

УДК 664.641.19

Н.А. Шмалько**ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА И СВОЙСТВ ЛИПИДОВ ПШЕНИЧНОЙ И АМАРАНТОВОЙ МУКИ**

Работа посвящена изучению состава и свойств липидов пшеничной и амарантовой муки для установления целесообразности применения последней в хлебопекарном производстве. Анализ научной литературы и результаты проведенных экспериментов показывают, что для амарантовой цельнозерновой муки характерно большее содержание липидов и вследствие этого более высокая активность липазы и липоксигеназы, что актуально для ускорения созревания хлебопекарных полуфабрикатов. Состав жирных кислот амарантовой муки отличается более высокой сбалансированностью по сравнению с пшеничной мукой.

Липиды, жирнокислотный состав, критерий сбалансированности, ферменты, амарантовая мука.

Введение

Известно, что липиды оказывают существенное влияние на свойства клейковины в хлебопекарном тесте, предопределяя «силу» пшеничной муки. С одной стороны при замесе теста резко возрастает доля липидов муки, находящихся в связанном состоянии, при этом наиболее активно (более 80,0% от общего количества) липиды связываются глютелиновой фракцией клейковины за счет формирования бимолекулярных прослоек, обуславливая предположение о липопротеидной природе пшеничного белка [1]. Хотя имеются данные, что полярные гликолипиды, например, моно- и дигалактозилдиглицерины, могут быть связаны с глиадиновой фракцией клейковины гидрофильными связями, а с глютелиновой фракцией – гидрофобными связями, при этом комплекс «глиадин-гликолипид-глютелин» рассматривается как структурный элемент клейковины, детерминирующий ее газоудерживающую способность [2].

Для показателя «силы» пшеничной муки также важным является преобладание в жирнокислотном составе липидов полиненасыщенных жирных кислот, представленных преимущественно линолевой кислотой и незначительным количеством линоленовой кислоты [3], что обуславливает наличие и активность в ней таких окислительных ферментов, как липаза и липоксигеназа. Липаза (КФ 3.1.1.3) катализирует реакцию расщепления триацилглицеринов до свободных жирных кислот, накопление которых в пищевом продукте ухудшает его качество. Данный фермент способен катализировать и обратную реакцию, осуществляя синтез сложных эфиров, а также производить переэтерификацию триацилглицеринов, модифицируя их жирнокислотный состав. Липоксигеназа (КФ 1.13.11.12) вызывает окисление свободных полиненасыщенных жирных кислот кислородом воздуха с образованием гидропероксидов, обладающих свойствами окислителей [4].

Процессы окисления ненасыщенных жирных кислот в пшеничном тесте протекают по сложному механизму: молекулы кислорода присоединяются к свободным углеводородным радикалам, образующимся отщеплением атома водорода от углеводородного радикала жирных кислот. Воздействию кислорода подвергается метиленовая группа, смежная с двойной связью, образуя свободные перекисные радикалы, при

взаимодействии которых с углеводородными радикалами других молекул триацилглицеринов возникают гидропероксиды и новые свободные радикалы. Гидропероксиды, в свою очередь, распадаются с образованием вторичных спиртовых групп и воды. Одновременно с реакциями окисления и дегидратации гидропероксидов возможно образование циклических перекисей, в конечном итоге распадающихся до альдегидов, низкомолекулярных жирных кислот и малоустойчивых кето кислот. Пероксиды и гидропероксиды участвуют в окислении сульфгидрильных групп протеиназы, глютамина и остатков цистеина в полипептидных цепочках самого белка. Также гидропероксиды окисляют имеющуюся в пшеничной муке тиоктовую кислоту, превращая ее в моноокисную форму, которая затем окисляет –SH-группы белков и глютамина, в результате чего упрочняется третичная и четвертичная структура клейковинного белка, а также снижается степень его протеолиза [5].

Объекты и методы исследований

Объектами исследования явились зерно пшеницы, мука пшеничная хлебопекарная высшего и первого сорта, зерно амаранта, мука амарантовая: цельнозерновая, белковая, крахмалистая. Амарантовую цельнозерновую муку получали путем помола зерна амаранта на дисковой мельнице с предварительным охлаждением зерновой массы [9]. Амарантовую белковую и крахмалистую муку вырабатывали по специальной технологии помола зерна амаранта в муку, осуществляемой путем поэтапного воздействия на зерновку сжатием и сдвигом с целью разрыва оболочек и нарушения связи между зародышем и эндоспермом, после чего полученные продукты помола подвергали обезжириванию [10].

В объектах исследования изучали содержание липидов и их фракционный состав, жирнокислотный состав и его сбалансированность, активность окислительных ферментов (липазы, липоксигеназы). Сведения о содержании и фракционном составе липидов объектов исследования взяты из литературных источников: для зерна пшеницы и ее сортовой муки [6], зерна амаранта [7,8] и муки из него [9,10]. Анализ жирнокислотного состава липидов производили хроматографическим методом по ГОСТ Р 51483, Р 50486, 30418 на приборе «Кристалл-2000» с капил-

лярной колонкой Stabiliwax-DA 50м*0,53 мм*0,5 мкм. Активность липазы в муке определяли путем титрования вытяжек жирных кислот спиртовым раствором щелочи до достижения точки нейтрализации, активность липоксигеназы – по методу Г.Г.Дубцова, М.П.Попова (1970).

Для оценки сбалансированности жирнокислотного состава использовали критерий R_L , дол. ед., представляющий собой частную интерпретацию общего критерия алиментарной адекватности. Данный критерий характеризует набор и массовые доли насыщенных, мононенасыщенных и полиненасыщенных жирных кислот в составе липидного компонента сырья по сравнению с жирнокислотным составом липидов заданного эталона и вычисляется по формулам:

$$R_L = \left(\prod_{i=1}^m d_{Li} \right)^{\frac{1}{m}}, \quad (1)$$

где $d_{Li} = \frac{L_i}{L_{\text{э}i}}$, если $L_i \leq L_{\text{э}i}$, (2)

и

$$d_{Li} = \left(\frac{L_i}{L_{\text{э}i}} \right)^{-1} \text{ если } L_i > L_{\text{э}i}, \quad (3)$$

L_i – массовая доля i -й жирной кислоты в сырье, г/100 г липидов;

$L_{\text{э}i}$ – массовая доля i -й жирной кислоты, соответствующая физиологически необходимой норме (эталону), г/100 г липидов;

$i = 1$ соответствует сумме насыщенных жирных кислот;

$i = 2$ – сумме мононенасыщенных жирных кислот;

$i = 3$ – сумме полиненасыщенных жирных кислот;

$i = 4$ – линолевой;

$i = 5$ – линоленовой;

$i = 6$ – арахидоновой.

В качестве эталона для характеристики жирнокислотного состава объектов исследования взято зрелое женское молоко с массовой долей жира 3,8%, считающееся таковым при проектировании поликомпонентных продуктов с нутриентной адекватностью, предложенной акад. РАСХН Н.Н. Липатовым и А.Б. Лисицыным [11].

Результаты и их обсуждение

Анализ научной литературы [6] показывает, что в зерне пшеницы и сортовой муке из него содержатся как простые, так и сложные липиды (табл. 1).

Таблица 1
Содержание липидов, г на 100 г

Липиды	Содержание липидов, г на 100 г		
	в зерне пшеницы	в муке пшеничной высшего сорта	
		высшего сорта	первого сорта
Нейтральные липиды, в том числе:	2,11	1,08	1,20
триацилглицерины	1,14	0,29	0,32
фосфолипиды	0,46	–	0,20
β -ситостерин	0,08	–	0,03
жирные кислоты	1,54	0,76	0,86

Содержание липидов в зерне амаранта в зависимости от его вида и сорта колеблется от 2,0 до 17,0% в пересчете на сухое вещество. При этом фракция нейтральных липидов в зерне амаранта составляет около 90,0% от общей суммы липидов, в которой содержатся в основном триацилглицерины (более 80%), а остальная часть липидов представлена стеролами и их эфирами [7]. Полярные липиды занимают около 10% от общей суммы липидов, а гликолипидная фракция содержит до 6,4% моно- и дигалактозилдиглицеринов [8] (табл. 2).

Таблица 2

Фракционный состав липидов зерна амаранта

Наименование фракций	Количество компонентов (%) в липидах		
	свободных	связанных	прочносвязанных
Полярные липиды	9,39	23,72	58,02
Жирные кислоты	2,84	15,65	9,26
Диацилглицерины	7,57	3,79	6,79
Триацилглицерины	65,17	44,83	18,51
Углеводороды	8,77	0,71	1,23
Эфиры стероинов	7,20	11,26	6,17

Жирнокислотный состав липидов зерна амаранта представлен насыщенными кислотами: миристиновой $C_{14:0}$ (0,4–0,6%), пальмитиновой $C_{16:0}$ (20,0–27,0%), стеариновой $C_{18:0}$ (0,5–1,0%), арахидоновой $C_{20:0}$ (0,4–0,8%), бегеновой $C_{22:0}$ (0,1–0,2%); мононенасыщенной кислотой – олеиновой кислотой $C_{18:1}$ -9-цис (2,1–3,9%); полиненасыщенными кислотами: линолевой $C_{18:2}$ -9-цис, 12-цис (21,8–23,3%), линоленовой $C_{18:3}$ -9-цис, 12-цис, 15-цис (44,1–51,4%); неидентифицированными жирными кислотами (14,5–17,1%) [12].

Содержание фосфолипидов в липидах зерна амаранта колеблется от 2,7 до 4,3%, фракционный состав которых содержит следующие компоненты, (%): фосфатидилинозитол – до 4,95–7,30; лизофосфатидилхолин – до 1,29–14,96; фосфатидилсерин – до 4,30–8,34; фосфатидилхолин – до 0,32–40,32; фосфатидилэтанолламин – до 12,99–13,01; полифосфоглицериды – до 3,50–4,26; вещества, содержащие Р-NH₂-группу, холин и идущие с фронта растворителя, – до 8,50–40,40.

В неомыляемых липидах (8,9–9,8%) зерна амаранта содержится до 3–3,4% стеролов, 0,3–0,6% 4-метилстеролов, 0,1–0,2% терпеновых спиртов. Из них наиболее биологически активными веществами являются фитостеролы, участвующие в синтезе холестерина, и 4-метилстеролы, ингибирующие окислительную полимеризацию жиров, их содержание колеблется от 3,8 до 6,7% [12].

Наиболее уникальным фитостеролом липидов зерна амаранта является сквален. Сквален имеет молекулярную формулу с шестью двойными связями (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен) и принадлежит к тритерпенам, будучи промежуточным продуктом при биосинтезе холестерина в витамин D. Биологическая роль сквалена заключается в том, что он является структурным веществом клеток человеческой кожи. Механизм антиопухолевого действия сквалена основан на обогащении тканей и

органов кислородом, который способствует интенсивному метаболизму питательных веществ [13].

Состав жирных кислот липидов зерна амаранта отличается высокой долей линолевой кислоты (более 50%) наряду с достаточным количеством пальмитиновой и олеиновой кислот. Сумма ненасыщенных жирных кислот в липидах зерна амаранта достигает до 76,4% от общего количества. Преобладание линолевой кислоты в жирнокислотном составе масла из зерна амаранта позволяет отнести данное масло к серии полувысыхающих растительных масел [14].

Среди образцов амарантовой муки наибольшим содержанием липидов отличается цельносмолотая мука (9,8% в пересчете на сухое вещество), получае-

мая из нативного зерна, а в белковой и крахмалистой муке в результате обезжиривания исходного сырья содержание липидов не превышает 2,0%. Жирнокислотный состав липидов различных видов амарантовой муки между собой практически идентичен. При сравнении с таковым для пшеничной муки выявлено, что для липидов амарантовой цельносмолотой муки характерно большее, чем для пшеничной муки содержание мононенасыщенных жирных кислот, преимущественно олеиновой кислоты (до 38,28% от общего состава), но меньшее в 1,8 раза количество полиненасыщенных жирных кислот, главным образом, представленных линолевой кислотой (табл. 3).

Таблица 3

Состав и содержание жирных кислот в сырье, % от общего состава
(Н.А. Шмалько, С.Г. Ефименко, 2010)

Наименование жирной кислоты	Мука пшеничная хлебопекарная [6]		Мука амарантовая цельносмолотая
	высшего сорта	первого сорта	
Насыщенные:	18,42	19,76	21,93
C _{14:0} (миристиновая)	Сл.	Сл.	0,10
C _{15:0} (пентадекановая)	–	–	0,03
C _{16:0} (пальмитиновая)	17,11	18,60	15,81
C _{18:0} (стеариновая)	1,31	1,16	4,29
C _{20:0} (арахиновая)	Сл.	Сл.	0,93
C _{22:0} (бегеновая)	–	–	0,42
C _{24:0} (лигноцериновая)	–	–	0,35
Мононенасыщенные:	14,47	15,26	38,28
C _{15:1} (цис-10-пентадеценная)	–	–	0,04
C _{16:1} (пальмитолеиновая)	1,31	1,31	0,11
C _{17:1} (цис-10-гептадеценная)	–	–	0,81
C _{18:1} (олеиновая)	13,16	13,95	36,99
C _{20:1} (гадолеиновая)	Сл.	Сл.	0,30
C _{22:1} (эруковая)	–	–	0,03
Полиненасыщенные:	67,11	65,12	39,79
C _{18:2} (линолевая)	63,16	61,63	39,26
C _{18:3} (альфа-линоленовая)	3,95	3,49	0,53

Учитывая данную зависимость, можно предположить изменение скорости окисления липидов в пшеничном тесте при введении амарантовой муки, так как олеиновая кислота отличается более высокой стабильностью к окислению, по сравнению с линолевой кислотой, активно участвующей в окислительных процессах при замесе и брожении хлебопекарных полуфабрикатов, что сопряжено и с активностью окислительных ферментов.

В зерне пшеницы активность окислительных ферментов достигает максимума при температуре 30–40 °С и рН среды 5,0–5,5. В зерне амаранта липаза локализуется в зародышевой части, оптимум ее действия при влажности зерна 9,5% находится при рН 8 и температуре 50–60 °С [15]. Активность липазы при хранении зерна амаранта с влажностью не более 12,0 % в течение 2–3 месяцев не превышает 1 мкмоль/мин, а активность липоксигеназы, напротив, достигает 20–26 мкмоль/мин [14].

Анализ активности окислительных ферментов в водно-мучной смеси показал, что в образцах амарантовой муки, за исключением крахмалистой муки, наблюдается более высокая активность липолитиче-

ских ферментов по сравнению с пшеничной мукой (табл. 4). Наибольшая активность ферментов проявляется в амарантовой белковой муке, содержащей частицы зародыша зерновки, где и локализируются данные ферменты. Амарантовая крахмалистая мука состоит преимущественно из крахмалистых частиц перисперма, поэтому липолитической активностью практически не обладает.

Необходимо учитывать, что липоксигеназа пшеницы в водно-мучной суспензии образует только гидроперекиси, спирты и тригидроксикислоты, в отличие от фермента, действующего в тесте, адсорбирующегося на поверхности глютеина и окисляющего линолевую кислоту в гидроксиперекислоты. При этом механизм окисления липидов в тесте обуславливается интенсивностью поглощения кислорода, зависящей не только от активности ферментов, но и от количества липидной и белковой фракций. В связи с этим можно предположить, что использование амарантовой муки, за исключением крахмалистой, взамен части хлебопекарной муки будет способствовать ускорению созревания мучных полуфабрикатов вследствие повышения скорости процессов окисления.

Таблица 4

Активность липолитических ферментов сырья
(Н.А. Шмалько, Н.Л. Ромашко, 2010)

Наименование сырья	Активность липазы, мл спиртового раствора щелочи, пошедшего на нейтрализацию жирных кислот		Оптическая плотность субстрата за 20 мин реакции, $D \times 10^{-3}$
	кислой	щелочной	
Мука пшеничная высшего сорта	1,6	1,7	8,0
Мука пшеничная первого сорта	1,2	1,6	5,0
Мука амарантовая цельнозерновая	2,4	4,1	10,0
Мука амарантовая белковая	3,2	4,5	16,0
Мука амарантовая крахмалистая	0,4	0,5	3,0

Расчет показателей сбалансированности жирнокислотного состава липидов объектов исследования показал преимущество амарантовой муки по сравнению с пшеничной мукой (табл. 5). Кроме того, значения коэффициентов жирнокислотной сбалансированности амарантовой муки по соотношению насыщенных, мононенасыщенных и полиненасыщенных жирных кислот превосходят таковые для пищевых растительных масел и заметно приближаются к сухому нормализованному молоку [11], что свидетельствует о высокой пищевой адекватности липидов данного вида сырья.

Таблица 5

Характеристика жирнокислотного состава объектов исследования с учетом его сбалансированности

Объекты исследования	Жирные кислоты, г/100 г жира					Коэффициент жирнокислотной сбалансированности, дол. ед.	
	Σ НЖК	Σ МНЖК	Σ ПНЖК	Линолевая	Линоленовая	$i = 1 \dots 3$	$i = 1 \dots 5$
Мука пшеничная первого сорта	19,76	15,26	65,12	61,63	3,49	0,321	0,251
Мука амарантовая цельнозерновая	21,94	38,24	39,80	39,27	0,53	0,530	0,510

Таким образом, сравнительный анализ состава и свойств липидов пшеничной и амарантовой муки показал существенные их различия по содержанию основных фракций, жирных кислот, их сбалансированности,

активности окислительных ферментов, обуславливающие необходимость изменения условий проведения технологического процесса приготовления пшеничных полуфабрикатов в случае введения добавки.

Список литературы

- Grosskreutz, J.C. Alipoproteinmodelofwheatglutenstructure // *CerealChemistry*. – 1961. – № 4. – P. 336–349.
- Protein-lipid interactions in gluten elucidated using acetic acid fractionation / T.H. McCann, D.M. Small, I.L. Batey, C.W. Wrigley, L. Day // *Food Chemistry*, 2009. – Vol.115. – Iss.1. – P. 105–112.
- Доронин, А.Ф. Функциональное питание / А.Ф. Доронин, Б.А. Шендеров. – М.: ГРАНТЬ, 2002. – 296 с.
- Нечаев, А.П. Пищевая химия / А.П. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова и др.; под ред. А.П. Нечаева. – 4-е изд., испр. и доп. – СПб.: ГИОРД, 2007. – 636 с.
- Graveland, A. Analysisoflypoxxygenasenonvolatilereactionproductsofflinoleicacidinaqueouscerealsuspensionsbyureaextractionandgaschromatogphy // *Lipids*. – 1973. – Vol.8. – № 11. – P. 599–605.
- Химический состав пищевых продуктов / под ред. М.Ф. Нестерина, И.М. Скурихина. – М.: Пищевая промышленность, 1979. – 248 с.
- Lorenz, K. Lipids in amaranths / K. Lorenz, Y.S. Hwang Los Altos // *Nutr. reports international*. – 1985. – Vol. 31. – № 1. – P. 83–89.
- Budin, T.J. Some compositional of seeds and oils of eight *Amaranthus* species / T.J. Budin, W.M. Breene, D.H. Putman// *J. Amer. oil chem.* – 1996. – Vol. 73. – № 4. – P. 475–481.
- Шмалько, Н.А. Разработка технологии хлебабулочных изделий функционального назначения с использованием продуктов переработки семян амаранта: дис... канд. техн. наук: 05.18.01.: защищена 26.05.2005: утв. 07.10.05 / Шмалько Наталья Анатольевна. – Краснодар, 2005. – 215 с.
- Смирнов, С.О. Разработка технологии разделения зерна амаранта на анатомические части и получения из них питательных продуктов: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.01 – технология обработки, хранения и переработки злаковых, бобовых культур, крупяных продуктов, плодоовощной продукции и виноградарства. – Москва, 2006. – 215 с.

11. Липатов, Н.Н. Формализованный анализ amino- и жирнокислотной сбалансированности сырья, перспективного для проектирования продуктов детского питания с задаваемой пищевой адекватностью / Н.Н. Липатов, Г.Ю. Сажин, О.И. Башкиров // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2001. – № 8. – С. 11–14.

12. Ключкин, В.В. Основные направления переработки и использования пищевых продуктов из семян люпина и амаранта / В.В. Ключкин // Хранение и переработка сельхозсырья. – 1997. – № 9. – С. 30–33.

13. Бабенко, П.П. Полноценная белковая композиция для функционального питания / П.П. Бабенко, А.И. Кремер, И.Б. Немковский // Пиво и напитки. – 2006. – № 2. – С. 52–54.

14. Быков, Ю.В. Разработка технологии извлечения масла из семян амаранта с высоким содержанием биологически ценных компонентов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.06 – технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов. – Санкт-Петербург, 1999. – 32 с.

15. Мирошниченко, Л.А. Физиолого-биохимические аспекты онтогенеза амаранта (*AmaranthusL.*) при возделывании в Центрально-Черноземном регионе: автореф. дис. ... канд. биол. наук : 03.00.12 – физиология и биохимия растений. – Воронеж, 2008. – 21 с.

ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный
технологический университет»,
350072, Россия, г. Краснодар, ул. Московская, 2.
Тел./факс: (861) 274-11-64
e-mail: adm@kgtu.kuban.ru

SUMMARY

N.A. Shmalko

COMPOSITION AND LIPID PROPERTIES OF WHEAT AND AMARANTH FLOUR

This is a study of structure and properties of lipids of wheat and amaranth flour to determine the advisability of using the latter in bakery production. The analysis of literature and experimental data shows that a larger lipid content and, consequently, higher activity of lipase and lipoxygenase is characteristic of the amaranth flour which is relevant for speeding up the ripening of baking dough. Fatty acid composition of amaranth flour is better balanced than that of wheat flour.

Lipids, fatty acid composition, the criterion of balance, enzymes, amaranth flour.

Kuban State University of Technology
2, Moskovskaya Street, Krasnodar, 350072, Russia
Phone/Fax: (861)274-11-64
e-mail: adm@kgtu.kuban.ru

