

А.В. Блинов¹
 З.А. Рехман¹ ✉
 А.Б. Голик¹
 А.А. Гвозденко¹
 А.А. Нагдалян¹
 М.Б. Ребезов^{2, 3}

¹ Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

² Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова Российской академии наук, Москва, Россия

³ Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург, Россия

✉ zafrehman1027@gmail.com

Поступила в редакцию:
20.02.2024

Одобрена после рецензирования:
11.03.2024

Принята к публикации:
27.03.2024

Research article

DOI: 10.32634/0869-8155-2024-381-4-153-159

Andrey V. Blinov¹
 Zafar A. Rekhman¹ ✉
 Alexey B. Golik¹
 Alexey A. Gvozdenko¹
 Andrey A. Nagdalian¹
 Maksim B. Rebezov^{2, 3}

¹ North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia

² V.M. Gorbatoov Federal Research Center for Food Systems of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³ Ural State Agrarian University, Yekaterinburg, Russia

✉ zafrehman1027@gmail.com

Received by the editorial office:
20.02.2024

Accepted in revised:
11.03.2024

Accepted for publication:
27.03.2024

Инновационная форма эссенциального микроэлемента меди для обогащения молочной продукции

РЕЗЮМЕ

Микроэлементоз — это заболевание, связанное с дефицитом тех или иных жизненно важных микроэлементов. На сегодняшний день существуют способы борьбы с недостатком эссенциальных микронутриентов. В данной статье проводили механохимический синтез тройного медьсодержащего комплекса с аскорбиновой кислотой и L-изолейцином — незаменимой аминокислотой. Исследование образца методом рентгеновской дифрактометрии показало, что образец имеет тригональную кристаллическую структуру с пространственной группой P31c. В результате компьютерного квантово-химического моделирования определили значения разницы полной энергии, химической жесткости, энергии высшей занятой и низшей свободной молекулярной орбитали. Определили оптимальный вариант взаимодействия меди с витамином C и L-изолейцином, где формирование происходит через гидроксильные группы, присоединенные к C₂ и C₃ атомам аскорбиновой кислоты, и через карбоксильную группу и α-аминогруппу изолейцина. Образец исследовали методом ИК-спектроскопии и подтвердили данные компьютерного моделирования. Исследовали стабильность полученного комплекса в зависимости от технологических параметров — pH, температуры и времени экспозиции. С помощью метода греко-латинских квадратов составляли матрицу планирования многофакторного эксперимента. Анализ зависимости изменения значения оптической плотности (ΔD) от pH, температуры и времени экспозиции показал, что значительное влияние на ΔD оказывают pH среды и температура раствора: увеличение pH среды и температура раствора приводят к увеличению ΔD. Время экспозиции не оказывает значительного влияния на изменение значения оптической плотности (ΔD). Параметры, при которых наблюдается стабильность образцов, соответствуют наименьшим значениям ΔD: pH = 3–8, t = 25–70, τ = 5–15. Исследовали влияние концентрации медьсодержащего комплекса на физико-химические параметры молока. Установили, что оптимальной концентрацией аскорбатизолейцината меди для обогащения молочной продукции является 0,005 моль/л и ниже. Далее проводили органолептическую оценку показателей молока, обогащенного аскорбатизолейцинатом меди. Анализ результатов показал, что органолептические показатели (запах и вкус) молока, обогащенного аскорбатизолейцинатом меди, на 0,1 балла выше показателей молока, обогащенного неорганической формой эссенциального микроэлемента меди, и ниже, чем у контрольной пробы молока, на 0,3 балла.

Ключевые слова: эссенциальный микроэлемент, медь, незаменимые аминокислоты, молоко, титруемая кислотность, pH

Для цитирования: Блинов А.В., Рехман З.А., Голик А.Б., Гвозденко А.А., Нагдалян А.А., Ребезов М.Б. Инновационная форма эссенциального микроэлемента меди для обогащения молочной продукции. *Аграрная наука*. 2024; 381(4): 153–159.

<https://doi.org/10.32634/0869-8155-2024-381-4-153-159>

© Блинов А.В., Рехман З.А., Голик А.Б., Гвозденко А.А., Нагдалян А.А.

An innovative form of the essential trace element copper for fortification of dairy products

ABSTRACT

Microelementosis is a disease associated with a deficiency of certain vital microelements. Today, there are ways to combat the lack of essential micronutrients. In this article, the mechanochemical synthesis of a triple copper-containing complex with ascorbic acid and L-isoleucine, an essential amino acid, was carried out. Examination of the sample by X-ray diffractometry showed that the sample has a trigonal crystal structure with space group P31c. As a result of computer quantum chemical modeling, the values of the difference in total energy, chemical hardness, energy of the highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital were determined. We determined the optimal option for the interaction of copper with vitamin C and L-isoleucine, where the binding occurs through hydroxyl groups attached to the C₂ and C₃ atoms of ascorbic acid, and through the carboxyl group and α-amino group of isoleucine. The sample was examined by IR spectroscopy and confirmed by computer modeling data. The stability of the resulting complex was studied depending on the technological parameters — pH, temperature and exposure time. Using the Greco-Latin square method, a matrix for planning a multifactorial experiment was compiled. An analysis of the dependence of the change in optical density (ΔD) on pH, temperature and exposure time showed that the pH of the medium and the temperature of the solution have a significant effect on ΔD: an increase in the pH of the medium and the temperature of the solution leads to an increase in ΔD. Exposure time does not have a significant effect to change the optical density value (ΔD). The parameters at which sample stability is observed correspond to the lowest values of ΔD: pH = 3–8, t = 25–70, τ = 5–15. The effect of the concentration of a copper-containing complex on the physicochemical parameters of milk was studied. It has been established that the optimal concentration of copper ascorbate isoleucinate for fortifying dairy products is 0.005 mol/l or less. Next, an organoleptic assessment of the indicators of milk enriched with copper ascorbate isoleucinate was carried out. The analysis of the results showed that the organoleptic parameters (smell and taste) of milk enriched with ascorbate-isoleucinate of copper are 0.1 points higher than those of milk enriched with the inorganic form of the essential trace element copper and 0.3 points lower than that of the control milk sample.

Key words: essential trace element, copper, essential amino acids, milk, titratable acidity, pH

For citation: Blinov A.V., Rekhman Z.A., Golik A.B., Gvozdenko A.A., Nagdalian A.A., Rebezov M.B. An innovative form of the essential trace element copper for fortification of dairy products. *Agrarian science*. 2024; 381(4): 153–159 (in Russian).

<https://doi.org/10.32634/0869-8155-2024-381-4-153-159>

© Blinov A.V., Rekhman Z.A., Golik A.B., Gvozdenko A.A., Nagdalian A.A., Rebezov M.B.

Введение/Introduction

Дефицит макро- и микроэлементов является актуальной проблемой физиологии питания и нутрициологии^{1, 2} [1–4]. Недостаточная обеспеченность необходимыми элементами ведет к нарушению функционирования важнейших систем организма и повышает риск развития различных заболеваний [5–7].

Медь является одним из эссенциальных микронутриентов^{3, 4}, она входит в состав супероксиддисмутазы — фермента, предотвращающего окисление свободных радикалов, также содержит в своем составе медь [8–10]. Улучшая фибринолитическую активность крови, достаточное содержание меди снижает риск заболеваний сердечно-сосудистой системы [11–13]. Дефицит меди ведет к заболеваниям кожи, соединительной ткани, а также артриту и артрозам [14, 15]. Гефестин — фермент, содержащий медь, отвечает за транспорт железа, соответственно, дефицит меди приводит к появлению железодефицитной анемии [16].

Суточная норма потребления эссенциального микроэлемента меди — 3 мг/сутки. Добиться необходимого содержания можно путем потребления медьсодержащих продуктов (орехов, свеклы, мяса, бобовых, авокадо, ржаного хлеба), а также использования пищевых продуктов, обогащенных хелатными комплексами меди [17, 18].

Хелатирование способствует образованию комплексов, которые обладают более высокой стабильностью, чем комплексы, не имеющие хелатной структуры [19]. Хелаторами являются органические молекулы, которые обладают специфическими лигандами и могут связывать (переносить) ионы металлов [20].

Способностью образовывать хелатные комплексы с переходными металлами обладает аскорбиновая кислота [21], однако стабильность получаемых комплексов невысокая, поэтому дополнительным хелатором могут выступать незаменимые аминокислоты [22].

Цели данной работы — синтез и исследование свойств тройного хелатного комплекса эссенциального микроэлемента меди с аскорбиновой кислотой и незаменимой аминокислотой — L-изолейцином, а также исследование его влияния на органолептические и физико-химические параметры молока.

Материалы и методы исследования /

Materials and methods

Синтез проводили в ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет» с использованием следующих реактивов: L-изолейцина (ч., PanReas Applichem, Дармштадт, Германия), аскорбиновой кислоты (ч. д. а., «ЛенРеактив», г. Санкт-Петербург), гидроксида бария и сульфата меди (ч. д. а., «Интерхим», г. Санкт-Петербург).

Для синтеза аскорбатаизолейцината меди (II) смешивали L-изолейцин с аскорбиновой кислотой в мольном соотношении 1:1. Затем к полученной смеси добавляли гидроксид бария, дистиллированную воду и сульфат меди (II). Из полученного раствора удаляли

сульфат бария центрифугированием при 3000 об/мин в течение 5 мин.

Для изучения функциональных групп в полученных образцах использовали ИК-спектроскопию. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре ФСМ-1201 с преобразованием Фурье (ООО «Инфраспек», г. Санкт-Петербург). Диапазон измерений — 400–4400 см⁻¹.

Для изучения фазового состава образцы исследовали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrean (корпорация Spectris, Великобритания).

Компьютерное квантово-химическое моделирование аскорбатаизолейцината меди (II) проводили в программе QChem⁵ с использованием молекулярного редактора Iqmol⁶. Расчет осуществлялся на оборудовании центра обработки данных (Schneider Electric, Франция) ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет». Расчеты проводили со следующими параметрами: расчет — Energy, метод — HF, базис — 6-31G, convergence — 5, силовое поле — Chemical.

Для исследования стабильности аскорбатаизолейцината меди (II) при различных значениях технологических параметров проводили многофакторный эксперимент, который включал в себя три входных параметра и три уровня варьирования.

В качестве входных параметров рассматривали активную кислотность среды (pH), время перемешивания (τ, мин.), температуру раствора (t, °C).

В качестве выходного параметра выступало значение изменения оптической плотности (Δ D).

Значение оптической плотности определяли на оптическом спектрофотометре СФ-56 («ЛОМО-СПЕКТР», г. Санкт-Петербург, Россия).

Матрица многофакторного эксперимента представлена в таблице 1.

Таблица 1. Матрица многофакторного эксперимента

Table 1. Matrix of a multivariate experiment

Опыт 1-й		Опыт 2-й		Опыт 3-й	
pH	3	pH	3	pH	3
t, °C	25	t, °C	60	t, °C	95
τ, мин.	5	τ, мин.	15	τ, мин.	25
Опыт 4-й		Опыт 5-й		Опыт 6-й	
pH	7	pH	7	pH	7
t, °C	25	t, °C	60	t, °C	95
τ, мин.	15	τ, мин.	25	τ, мин.	5
Опыт 7-й		Опыт 8-й		Опыт 9-й	
pH	11	pH	11	pH	11
t, °C	25	t, °C	60	t, °C	95
τ, мин.	25	τ, мин.	5	τ, мин.	15

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием программы Statistica 12.0⁷ и пакета прикладных программ Statistica Neural Networks⁸.

Обогащение молока с жирностью 3,2% (АО «МКС», г. Ставрополь, Россия) аскорбатаизолейцинатом меди (II) проводили из расчета 30% от суточной нормы потребления меди (0,9 мг).

¹ Food Fortification: Unlocking Essential Nutrition for Mass Impact. — URL: <https://www.graygroupintl.com/blog/food-fortification>

² Food Fortification. — URL: <https://www.clearias.com/food-fortification/>

³ National Nutrient Database for Standard Reference. Release 28, Copper Cu (mcg) content of selected foods per common measure. US Department of Agriculture. <https://data.nal.usda.gov/dataset/usda-national-nutrient-database-standard-reference-legacy-release>

⁴ Copper. In: Institute of Medicine (US) Panel on Micronutrients. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. National Academies Press. 2001; 224–257 (accessed: August 18, 2020). <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK222310>

⁵ Q-Chem is a comprehensive ab initio quantum chemistry software for accurate predictions of molecular structures, reactivities, and vibrational, electronic and NMR spectra. Режим доступа: URL: <https://www.q-chem.com>

⁶ Gilbert A. Introduction to Iqmol / A. Gilbert. Режим доступа: URL: <http://iqmol.org/downloads/IQmolUserGuide.pdf>

⁷ <https://statistica.software.informer.com/12.0/>

⁸ <https://docs.tibco.com/pub/stat/14.0.0/doc/html/UsersGuide/GUID-F60C241F-CD88-4714-A8C8-1F28473C52EE.html>

Исследование среднего гидродинамического радиуса мицелл казеина в образце проводили методом динамического рассеяния света (DLS) на приборе Photocor-Complex (ООО «Антекс-97», Россия). Компьютерную обработку полученных результатов осуществляли с использованием программного обеспечения DynaLS⁹.

Исследование ζ -потенциала и электропроводности проводили методом акустической и электроакустической спектроскопии на установке DT-1202 (Dispersion Technology Inc., США).

Активную кислотность среды определяли на рН-метре-(ионмере) «Эксперт-001» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия).

Синтез и исследование образцов аскорбатойзолейцината меди проводили на базе кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет» в январе 2024 года.

Титруемую кислотность молока определяли титриметрическим методом согласно ГОСТ 3624¹⁰. Метод базируется на титровании молока раствором щелочи (гидроксидом натрия или калия) в присутствии индикатора фенолфталеина.

Исследования органолептических свойств проводили в соответствии с ГОСТ 28283¹¹. Количество привлекаемых экспертов ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет» — 10. Исследования проводили на базе кафедры физики и технологии наноструктур и материалов ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет».

Результаты и обсуждение /
Results and discussion

На первом этапе полученный образец аскорбатойзолейцината меди исследовали методом рентгеновской дифрактометрии. Результаты исследований представлены на рисунке 1.

Анализ фазового состава показал, что образец аскорбатойзолейцината меди имеет тригональную кристаллическую структуру с пространственной группой P31c.

Для исследования процесса взаимодействия L-изолейцина, аскорбиновой кислоты и меди проводили квантово-химическое моделирование, в результате которого получили распределение электронной плотности, значения полной энергии молекулярной системы и абсолютной химической жесткости. Полученные данные представлены на рисунке 2 и в таблице 2.

Анализ результатов квантово-химического моделирования показал, что все представленные модели взаимодействия № 1–6 в соответствии с таблицей 2

Рис. 1. Дифрактограмма аскорбатойзолейцината меди
Fig. 1. X-ray diffraction pattern of copper ascorbate isoleucinate

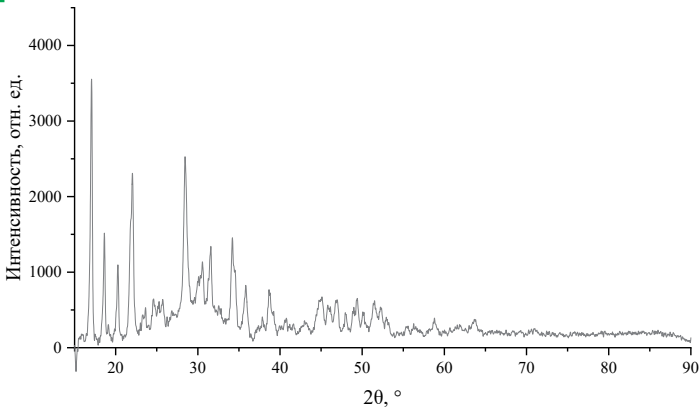


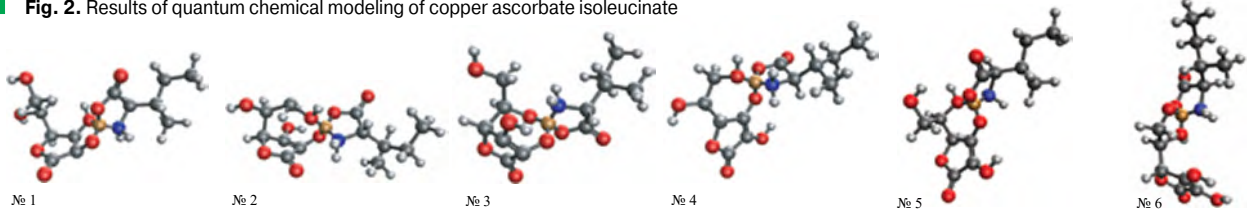
Таблица 2. Результаты квантово-химического моделирования аскорбатойзолейцината меди
Table 2. Results of quantum chemical modeling of copper ascorbate isoleucinate

Аминокислота	Взаимодействие с аминокислотой	Взаимодействие с аскорбиновой кислотой	E, ккал/моль	E _{номо} , эВ	E _{лumo} , эВ	η, эВ
L-изолейцин	Через карбоксильную группу и α-аминогруппу L-изолейцина	Через OH группы C ₂ и C ₃ атомов аскорбиновой кислоты (№ 1)	-2753,568	-0,201	0,046	0,124
		Через OH группы C ₂ и C ₆ атомов аскорбиновой кислоты (№ 2)	-2752,553	-0,185	0,012	0,099
		Через OH группы C ₂ и C ₅ атомов аскорбиновой кислоты (№ 3)	-2753,404	-0,163	0,050	0,107
		Через OH группы C ₃ и C ₆ атомов аскорбиновой кислоты (№ 4)	-2753,284	-0,206	0,073	0,140
		Через OH группы C ₃ и C ₅ атомов аскорбиновой кислоты (№ 5)	-2753,363	-0,234	0,064	0,149
		Через OH группы C ₅ и C ₆ атомов аскорбиновой кислоты (№ 6)	-2753,211	-0,140	0,069	0,105

обладают значениями полной энергии по модулю $E \geq -2752,55$ ккал/моль. Наибольшим по модулю значением полной энергии ($E = -2753,568$ ккал/моль) обладает вариант взаимодействия, где формирование происходит через гидроксильные группы, присоединенные к C₂ и C₃ атомам аскорбиновой кислоты и через карбоксильную группу и α-аминогруппу L-изолейцина. Установлено, что все полученные модели имеют значение химической жесткости $\eta \geq 0,099$ эВ.

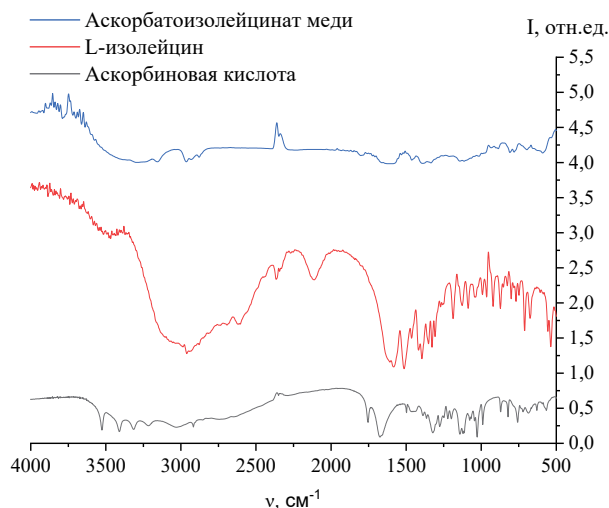
Для подтверждения результатов моделирования образцы исследовали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье. Результаты исследований представлены на рисунке 3.

Рис. 2. Результаты моделирования аскорбатойзолейцината меди
Fig. 2. Results of quantum chemical modeling of copper ascorbate isoleucinate



⁹ https://bio.pnpi.nrcki.ru/wp-content/uploads/2020/01/Photocor-Compact-Z_Manual.pdf
¹⁰ ГОСТ 3624-92 Молоко и молочные продукты. Титриметрические методы определения кислотности.
¹¹ ГОСТ 28283-2015 Молоко коровье. Метод органолептической оценки вкуса и запаха.

Рис. 3. ИК-спектр аскорбатизолейцината меди
Fig. 3. IR spectrum of copper ascorbate isoleucinate



Анализ ИК-спектра аскорбиновой кислоты показал, что в области от 3150 до 3560 см^{-1} присутствуют полосы на 3525 см^{-1} , 3410 см^{-1} , 3315 см^{-1} и 3220 см^{-1} , которые характерны для валентных колебаний О-Н групп. Полосы на 3030 и 2918 см^{-1} принадлежат CH_2 -группе. Полосы на 634, 719 и 1755 см^{-1} соответствуют колебаниям $\text{C}=\text{O}$. Полоса на 1670 см^{-1} соответствует колебаниям $\text{C}=\text{C}$. Полосы на 1498 см^{-1} , 1365 см^{-1} , 1197 см^{-1} , 990 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям CH_2 -группы. Полоса на 1220 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям CH -группы. Полосы на 1278, 1392 и 1448 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям $\text{C}-\text{O}-\text{H}$, наблюдаемых у C_2 , C_3 , C_5 , C_6 атомов аскорбиновой кислоты. Полосы на 1075, 1112, 1144 и 1330 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям $\text{C}-\text{OH}$, наблюдаемых у C_2 , C_3 , C_5 , C_6 атомов аскорбиновой кислоты. Полосы на 756 и 871 см^{-1} соответствуют колебаниям $\text{C}=\text{C}$ [23–25].

Анализ ИК-спектра L-изолейцина показал, что в спектре присутствуют характерные для аминокислот полосы колебаний на 1512 см^{-1} и 1610 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям NH_3^+ группы. Установлено, что полосы колебаний на 1325 см^{-1} и 1579 см^{-1} соответствуют колебаниям COO^- группы. В области до 1300 см^{-1} присутствуют деформационные колебания $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ групп. В области от 2500 до 3200 см^{-1} присутствуют валентные колебания NH_3^+ , $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ групп [26].

В ИК-спектре аскорбатизолейцината меди наблюдается уменьшение интенсивности полос на 1512 см^{-1} , 1610 см^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям NH_3^+ группы, и на 1325 см^{-1} , 1579 см^{-1} , соответствующих колебаниям COO^- группы, характерных для L-изолейцина. Наблюдается уменьшение интенсивности полос на 1330 см^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям $\text{C}-\text{OH}$, на 1278 и на 1448 см^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ аскорбиновой кислоты. Таким образом, можно сделать вывод, что образование аскорбатизолейцината меди происходит через ОН группы аскорбиновой кислоты и через COO^- и NH_3^+ группы аминокислоты. Полученные результаты ИК-спектроскопии согласуются с данными компьютерного квантово-химического моделирования.

На следующем этапе исследовали стабильность аскорбатизолейцината меди. В результате обработки экспериментальных данных получили зависимости изменения значения оптической плотности (ΔD) от pH, температуры и времени экспозиции. Полученные зависимости представлены на рисунке 4.

Анализ зависимости изменения значения оптической плотности (ΔD) от pH, температуры и времени экспозиции показал, что значительное влияние на ΔD оказывают pH среды и температура раствора: увеличение pH среды и температура раствора приводят к увеличению ΔD . Время экспозиции не оказывает значительного влияния на изменение значения оптической плотности (ΔD). Наибольшее изменение значения оптической плотности (ΔD) наблюдается при следующих параметрах: pH — с 9 до 11, t — с 80 до 95 $^{\circ}\text{C}$, τ — с 15 до 25 мин. Параметры, при которых наблюдается стабильность образцов, соответствуют наименьшим значениям ΔD : pH = 3–8, t = 25–70, τ = 5–15. На основании полученных данных можно сделать вывод: обогащение молочной продукции можно проводить как во время пастеризации, так и после нее.

Далее исследовали влияние концентрации аскорбатизолейцината меди на физико-химические параметры дисперсной фазы молока. Результаты этих исследований представлены в таблице 3.

Анализ полученных данных показал, что изменение концентрации практически не оказывает влияния на электропроводность образцов и заряд мицелл казеина дисперсной фазы молока. Однако концентрация тройного комплекса влияет на средний гидродинамический радиус мицелл казеина, титруемую кислотность и pH. При концентрации 0,00005, 0,0005 и 0,005 моль/л

Рис. 4. Зависимости изменения значения оптической плотности (ΔD) от pH, температуры и времени экспозиции: а — pH и t , б — pH и τ , в — t и τ
Fig. 4. Dependencies of change in optical density value (ΔD) on pH, temperature and exposure time: а — pH and t , б — pH and τ , в — t and τ

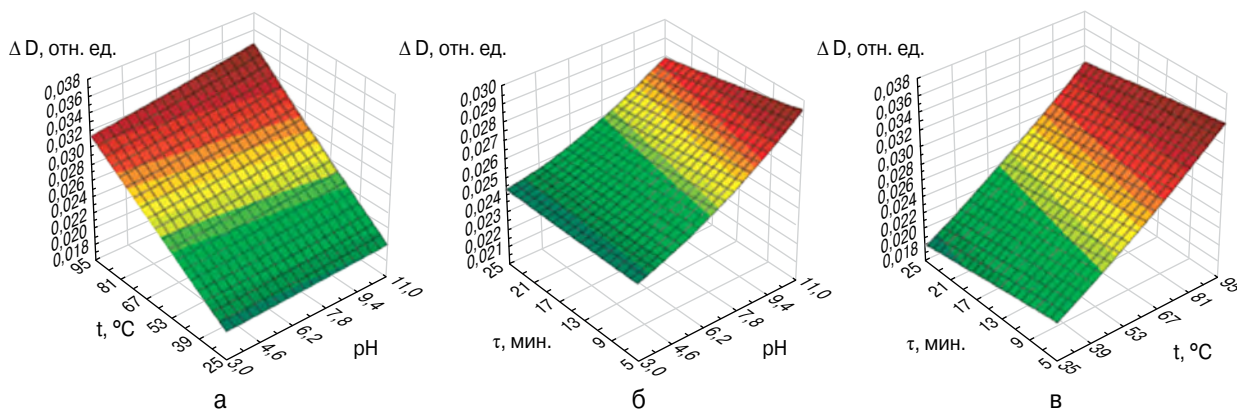


Таблица 3. Физико-химические параметры дисперсной фазы молока

Table 3. Physico-chemical parameters of the dispersed phase of milk

Параметр	Концентрация аскорбатизолейцина меди				Контроль
	0,05 моль/л	0,005 моль/л	0,0005 моль/л	0,00005 моль/л	
Средний гидродинамический радиус, нм	59	38	36	32	30
Электропроводность, См/м	0,92	1,23	0,97	0,81	0,78
ζ-потенциал, мВ	-0,68	0,58	0,86	0,65	-0,52
pH	5,90	6,70	6,79	6,79	6,78
Титруемая кислотность, °Т	54	20	18	16	18

Таблица 4. Результаты органолептической оценки

Table 4. Organoleptic evaluation results

Наименование образцов	Запах и вкус	Оценка, балл
Молоко, обогащенное неорганической формой меди — эссенциального микроэлемента меди	чистый, приятный, слегка сладковатый	4,50
Молоко, обогащенное хелатной формой эссенциального микроэлемента меди — аскорбатизолейцином меди	чистый, приятный, слегка сладковатый	4,60
Молоко «чистое» (из торговой сети, небогатое)	чистый, приятный, слегка сладковатый	4,90

значения среднего гидродинамического радиуса мицелл казеина, титруемой кислотности и pH значительно не отличаются от значений контрольного образца. При увеличении концентрации до 0,05 моль/л средний гидродинамический радиус мицелл казеина увеличивается до 59 нм, титруемая кислотность — до 54 °Т, а pH образца уменьшается до 5,90. Таким образом, для обогащения аскорбатизолейцином меди необходимо использовать концентрации 0,005 моль/л и ниже.

На заключительном этапе проводили дегустационную оценку молока, обогащенного тройным медьсодержащим комплексом. Результаты органолептической оценки молока представлены в таблице 4.

Анализ результатов показал, что органолептические показатели (запах и вкус) молока, обогащенного аскорбатизолейцином меди, на 0,1 балла выше показателей молока, обогащенного неорганической формой эссенциального микроэлемента меди, и ниже, чем у контрольной пробы молока, на 0,3 балла.

Выводы/Conclusions

В рамках данной работы проведены синтез и исследование свойств тройного хелатного комплекса эссенциального микроэлемента меди с аскорбиновой кислотой и L-изолейцином — незаменимой аминокислотой, а

также исследование его влияния на органолептические и физико-химические параметры молока.

Исследование фазового состава показало, что образец имеет тригональную кристаллическую структуру с пространственной группой P31c. Компьютерное квантово-химическое моделирование эссенциального микроэлемента меди с аскорбиновой кислотой и L-изолейцином показало, что формирование комплекса происходит через гидроксильные группы, присоединенные к C₂ и C₃ атомам аскорбиновой кислоты, и через карбоксильную группу и α-аминогруппу изолейцина (η ≥ 0,105 эВ и E = 2753,568 ккал/моль).

Полученные результаты ИК-спектроскопии согласуются с данными компьютерного квантово-химического моделирования. По данным ИК-спектроскопии, образование аскорбатизолейцина меди происходит через OH группы аскорбиновой кислоты и через COO⁻ и NH₃⁺ группы аминокислоты.

Исследование стабильности аскорбатизолейцина меди показало, что значительное влияние на Δ D оказывают pH среды и температура раствора: увеличение pH среды и температура раствора приводят к увеличению Δ D. Время экспозиции не оказывает значительного влияния на изменение значения оптической плотности (Δ D). Наибольшее изменение значения оптической плотности (Δ D) наблюдается при следующих параметрах: pH — с 9 до 11, t — с 80 до 95 °С, τ — с 15 до 25 мин. Параметры, при которых наблюдается стабильность образцов, соответствуют наименьшим значениям Δ D: pH = 3–8, t = 25–70, τ = 5–15.

На основании полученных данных можно сделать вывод: обогащение молочной продукции можно проводить как во время пастеризации, так и после нее.

Исследование влияния концентрации медьсодержащего комплекса на физико-химические параметры молока показало, что оптимальной концентрацией аскорбатизолейцина меди для обогащения молочной продукции является 0,005 моль/л и ниже. При этих значениях показатели pH и титруемой кислотности соответствуют требованиям государственных стандартов молока коровьего питьевого.

Анализ результатов органолептической оценки показал, что органолептические показатели (запах и вкус) молока, обогащенного аскорбатизолейцином меди, на 0,1 балла выше показателей молока, обогащенного неорганической формой эссенциального микроэлемента меди, и ниже, чем у контрольной пробы молока, на 0,3 балла.

Все авторы несут ответственность за работу и представленные данные. Все авторы внесли равный вклад в работу. Авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут равную ответственность за плагиат. Авторы объявили об отсутствии конфликта интересов.

All authors bear responsibility for the work and presented data. All authors made an equal contribution to the work. The authors were equally involved in writing the manuscript and bear the equal responsibility for plagiarism. The authors declare no conflict of interest.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-76-00029. <https://rscf.ru/project/22-76-00029/>

FUNDING

This research was funded by Russian Science Foundation No. 22-76-00029. <https://rscf.ru/project/22-7600029/>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Учасов Д.С. Медь в питании спортсменов: физиологические и гигиенические аспекты. *Автономия личности*. 2023; 27.
2. Adetunji C. *et al.* Roles of nutrigenomics in drug discovery and development. In book: *Role of Nutrigenomics in Modern-Day Healthcare and Drug Discovery*. 2023; Chapter 10: 277–299. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824412-8.00016-3>
3. Rebezov M. *et al.* Nutritional and Technical Aspect of Tiger Nut and Its Microconstituents: An Overview. *Food Reviews International*. 2023; 39(6): 3262–3282 <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.2011910>
4. Sarkar T. *et al.* Minor tropical fruits as a potential source of bioactive and functional foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2023; 63(23): 6491–6535. <https://doi.org/10.1080/10408398.2022.2033953>

REFERENCES

1. Uchasov D.S. Copper in the nutrition of athletes: physiological and hygienic aspects. *Personal autonomy*. 2023; 27 (in Russian).
2. Adetunji C. *et al.* Roles of nutrigenomics in drug discovery and development. In book: *Role of Nutrigenomics in Modern-Day Healthcare and Drug Discovery*. 2023; Chapter 10: 277–299. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824412-8.00016-3>
3. Rebezov M. *et al.* Nutritional and Technical Aspect of Tiger Nut and Its Microconstituents: An Overview. *Food Reviews International*. 2023; 39(6): 3262–3282 <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.2011910>
4. Sarkar T. *et al.* Minor tropical fruits as a potential source of bioactive and functional foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2023; 63(23): 6491–6535. <https://doi.org/10.1080/10408398.2022.2033953>

5. Абеуова О.А. и др. Биологическая характеристика цинка, железа и меди на организм человека. *Актуальные проблемы современности*. 2020; 4: 144–150.
6. Gonzalez-Alvarez M.A., Hernandez-Bonilla D., Plascencia-Alvarez N.I., Riojas-Rodriguez H., Rosselli D. Environmental and occupational exposure to metals (manganese, mercury, iron) and Parkinson's disease in low and middle-income countries: a narrative review. *Reviews on environmental health.*, 2021; 37(1): 1–11. <https://doi.org/10.1515/reveh-2020-0140>
7. Ахметшина З.Р. Дефицит витаминов и микроэлементов в питании человека. *Гуманитарные и правовые проблемы современной России. Материалы XVIII Всероссийской студенческой научно-практической конференции*. Новосибирск: Издательский центр Новосибирского государственного аграрного университета «Золотой колос». 2023; 19–22. EDN: GPUALM
8. Gombart A.F., Pierre A., Maggini S. A Review of Micronutrients and the Immune System-Working in Harmony to Reduce the Risk of Infection. *Nutrients*. 2020; 12(1): 236. <https://doi.org/10.3390/nu12010236>
9. Wazir S.M., Ghobrial I. Copper deficiency, a new triad: anemia, leucopenia, and myeloneuropathy. *Journal of Community Hospital Internal Medicine Perspectives*. 2017; 7(4): 265–268. <https://doi.org/10.1080/20009666.2017.1351289>
10. Сафонов В. и др. Активность супероксиддисмутазы крови телят и содержание в ней меди, цинка, глутатиона и металлотioneинов. *Biogeochemical innovations under the conditions of the biosphere technogenesis correction*. 2020; 1: 318–322.
11. Яшин А.Н., Петров А.Н. Актуальность разработки обогащенных микроэлементами продуктов питания для диетотерапии при сердечно-сосудистых заболеваниях. *Пищевые системы*. 2023; 6(3): 272–278. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2023-6-3-272-278>
12. Balamurugan K., Schaffner W. Copper homeostasis in eukaryotes: Teetering on a tightrope. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) — Molecular Cell Research*. 2006; 1763(7): 737–746. <https://doi.org/10.1016/j.bbamcr.2006.05.001>
13. Параконский А.П. Роль меди в организме и значение ее дисбаланса. *Естественно-гуманитарные исследования*. 2015; 10(4): 73–84.
14. Рустембекова С.А., Горшков В.В. Элементарная специализация продуктов питания. *Юбилейный сборник научных трудов кафедры прикладной математики и программирования по итогам работы постоянно действующего семинара «Теория систем»*. 2020; 78–90.
15. Myint Z.W. et al. Copper deficiency anemia: review article. *Annals of Hematology*. 2018; 97(9): 1527–1534. <https://doi.org/10.1007/s00277-018-3407-5>
16. Hofmann P., Vidovic M., Debrunner J. Copper Deficiency. *Journal of Clinical Nutrition and Dietetics*. 2021; 7: 1–4.
17. Byrne L. et al. Influence of the chelation process on the stability of organic trace mineral supplements used in animal nutrition. *Animals*. 2021; 11(6): 1730. <https://doi.org/10.3390/ani11061730>
18. Chin A. Copper Deficiency Anemia and Neutropenia Due to Ketogenic Diet. *Pediatrics*. 2018; 141(5): e20173286. <https://doi.org/10.1542/peds.2017-3286>
19. Mattar G. et al. New approaches, bioavailability and the use of chelates as a promising method for food fortification. *Food Chemistry*. 2022; 373: 131394. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131394>
20. Kontoghiorghes G.J. Advances on chelation and chelator metal complexes in medicine. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020; 21(7): 2499. <https://doi.org/10.3390/ijms21072499>
21. Ritacca A. G. et al. Experimental and theoretical study of the complexation of Fe³⁺ and Cu²⁺ by L-ascorbic acid in aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*. 2022; 355: 118973. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118973>
22. Блинов А.В. и др. Определение оптимальной конфигурации тройных хелатных комплексов эссенциального микроэлемента цинка с витамином С и незаменимыми аминокислотами. *Современная наука и инновации*. 2023; 4: 93–102. <https://doi.org/10.37493/2307-910X.2022.4.9>
23. Lohmann W., Pagel D., Penka V. Structure of ascorbic acid and its biological function: determination of the conformation of ascorbic acid and isoscorbic acid by infrared and ultraviolet investigations. *European journal of biochemistry*. 1984; 138(3): 479–480.
24. Metreveli N.O., Jariashvili K.K., Namicheishvili L.O., Svintradze D.V., Chikvaizde E.N., Sionkowska A., Skopinska J. UV-vis and FT-IR spectra of ultraviolet irradiated collagen in the presence of antioxidant ascorbic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2010; 73(3): 448–455.
25. Yadav R.A., Rani P., Kumar M., Singh R., Singh P., Singh N.P. Experimental IR and Raman spectra and quantum chemical studies of molecular structures, conformers and vibrational characteristics of L-ascorbic acid and its anion and cation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011; 84(1): 6–21.
26. Zhang X., Yang Z., Li W., Yang L., Weng S., Wu J. The interaction between amino acids and metal ions (I). The FT-IR spectroscopic study of the binding between d, l-homocysteic acid and alkali metal ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2004; 60(1–2): 235–240.
5. Abeuova O.A. et al. Biological characteristics of zinc, iron and copper on the human body. *Current problems of our time*. 2020; 4: 144–150 (in Russian).
6. Gonzalez-Alvarez M.A., Hernandez-Bonilla D., Plascencia-Alvarez N.I., Riojas-Rodriguez H., Rosselli D. Environmental and occupational exposure to metals (manganese, mercury, iron) and Parkinson's disease in low and middle-income countries: a narrative review. *Reviews on environmental health.*, 2021; 37(1): 1–11. <https://doi.org/10.1515/reveh-2020-0140>
7. Akhmetshina Z.R. Deficiency of vitamins and trace elements in human nutrition. *Humanitarian and legal problems of modern Russia. Materials of the XVIII All-Russian Student Scientific and Practical Conference*. Novosibirsk: Publishing Center of Novosibirsk State Agrarian University "Zolotoy Kolos". 2023; 19–22 (in Russian). EDN: GPUALM
8. Gombart A.F., Pierre A., Maggini S. A Review of Micronutrients and the Immune System-Working in Harmony to Reduce the Risk of Infection. *Nutrients*. 2020; 12(1): 236. <https://doi.org/10.3390/nu12010236>
9. Wazir S.M., Ghobrial I. Copper deficiency, a new triad: anemia, leucopenia, and myeloneuropathy. *Journal of Community Hospital Internal Medicine Perspectives*. 2017; 7(4): 265–268. <https://doi.org/10.1080/20009666.2017.1351289>
10. Safonov V. et al. Activity of superoxide dismutase in the blood of calves and the content of copper, zinc, glutathione and metallothioneins. *Biogeochemical innovations under the conditions of the biosphere technogenesis correction*. 2020; 1: 318–322 (in Russian).
11. Yashin A.N., Petrov A.N. Relevance of the development of food products enriched with microelements for diet therapy for cardiovascular diseases. *Food Systems*. 2023; 6(3): 272–278 (in Russian). <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2023-6-3-272-278>
12. Balamurugan K., Schaffner W. Copper homeostasis in eukaryotes: Teetering on a tightrope. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) — Molecular Cell Research*. 2006; 1763(7): 737–746. <https://doi.org/10.1016/j.bbamcr.2006.05.001>
13. Parakhonsky A.P. The role of copper in the body and the significance of its imbalance. *Natural-humanitarian studies*. 2015; 10(4): 73–84 (in Russian).
14. Rustembekova S.A., Gorshkov V.V. Elemental specialization of food products. *Anniversary collection of scientific works of the Department of Applied Mathematics and Programming based on the results of the permanent seminar "Systems Theory"*. 2020; 78–90 (in Russian).
15. Myint Z.W. et al. Copper deficiency anemia: review article. *Annals of Hematology*. 2018; 97(9): 1527–1534. <https://doi.org/10.1007/s00277-018-3407-5>
16. Hofmann P., Vidovic M., Debrunner J. Copper Deficiency. *Journal of Clinical Nutrition and Dietetics*. 2021; 7: 1–4.
17. Byrne L. et al. Influence of the chelation process on the stability of organic trace mineral supplements used in animal nutrition. *Animals*. 2021; 11(6): 1730. <https://doi.org/10.3390/ani11061730>
18. Chin A. Copper Deficiency Anemia and Neutropenia Due to Ketogenic Diet. *Pediatrics*. 2018; 141(5): e20173286. <https://doi.org/10.1542/peds.2017-3286>
19. Mattar G. et al. New approaches, bioavailability and the use of chelates as a promising method for food fortification. *Food Chemistry*. 2022; 373: 131394. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131394>
20. Kontoghiorghes G.J. Advances on chelation and chelator metal complexes in medicine. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020; 21(7): 2499. <https://doi.org/10.3390/ijms21072499>
21. Ritacca A. G. et al. Experimental and theoretical study of the complexation of Fe³⁺ and Cu²⁺ by L-ascorbic acid in aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*. 2022; 355: 118973. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118973>
22. Blinov A.V. et al. Determination of the optimal configuration of ternary chelate complexes of the essential microelement zinc with vitamin C and essential amino acids. *Modern science and innovation*. 2023; 4: 93–102 (in Russian). <https://doi.org/10.37493/2307-910X.2022.4.9>
23. Lohmann W., Pagel D., Penka V. Structure of ascorbic acid and its biological function: determination of the conformation of ascorbic acid and isoscorbic acid by infrared and ultraviolet investigations. *European journal of biochemistry*. 1984; 138(3): 479–480.
24. Metreveli N.O., Jariashvili K.K., Namicheishvili L.O., Svintradze D.V., Chikvaizde E.N., Sionkowska A., Skopinska J. UV-vis and FT-IR spectra of ultraviolet irradiated collagen in the presence of antioxidant ascorbic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2010; 73(3): 448–455.
25. Yadav R.A., Rani P., Kumar M., Singh R., Singh P., Singh N.P. Experimental IR and Raman spectra and quantum chemical studies of molecular structures, conformers and vibrational characteristics of L-ascorbic acid and its anion and cation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011; 84(1): 6–21.
26. Zhang X., Yang Z., Li W., Yang L., Weng S., Wu J. The interaction between amino acids and metal ions (I). The FT-IR spectroscopic study of the binding between d, l-homocysteic acid and alkali metal ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2004; 60(1–2): 235–240.

ОБ АВТОРАХ

Андрей Владимирович Блинов¹

кандидат технических наук, доцент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов
blinov.a@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4701-8633>

Зафар Абдулович Рехман¹

ассистент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов
zafrehman1027@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-2809-4945>

Алексей Борисович Голик¹

ассистент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов
lexgoolman@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-2580-9474>

Алексей Алексеевич Гвозденко¹

ассистент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов
gvozdenco.1999a@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-7763-5520>

Андрей Ашотович Нагдалян¹

кандидат технических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории пищевой и промышленной биотехнологии
geniando@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6782-2821>

Максим Борисович Ребезов^{2, 3}

- доктор сельскохозяйственных наук, кандидат ветеринарных наук, профессор, главный научный сотрудник²;
- доктор сельскохозяйственных наук, кандидат ветеринарных наук, профессор кафедры биотехнологии и пищевых продуктов³

rebezov@ya.ru
<https://orcid.org/0000-0003-0857-5143>

¹ Северо-Кавказский федеральный университет, ул. им. Пушкина, 1, Ставрополь, 355002, Россия

² Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова Российской академии наук, ул. им. Талалихина, 26, Москва, 109316, Россия

³ Уральский государственный аграрный университет, ул. им. Карла Либкнехта, 42, Екатеринбург, 620075, Россия

ABOUT THE AUTHORS

Andrey Vladimirovich Blinov¹

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials
blinov.a@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4701-8633>

Zafar Abdulovich Rekhman¹

Assistant at the Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials
zafrehman1027@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-2809-4945>

Alexey Borisovich Golik¹

Assistant at the Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials
lexgoolman@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-2580-9474>

Alexey Alexeevich Gvozdenco¹

Assistant at the Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials
gvozdenco.1999a@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-7763-5520>

Andrey Ashotovich Nagdalian¹

Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher at the Research Laboratory of Food and Industrial Biotechnology
geniando@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6782-2821>

Maksim Borisovich Rebezov^{2, 3}

- Doctor of Agricultural Sciences, Candidate of Veterinary Sciences, Professor, Chief Researcher²;
- Doctor of Agricultural Sciences, Candidate of Veterinary Sciences, Professor of the Department of Biotechnology and Food Products³

rebezov@ya.ru
<https://orcid.org/0000-0003-0857-5143>

¹ North Caucasus Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol, 355002, Russia

² V.M. Gorbato Federal Research Center for Food Systems of the Russian Academy of Sciences, 26 Talalikhin Str., Moscow, 109316, Russia

³ Ural State Agrarian University, 42 Karl Liebknecht Str., Yekaterinburg, 620075, Russia

Подпишитесь на печатные выпуски «АГРАРНОЙ НАУКИ» с любого месяца и на любой срок

» В РЕДАКЦИИ по тел. +7 (495) 777 67 67, доб. 1453, по e-mail agrovetpress@inbox.ru

» В АГЕНТСТВЕ ПОДПИСКИ
ООО «Урал-Пресс Округ»
<https://www.ural-press.ru/catalog/>



» БЕСПЛАТНАЯ ПОДПИСКА
НА ЭЛЕКТРОННУЮ ВЕРСИЮ
на отраслевом портале
<https://agrarnayanauka.ru>



» ПОДПИСКА НА АРХИВНЫЕ НОМЕРА
И ОТДЕЛЬНЫЕ СТАТЬИ
на сайте Научной электронной библиотеки
www.elibrary.ru

