] и ее изменения [5]. Изучена структура полисахаридов в клеточных стенках эндосперма пшеницы [6]. Исследования по обогащению селеном растений во время выращивания и влиянию селена на повышение урожая показаны в работах многих ученых [7–10]. На сегодняшний день существуют исследования по качественному составу зерна при солодоращении, но литературных данных по изменению химического состава зерна при обогащении селеном в процессе солодоращения недостаточно [11, 12].

Цель исследования. Изучение влияния водных растворов селенита натрия на зерно ячменя при солодоращении методом ИК-спектроскопии.

Задачи: изучить влияние селенита натрия на накопление сахаров при гидролизе высокомоле-

кулярных углеводов в процессе солодоращения; исследовать изменение элементного состава зерна ячменя при солодоращении с применением раствора селенита натрия при замачивании; определить изменения в молекулах белков, происходящие под влиянием селенита натрия во время осахаривания солода методом ИК-спектроскопии.

Методы и результаты исследования. Приготовление солода (контроль) и солода, обогащенного селеном, осуществлялось согласно технологической схеме. Исследования проводили в лабораторных условиях, в трех-пятикратной повторности. Рассмотрено влияние селенита натрия на биохимические показатели солода ячменя, спектры измерялись относи-

тельно контрольных образцов, не подвергавшихся обогащению. Примененный метод Фурье ИК-спектроскопии позволяет судить об изменениях и характере внутримолекулярных взаимодействий в зерне ячменя при его обогащении селенитом натрия в процессе солодоращения (рис. 1). Формирование пространственной структуры молекулы белка ячменя происходит за счет соединения аминокислот с помощью пептидных, водородных и дисульфидных связей [13]. На рисунке 1 спектр 1656 см^{-1} , отвечающий за содержание воды в солоде (колебания $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$), при обогащении селенитом натрия смещен на 3 см^{-1} , что свидетельствует о ее снижении.

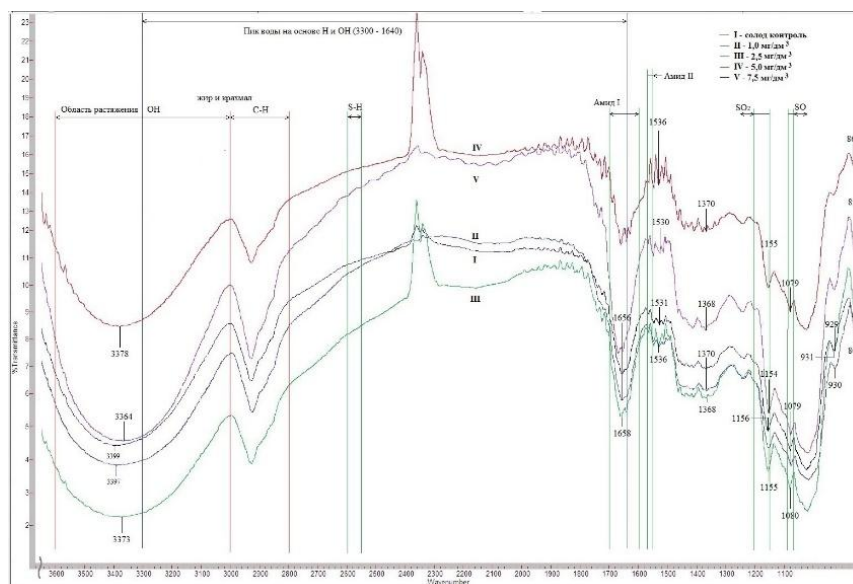


Рис. 1. ИК-спектр ячменя сорта Ача при обогащении селенитом натрия:
I – солод – контроль; II – $1,0 \text{ мг/дм}^3$; III – $2,5 \text{ мг/дм}^3$;
IV – $5,0 \text{ мг/дм}^3$; V – $7,5 \text{ мг/дм}^3$

Большая часть белка зерна в эндосперме прочно связана с клеточными стенками крахмальных зерен, что очень важно для технологического процесса. Белки состоят из аминокислот и содержат аминогруппу ($-\text{NH}_2$) и карбоксильную группу ($-\text{COOH}$). На рисунке 1 представлен ИК-спектр характеристических полос Амид I и Амид II, основных элементов структуры целлюлозы и крахмала во время солодоращения. После замочной фазы при обогащении зерна ячменя селенитом натрия разных концентраций комплексные соединения селена с органиче-

скими группами образуются в растениях благодаря биорганическим реакциям, происходящим при насыщении функциональных групп в растительной клетке высокими концентрациями микроэлемента: полосы $859\text{--}860 \text{ см}^{-1}$ ($-\text{SeH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2$) [14]. В работе рассмотрены также комплексные органоминеральные соединения (рис. 2), представленные: силикатами $\sim 20\%$ (в переводе на SiO_2); фосфатами $\sim 35\%$ (в переводе на P_2O_5), которые во время солодоращения преобразуются в биоэлементные соединения.

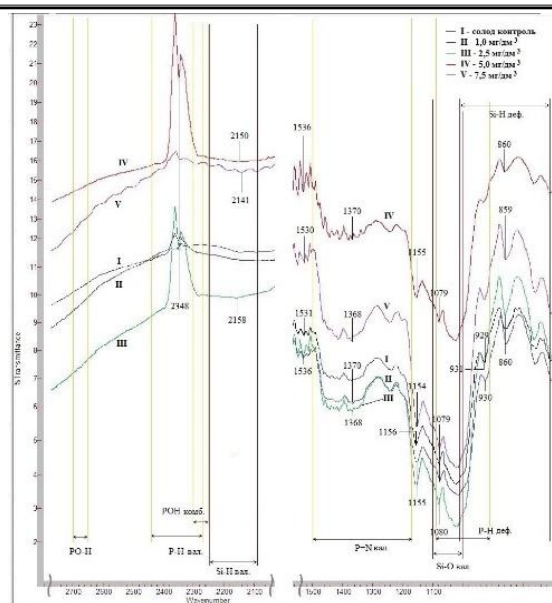


Рис. 2. Изменение фосфоро- и кремнийсодержащих соединений при солодоращении ярового ячменя сорта Ача при обогащении селенитом натрия:
 I – солод – контроль; II – 1,0 мг/дм³; III – 2,5 мг/дм³;
 IV – 5,0 мг/дм³; V – 7,5 мг/дм³

Ортокремниевые кислоты, большей частью находясь в оболочке ячменя, связаны с амилозой, и во время соложения это приводит к большому количеству растворимого белка и мелких пептидов. Толерантное отношение Se и Si при малых концентрациях селенита натрия и выраженное антагонистическое отношение при повышенных дозах селена отражены на ИК-спектрах рисунка 2. Потери кремния при концентрации 2,5 мг/дм³ отразились в полосе Si-H вал. – 2158 см⁻¹, в полосе Si-H деф. и Si-O вал. происходит смещение графиков на 1–2 см⁻¹ [15].

Выводы. Изменение элементного состава зерна ячменя, солода и обогащенного селеном солода, зафиксированного в процессе солодоращения, прослеживалось в снижении пиков полосы P-H валентных колебаний – 2348 см⁻¹, в полосах P=N вал., P=O вал., P-H деф. наблюдалось смещение графиков на 1–2 см⁻¹. Полосы поглощения кремнийорганических и хлорорганических соединений остались почти одинаковыми во всех образцах, отличаясь интенсивностью. Смещение полосы поглощения 860 см⁻¹ выражено изменением диапазона содержания серы в пределах от 3,4 до 10,8 % путем возможного ее замещения на селен. Анализ ячменя при соложении показал, что высокомолекулярные углеводы превращаются в соединения с

меньшей молекулярной массой, волновые числа 2280–2390 см⁻¹ (- CO₂), наибольшая площадь пиков при концентрациях 2,5 и 5 мг/дм³ показывают накопление сахаров при гидролизе (изменение полосы поглощения сахарозы – 2348 см⁻¹) [16], смещение в спектрах полос валентных колебаний OH-групп – 3399 см⁻¹ контроля и (с обогащением) – 3390 см⁻¹, уменьшение интенсивности полос 1021 см⁻¹ (колебание связей C-O и C-C) поглощения, что, вероятно, связано с превращением высокомолекулярных соединений в декстрины [17]. Полосы поглощения деформационных колебаний NH-белков (обогащенных образцов – 1536 см⁻¹) отличались от контрольного смещением на 5 см⁻¹, что свидетельствует о влиянии селенита натрия на изменение характеристических полос белка ячменя Амид I и Амид II.

Список источников

1. Голубкина Н.А. Влияние геохимического фактора на накопление селена зерновыми культурами и сельскохозяйственными животными в условиях России, стран СНГ и Балтии // Проблемы региональной экологии. 1998. № 4. С. 94–101.

2. Применение ИК-спектроскопии в анализе зерна / Ал.С. Казаченко, А.С. Казаченко, И.А. Чаплыгина [и др.] // Вестник КрасГАУ. 2019. № 9. С. 134–142.
3. Исследование исходной и экструдированной пшеницы сорта Новосибирская-15 методами ИК-спектроскопии / Ал.С. Казаченко., А.С. Казаченко, И.А. Чаплыгина [и др.] // АПК России. Челябинск, 2019. Т. 26, № 3. С. 338–343.
4. Панков С.А., Борзенко А.Г. Использование ближней инфракрасной спектроскопии для анализа зерна пшеницы // Вестник МГУ. Химия. 2006. Т. 47, № 3. С. 174–176.
5. Determination of endosperm protein second-ary structure in hard wheat breeding lines using synchrotron infrared microspectroscopy / E.S. Bonwell, T.L. Fisher, A.K. Fritz [et al.] // Vib Spectrosc. 2008. V. 48. P. 76–81.
6. Saulnier L., Robert P., Grintchenko M. Wheat endosperm cell walls: spatial heterogeneity of polysaccharide structure and composition using micro-scale enzymatic fingerprinting and FT-IR microspectroscopy // J. Cereal Sci. 2009. V. 50. P. 312–317.
7. Давыденко Н.И. Формирование качества пшеницы с повышенным содержанием селена в региональных условиях // Техника и технология пищевых производств. 2012. № 4. С. 25–27.
8. Кулагина Ю.М., Головацкая И.Ф. Влияние селенита натрия на рост и развитие растений пшеницы в зависимости от способа обработки // Вестник ТГУ. Биология. 2011. № 2 (14). С. 56–64.
9. Мякашкина А.В. Выявление и анализ факторов, формирующих качество пшеницы с повышенным содержанием селена: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.15. Кемерово, 2012. 21 с.
10. Соловьева А.Ю. Изучение аккумуляции селена и влияния его на накопление первичных и вторичных метаболитов в лекарственном и эфирно-масличном сырье: дис. ... канд. с.-х. наук: 06.01.06 / МСХА им. К.А. Тимирязева. М., 2014. 147 с.
11. Получение ржаного солода, обогащенного селеном / К.Ю. Муравьев, Н.В. Баракова, Ю.В. Хомяков [и др.] // Процессы и аппараты пищевых производств. 2018. № 4. С. 15–20.
12. By Wang Jianliang; Liu Shaohua; Xiao Jian. Preparation method of selenium-enriched health promoting beer. From Fanning Zhuanli Shenging Gongkai Shuomingshu (2005), CN 1635073 A 20050706.
13. Елецкая А.С. Определение содержания белка в зерне пшеницы методами БИК и ИК-спектроскопии. Барнаул, 2018. 52 с.
14. Тен Г.Н., Щербакова Н.Е., Баранов В.И. Колебательные спектры незаряженных конферментов цистеина и селеноцистеина // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2017. № 8-2. С. 221–225.
15. Короткова А.М., Лебедева С.В. ИК-спектроскопия в исследовании модификации молекул в экстрактах пшеницы под действием наночастиц металлов // ЕСУ. Биологические науки. 2015. № 2 (11). С. 76–80.
16. Марзаева М.Х., Козлова Т.С. Возможность использования ИК-спектроскопии для определения количества простых углеводов в продуктах переработки ржи // Техника и технология продуктов питания. Наука. Образование. Достижения. Инновации // Вост.-Сиб. гос. ун-т технологий и управления. Улан-Удэ, 2014. С. 222–228.
17. Анализ изменений в ИК-спектрах семян озимой ржи, подвергнутых различным видам влаготепловой обработки / И.Т. Бикчантаев, Ш.К. Шакиров, Э.М. Ягунд [и др.] // Химия растительного сырья. 2016. № 1. С. 135–141.

References

1. Golubkina N.A. Vliyanie geohimicheskogo faktora na nakoplenie selenazernovymi kult'urami i sel'skohozyajstvennymi zhivotnymi v usloviyah Rossii, stran SNG i Baltii // Problemy regional'noj `ekologii. 1998. № 4. S. 94–101.
2. Primenenie IK-spektroskopii v analize zerna / Al.S. Kazachenko, A.S. Kazachenko, I.A. Chaplygina [i dr.] // Vestnik KrasGAU. 2019. № 9. S. 134–142.
3. Issledovanie ishodnoj i `ekstrudirovannoj pshe-nicy sorta Novosibirskaya-15 metodami IK-spektroskopii / Al.S. Kazachenko., A.S. Kazachenko, I.A. Chaplygina [i dr.] // AПК Rossii. Chelyabinsk, 2019. Т. 26, № 3. С. 338–343.

4. *Pankov S.A., Borzenko A.G.* Ispol'zovanie blizhnej infrakrasnoj spektroskopii dlya analiza zerna pshenicy // *Vestnik MGU. Himiya.* 2006. T. 47, № 3. S. 174–176.
5. Determination of endosperm protein second-ary structure in hard wheat breeding lines using synchrotron infrared microspectroscopy / *E.S. Bonwell, T.L. Fisher, A.K. Fritz* [et al.] // *Vib Spectrosc.* 2008. V. 48. P. 76–81.
6. *Saulnier L., Robert P., Grintchenko M.* Wheat endosperm cell walls: spatial heterogeneity of polysaccharide structure and composition using micro-scale enzymatic fingerprinting and FT-IR microspectroscopy // *J. Cereal Sci.* 2009. V. 50. P. 312–317.
7. *Davydenko N.I.* Formirovanie kachestva pshe-nicy s povyshennym sodержaniem selena v regional'nyh usloviyah // *Tehnika i tehnologiya pischevyh proizvodstv.* 2012. № 4. S. 25–27.
8. *Kulagina Yu.M., Golovackaya I.F.* Vliyanie selenita natriya na rost i razvitie rastenij pshe-nicy v zavisimosti ot sposoba obrabotki // *Vestnik TGU. Biologiya.* 2011. № 2 (14). S. 56–64.
9. *Myakashkina A.V.* Vyyavlenie i analiz faktorov, formiruyuschih kachestvo pshe-nicy s povyshennym sodержaniem selena: avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk: 05.18.15. Kemerovo, 2012. 21 s.
10. *Solov'eva A.Yu.* Izuchenie akkumulyacii selena i vliyaniya ego na nakoplenie pervichnyh i vtorichnyh metabolitov v lekarstvennom i `efirno-maslichnom syr'e: dis. ... kand. s.-h. nauk: 06.01.06 / MSHA im. K.A. Timiryazeva. M., 2014. 147 s.
11. Poluchenie rzhanogo soloda, obogaschennogo selenom / *K.Yu. Murav'ev, N.V. Barakova, Yu.V. Homyakov* [i dr.] // *Processy i apparaty pischevyh proizvodstv.* 2018. № 4. S. 15–20.
12. *By Wang Jianliang; Liu Shaohua; Xiao Jian.* Preparation metod of selenium-enriched health promoting beer. From *Faming Zhuanli Shenging Gongkai Shuomingshu* (2005), CN 1635073 A 20050706.
13. *Eleckaya A.S.* Opredelenie sodержaniya belka v zerne pshe-nicy metodami BIK i IK-spektroskopii. Barnaul, 2018. 52 s.
14. *Ten G.N., Scherbakova N.E., Baranov V.I.* Kolebatel'nye spektry nezaryazhennyh konfermentov cisteina i selenocisteina // *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij.* 2017. № 8-2. S. 221–225.
15. *Korotkova A.M., Lebedeva S.V.* IK-spektroskopiya v issledovanii modifikacii molekul v `ekstraktah pshe-nicy pod dejstviem nanochastic metallov // *ESU. Biologicheskie nauki.* 2015. № 2 (11). S. 76–80.
16. *Marzaeva M.H., Kozlova T.S.* Vozmozhnost' ispol'zovaniya IK-spektroskopii dlya opredeleniya kolichestva prostyh uglevodov v produktah pererabotki rzhi // *Tehnika i tehnologiya produktov pitaniya. Nauka. Obrazovanie. Dostizheniya. Innovacii* // *Vost.-Sib. gos. un-t tehnologij i upravleniya. Ulan-Ud'e,* 2014. S. 222–228.
17. Analiz izmenenij v IK-spektrah semyan ozimoj rzhi, podvergnutyh razlichnym vidam vlagoteplovoj obrabotki / *I.T. Bikchantaev, Sh.K. Shakirov, E.M. Yagund* [i dr.] // *Himiya rastitel'nogo syr'ya.* 2016. № 1. S. 135–141.

