

УДК 644-4

**Стабильность железопорфириновых комплексов красного цвета и свойства лиганд****Парамонова А.П., Д-р техн. наук Мурашев С.В.**

s.murashev@mail.ru

Университет ИТМО

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

*Сохранение красного цвета свежего мяса в значительной степени зависит от стабильности ярко красного пигмента мышечной ткани – оксимиоглобина.*

*Проблема заключается в том, что оксимиоглобин способен к спонтанному самоокислению. Совокупность процессов инициируемых окислением иона железа гемовой группы сопровождается генерацией активных форм кислорода и гидроксильных ионов. Свободные радикалы могут разрушать порфириновое кольцо гема и тем самым в еще большей степени изменять красный цвет мяса. Образование гидроксильных ионов смещает рН в щелочную сторону, что создает необходимые условия для развития микроорганизмов. Микроорганизмы в свою очередь также изменяют красный цвет мяса и ускоряют его порчу. Таким образом, стабильность красного цвета мяса тесно взаимосвязана с длительностью сохранения его свежести.*

*В связи с этим необходимо выявление свойств лиганд, способных замещать кислород в геме миоглобина с образованием стабильных комплексных соединений красного цвета с железопорфирином.*

*Ключевые слова:* метмиоглобин, миоглобин, оксимиоглобин, ион железа, лиганды и их поляризуемость, цвет форм миоглобина.

---

**Stability of iron-porphyrin complexes red color and properties of the ligand****Paramonova A.P., D.Sc. Murashev S.V.**

s.murashev@mail.ru

ITMO University

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

*Storing red fresh meat is largely dependent on the stability of a bright red pigment of muscle tissue - oxymyoglobin. The problem is that oxymyoglobin able to spontaneous autoxidation. The set of processes initiated by oxidation of the iron ion of the heme group is accompanied by generation of reactive oxygen species and hydroxyl ions. Free radicals can destroy the porphyrin ring of heme and thus even more change red meat. The formation of hydroxyl ions, the pH shifts to the alkaline side, which creates the necessary conditions for the growth of microorganisms. Microorganisms in turn also change the red color of meat and accelerate its deterioration. Thus, the stability of red meat is closely linked to long-term preservation of its freshness.*

*In this regard, requires identifying properties of a ligand capable of displacing oxygen in the heme myoglobin to form stable complexes with red iron-porphyrin.*

*Keywords:* myoglobin, heme, porphyrin ring, iron ion, ligands, polarizability.

В гемовой группе миоглобина изменение заряда иона металла комплексообразователя ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) и последующее связывание кислорода сопровождается изменением цвета миоглобина в последовательности: коричневый  $\rightarrow$  пурпурный  $\rightarrow$  красный. Цветовые переходы (прямой и обратный) между формами миоглобина связаны с двумя процессами: окислением/восстановлением иона комплексообразователя и изменением его лигандирования [1, 2, 3, 4, 5].

Для возникновения цвета вещества необходимо избирательное поглощение части или частей видимого спектра из падающего на его поверхность белого света [4]. При этом окраска определяется не поглощенной частью видимого спектра, которая отражается. В зависимости от поглощения определенной части видимого спектра возникает соответствующий цвет вещества, так как не поглощенные части спектра, комбинируясь между собой, создают определенную окраску.

В растительных пигментах (антоцианы, каротиноиды) оптическая активность пигмента определяется, прежде всего, системой сопряженных двойных связей. Максимум поглощения смещается в длинноволновую сторону по мере увеличения протяженности сопряженных двойных связей. Получение, свойства и значение пигментных систем в растениях исследованы в работах [6, 7, 8, 9, 10].

Избирательное поглощение части видимого спектра происходит в электронных переходах на более высокие уровни с последующим превращением энергии возбужденных электронов в тепловые колебания, а не в испускание квантов света. Существует несколько вариантов электронных переходов приводящих к образованию цвета вещества [4].

В пигментной группе миоглобина – геме – возможны два вида таких электронных переходов. Во-первых, видимый свет поглощается в переходах  $\pi$ -электронов из основного состояния в возбужденное ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) в порфириновом кольце, координированном с ионом железа и содержащим протяженную, замкнутую систему сопряженных двойных связей. Во-вторых, поглощение света может происходить в электронных переходах между определенными орбиталями в ионах железа, который является переходным металлом.

Следовательно, цвет гемовой группы одновременно определяется системой сопряженных двойных связей в порфириновом кольце и ионом металла комплексообразователя.

Стабилизация цвета свежего охлажденного мяса может быть достигнута обработкой антиокислителями [11, 12, 13] и веществами способными выступать в качестве лигандов при взаимодействии с ионом железа в гемовой группе миоглобина [14, 15, 16, 17]. В последнем случае стабилизация цвета мяса обеспечивается образованием более стабильного комплекса не способного в отличие от оксимиоглобина к спонтанному самоокислению.

Миоглобин является основным пигментом мяса. Он существует в трех формах, отличающихся между собой по цвету. Ярко красный цвет свежему мясу придает оксимиоглобин, являющийся неустойчивым пигментом в силу своей способности к самоокислению. Самопроизвольное окисление оксимиоглобина протекает по следующей реакции:



В этой реакции образуется супероксиданионрадикал, который в дальнейшем подвергается дисмутации:



с образованием перекиси водорода и кислорода.

Ионы  $H^+$  поглощаются в реакции (2), что равносильно выделению гидроксильных ионов, и смещению рН в щелочную область. Такое смещение рН благоприятствует развитию микроорганизмов и ускоряет порчу мяса.

Образующаяся по реакции (2) перекись водорода с участием ионов металлов с переменной валентностью способна распадаться по следующей реакции:



с образованием высокоактивного радикала  $\cdot OH$ . Ионы  $OH^-$  в реакции (3) смещают рН мяса в щелочную сторону.

Кроме того, в реакции (3) участвуют восстановленные формы ионов металлов с переменной валентностью. Для их восстановления необходимы электроны:



Таким образом, в совокупности процессов инициируемых самоокислением оксимиоглобина происходит поглощение ионов  $H^+$  и выделение ионов  $OH^-$ , что смещает рН в щелочную сторону. Еще одно специфическое отличие заключается в том, что электроны расходуются, а не генерируются. Причем источником этих электронов может быть окисляющийся миоглобин.

Сопоставление антиокислителей и окислителей в мышечной ткани показывает [15], что в результате действия первых понижается рН и условия для развития микроорганизмов в мясе ухудшаются. Подавление микроорганизмов благоприятно для сохранения красного цвета мяса и увеличения длительности его хранения. Одновременно антиокислители являются источником электронов, необходимых для восстановления метмиоглобина. Самоокисление оксимиоглобина и действие окислителей в мышечной ткани, наоборот, увеличивает рН, что создает благоприятные условия для развития микроорганизмов и поэтому способствует ухудшению цвета мяса. Еще одно отличие состоит в том, что окислительные процессы нуждаются в электронах, источником которых, в частности, может быть окисляющийся миоглобин.

Проведенное сопоставление, показывает противоположную направленность действия антиокислителей и окислителей на рН и цвет мяса. Первые способствуют восстановлению метмиоглобина и понижают рН мяса. Усиление красного цвета вследствие восстановления пигмента и подавления микроорганизмов происходит при понижении рН. Окислители, напротив, окисляют красный пигмент мяса и повышают его рН, вследствие чего отрицательное действие микрофлоры на красный цвет усиливается, а сроки хранения сокращаются. В этом случае происходит окисление пигмента и развитие микрофлоры на фоне повышения рН мяса.

Обработка мяса веществами, замедляющими в нем окислительные процессы, усиливает красный цвет и одновременно препятствует увеличению его рН в ходе автолиза в сравнении с необработанным мясом. При этом важно чтобы вещества, используемые для обработки мяса, были способны к образованию с миоглобином пигмента красного цвета. Это позволит затормозить нежелательные процессы (1) – (4), связанные с самоокислением миоглобина.

Красный пигмент карбоксимиоглобин, образуемый окисью углерода с миоглобином, более стабилен, чем оксимиоглобин. Замена кислорода в гемовой группе на СО и образование более устойчивого пигмента предупреждает возможность самоокисления и образования метмиоглобина. Одновременно СО блокирует цитохромоксидазу.

Тем самым, подавляется развитие аэробных форм микроорганизмов. В тоже время подавление цитохромоксидазы в мясе препятствует росту рН при его созревании по сравнению с необработанным окисью углерода мясом, что благоприятно для более длительного хранения.

Для цвета железопорфиринов особенно большое значение приобретает шестая координационная связь железа [4]. Ее значение возрастает при окислении иона железа. Эта связь для возникновения красного цвета железопорфиринов должна быть насыщена лигандом с определенной поляризуемостью. Поскольку лиганды имеют различную поляризуемость, то их замена влияет на оптические свойства пигментов. Поэтому потеря кислорода оксиммиоглобином и последующее окисление миоглобина вызывают существенные цветовые изменения. Они обусловлены иным расположением полос поглощения, обусловленным заменой шестого лиганда в связи с окислением комплексообразователя.

Если рН мяса обработанного газовой средой с высоким парциальным давлением кислорода лишь не намного меньше, чем у необработанного мяса, то величина  $D_{690}/D_{580}$  у обработанного таким образом мяса существенно меньше, чем у контроля [15]. Это свидетельствует об усилении красного цвета благодаря увеличению содержания ярко красной формы пигмента – оксиммиоглобина.

Окислительные процессы, ухудшающие красный цвет, протекают в мясе, обработанном газовой средой содержащей кислород, с меньшей интенсивностью в сравнении с необработанным мясом, но значительно активнее, чем в обработанном мясе без использования кислорода. Вероятно активные окислительные процессы – это одна из причин вследствие которых мясо, обработанное кислород содержащей газовой средой хранится менее длительное время в сравнении с мясом обработанным газовой смесью содержащей СО и СО<sub>2</sub> [15].

Вероятно, это связано с тем, что микроорганизмы начинают развиваться, когда для этого возникают благоприятные условия, и в первую очередь рН. Величина рН под влиянием обработок замедляющих окислительные процессы в мясе понижается в сравнении с не обработанным мясом.

Таким образом, обработка мяса различными веществами способными быть лигандами при взаимодействии с ионом железа гемовой группы позволила выявить существование линейной корреляции между рН и красным цветом мяса. По изменению этих параметров можно судить о влиянии обработки мяса на соотношение в нем антиокислительных и окислительных процессов. Линейная корреляция между рН и красным цветом мяса, существующая для тех обработок, которые не используют кислород для получения красного цвета, указывает на замену кислорода на другие лиганды [15]. При такой замене особенное значение приобретает такая характеристика лигандов как поляризуемость.

### **Выводы**

Поляризуемость лиганд является свойством необходимым для стабилизации комплексов с железопорфирином. При сохранении красного цвета таких комплексов замена кислорода в миоглобине позволит предотвратить процесс самоокисления и сопряженные с ним негативные явления сокращающие сроки хранения свежего охлажденного мяса.

## Список литературы

1. Соколов А.А. Физико-химические и биохимические основы технологии мясопродуктов. – М.: Пищевая промышленность, 1965. – 490 с.
2. Физико-химические и биохимические основы технологии мяса и мясопродуктов / Справочник под ред. д-ра техн. наук, проф. А.А.Соколова. – М.: Пищевая пром-ть, 1973. – 496 с.
3. Мурашев С.В., Большакова О.С. Влияние металл-лигандного взаимодействия в гемовой группе на цвет форм миоглобина // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия Процессы и аппараты пищевых производств. №2. (18).
4. Мурашев С.В., Воробьев С.А., Жемчужников М.Е. Физические и химические причины возникновения красного цвета мяса // Процессы и аппараты пищевых производств. 2010. № 1.
5. Мурашев С.В., Воробьев С.А., Жемчужников М.Е. Моделирование цветовых переходов между формами миоглобина // Процессы и аппараты пищевых производств. 2011. № 2.
6. Болейко Л.А., Мурашев С.В., Вержук В.Г., Жестков А.Н. Исследование свойств и практическое применение антоцианового пигмента, полученного из ягод клюквы методом лиофильной сушки // Процессы и аппараты пищевых производств. 2011. № 2.
7. Мурашев С.В., Болейко Л.А., Вержук В.Г., Жестков А.Н. Определение свойств и практическое применение антоцианового пигмента из ягод клюквы (*Oxococcus Hill.*) // Кондитерское производство – 2011, № 2. – С. 8 – 11.
8. Мурашев С.В., Болейко Л.А., Журавлева О.Е., Вержук В.Г., Жестков А.С. Исследование свойств и практическое применение антоцианового пигмента, полученного из ягод аронии черноплодной методом лиофильной сушки // Процессы и аппараты пищевых производств. 2012. № 2.
9. Мурашев С.В., Жемчужникова М.Е., Вержук В.Г. Антоциановый пигмент, получаемый из растительного сырья методом сублимационной сушки. Овощи России, №4 (21), 2013. – С. 50-51.
10. Белова А.Ю., Мурашев С.В., Вержук В.Г. Влияние пигментов в листьях растений на формирование и свойства плодов // Процессы и аппараты пищевых производств. 2012. №1.
11. Мурашев С.В., Жемчужников М.Е. Способ стабилизации цвета свежего мяса. Патент РФ № 2416917. Заявл. 21.09.2009. Оpubл. 27.04.11. Бюл. № 12.
12. Жемчужников М.Е., Мурашев С.В. Влияние лактатов натрия и кальция на сохранение цвета мясного сырья. Мясная индустрия – 2010, №11. – С.62-64.
13. Мурашев С.В., Жемчужников М.Е. Исследование цветовых характеристик мясного сырья для оценки антиокислительных свойств дрожжевого экстракта. Все о мясе – декабрь, 2010, № 6. – С. 52-57.
14. Воробьев С.А., Мурашев С.В. Использование газовых сред для стабилизации цвета мяса. Мясная индустрия –2011, №8. – С. 52-54.
15. Мурашев С.В., Воробьев С.А. Жемчужникова М.Е. Влияние обработки охлажденного мяса на корреляцию между рН и красным цветом. Все о мясе. – 2012, №3. – С. 38-41.
16. Мурашев С.В., Воробьев С.А. Способ стабилизации цвета свежего мяса. Патент РФ № 2410980. Заявл. 21.09.2009. Оpubл. 10.02.11. Бюл. № 4.
17. Мурашев С.В., Воробьев С.А. Обработка свежего мяса аминокислотными лигандами для стабилизации цвета. Мясная индустрия – 2010, №10. – С. 38-40.

## References

1. Sokolov A.A. Physical and chemical and biochemical bases of technology of meat products. – M.: Food industry, 1965. – 490 pages.
2. Physical and chemical and biochemical bases of technology of meat and meat products / Reference book under the editorship of the Dr.Sci.Tech., the prof. A. A. Sokolov. – M.: Food prom-t, 1973. – 496 pages.

3. Murashev S.V., Bolshakova O. S. Influence interaction metal-ligandnogo in gemovy group for color of forms of a myoglobin // *Processes and devices of food productions* No. 2 (18).
4. Murashev S.V., Vorobyov S. A., Zhemchuzhnikov M. E. Physical and chemical reasons of emergence of red color of meat // *Processes and devices of food productions*. 2010. No. 1.
5. Murashev S.V., Vorobyov S. A., Zhemchuzhnikov M. E. Modeling of color transitions between myoglobin forms // *Processes and devices of food productions*. 2011. No. 2.
6. Bolekol.a., Murashev S.V., Verzhuk V. G., Zhestkov A.N. Research of properties and practical application of the antotsianovy pigment received from cranberry berries by method of liofilny drying // *Processes and devices of food productions*. 2011. No. 2.
7. Murashev S.V., Boleiko L.A., Verzhuk V. G., Zhestkov A.N. Determination of properties and practical application of an antotsianovy pigment from cranberry berries (*Oxycoccus Hill.*) // *Confectionery production – 2011*, No. 2. – Page 8 – 11.
8. Murashev S.V., Boleiko L.A., Zhuravleva O. E., Verzhuk V. G., Zhestkov Ampere-second. Research of properties and practical application of the antotsianovy pigment received from berries of an aroniya black-fruited by method of liofilny drying // *Processes and devices of food productions*. 2012. No. 2.
9. Murashev S.V., Zhemchuzhnikova M. E., Verzhuk V. G. Antotsianovy the pigment received from vegetable raw materials by method of sublimation drying. *Vegetables of Russia*, No. 4 (21), 2013. – Page 50-51.
10. Belova A.Yu., Murashev S.V., Verzhuk V. G. Influence of pigments in leaves of plants on formation and properties of fruits // *Processes and devices of food productions*. 2012. No. 1.
11. Murashev S.V., Zhemchuzhnikov M. E. Sposob of stabilization of color of fresh meat. Patent Russian Federation No. 2416917. Zayavl. 21.09.2009. Opubl. 27.04.11. Bulletin No. 12.
12. Zhemchuzhnikov M. E., Murashev S. V. Influence of lactates of sodium and calcium on preservation of color of meat raw materials. // *The meat industry – 2010*, No. 11. – Page 62-64.
13. Murashev S.V., Zhemchuzhnikov M. E. Research of color characteristics of meat raw materials for an assessment of anti-oxidizing properties of barmy extract. In total about meat – December, 2010, No. 6. – Page 52-57.
14. Sparrows S. A., Murashev S. V. Use of gas environments for stabilization of color of meat. // *Meat industry – 2011*, No. 8. – Page 52-54.
15. Murashev S.V., Vorobyov of S. A. Zhemchuzhnikov M. E. Influence of processing of the cooled meat on correlation between pH and red color. // *In total about meat*. – 2012, No. 3. – Page 38-41.
16. Murashev S.V., Vorobyov S. A. Sposob of stabilization of color of fresh meat. Patent Russian Federation No. 2410980. Zayavl. 21.09.2009. Opubl. 10.02.11. Bulletin No. 4.
17. Murashev S.V., Vorobyov S. A. Processing of fresh meat amino-acid ligands for stabilization of color. // *The meat industry – 2010*, No. 10. – Page 38-40.