

**Устименко І.М., Баль-Прилипка Л.В., Ніколаєнко М.С.,
Менчинська А.А., Слободянюк Н.М., Баль І.М.,
Ізраєлян В.М., Голембовська Н.В., Іванюта А.О.**

ХАРЧОВА ХІМІЯ

Навчальний посібник

Київ

2026

УДК 664.1/.9:54

Т 38

*Рекомендовано до видання рішенням вченої ради
Національного університету біоресурсів і природокористування України
(Протокол № 7 від 26.02.2026 року)*

Рецензенти:

Хомічак Л.М., доктор технічних наук, професор, член-кореспондент НААН, директор Інституту продовольчих ресурсів НААН України.

Пасічний В.М., доктор технічних наук, професор кафедри технології м'яса і м'ясних продуктів Національного університету харчових технологій МОН України.

Сердюк М.Є., доктор технічних наук, професор кафедри стандартизації та сертифікації сільськогосподарської продукції Національного університету біоресурсів і природокористування України МОН України.

Т 38 Харчова хімія: Навчальний посібник / І. М. Устименко [та ін.]. – Київ: РВВ НУБіП України, 2026. – 264 с.

Під час підготовки навчального видання було використано інструменти штучного інтелекту, зокрема ChatGPT, з метою як допоміжні засоби для мовностилістичного редагування тексту, уточнення формулювань та покращення логічної зв'язності викладу матеріалу.

ISBN

Зміст навчального посібника відповідає навчальній програмі дисципліни «Харчова хімія». Навчальний посібник буде корисний здобувачам вищої освіти та викладачам закладів вищої освіти.

© І.М. Устименко, Л.В. Баль-Прилипко, М.С. Ніколаєнко, А.А. Менчинська,
Н.М. Слободянюк, І.М. Баль, В.М. Ізраєлян,
Н.В. Голембовська, А.О. Іванюта, 2026
© НУБіП України, 2026

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ



УСТИМЕНКО ІГОР МИКОЛАЙОВИЧ

Кандидат технічних наук, доцент, член-кореспондент Міжнародної академії освіти і науки, член спільної Ради молодих учених Національної академії наук вищої освіти України та Міжнародної академії освіти і науки, доцент кафедри технології м'ясних, рибних та морепродуктів Національного університету біоресурсів і природокористування України.

Викладає дисципліни «Харчова хімія», «Інноваційні технології в нутриціології», «Технології здорового харчування» та «Основи аюрведичного харчування».

Наукові інтереси пов'язані з розробкою та удосконаленням технології м'ясних і молочних продуктів.

Автор понад 300 наукових та навчально-методичних праць, серед яких 1 підручник, 1 посібник, 4 монографії, 13 статей, що входять до наукометричної бази Scopus, 7 розділів у закордонних колективних монографіях, 30 статей у фахових виданнях України, більше 100 тез доповідей, 25 навчально-методичних розробок. Має 90 патентів України на винаходи та корисні моделі.

Відзнаки та нагороди: Лауреат премії Київського міського голови за особливі досягнення молоді у розбудові столиці України - міста-героя Києва у номінації "наукові досягнення" (2021 р.). Подяка За заслуги перед Національним університетом біоресурсів і природокористування України та з нагоди 126-річчя з дня заснування НУБіП України (2024 р.).



БАЛЬ-ПРИЛИПКО ЛАРИСА ВАЦЛАВІВНА

Доктор технічних наук, професор, академік НАН вищої освіти України, декан факультету харчових наук, нутриціології та управління якістю Національного університету біоресурсів і природокористування України.

Автор понад 900 науково-методичних праць, у тому числі: 37 підручників, навчальних посібників, монографій; понад 400 наукових статей; понад 100 авторських свідоцтв та патентів України; понад 90 науково-методичних розробок.

Відзнаки та нагороди: Почесна Грамота Кабінету Міністрів України за вагомий особистий внесок у розвиток харчової промисловості, багаторічну сумлінну працю (№ 4313 від 12.09.2002 р.); Грамота Верховної Ради України "За заслуги перед Українським народом" (№ 744 від 21.11.2014 р.).

Нагороджена Орденом княгині Ольги III ступеня для відзначення жінок за визначні заслуги в державній, виробничій, громадській, науковій, освітянській, культурній, благодійницькій та інших сферах суспільної діяльності (№ 3723 від 19.05.2018 р.). Переможниця Всеукраїнського конкурсу "Жінка III тисячоліття" з одержанням премії у номінації "Рейтинг" (2009 р.). Нагороджена орденами "Берегиня України" міжнародного проекту "Я-Українка" (2017 р.) і "Гордість і слава України" (2018 р.). Від Академії наук вищої освіти України нагороджена: Медаллю Ярослава Мудрого (2017 р.), Орденом Ярослава Мудрого (2022 р.). Від Православної Церкви України нагороджена Медаллю "За жертвність і любов до України" (2022 р.).



НІКОЛАЄНКО МИКОЛА СТАНІСЛАВОВИЧ

Доктор філософії, доцент, доцент кафедри громадського здоров'я та нутриціології Національного університету біоресурсів і природокористування України.

Наукові інтереси пов'язані з дослідженням впливу харчування на здоров'я людини та технологіями створення продуктів спеціального призначення.

Автор понад 100 науково-методичних праць, у тому числі 13 монографій, підручників; більше 37 наукових статей.



МЕНЧИНСЬКА АЛІНА АНАТОЛІВНА

Кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри технології м'ясних, рибних та морепродуктів Національного університету біоресурсів і природокористування України.

Викладає дисципліни «Фізико-хімічні і біохімічні основи переробки риби», «Технологія риби та морепродуктів», «Технологічні розрахунки, облік і звітність у рибопереробній галузі».

Автор понад 100 наукових праць, з яких 7 монографій, 1 підручник, 2 навчальні посібники, 10 патентів на корисну модель, 6 науково-методичних розробок.



СЛОБОДЯНЮК НАТАЛІЯ МИХАЙЛІВНА

Кандидат сільськогосподарських наук, професор, професор кафедри технології м'ясних, рибних та морепродуктів Національного університету біоресурсів і природокористування України.

Викладає дисципліни «Технологія переробки риби», «Технологія кормів для домашніх тварин».

Наукові інтереси пов'язані з удосконаленням технології кормів для домашніх тварин.

Автор 150 наукових праць, з яких 14 монографій, 2 підручники, 3 навчальні посібники, 2 авторських свідоцтва, 30 патентів.



БАЛЬ ІВАН МИКОЛАЙОВИЧ

Доктор філософії, асистент кафедри аквакультури Національного університету біоресурсів і природокористування України.

Наукові інтереси пов'язані з розробкою та удосконаленням технології рибних продуктів.

Автор понад 40 науково-методичних праць, у тому числі 1 монографія, 15 статей, 2 патенти, 8 ТУ та ТІ.



ІСРАЕЛЯН ВАЛЕНТИНА МИКОЛАЇВНА

Кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри технології м'ясних, рибних та морепродуктів Національного університету біоресурсів і природокористування України.

Викладає дисципліни «Фізико-хімічні та біохімічні основи переробки м'яса», «Технологія м'яса та м'ясопродуктів», «Актуальні проблеми галузі», «Технологія консервування і зберігання м'яса».

Автор понад 50 наукових праць, у тому числі: 2 монографій, 1 підручника, 5 патентів на корисну модель, 2 інноваційних розробок технологій для м'ясопереробної галузі України, 4 науково-методичних розробок.



ГОЛЕМБОВСЬКА НАТАЛІЯ ВОЛОДИМИРІВНА

Кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри технології м'ясних, рибних та морепродуктів Національного університету біоресурсів і природокористування України.

Викладає дисципліни «Сучасні технології зберігання і консервування риби», «Біологічно активні речовини з риби та морепродуктів», «Актуальні проблеми галузі», «Сенсорний аналіз» та «Технологія риби та морепродуктів».

Наукові інтереси пов'язані з розробкою та удосконаленням технології рибних продуктів.

Автор 250 наукових праць, з яких 12 монографій, 5 навчальних посібників, 2 підручники, 15 патентів.



ІВАНІЮТА АНАСТАСІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА

Кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри технології м'ясних, рибних та морепродуктів Національного університету біоресурсів і природокористування України.

Викладає дисципліни «Технологія продукції ресторанного господарства», «Контроль якості і безпеки продукції м'ясопереробної галузі», «Технологія полісахаридів та їх застосування в харчовій промисловості», «Кухні народів світу».

Автор понад 100 наукових праць, з яких 4 монографії, 1 підручник, 2 навчальні посібники, 7 патентів на корисну модель.

ЗМІСТ

Стор.

ПЕРЕДМОВА.....	10
РОЗДІЛ 1. ВОДА, БІЛКИ, ВУГЛЕВОДИ: ХАРАКТЕРИСТИКА, СКЛАД, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЇХ ЗМІНИ ПІД ЧАС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ.....	12
Тема 1.1. Вода. Структура. Властивості. Значення в харчових системах.....	12
1.1.1 Характеристика та хімічна структура води.....	12
1.1.2. Форми зв'язку води в харчових продуктах.....	15
1.1.3. Властивості води.....	17
1.1.4. Поняття про активність води.....	24
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	<i>33</i>
Тема 1.2. Дисперсні системи харчових продуктів. Поняття. Характеристика. Утворення.....	34
1.2.1. Поняття про дисперсні системи.....	34
1.2.2. Класифікація дисперсних систем харчових продуктів.....	34
1.2.3. Отримання дисперсних систем.....	41
1.2.4. Характеристика і властивості аерозолів, суспензій, емульсій.....	43
1.2.5. Характеристика гелеутворювачів та механізм утворення гелів.....	51
1.2.6 Види пін, механізм утворення.....	54
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	<i>60</i>
Тема 1.3. Білкові системи. Склад. Загальна характеристика.....	61
1.3.1. Класифікація та склад білків. Характеристика амінокислот.....	61
1.3.2. Біологічна роль амінокислот.....	67
1.3.3. Методи розділення та визначення амінокислот.....	68
1.3.4. Зв'язки в білковій молекулі.....	70
1.3.5. Просторові структури білків.....	71
1.3.6. Характеристика білків харчових продуктів.....	73
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	<i>77</i>
Тема 1.4. Білки. Фізико-хімічні та функціональні властивості.....	78
1.4.1. Фізико-хімічні властивості білків.....	78
1.4.2. Функціональні властивості білків.....	89
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	<i>92</i>

Тема 1.5. Ліпіди. Склад. Загальна характеристика.	93
1.5.1. Загальна характеристика ліпідів харчових продуктів.....	93
1.5.2. Класифікація ліпідів.....	93
1.5.3. Жирнокислотний склад жирів та олій.....	105
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	111
Тема 1.6. Ліпіди. Зміни в ході технологічного процесу та зберігання.....	112
1.6.1. Основні зміни ліпідів в ході технологічної обробки.....	112
1.6.2. Зміни ліпідів у процесі варіння.....	117
1.6.3. Зміни, що протікають у ліпідах у процесі смаження.....	117
1.6.4. Зміни фритюрних жирів.....	118
1.6.5. Зміни органолептичних показників якості ліпідів у ході технологічного обробляння.....	120
1.6.6. Види псування жирів.....	120
1.6.7. Чинники впливу на зміни ліпідної компоненти під час зберігання..	122
1.6.8. Стабілізація жировмісних харчових продуктів.....	122
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	123
Тема 1.7. Вуглеводи. Характеристика та властивості.....	124
1.7.1. Фізіологічні функції і харчова цінність вуглеводів.....	124
1.7.2. Класифікація вуглеводів.....	126
1.7.3. Властивості моносахаридів.....	128
1.7.4. Характеристика та властивості олігосахаридів.....	130
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	132
Тема 1.8. Вуглеводи. Фізико-хімічні перетворення.....	133
1.8.1. Зміни властивостей цукру та цукристих речовин, що протікають під впливом технологічних чинників.....	133
1.8.2. Гідроліз дисахаридів.....	138
1.8.3. Карамелізація цукрів.....	140
1.8.4. Процес меланоїдиноутворення.....	142
1.8.5. Бродіння вуглеводів.....	147
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	148
РОЗДІЛ 2. ПОЛІСАХАРИДИ, ФЕНОЛЬНІ СПОЛУКИ, ХАРЧОВІ КИСЛОТИ, МІНЕРАЛЬНІ РЕЧОВИНИ, ФЕРМЕНТИ: ХАРАКТЕРИСТИКА, СКЛАД, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЇХ ЗМІНИ ПІД ЧАС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ.....	149

Тема 2.1. Полісахариди. Будова. Загальна характеристика.....	149
2.1.1 Загальна характеристика крохмалю, будова крохмального зерна.	150
2.1.2. Модифіковані види крохмалю. Властивості, характеристика.....	152
2.1.3. Характеристика целюлози та її похідних.....	158
2.1.4. Пектини та інουλін.....	159
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	164
Тема 2.2. Полісахариди. Крохмаль та пектинові речовини: основні властивості.....	165
2.2.1. Основні властивості крохмалю.....	165
2.2.2. Властивості крохмальних клейстерів.....	169
2.2.3. Властивості пектинових речовин.....	171
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	172
Тема 2.3. Фенольні сполуки харчової продукції та сировини.....	173
2.3.1. Фенольні сполуки. Загальні відомості.....	173
2.3.2. Класифікація і номенклатура фенольних сполук.....	173
2.3.3. Мономерні сполуки.....	174
2.3.4. Димерні сполуки.....	180
2.3.5. Полімерні сполуки.....	190
2.3.6. Хімічні та біотехнологічні властивості фенольних сполук.....	191
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	192
Тема 2.4. Харчові кислоти. Характеристика. Властивості.....	193
2.4.1. Харчові кислоти. Поняття.....	193
2.4.2. Властивості харчових кислот.....	198
2.4.3. Характеристика харчових кислот.....	200
2.4.4. Кислоти в харчових системах.....	203
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	204
Тема 2.5. Вітаміни. Значення в харчуванні. Характеристика.....	205
2.5.1. Значення вітамінів в харчуванні людини.....	205
2.5.2. Водорозчинні вітаміни.....	207
2.5.3. Жиророзчинні вітаміни.....	219
2.5.4. Характеристика вітамінних сполук та антивітамінів.....	226
2.5.5. Стабільність вітамінів до руйнування.....	230
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	230

Тема 2.6. Мінеральні речовини. Характеристика. Роль в організмі людини.....	231
2.6.1. Роль мінеральних речовин в організмі людини.....	231
2.6.2. Роль окремих макроелементів в організмі людини та вміст в харчових продуктах.....	233
2.6.3. Роль окремих мікроелементів в організмі людини та вміст в харчових продуктах.....	240
2.6.4. Вплив технологічної обробки на мінеральний склад харчових продуктів.....	249
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	251
Тема 2.7. Ферменти. Ферментні препарати.....	252
2.7.1. Загальна характеристика та класифікація ферментів.....	252
2.7.2. Гідролази. Механізм їх дії і значення харчових технологій.....	253
2.7.3. Оксидоредуктази. Механізм їх дії та роль у харчових технологіях..	255
2.7.4. Характеристика ферментних препаратів.....	258
<i>Питання для самоперевірки.....</i>	262
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	263

ПЕРЕДМОВА

Метою вивчення навчальної дисципліни «Харчова хімія» – є отримання здобувачами необхідних знань про склад, природу, будову та перетворення неорганічних і органічних сполук, склад харчової сировини, продуктів її переробки та хімічних перетворень, які протікають при виробництві, зберіганні, і ознайомлення із сучасними методами досліджень.

У результаті вивчення дисципліни **здобувач вищої освіти повинен знати:**

- термінологію та основні поняття харчової хімії;
- хімічний склад харчової сировини та продукції згідно нормативним документам;
- основні хімічні, фізико-хімічні процеси складових харчової сировини та продукції, що можуть виникати під дією технологічних чинників та факторів;
- методи якісного та кількісного аналізу речовин неорганічного та органічного походження харчової сировини та продукції.

Навчальна дисципліна «Харчова хімія» є важливою складовою професійної підготовки здобувачів вищої освіти спеціальності «Громадське здоров'я», оскільки формує фундаментальні знання про хімічну природу харчових продуктів як ключового чинника збереження та зміцнення здоров'я населення.

У сучасних умовах зростання аліментарно-залежних захворювань, поширення фальсифікації продукції, впливу екологічних та технологічних факторів на якість харчування, фахівець у сфері громадського здоров'я повинен розуміти хімічні механізми формування харчової цінності, безпечності та стабільності продуктів. Знання закономірностей хімічних і фізико-хімічних процесів, що відбуваються під час виробництва, зберігання та реалізації харчової продукції, є необхідною умовою для проведення ефективного санітарно-гігієнічного моніторингу та оцінювання ризиків для здоров'я населення.

Опанування дисципліни сприятиме формуванню у здобувачів вищої освіти системного бачення взаємозв'язку між складом харчових продуктів, технологічними процесами їх виробництва та впливом на організм людини. Особлива увага приділяється питанням хімічної безпеки харчових продуктів, контролю якості, виявлення потенційно небезпечних речовин та інтерпретації результатів лабораторних досліджень у контексті профілактики неінфекційних захворювань.

Таким чином, дисципліна «Харчова хімія» забезпечує наукове підґрунтя для подальшого вивчення гігієни харчування, епідеміології, оцінки ризиків, управління якістю та безпечністю харчових продуктів, що є необхідним для професійної діяльності фахівців у сфері громадського здоров'я.

Особистий внесок співавторів: Устименко І.М. – передмова; розділ 1, тема 1.1 (пп. 1.1.1–1.1.4), тема 1.2 (пп. 1.2.1–1.2.3); Баль-Прилипко Л.В. – розділ 1, тема 1.2 (пп. 1.2.4–1.2.6), тема 1.3 (пп. 1.3.1–1.3.3); Ніколаєнко М.С. – розділ 1, тема 1.3 (пп. 1.3.4–1.3.6), тема 1.4 (пп. 1.4.1–1.4.2); Менчинська А.А. –

розділ 1, тема 1.5 (пп. 1.5.1–1.5.3), тема 1.6 (пп. 1.6.1–1.6.4); Слободянюк Н.М. – розділ 1, тема 1.6 (пп. 1.6.5–1.6.8), тема 1.7 (пп. 1.7.1–1.7.4); Баль І.М. – розділ 1, тема 1.8 (пп. 1.8.1–1.8.5), загальне наукове редагування розділу 1; Ізраєлян В.М. – розділ 2, тема 2.1 (пп. 2.1.1–2.1.4), тема 2.2 (пп. 2.2.1–2.2.3); Голембовська Н.В. – розділ 2, тема 2.3 (пп. 2.3.1–2.3.6); Іванюта А.О. – розділ 2, теми 2.4–2.7 (пп. 2.4.1–2.7.4).

РОЗДІЛ 1. ВОДА, БІЛКИ, ВУГЛЕВОДИ: ХАРАКТЕРИСТИКА, СКЛАД, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЇХ ЗМІНИ ПІД ЧАС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Тема 1.1. Вода. Структура. Властивості. Значення в харчових системах

1.1.1 Характеристика та хімічна структура води

Хімічна формула води – H_2O . Вода містить міцні ковалентні зв'язки які утримують два атоми гідрогену і один атом кисню разом (рис.1.1).

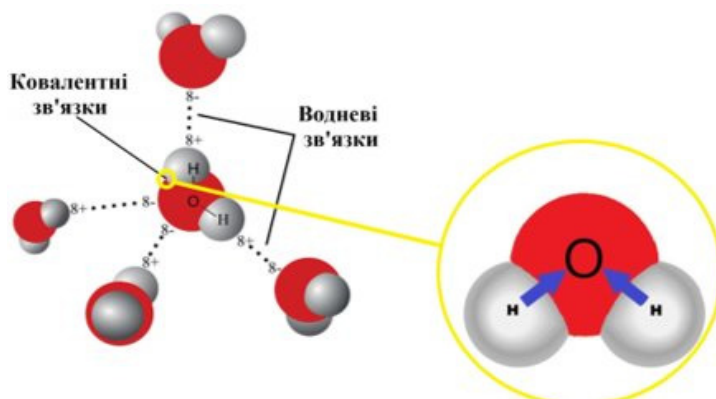


Рис. 1.1. Ковалентні та водневі зв'язки в молекулах води

Кисень можна вважати центром з кутом зв'язку 105° між двома атомами гідрогену в рідкій воді і більшим кутом 109° між гідрогенами в льоді (рис. 1.2).

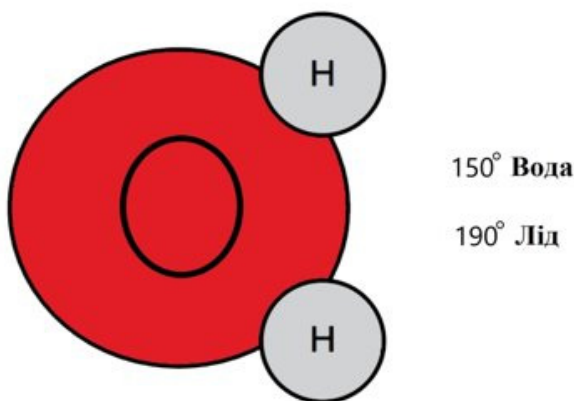


Рис. 1.2. Кут зв'язку води та льоду

Зв'язки між киснем і кожним атомом гідрогену є полярними, що мають 40% іонного характеру. Це означає, що електрони зовнішньої оболонки є нерівномірно розподілені між атомами кисню та гідрогену, атомом кисню залучає їх сильніше, ніж кожен атом гідрогену.

В результаті кожен атом гідрогену позитивно заряджений, а кожен атом кисню негативно заряджений. Тому вони здатні утворювати водневі зв'язки.

Унікальні властивості води обумовлені її здатністю утворювати чотири водневих зв'язків між молекулами і одну гідрофобну взаємодію, в результаті яких виникають сильні міжмолекулярні зв'язки, що призводять до утворення асоціацій (рис. 1.3).

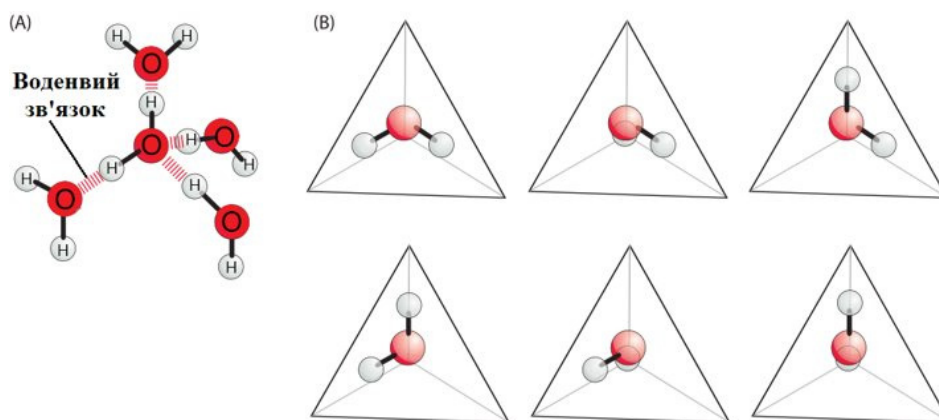


Рис. 1.3. Модель гідрофобного ефекту:

А – модель можливих орієнтацій молекул води в тетраедричній сітці.

В – різне розташування молекули води, яке дозволяє утворювати водневі зв'язки з сусідніми молекулами води.

Водневі зв'язки розташовані в напрямках вершин, які на рисунку не зайняті атомами гідрогену

При цьому два водневих зв'язків включають два атома гідрогену молекули води, а дві інші – неспарені електрони кисню і два атоми гідрогену сусідніх молекул, тому можуть виступати одночасно в ролі донора і акцептора електронів в процесі утворення водневих зв'язків.

У цьому випадку одна із взаємодіючих молекул отримує надлишковий позитивний заряд, набуваючи «кислотні властивості», а інша – негативний заряд і «лужні» властивості. В результаті молекули, з'єднані водневим зв'язком, здатні утворювати більш міцні зв'язки з іншими молекулами.

Водневий зв'язок слабкий у порівнянні з хімічними зв'язками, такими як ковалентні або іонні, але це важливо оскільки він має значний кумулятивний вплив на властивості речовини, в якій він знаходиться.

Вода може утворюватися чотирьма водневими зв'язками (кисень може зв'язуватися гідрогеном з двома атомами гідрогену).

Водневі зв'язки між гідрогеном і киснем є загальними не лише між молекулами води, а й між багатьма іншими типами молекул, які важливі в сировині та харчових продуктах, таких як цукор, крохмалі, пектини та білки.

Кожен атом гідрогену може утворювати один водневий зв'язок, проте атом кисню може утворити два, що призводить до тривимірної сітки льоду (рис. 1.4.).

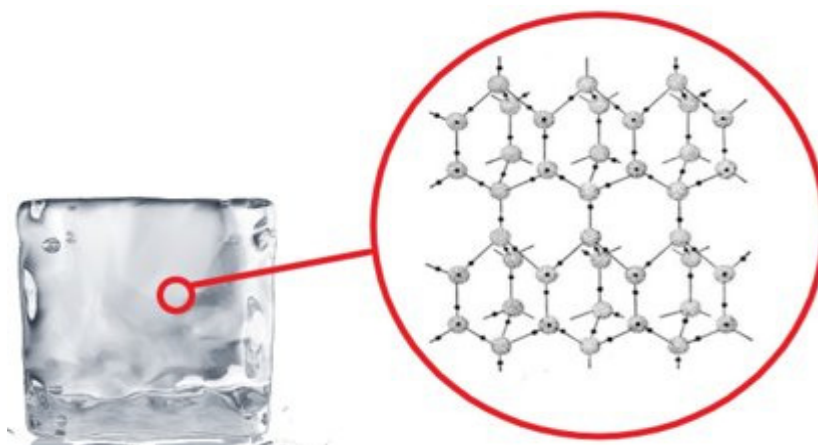


Рис. 1.4. Трьохвимірна сітка льоду

Структура льоду динамічна, а водневі зв'язки постійно руйнуються з подальшим перетворення між різними молекулами води.

Рідка вода також містить водневі зв'язки і тому має різноманітні впорядковані структури, які постійно змінюються у міру розриву та реформування водневих зв'язків.

У рідкій воді близько 80 % молекул води бере участь у водневих зв'язках при 100 °С, тоді як 90% бере участь у рідкій воді при 0 °С.

Оскільки рідка вода має менший кут зв'язку, ніж лід, молекули можуть бути упаковані між собою щільніше, і тому середня кількість найближчих сусідів вища для води, ніж для льоду.

На середню відстань між молекулами води також впливає температура. Відстань збільшується з підвищенням температури, оскільки молекули мають більше кінетичної енергії і можуть рухатись швидше і далі при більш високих температурах (рис. 1.5).

Це впливає на густину води, але координаційне число має значно більший ефект. Лід має менш щільну структуру, ніж вода, оскільки молекули мають меншу упорядкованість і не можуть бути розміщені разом так щільно, як вода.

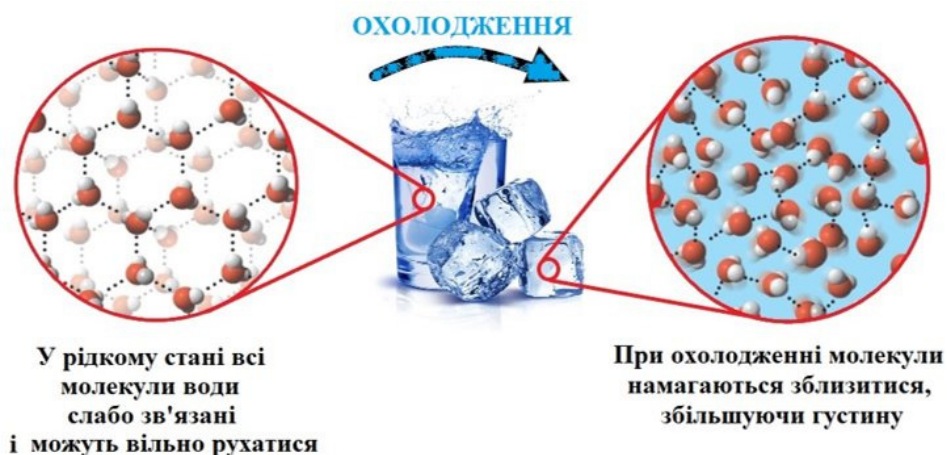


Рис. 1.5. Упорядкування молекул води

У міру замерзання води її густина зменшується, а об'єм збільшується приблизно на 9 %. Дане явище слід враховувати при заморожуванні продуктів з високим вмістом води. Контейнери і обладнання повинні бути підібрані з урахуванням збільшення об'єму заморожуваного продукту. Дане збільшення обсягу також сприяє пошкодженню структури м'яких плодів при заморожуванні.

При нагріванні води вище за 4 °C відбувається збільшення середньої відстані між молекулами та незначне зменшення густини. Коли лід піддається вакууму, а потім нагрівається, він перетворюється на пару без проходження рідкої фази. Це явище відоме як **сублімація** і є основою для методу переробки харчових продуктів, відомого як сублімаційне сушіння.

Кава є прикладом харчового продукту, який сушать ліофільно. Кавові зерна заморожують, а потім піддають вакууму, при цьому видаляється майже вся вода.

Вода – складова частина всієї сировини, харчових продуктів. Технологічні властивості, інтегральний показник якості і терміни зберігання харчових продуктів багато в чому залежать від властивостей, кількості і стану (форма і енергія зв'язку, активність) води.

Вода міститься майже у всіх продуктах харчування. Вода впливає на структуру харчових продуктів, що можна побачити при порівнянні винограду та родзинок (сушений виноград), або свіжий і в'ялий салат. Вода надає чітку текстуру фруктам та овочам, а також впливає на сприйняття ніжності м'яса. Для деяких харчових продуктів, таких як снеки, сіль або цукор, нестача води є важливим аспектом їх якості і вміст води у даних продуктах є важливим для підтримки якості.

Майже всі методи обробки харчових продуктів передбачають використання води: заморожування, сушіння, емульгування, виготовлення хліба, загущення крохмалю та виготовлення пектинових гелів і т.п.

Крім того, оскільки бактерії не можуть розвиватися без участі води, вміст води має значний вплив на підтримку якості їжі. Це пояснює чому заморожування, зневоднення або концентрація продуктів збільшує термін придатності та гальмує розмноження бактерій.

Вода важлива як розчинник або диспергуюче середовище. Кислоти та луги іонізуються у воді; вода також необхідна для біо- та хімічних реакцій, реакцій за учасі ферментів, наприклад гідроліз вуглеводів. Вода слугує як нагріваючим та охолоджуючим середовищем у технологіях харчової продукції.

Оскільки вода має безліч функцій, які важливі для вас як фахівців у сфері харчових технологій. При модифікації вмісту води у їжі, необхідно розуміти дані функції по порядку, так як можливо прогнозувати зміни, які можуть виникнути під час технологічних операцій.

1.1.2. Форми зв'язку води в харчових продуктах

Вода – унікальна рідина, властивості якої різко відрізняються від властивостей всіх відомих речовин на Землі.

Класифікація форм зв'язку води в матеріалах, що враховує природу виникнення зв'язку і енергію взаємодії, запропонована П. А. Ребіндером.

Всі **форми зв'язку** розподілені на три групи:

- хімічна;
- фізико-хімічна,
- фізико-механічна.

Відповідно до цієї класифікації розрізняють наступні **види зв'язаної води**:

- хімічно зв'язана
- адсорбційно зв'язана,
- вода макро- і мікрокапілярів;
- осмотично зв'язана вода,
- вільно утримана каркасом тіла (ім-мобілізаційна).

Дана класифікація була істотно доповнена і розширена Е. Д. Козаковим з урахуванням ролі води в біологічних і біохімічних процесах.

Таким чином, вода в продукті може перебувати у вільному і зв'язаному стані.

Вільна вода за своїми властивостями наближається до звичайної (рідкої) води. Вона легко видаляється з продукту при висушуванні, віджиманні, пресуванні, замерзає при температурі близько 0 °С.

Вільна вода доступна для перебігу біохімічних, хімічних і мікробіологічних реакцій.

Властивості зв'язаної води:

- не можливо механічним впливом видалити з продукту;
- точка замерзання більша за мінус 40 °С;
- не виступає у якості розчинника.

Хімічно зв'язана вода має дуже міцний зв'язок і не видаляється при висушуванні, вона входить до складу молекул.

Її можна видалити тільки в результаті реакцій, що супроводжуються виділенням води (меланоїдиноутворення, карамелізація та ін.).

Фізико-хімічно зв'язана вода поділяється на воду, зв'язану моно- і полімолекулярною адсорбцією. Вологість на рівні мономолекулярної адсорбції (3...6%) мають продукти сублімаційного сушіння – швидкорозчинна кава, овочеві та фруктові порошки.

Вода, зв'язана мономолекулярною адсорбцією, не є розчинником і не бере участі в хімічних реакціях, не замерзає при температурах, близьких до абсолютного нуля. Вологість на рівні полімолекулярної адсорбції (6...14%) характерна для багатьох сухих продуктів (харчові концентрати, борошно, крупи і т. п.).

У продуктах з вологістю на рівні полімолекулярної адсорбції неможливе мікробіологічне зростання, але можуть відбуватися ферментативні процеси і реакції меланоїдиноутворення (потемніння, зміна запаху і ін.).

Осмотичний зв'язок води обумовлений тим, що тиск пари над розчином нижче, ніж над розчинником (вільної водою).

Осмотично зв'язана вода дифундує у вигляді рідини через напівпроникні мембрани живих клітин внаслідок різниці концентрацій всередині і поза клітиною.

До осмотично зв'язаної води відносять і воду набухання, і структурну воду, утримувану при формуванні гелів.

До фізико-механічно зв'язаної води відносять воду мікро-і макрокапілярів. Капілярно зв'язана вода утримується за рахунок виникнення адсорбційного зв'язку мономолекулярного шару під стінками капіляра і зниження тиску пари над увігнутим меніском в капілярі в порівнянні з тиском пари над плоскою поверхнею вільної води.

При механічному пошкодженні цієї системи у продуктах, наприклад, при нарізанні м'яса, риби, овочів частково втрачається їх клітинний сік.

Капілярна й осмотично зв'язана вода у свіжих плодах і овочах складає до 95 %, у м'ясах тварин і риб знаходиться 45...55 % осмотично зв'язаної води, 40...45% – капілярної і 6,7...7,5 % – адсорбційної.

Деякі харчові продукти добре поглинають з навколишнього середовища або виділяють пари води і летких речовин. Цей процес називається **сорбція**. Окремі випадки: **адсорбція** – поглинання речовин з розчинів або газів поверхнею твердого тіла; **абсорбція** – поглинання речовин із суміші газів рідиною у всьому обсязі; **десорбція** – зворотний процес переходу речовин з поверхневого шару в навколишнє середовище.

1.1.3. Властивості води

Вода – проста сполука має молекулярну масу приблизно рівну 18,02 і може існувати в станах рідини, пари і льоду, що характеризуються наступними показниками фазових переходів (табл. 1.1.).

Таблиця 1.1. Фізичні властивості води

Показник	Значення
Температура замерзання (плавлення) за тиску 101,3 кПа, °C	0,00
Температура кипіння за тиску 101,3 кПа, °C	100,00
Потрійна точка	
температура, °C	0,01
тиск, Па (мм рт. ст.).	611,7 (4,58)
Теплота, кДж/моль (ккал/моль)	
плавлення за 0°C	6,01 (1,435)
пароутворення за 100°C	40,63 (9,704)
сублімації за 0°C	50,91 (12,16)

Теплові властивості води. Рідка вода має найбільшу теплоємність (4,18 кДж (кг/°K) Велика теплоємність води робить воду відмінним переносником енергії. Вода переносить тепло і пом'якшує вплив тепла.

Наприклад, овочеві напівфабрикати, розігріті на пательні, можуть пригоріти, але у випадку оточення їх водою гарантує рівномірний розподіл тепла.

Вода також більш ефективно передає тепло, тому, наприклад картопля нагрівається швидше в киплячій воді, ніж наприклад, у духовій шафі.

Оскільки вода має більш високу питому теплоємність, ніж інші речовини, вона нейтралізує зміни температури. Для підвищення температури 1 граму води потрібно більше енергії, ніж 1 граму жиру.

Наприклад, олія нагрівається в два рази швидше, ніж вода, при тій же кількості тепла.

Таким чином більшість методів засновані на використанні води для передачі тепла:

- кип'ятіння;
- тушкування;
- приготування на пару.

У методах сухого нагрівання використовують тепло у формі випромінювання і включають:

- запікання;
- смаження.

У мікрохвильовій печі використовуються методи сухого і вологого тепла. Мікрохвильові печі є формою випромінювання, яке нагріває молекули води в їжі, а потім нагріває саму їжу.

Теплова обробка продуктів в потоці електромагнітного випромінювання інфрачервоного спектра заснована на тому, що вільна вода, яка міститься в напівфабрикатах, інтенсивно поглинає ІЧ-випромінювання з довжиною хвилі 0,75...2,5 мкм, нагріваючи поверхневий шар продукту.

Варка продукту вологою насиченою парою заснована на конденсації пари на поверхні продукту і передачі продукту прихованої теплоти пароутворення.

Тривалість варіння продуктів парою при атмосферному тиску приблизно на 50 % більша в порівнянні з варінням у воді.

Точка кипіння та замерзання. Воду можуть не піддавати кипінню, проте окремі молекули води отримують достатньо енергії, щоб вийти з рідини у вигляді пари. Якщо рідина знаходиться в закритій ємності, в рівновазі деякі молекули завжди випаровуються, а молекули пари – конденсуються, тому загальних змін у системі не відбувається.

Пар (газоподібні молекули), що вийшли з рідкого стану, чинять тиск на поверхню рідини, відомий як тиск пари.

У випадку високого тиску пари, рідина легко випаровується і більшість молекул існує у стані пари, при цьому температура кипіння низька.

Також, за низького тиску пари, рідина випаровується не інтенсивно, При цьому у стані пари існує мало молекул.

Температура кипіння для даної рідини вище. Вода закипає, коли тиск пари досягає зовнішнього тиску.

Тиск пари зростає із збільшенням температури. При більш високих температурах молекули мають більше енергії і їм легше подолати сили, що утримують їх в рідині і випаровуються.

Тиск пари зменшується з додаванням розчинних речовин, таких як сіль або цукри. Фактично розчинені речовини розбавляють воду, а отже, доступних молекул води менше для випаровування.

Сили тяжіння розчинених речовин також обмежує випаровування. Зниження тиску пари (тиск газу над рідиною) збільшує температуру кипіння.

Це пов'язано з тим, що тиск пари знижується при певній температурі. Зовнішній тиск не змінюється за вмісту у воді солі або цукру, так як молекулам важче випаровуватися.

Отже, температура, при якій тиск пари становить такий же, як зовнішній тиск (температура кипіння) буде вищим.

Один моль сахарози підвищує температуру кипіння на 0,52 °C і 1 моль солі підвищує температуру кипіння до 104 °C. Сіль чинить подвійну дію на воду, у порівнянні із сахарозою, оскільки вона іонізована, і для кожної моль солі припадає 1 моль іонів натрію та 1 моль хлоридних іонів.

Подібним чином солі та цукри знижують температуру замерзання води. Наприклад, зовнішній тиск підвищується при нагріванні у скороварці або реторт-пакетах, температура кипіння підвищується.

Вода як розчинник. Вода може діяти як розчинник та структурувати макромолекули за рахунок внутрішнього зв'язку та гідрофільних та гідрофобних взаємодій.

Споживачі сприймають смак готової продукції, який залежить від виду розчинених речовин таких як цукор, солі, кислоти та інші ароматичні з'єднання, і, як наслідок, від їх підвищеної здатності впливати на рецептори смаку.

М'яка вода володіє більшою розчинною здатністю у порівнянні з жорсткою. Це пов'язано з тим, що жорстка вода вже розчинила певну кількість речовин і, отже, буде розчиняти менше харчових речовин і ароматизаторів.

Показники жорсткості води наведено в табл. 1.2.

Таблиця 1.2. Показники жорсткості води

Назва	Одиниця вимірювання жорсткості води		
	Грейн на галлон GPG	Міліграм на літр, мг/л	Міліграм-еквівалент на літр, мг-екв/л
Мягка	< 1,0 gpg	< 17,1 мг/л	< 0,35 мг-екв/л
Низький рівень жорсткості	1,0 - 3,5 gpg	17,1 - 60 мг/л	0,35 - 1,2 мг-екв/л
Середній рівень жорсткості	3,5 - 7,0 gpg	60 - 120 мг/л	1,2 - 2,4 мг-екв/л
Жорстка	7,0 - 10,5 gpg	120 - 180 мг/л	2,4 - 3,6 мг-екв/л
Дуже жорстка	> 10,5 gpg	> 180 мг/л	> 3,6 мг-екв/л

Вода може виявляти тимчасову жорсткість через вміст заліза або іонів бікарбонату кальцію та магнію. Воду можна пом'якшувати шляхом кип'ятіння (розчинні бікарбонати осідають при кип'ятінні і залишають накипи) і нерозчинні карбонати можуть бути видалені з води.

Тверду воду не можна пом'якшувати тривалим кип'ятінням, оскільки вона також містить сульфати кальцію або магнію (CaSO_4 або MgSO_4), а також інші солі, які є не осідають.

Наприклад органолептичні показники якості таких напоїв, як чай і кава, бобових, круп, м'яса погіршуються через використання жорсткої води для їх приготування.

Наприклад, у жорсткій воді тривалість варіння овочів більша у порівнянні з тривалістю варіння у м'якій воді (табл.1.3).

Таблиця 1.3. Тривалість варіння окремих овочів у жорсткій та м'якій воді

Характеристика води	Тривалість варіння, хв.	
	морква	буряк
м'яка	40	90
тверда	46	95

Втрати вітамінів (B₁ B₂, PP) при замочуванні бобових в м'якій воді більші, ніж в жорсткій.

Тривалість варіння овочів залежить також від значень рН води (табл. 1.4)

Таблиця 1.4. Тривалість варіння овочів за різних значеннях рН води (середовища)

Буряк		Морква		Капуста	
рН води	Тривалість варіння, хв	рН води	Тривалість варіння, хв	рН води	Тривалість варіння, хв
5,70	23	6,0	15	6,1	18
4,15	60	3,7	37	3,8	40
3,60	25	2,1	17	2,2	20

Вода як розчинник бере участь у механізмі утворення м'ясних бульйонів. Певна роль в утворенні бульйону належить дифузії водорозчинних речовин з м'яса у воду при варінні м'яса.

Відбувається порушення зв'язку води з білком в результаті денатурації м'язових білків, ущільнення утворених білкових студнів при підвищенні температури варіння призводять до того, що вода, яка виділяється в міжклітинний простір частково зв'язується в процесі зварювання колагену, а значна її частина вивільняється у зовнішнє середовище.

Перехід розчинних речовин з м'яса в бульйон в результаті дифузії може бути посилений збільшенням гідромодуля (співвідношення води і м'яса).

У процесі розморожування риби у воді відбуваються наступні масообмінні процеси: маса риби збільшується на 5...10 % в результаті поглинання води, а з риби у воду переходить близько 0,25% органічних і 0,1% мінеральних речовин внаслідок дифузії.

Для гальмування процесу дифузії при розморожуванні риби в воду рекомендується додавати кухонну сіль в кількості 0,8%.

Вода також утворює розчини з мінералами і водорозчинними вітамінами. Це збільшує ймовірність того, що мінерали і вітаміни можуть потрапити із сировини у воду викликаючи втрату поживних речовин у виробленої продукції.

Наприклад, з нарізаної картоплі у воду переходить близько 10 % розчинних речовин та вітамін С, тому очищену і тим більше нарізану картоплю не рекомендується довго зберігати у воді.

Крім того, з овочів і плодів при варінні у воду переходить значна частина розчинних речовин, що містяться в клітинах, а також розчинних продуктів деструкції крохмалю, протопектину, геміцелюлози.

Також, в процесі промивання круп у воду частково переходять білки, крохмаль, цукру та інші харчові речовини. При замочуванні бобових протягом 10 год вилучається 12 % азоту.

Вода може бути розчинником для кофеїну та інших ароматичних з'єднань з чайного листя і кавових зерен. За підвищення температури збільшується кількість розчиненої речовини, яка розчиняється у воді, що пояснює, чому для приготування кави та чаю використовується гаряча вода - температура від 80 °С.

Вода розчиняє дрібні молекули, такі як солі, цукри або водорозчинні вітаміни з утворенням ненасичених, насичених та пересичених розчинів. Об'єднання розчинника і води призводить до отримання істинних, колоїдних розчинів, суспензії або емульсії.

Дані суміші відрізняються один від одного розміром або розчинністю розчинених речовин. У істинних розчинах молекули розчиненої речовини настільки малі, що повністю розчиняються і не випадають в осад. Їх не можливо відокремити фільтруванням.

Іонний розчин утворюється шляхом розчинення речовин, які іонізуються у воді, такі як солі, кислоти або луги.

Взявши в якості прикладу хлорид натрію, тверда речовина містить іони натрію (Na^+) та хлориду (Cl^-), які утримуються іонними зв'язками (рис. 1.6).

Потрапивши у воду, молекули води зменшують сили тяжіння між протилежно зарядженими іонами, іонні зв'язки розриваються, і окремі іони стають оточеними молекулами води або гідратованими.

Кожен іон зазвичай оточений шістьма молекулами води; іони рухаються незалежно один від одного.

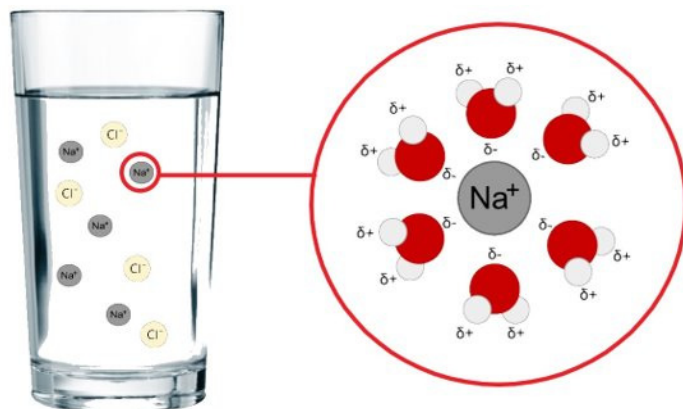


Рис. 1.6. Взаємодія іону Na^+ з молекулами води

Полярні молекули, такі як цукри, які пов'язані водневим зв'язком, розчиняються, утворюючи молекулярні розчини. Коли кристал цукру розчиняється, відбувається взаємодія водневих зв'язків і водневі зв'язки між полярними гідроксильними групами на молекулах цукру порушуються і замінюються водневими зв'язками між водою та молекулами цукру.

Таким чином, кристал цукру поступово зволожується; кожна молекула цукру оточена молекулами води. Молекули води зв'язуються гідрогеном з полярними групами на молекулах цукру. Молекули цукру вивільняються з кристалу цукру і гідратуються, так молекули води оточують їх і зв'язуються з ними водневими зв'язками. Коли відбувається взаємодія водневого зв'язку, розчинність зростає за підвищення температури.

Отже, сахароза швидше розчиняється у гарячій воді, ніж у холодній. Розчинені речовини підвищують температуру кипіння води і різке збільшення розчинності сахарози за температури вище 100 °C (температура кипіння чистої води), дозволяє визначити концентрацію сахарози шляхом вимірювання температури кипіння розчину сахарози. Дана особливість застосовується у технологіях кондитерських виробів.

Підвищення температури дозволяє більшій кількості розчиненої речовини розчинитися у воді, утворюючи насичений розчин.

Підвищення температури ще вище призводить до отримання перенасиченого розчину, який нестабільний та його охолодження повинно відбуватися поступово, щоб уникнути випадання або кристалізації розчиненої речовини. Технології кондитерських виробів, зокрема помади, засновані на створенні перенасичених розчинів.

Колоїдні розчини. Молекули, які занадто великі, щоб утворити істинні розчини, можуть диспергуватися у воді. Ті, що мають розмір частинок 1...100 нм, диспергуються, утворюючи колоїди або золі.

Прикладами можуть слугувати молекули целюлози, крохмалю, пектинових речовин, білків. Колоїдні розчини зазвичай нестійкі. Вони особливо нестійкі до таких факторів, як нагрівання, заморожування або зміна рН.

Зміна умов у стабільній дисперсії можуть бути причиною випадіння осаду або гелеутворення. Проте дані процеси є бажані в деяких випадках, наприклад, при виробництві пектинових желе.

Прикладами різних типів даних дисперсних систем включають тверді речовини в рідині або рідина в іншій рідині (заправка для салату) або тверда речовина (джем, желе, сир, масло вершкове), а також газ, який може бути включений в рідину (піна отримана з яєчного білка, зефір або збивні вироби).

Суспензії. Часточки речовин розміром більше 100 нм занадто великі, щоб утворити колоїдні розчини. Вони утворюють суспензію при змішуванні з водою. Частинки в суспензії відокремлюються протягом певного періоду у порівнянні з колоїдними розчинами.

Змішування крохмалю і води призводить до отримання суспензії, в якій зерна крохмалю розподілені у рідині.

Емульсія. Вода та жирова фаза (олія, маргарин, вершкове масло та ін.) не розчиняються одна в одній, але вони можуть диспергуватися один в одному, утворюючи емульсію (рис. 1.7 та 1.8).

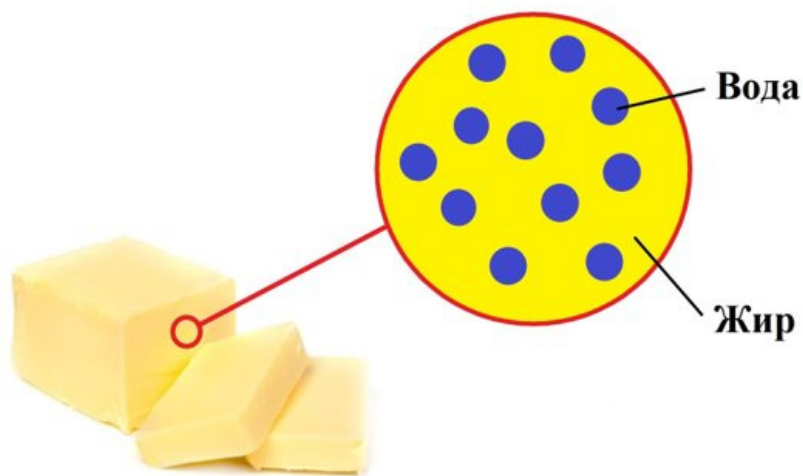


Рис. 1.7. Схематичне зображення розподілу водної фази у вершковому маслі

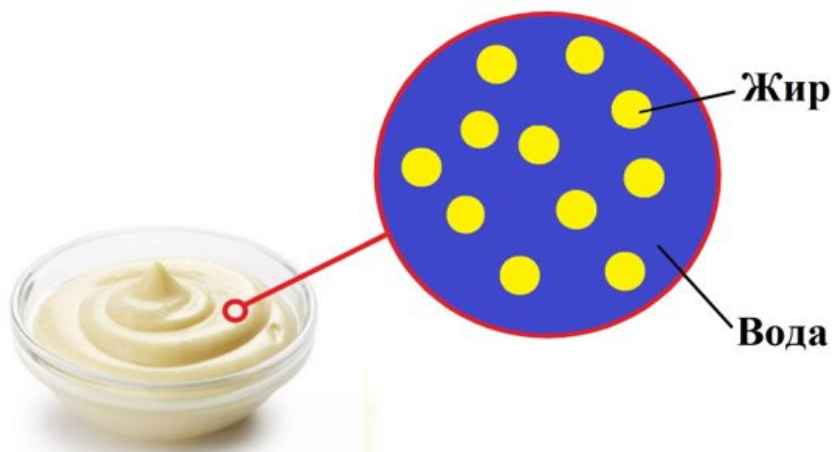


Рис. 1.8. Схематичне зображення розподілу водної фази у майонезі

Прикладами харчових емульсій можуть слугувати майонези, соуси і заправки для салатів.

Емульсії можна розділити заморожуванням, високими температурами. Гідрофобні та гідрофільні взаємодії призводять до утворення структур, в яких властивості води відрізняються від об'ємної води. Так частина води може бути настільки міцно пов'язана з харчовими інгредієнтами, що не здатна утворювати кристали льоду під час заморожування. Неможливо заморозити вода із яєчним білком у кількості 0,55 г/г, із кукурудзяним крохмалем у кількості 0,35 г/г та із целюлозою у кількості 0,16 г/г Це пов'язано із взаємодією води з білками, яка впливає на кристалізацію льоду.

Так як вода є дуже хорошим розчинником, проте властивості розчинника залежать від розчиненої речовини та взаємодії між ними молекули, наприклад, енергія змішування зволоженого пшеничного борошна збільшується при вмісті води більше 28 %.

Це пов'язано з взаємодією між водою і білковими молекулами. При вмісті води вище 28% білкові ланцюги стають рухливими, утворюється відповідна структура тіста і енергія змішування збільшується.

Крохмаль і клейковина, два основних компоненти пшеничного борошна, взаємодіють з водою за різних ступеней. У крохмалі, при вмісті води 2 %, ядерні магнітні резонанси не показують присутності протонів води.

У глютені такий ефект відбувається за вмісту води 7,5% води. Рухливість білка починається при вмісті води 0,1–0,2 г / г.

Вплив води на реологічні властивості харчової продукції. Вода впливає на реологічні властивості харчової продукції як у рідкому та твердому стані. Вода – ньютонівська рідина і її в'язкість залежить від температури.

Підвищена температура зменшує кількість водневих зв'язків і збільшує вібрацію молекул. Це призводить до зниження впливу малих молекул та іонів на в'язкість води. Підвищена концентрація розчиненої речовини збільшує в'язкість розчину.

Вода впливає на механічні властивості рослинних тканин. Гідратуючи гідрофільні сполуки, вона пластифікує структуру стінок і серединних пластин. Дана властивість забезпечує досить високий тургорний тиск в тканинах. Тургор – стан напруги, що виникає внаслідок тиску вмісту клітин на їх еластичні оболонки і тиску оболонок на вміст клітин.

1.4. Поняття про активність води

Для оцінки ступеня участі води в різних хімічних, біохімічних і мікробіологічних реакціях широко застосовують **показник – активність води** (a_w), який визначається як відношення парціального тиску водяної пари над продуктом до парціального тиску пари над чистою водою.

Схематичне зображення визначення активності води наведено на рис. 1.9.

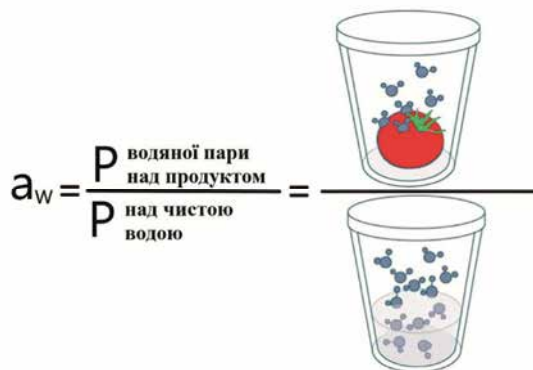


Рис. 1.9. Схематичне зображення визначення активності води

Показник «активність води» був запропонований У. Скоттом в 1953 р і в даний час широко застосовується на практиці.

Показник «активність води» визначає мікробіологічну ситуацію, характер і напрям масового обміну, інтенсивність біологічних, фізико-хімічних і хімічних процесів, що відбуваються в харчових продуктах, і тим самим характеризує їх якість, стабільність і безпеку.

З огляду на важливість і велику інформативність показника a_w , він включений в систему стандартів ISO 9000, а також використовується при аналізі ризиків по критичним контрольним точкам (ХАССП).

У країнах Євросоюзу його визначення поряд з показниками «вологість» (W) і «концентрація водневих іонів» (pH) є обов'язковим при експертизі ряду продуктів, а в США визначення a_w включено в інструкцію по контролю якості харчових продуктів і лікарських препаратів.

У вітчизняній науковій практиці часто використовують термін «рівноважна вологість», однак при цьому за активність води продукту приймають відносну вологість навколишнього середовища.

Оскільки градієнт значень активності води продукту і відносній вологості навколишнього середовища служить рушійною силою масового обміну при різних термічних і гідротермічних процесах, а також при зберіганні, дані про активність води у технологічному процесі отримання продукції необхідні для обґрунтування оптимальних режимів даного процесу.

Інше визначення термодинамічної активності запропоновано Г. Льюїсом і М. Рендоллом: «активність - це відношення при даній температурі фугітивності f речовини в конкретному стані до його фугітивності f_0 в стані, яке для зручності прийнято за стандартне», при цьому фугітивність розглядається як здатність речовини до леткості і властива матеріалам, тиск парів яких в тій чи іншій мірі відхиляється від ідеального. За умови, що ця ідеальність не надто велика, фугітивність можна замінити виміряною величиною тиску пари. Відносно води справа йде саме так, оскільки при звичайних температурах водяна пара наближається до ідеального газу. За стандартний стан водних розчинів беруть фугітивність розчинника (води).

В ідеальному випадку для розчинів діє закон Рауля:

$$a_w = n_1 / (n_1 + n_2) = p_1 / p_0 = p_{p.v.v.} / 100, \quad (1.1)$$

де n_1 і n_2 – кількість молей розчиненої речовини і розчинника в ідеальному розчині;

p_1 і p_0 – парціальний тиск парів над розчином і розчинником (водою);

$p_{p.v.v.}$ – рівноважна відносна вологість, %.

Відповідно до закону Рауля активність води повинна дорівнювати молярній частці води в розчині. Однак на практиці спостерігаються істотні відхилення від ідеального випадку.

На думку М. Карел, ці відхилення викликані декількома причинами:

- не вся вода в продукті є розчинником (наприклад, вода в мономолекулярному шарі);

- не всі розчинені речовини знаходяться в реальному розчині (частина його може бути пов'язана з іншими компонентами, наприклад, білки можуть бути пов'язані з солями або цукрами);

- взаємодії між молекулами розчиненої речовини можуть викликати відхилення від ідеальної ситуації.

Енергія зв'язку води з матеріалом (кДж / моль):

$$E = -RT \ln a_w, \quad (1.2)$$

де R – універсальна газова постійна, рівна 8,3144 кДж / (кмоль·К);

T – температура, К.

Прийнято, що активність вільної води дорівнює одиниці, а абсолютно сухої речовини – нулю (хімічно зв'язана вода не враховується).

Переміщення води в колоїдних капілярно-пористих матеріалах обумовлено наявністю градієнта потенціалу переносу, яким служить різниця значень активності води і продукту.

Величина потенціалу безпосередньо пов'язана з енергією зв'язку води в продукті.

Так, адсорбційно зв'язана вода переміщається в продукті у вигляді пари і потенціалом перенесення є парціальний тиск пари.

Вода мікро- і макрокапілярів переміщається у вигляді рідини (молекулярний перенос) або пара.

У першому випадку потенціалом перенесення служить капілярний потенціал, у другому – парціальний тиск парів води.

Осмотично зв'язана вода переміщається у вигляді рідини (дифузійне перенесення), і потенціалом є осмотичний тиск, який пов'язаний з активністю води розчину.

Для визначення активності води харчових продуктів використовують різні методи: манометричні (безпосереднє вимірювання тиску парів води в вакуумі), гігromетричні, тензометричні і т.д.

Графік залежності вологості від активності води при даній температурі називається ізотермою сорбції.

Для більшості харчових продуктів ізотерми мають так званий S-подібний характер (рис. 1.10).

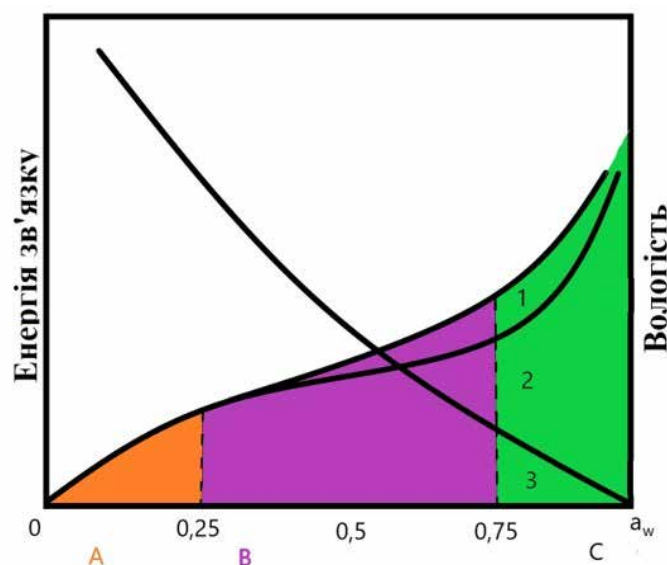


Рис. 1.10. Гіпотетична крива ізотерми сорбції парів води продуктом:
1 – десорбція; 2 – адсорбція; 3 – енергія зв'язку

На рис. зона А характеризує область, в якій вода міцно з'язана мономолекулярною адсорбцією, вона характерна для продуктів з низькою вологістю, наприклад продуктів сублімаційного сушіння.

Зона В характеризує область, де вода менш міцно з'язана (полімолекулярна адсорбція) і вже можуть відбуватися, хоча і дуже повільно, ферментативні реакції.

Зона С – область слабкозв'язаної води, в якій можуть протікати мікробіологічні та інші види реакцій псування продукту, інтенсивність яких залежить від рівня активності води.

За ізотермою можна прогнозувати поведінку матеріалу або продукту при зміні відносної вологості навколишнього середовища, інтенсивність різних хімічних і біохімічних реакцій, структурні і структурно-механічні властивості самого продукту і т. д

На рис. 1.11 наведені графіки залежності інтенсивності життєдіяльності мікроорганізмів, швидкості реакцій окиснення, неферментативного потемніння, ферментативних процесів, структурних і структурно-механічних властивостей самого продукту від рівня активності води.

Існують загальноприйняті граничні області значення активності води, що характеризують інтенсивність тих чи інших реакцій псування харчових продуктів. Так, процес окислення ліпідів прискорюється при низьких значеннях активності води (до 0,2), при 0,3 він досягає мінімуму, при значеннях a_w більше 0,5 поступово прискорюється.

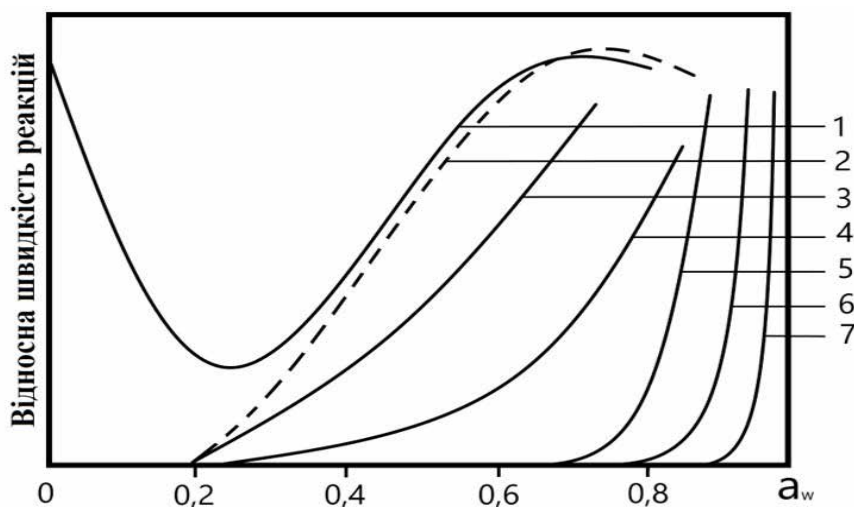


Рисунок 1.11. Вплив активності води на інтенсивність процесів, що викликають псування продуктів (по Т. Лабуза): 1– окислення ліпідів; 2 – неферментативне потемніння; 3 – гідролітичні реакції; 4 – ферментативна активність; 5 – розвиток плісняви; 6 – розвиток дріжджів; 7– розвиток бактерій.

Максимум розвитку реакцій неферментативного потемніння доводиться на інтервал 0,5...0,7, а ферментативні процеси починають розвиватися і прискорюються при значеннях активності води більш 0,7.

Для харчової продукції сублімаційного сушіння вміст води вважається оптимальним на рівні мономолекулярного шару, оскільки вода в ньому

настільки міцно зв'язана, що не може переміщатися, вона не є розчинником і не здатна до реакцій.

Видалення води мономолекулярної адсорбції при сушінні в деяких випадках прискорює реакції псування, наприклад окислення ліпідів. Це пов'язано зі зміною активності каталізаторів даної реакції, яка в воді нижче, ніж в жирі.

Однією з причин вважається видалення гідратної оболонки з металів, які каталізують процес окислення.

Збільшення вмісту вологи продуктів сублімаційного сушіння вище мономолекулярного шару призводить до утворення полімолекулярних шарів, вода яких вже може брати участь в хімічних реакціях неферментативного потемніння.

Особливий інтерес представляють дані про життєдіяльність мікроорганізмів при різних рівнях a_w (табл. 1.5).

Таблиця 1.5. Мінімальні значення активності води, необхідні для розвитку мікроорганізмів (по Дж. Троллер)

Мікроорганізми	a_w	Мікроорганізми	a_w
Пліснява		Дріжджі	
Monascus (Xeromyces) bisporus	0,61	Saccharomyces rouxii	0,62
Eurotium echinulatum	0,62	Saccharomyces builii	0,80
Chrysosporium foetidum	0,69	Debaryomyces hansenii	0,83
Aspergillus conicus	0,70	Saccharomyces cerevisiae	0,90
Eremascus albus	0,70	Бактерії	
Eurotium (Aspergillus) amstelodami	0,70	Halobacterium halobium	0,75
Eurotium rubrum	0,70	Micrococcus halodenitrificans	0,86
Chrysosporium xerophilum	0,71	Slaphylococcus aureus	0,86
Eurotium chevalieri	0,71	Vibrio costicolus	0,86
Eurotium repens	0,71	Bacillus subtilis	0,90
Eurotium carnyi	0,74	Bacillus stearothermophilus	0,93
Eurotium herbariorum	0,74	Micrococcus lysodeikticus	0,93
Aspergillus candidus	0,75	Clostridium botulinum type B	0,94
Aspergillus restrictus	0,75	Microbacterium spp.	0,94
Wallemia sebi (Sporendonema epizoum)	0,75	Vibrio parahaemolyticus	0,94
Aspergillus niger	0,77	Aerobacter aerogenes	0,94
Aspergillus ochraceus	0,77	Bacillus cereus	0,95
Eremascus fertilis	0,77	Bacillus megaterium	0,95
Aspergillus flavus	0,78	Clostridium botulinum type A	0,95
Aspergillus sydowii	0,78	Clostridium perfringens	0,95
Aspergillus tamaris	0,78	Escherichia coli	0,95
Aspergillus terreus	0,78	Lactobacillus viridescens	0,95
Aspergillus versicolor	0,78	Salmonella spp.	0,95
Emericella (Aspergillus) nidulans	0,78	Clostridium botulinum type E	0,97
Penicillium chrysogenum	0,79	Pseudomonas fluorescens	0,97
Penicillium martensii	0,79		
Penicillium citrinum	0,80		
Penicillium fellutanum	0,80		
Penicillium spinulosum	0,80		
Penicillium brevicompactum	0,81		

Мікроорганізми	a_w	Мікроорганізми	a_w
Пліснява		Дріжджі	
Penicillium cyclopium	0,81		
Penicillium frequentans	0,81		
Penicillium patulum	0,81		
Penicillium puberulum	0,81		
Penicillium viridicatum	0,81		
Aspergillus fumigatus	0,82		
Penicillium expansum	0,83		
Penicillium islandicum	0,83		
Penicillium palitans	0,83		
Alternaria citri	0,84		
Aspergillus wentii	0,84		
Paecilomyces variotii	0,84		
Batrytis cinerea	0,93		
Mucor plumbeus	0,93		
Rhizopus nigricans	0,93		
Stachybotrys atra	0,94		
Rhizoctonia solani	0,96		

Для значної кількості бактерій, плісняви, дріжджів встановлені значення a_w , нижче яких вони не розвиваються.

В узагальненому вигляді вони можуть бути представлені в наступному вигляді: розвиток бактерій припиняється при a_w нижче 0,9, плісняви - при a_w нижче 0,7, дріжджів – при a_w нижче 0,6.

Активність води відіграє важливу роль у виживанні мікроорганізмів при стерилізації та пастеризації харчових продуктів.

Зниження активності води продукту призводить до підвищення стійкості мікроорганізмів до термічного впливу, що необхідно враховувати при розробці режимів стерилізації.

Дослідження впливу різних рівнів активності води і концентрації дезинфектанту на деструкцію кишкової палички показало, що активність води істотно впливає на ефективність дезінфекції: при зниженні a_w з 0,995 до 0,874 необхідно десятикратне збільшення концентрації препарату для забезпечення тієї ж ефективності.

Збільшення активності води в продуктах на 0,01 призводить до скорочення термінів їх зберігання в 2 рази, що пов'язано зі зростанням швидкості мікробіологічних процесів.

В останні роки розроблені технології харчової продукції зі зниженим вмістом кухонної солі і цукру, із використанням нетрадиційних видів сировини і різних харчових добавок, що призводить до зміни активності води продукту.

На практиці зміна складу харчової продукції, наприклад, зниження частки цукру, призводить до скорочення термінів зберігання і необхідності введення консервантів.

Так, зменшення частки цукру в рецептурі виробів з тіста на 20% призводить до збільшення активності води і, як наслідок, зниження термінів зберігання з дев'яти до трьох днів.

Показник «активність води» має велике значення в розробці технологій так званих харчових продуктів з проміжною вологістю, a_w яких становить 0,6...0,8, при вологості до 40% і в них тривалий час не відбуваються реакції, що викликають псування продукту.

У зв'язку з необхідністю розробки нового покоління продуктів з проміжною вологістю виник інтерес до вивчення активності води розчинів і ізотерм сорбції різних харчових речовин, так званих «зволожувачів».

Змінювати a_w продукту можна різними способами:

- додаванням розчинних солей, цукрів і інших компонентів;
- зневодненням;
- підвищенням осмотичного тиску;
- перетворенням частини води в лід при заморожуванні і ін.

У технологіях харчової продукції традиційно в якості речовин, що знижують активність води, використовують цукор і кухонну сіль.

У насиченому розчині цукру при 20 °C активність води становить 0,864, а кухонної солі – 0,753.

В останні роки асортимент вологозв'язуючих харчових добавок постійно розширюється та представлений:

- солями;
- полісахаридами;
- амінокислотами;
- білками;
- багатоатомними спиртами і т. п.

При дослідженні відносної ефективності декількох зволожувачів, здатних знижувати активність води в концентрації 5...10%, встановлений наступний порядок ефективності дії агентів: натрію хлорид і солі органічних кислот, амінокислоти і білковий гідролізат, гліцерин, сорбіт, сахароза і патока, полісахариди, яєчний альбумін.

Проте необхідно приділяти увагу не тільки сорбційним характеристикам продукту, але і агрегатному стану його компонентів.

Більшість компонентів харчових продуктів (низькомолекулярні вуглеводи і солі, протеїни, полісахариди) можуть перебувати в одному з декількох фазових станів: твердому кристалічному, твердому аморфному (склоподібному) і у вигляді розчину.

Небажане збільшення вологості і активності води може відбуватися при зберіганні сухих продуктів в несприятливих умовах в результаті поглинання парів води з навколишнього повітря.

Швидкість поглинання води з навколишнього середовища пропорційна квадрату кількості води, яка повинна бути поглинена до досягнення стану рівноваги.

Активність води також впливає на органолептичні показники якості продукції. Наприклад, для снєків існує певний діапазон значень активності води (0,35...0,50), при якому спостерігаються зниження крихкості, розсипчастості і, як наслідок, погіршення смакових властивостей.

Активність води харчової продукції

Активність води в окремих харчових продуктах та сировині наведено у табл. 1.6.

Таблиця 1.6. Активність води в окремих харчових продуктах та сировині

Продукт	Вологість, %	a_w	Продукт	Вологість, %	a_w
фрукти	90-95	0,97	Яйця	70-80	0,97
хліб	35-50	0,95	борошно	12-15	0,80
кекс	20-28	0,83	печиво	6-9	0,60
джем	30-35	0,82-0,94	шоколад	5-7	0,40
мед	10-15	0,75	цукор	0-0,015	0,10
м'ясо	65-75	0,69-0,99	карамель	7-8	0,65
варені ковбаси	62-72	0,96-0,98	напівкопчені ковбаси	40-55	0,94-0,97
варено-копчені ковбаси	40-43	0,90-0,93	сирокопчені ковбаси	24-30	0,78-0,85

В сирих очищених овочах активність води висока, проте морква і буряк мають більш низькі значення a_w , що викликано вмістом в цих коренеплодах досить великої кількості цукрів в порівнянні з іншими овочами (табл. 1.7).

Таблиця 1.7. Активність води напівфабрикатів з овочів і картоплі

Напівфабрикат	Вологість, %	Активність води
Картопля сира очищена	81,4	0,993
Морква сира очищена	87,1	0,987
Буряк сирий очищений	86,3	0,985
Цибуля ріпчаста сира очищена	86,7	0,992
Картопля зварена	82,6	0,987
Морква зварена	81,3	0,985
Морква зварена на пару	78,7	0,982
Буряк зварений	80,2	0,983
Буряк зварений на пару	76,8	0,982
Морква пасерована	44,8	0,933
Цибуля ріпчаста пасерована	39,2	0,901
Картопля смажена:		
основним способом	73,2	0,963
брусками		
у фритюрі:		
брусками	46,7	0,895
соломкою	21,5	0,796
хрустка	4,5	0,327

Вплив теплової обробки на активність води продукту на прикладі напівфабрикатів і виробів з овочів показує, що варіння овочів у воді практично не впливає на активність їх води, в той же час варіння гострим паром призводить до більш помітного зниження a_w , що пов'язане з більшою втратою води в результаті випаровування.

При пасеруванні овочів активність води помітно знижується внаслідок значного зневоднення продукту.

Вплив процесу смаження на активність води виробів з картоплі показує, що ступінь зниження активності води пропорційна зневодненню продукту.

Варіння і смаження м'ясних напівфабрикатів не роблять істотного впливу на зміну значень активності води готового продукту, не дивлячись на досить великі втрати маси (в основному за рахунок води, що міститься в продукті).

Наприклад, активність води напівфабрикату «антрекот» становить 0,991, а після смаження – 0,982, що вказує на присутність в готовому продукті певної кількості слабозв'язаної води з високою фугітвності.

Активність води напівфабрикатів і виробів з котлетної маси нижче, ніж натуральних продуктів, що пояснюється подрібненням продукту, частковим виходом розчинних білків, додаванням солі, хліба. Так, активність води напівфабрикату «котлети домашні» становить 0,984, смаженого виробу – 0,977.

Активність води натуральних січених виробів також суттєво не змінюється в процесі теплової обробки – активність води напівфабрикату «біфштекс натуральний рубаний» становить 0,989, готового виробу – 0,981.

У супах - борщі, щі, розсільники, супи-пюре і ін. активність води висока і її можна порівняти з активністю розчинів солей малої концентрації.

Для соусів характерні високі значення активності води, що свідчить про присутність в даній групі продукції значної кількості слабозв'язаної і вільної води.

Таким чином, по вологості продукту не завжди можна судити про його стабільність.

Напівфабрикати з бісквітного, заварного тіста мають досить високі значення активності води, які визначаються вологістю і кількістю цукру, передбачені в рецептурі.

Пісочне та листкове тісто мають активність води на рівні, характерному для продуктів з проміжною вологістю.

Активність води випечених напівфабрикатів значно нижче, ніж у тісті, і знаходиться на рівні продуктів з проміжною вологістю.

Зниження активності води випечених напівфабрикатів в основному пояснюється втратами води при випічці, а також структурними змінами білків і крохмалю.

Важливу роль в зниженні активності води грає кількість цукру в продукті. Так, активність води бісквітного напівфабрикату складає 0,803, а заварного - 0,950 при вологості відповідно 22,8 і 23,7%.

Слід зазначити, що основне значення має не тільки кількісний вміст цукрів, але і їх якісний склад. Наприклад, повидло яблучне вологістю 32,59 % має більш низьке значення активності води ($a_w=0,825$), ніж крем вершковий вологістю 15,2% ($a_w = 0,851$).

Наявність в помадній масі редукуючих цукрів призводить до значного зниження рівня активності води ($a_w = 0,837$).

Переважає більшість бактерій не розвивається при активності води нижче 0,95, виняток становить *Staphylococcus aureus* і *Micrococcus*, що мають мінімальну $a_w = 0,86$, тому оздоблювальні напівфабрикати і особливо креми представляють потенційну небезпеку через можливе розвитку цих мікроорганізмів.

Існує класифікацію продукції за рівнями активності води (табл 1.8). В основу класифікації покладено експериментально отримані дані активності води різних груп продукції і загальноприйняті межі значень активності води, що визначають інтенсивність розвитку небажаних хімічних, біохімічних і мікробіологічних реакцій.

Таблиця 1.8. Класифікація деякої харчової продукції за рівнем активності води

Приблизне значення активності води та межі вологості (%)	Назва продукції	Найбільш ймовірні причини псування продуктів при зберіганні
Дуже високий: $a_w > 0,95$, $W = 60...95$	Овочі, м'ясо, риба. Супи, соуси, гарніри із варених та смажених овочів. Вироби з м'яса та риби	Розвиток бактерій, плісняви та дріждів, ферментативні процеси.
Високий: $a_w = 0,90...0,95$, $W = 40...60$	Напівтверді сири, шинка; продукти з вмістом 55% сахарози або NaCl 12% (мас)	Розвиток плісняви та дріжджів
Середній: $a_w = 0,50...0,90$, $W = 15...40$	Ферментовані ковбаси (салями), бісквіти; тверді сири; маргарин; продукти з вмістом 65% сахарози або 15% (мас) NaCl. Більшість концентратів фруктових соків; сгущене молоко з цукром; борошно; рис; бобові з вмістом вологи 15-17 %; пироги з фруктами; помадні маси Джем; мармелад; глазуrowані фрукти марципан. Вівсяні пластівці; родзинки; горіхи, меляса; желе; м'який чорнослив. Сушені фрукти, карамелі, мед (<20% води) ірис. Макаронні вироби спеції (12% води), Яєчний порошок (5% води)	Реакції меланоїдиноутворення, розвиток дріжджів і осмофільної плісняви, ферментативні процеси
Низький: $a_w = 0,20...0,50$, $W = 5...0,5$	Сушені овочі, сухе молоко, крекери, чіпси, вироби з листового і пісочного тіста, харчові концентрати, крупи, борошно, продукти сублімаційного сушіння	Реакції окислення ліпідів та неферментативного потемніння

Питання для самоперевірки

1. Відстань між молекулами води при її нагріванні та замерзанні.
2. Охарактеризуйте форми зв'язку води.
3. Особливості води як розчинника.
4. Взаємодія іонів Na^+ з молекулами води.
5. Поняття активності води.
6. Активність води як інгібітор розвитку патогенної мікрофлори.

Тема 1.2. Дисперсні системи харчових продуктів.
Поняття. Характеристика. Утворення.

1.2.1. Поняття про дисперсні системи

Уся сировина та вироблені з неї напівфабрикати та готова харчова продукція характеризуються **багатофазною структурою** та є **дисперсними системами**.

Дисперсні системи – це гетерогенні системи, які складаються з двох фаз (компонентів) або більше, одна з фаз існує у вигляді частинок, розподілених у середовищі, між якими існує поверхня розділу (рис. 1.12).

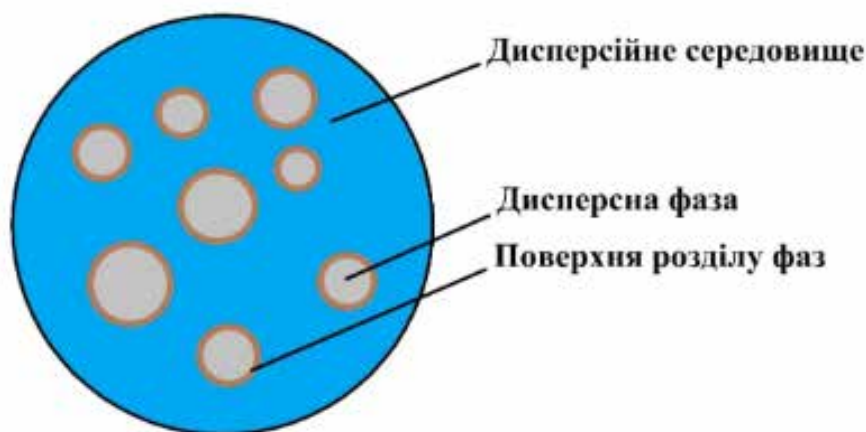


Рис. 1.12. Схематичне зображення дисперсної системи

Фаза – сукупність гомогенних частин системи, які обмежені один від одного фізичними поверхнями розділу.

Дисперсійне середовище (перша фаза) – вода, спирт, тощо.

Дисперсна фаза (друга фаза) – сукупність колоїдних частинок, які рівномірно розподілені у дисперсійному середовищі (білки, жир, цукор, тощо).

Найважливішою характеристикою дисперсних систем є ступінь подрібнення або її дисперсність.

1.2.2. Класифікація дисперсних систем харчових продуктів

Дисперсні системи класифікують за наступними ознаками:

- за природою дисперсійного середовища та дисперсної фази;
- за ступенем дисперсності;
- за взаємодією між дисперсною фазою та дисперсійним середовищем;
- за взаємодією між часточками дисперсної фази.

Найбільш відома класифікація, запропонована В. Освальдом (табл. 1.9), заснована на *відмінності в агрегатному стані дисперсної фази і дисперсійного середовища*.

Таблиця 1.9. Типи дисперсних систем харчових продуктів

Дисперсійне середовище	Дисперсна фаза	Умовне позначення	Назва дисперсної системи	Продукт (в. т.ч. сировина, напівфабрикати)
Газ	Рідина	Г/Р	Рідкий аерозоль	Дисперсія молока в розпилювальній сушарці, екстракт кави або чаю при розпилювальній сушці
	Тверде тіло	Г/Т	Твердий аерозоль	Борошно під час пневмотранспортування
Рідина	Газ	Р/Г	Піна	Білкова піна, крем, збиті вершки
	Рідина	Р/Р	Емульсія	Молоко, майонез, вершки
Рідина	Тверде тіло	Р/Т	Тверда піна, пористе тверде тіло	Морозиво, безе, сухарі
Тверде тіло	Рідина	Т/Р	Тверда емульсія, пористе тверде тіло, заповнене рідиною	Фрукти, овочі, нативна м'язова тканина, масло вершкове
	Тверде тіло	Т/Т	Тверда суспензія	Макаронні вироби, шоколад, карамель

При визначенні реологічної поведінки продукту, дані, що наведені в таблиці 1.9, дозволяють віднести харчовий продукт до групи:

- сипучі;
- рідинно- та твердоутворюючі (в залежності від концентрації дисперсної фази) або тверді.

Продукти харчування, які представлені в таблиці 1.9, віднесені до тієї чи іншої системи за найголовнішими ознаками.

Приклади:

1. фарш м'ясний піддають кутеруванню, він насичується повітрям і представляє собою суспензію, насичену повітряними бульбашками, тобто трьохфазну систему;

2. вершки в залежності від їх температури та механічного впливу (перемішування, збивання) з утворенням вершкового масла відповідно переходу з одного виду дисперсії в інший, можливо віднести до різних систем.

Отже, наведена вище класифікація дозволяє охопити практично всі дисперсні харчові продукти як сировину в технологіях харчової продукції широкого асортименту (м'ясні, молочні, жирові, овочеві, напівфабрикати) на всіх проміжних стадіях її виробництва за винятком однієї системи Г/Г, оскільки газ в звичайних умовах утворюють гомогенну систему.

Також існують складні дисперсні системи харчових продуктів (табл. 1.10).

Таблиця 1.10. Складні дисперсні системи харчових продуктів

Дисперсійне середовище	Дисперсна фаза	Харчовий продукт
Кристалічна водна фаза	Білкові макромолекули, повітряні бульбашки, жирові кульки	Морозиво молочне, вершкове, пломбір та щербет
Кристалічна форма какао-масла	Кристали цукру, тверді часточки какао, повітряні бульбашки	Шоколад
Крохмальний та білковий гель	Повітряні пухирці, частково кристалічні молекули крохмалю, часточки висівок	М'якуш хліба
Білкові макромолекули	Часточки рідини, кістки, жирові краплини	М'ясо
Целюлоза, білкова оболонка	Часточки рідини, пухирці повітря, крохмальні зерна	Овочі, фрукти, зерно, насіння

За **ступенем дисперсності** (рис. 1.13) системи поділяються на:

- іонно- та молекулярно-дисперсні;
- колоїдні;
- мікрогетерогенні;
- грубодисперсні.

За **дисперсністю** (за розміром частинок дисперсної фази) системи поділяють на:

- молекулярно-дисперсні або істинні розчини ($a < 10^{-9}$ м);
- колоїдно-дисперсні або ультрамікрогетерогенні ($a = 10^{-9} \dots 10^{-7}$ м);
- грубодисперсні або мікрогетерогенні системи ($a = 10^{-7} \dots 10^{-5}$ м).

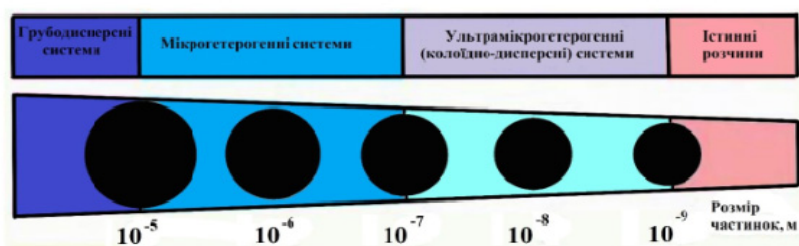


Рис. 1.13. Класифікація дисперсних систем за розміром частинок дисперсної фази

Розчини за ступенем дисперсності поділяють на три види (рис. 1.14).

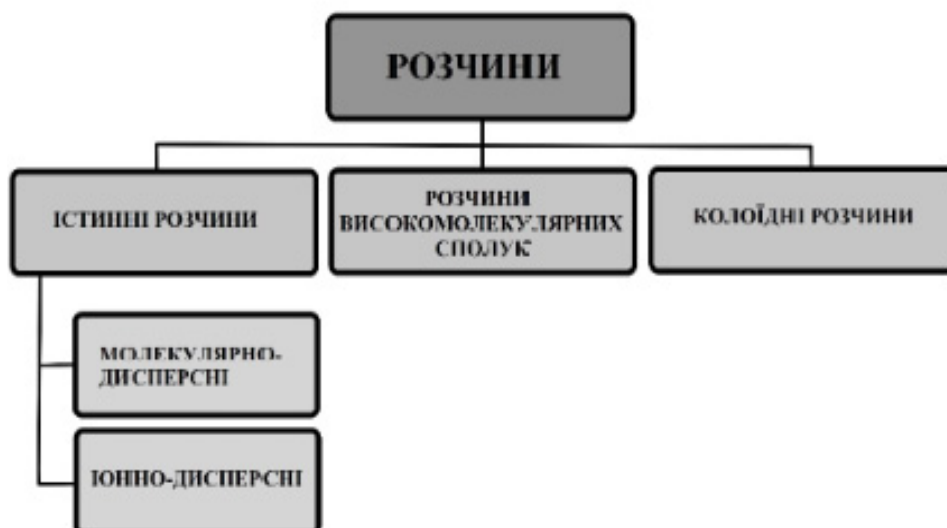


Рис. 1.14. Класифікація розчинів за ступенем дисперсності

Дисперсні системи володіють властивостями наведеними в табл. 1.11.

Таблиця 1.11. Властивості дисперсних систем

Молекулярно-дисперсні	Колоїдно-дисперсні	Грубодисперсні
1. Прозорі, гомогенні, стійкі	1. Прозорі, гетерогенні, відносно нестійкі	1. Непрозорі, гетерогенні, нестійкі
2. Проходять крізь пори паперового фільтра і ультрафільтра*	2. Проходять крізь пори паперового фільтра, але затримуються порами ультрафільтра	2. Не проходять крізь пори паперового фільтра і ультрафільтра
3. Невидимі в звичайний та ультрамікроскоп; найбільші молекули видимі в електронний мікроскоп	3. Невидимі в звичайний мікроскоп; виявляються в ультрамікроскопі; видимі в електронний мікроскоп	3. Видимі у звичайний мікроскоп, ультрамікроскоп та електронний мікроскоп
4. Легко дифундують і діалізують	4. Слабо дифундують і не діалізують	4. Не дифундують і не діалізують
5. Розпадаються на окремі молекули чи іони	5. Сукупність молекул у формі агрегатів	5. Сукупність молекул, але частинки великі
6. Звичайні розчини (розчин цукру, солі у воді)	6. Золі, гелі, холодець, желатин, сік рослин	6. Емульсії (молоко), суспензії (кава)

Примітка* – пори ультрафільтра мають розмір колоїдних частинок.

Істинні розчини охоплюють дві категорії дисперсних систем:

- молекулярно-дисперсні, в яких розмір часточок менший за 1 нм;
- іонно-дисперсні, в яких розмір часточок складає близько 0,1 нм.

До **молекулярно-дисперсних** належать розчини неелектролітів, наприклад – сахароза, спирт.

Розчинена речовина розосереджується у вигляді кінетично самостійних молекул.

До **істинно-дисперсних** систем належать розчини електролітів, наприклад – хлорид натрію.

Розчинена речовина знаходиться у вигляді окремих гідратованих іонів.

Розчини високомолекулярних сполук (ВМС) являють собою молекулярно-дисперсні системи, утворені дифільними макромолекулами і є однофазними гомогенними системами.

Колоїдні розчини є дисперсними системами з розміром часточок 1...100 нм. На відміну від істинних вони є гетерогенними системами, які складаються з двох фаз і здатні до седиментації (осадження часточок в гравітаційному полі) за певних умов.

Колоїдні розчини мають молекулярно-кінетичні властивості.

Броунівський рух, який був відкритий Р. Броуном у 1828 році при спостереженні руху пилку квітів, суспендованого у воді.

Хаотичний рух притаманний і колоїдним розчинам. Колоїдні частки при зіткненні з молекулами розчинника, набувають кінетичного руху (частинки можуть змінювати положення до 10^{20} в секунду).

Дифузія – процес самодовільного вирівнювання концентрації диспергованої речовини під впливом теплового руху частинок розчинника. Дифузія в колоїдних розчинах йде повільніше, ніж у істинних розчинах. Якщо тривалість дифузії в істинних розчинах відбувається впродовж годин, то в колоїдних розчинах – впродовж днів. Прикладом дифузії є виробництво плодово-овочевих консервів, де відбувається дифузія сахарози або фруктози із заливи до овочево-фруктової частини.

Осмотичний тиск. Дане явище характерне для систем з напівпроникними мембранами. Колоїдні розчини, які мають частинки великого розміру створюють менший осмотичний тиск, ніж іонні чи молекулярні розчини. Наприклад, осмотичний тиск існує у молоці за рахунок вмісту у ньому солей, лактози (молочного цукру). Також, осмотичний тиск відбувається у згущеному молоці з цукром.

Седиментація – це осадження частинок (дисперсної фази) під дією сили земного тяжіння. Даний процес є протилежним дифузії і приводить до утворення градієнту концентрації, тоді як дифузія веде до вирівнювання концентрації.

Однак, між седиментацією та дифузією з часом встановлюється рівновага, при цьому менші частинки, котрі краще дифундують, розміщуються переважно у верхніх шарах розчину, а більші частинки переважно в нижніх шарах розчину.

В'язкість – це внутрішнє тертя між шарами розчину, які переміщуються відносно один до одного. Колоїдні розчини, у порівнянні з істинними, мають більшу в'язкість, що обумовлено більшим розміром частинок.

Стійкість дисперсних систем характеризується властивістю незмінюваністю в часі її основних характеристик, зокрема таких як розмір і рівномірність розподілу частинок (дисперсної фази) в об'ємі розчинника (дисперсійного середовища).

Розрізняють кінетичну і агрегативну стійкість колоїдних розчинів.

Кінетична стійкість полягає у здатності дисперсної системи знаходитись у колоїдному стані та не осаджуватись. Вона значною мірою залежить від поверхневого заряду і розміру дифузійного адсорбційного шару.

Агрегативна стійкість полягає здатності дисперсної системи зберігати незмінними розміри частинок (дисперсна фаза). Втрата агрегативної стійкості відбувається за рахунок флокуляції (злипання) частинок та їх об'єднання в агрегати. В результаті відбувається випадіння осаду дисперсійної фази і коагуляція колоїду. Більшість колоїдних розчинів кінетично і агрегативно нестійкі. Проте їх стійкість зростає за наступних умов:

- при наявності однойменного заряду на частинках, що приводить до взаємного відштовхування, перешкоджаючи агрегації;
- при наявності гідратної оболонки навколо протиіону, яка запобігає злипанню частинок.

На відміну від молекулярно (іонно)-дисперсних систем, колоїдні системи мають відносно малу стійкість. Це обумовлено тим, що дисперсна фаза колоїдних систем має розвинену поверхню та володіє значним надлишком вільної поверхневої енергії. Такі системи мають тенденцію до зниження запасу вільної енергії до деякого мінімуму. У колоїдних системах зменшення вільної поверхневої енергії досягається в результаті збільшення частинок шляхом злипання (коагуляція).

Коагуляція – це злипання частинок колоїдних систем з утворенням більш-менш великих агрегатів, що призводить до утворення пластівців, що випадають в осад (або спливають), в результаті чого число зважених часток в системі стає незначним. При коагуляції може утворитися також суцільна просторова структура в обсязі – коагуляційна структура гелю.

Коагуляцію колоїдної системи можуть викликати наступні фактори:

- підвищення або зниження температури;
- перемішування розчину;
- додавання до розчину алкалоїдів, барвників;
- зміна рН середовища;
- додавання іонів, які мають однаковий заряд з проти іоном, тобто заряд протилежний заряду гранули.

Коагулююча дія іонів характеризується порогом коагуляції, тобто найменшою концентрацією електроліту, при котрій настає коагуляція колоїдного розчину. Коагулююча дія електролітів залежить від величини заряду іона та концентрації. Правило Шульце-Гарді – коагулююча дія іонів зростає з підвищенням їх валентності.

Захист колоїдних розчинів досягається шляхом додавання невеликих кількостей високомолекулярних речовин, які адсорбуються на поверхні частинок й перешкоджають їх злипанню (при додаванні білків та полісахаридів).

Колоїдний захист білками має велике значення для біологічних рідин.

Всі біологічні рідини є колоїдними розчинами, оскільки присутні в них малорозчинні речовини (холестерин, тригліцериди, вищі жирні кислоти та інші) можуть підтримуватись у розчинному стані лише за рахунок стабілізації.

Прикладом може слугувати виробництво сиру кисломолочного, отриманого коагуляцією молока під дією температури та кислот.

Всі дисперсні системи з колоїдним ступенем дисперсності називають **золями**:

- з газовим дисперсійним середовищем – **аерозолями**;
- з рідким дисперсійним середовищем з позначенням – **ліозолі**.

Залежно від природи дисперсійного середовища **ліозолі** ділять на:

- гідрозолі (дисперсійним середовищем їх є вода);
- алкозолі (спирт);
- етерозолі (ефір);
- бензозолі (бензол);
- органонолі (органічна рідина).

За ознакою «**взаємодія дисперсної фази і дисперсійного середовища**» дисперсні системи поділяють на дві основні групи:

- ліофільні (істинно ліофільні та поверхнево ліофільні);
- ліофобні.

Ліофільні системи – в яких дисперсні частинки сильно взаємодіють з розчинником (дисперсійним середовищем). У випадку коли розчинником є вода, їх можна називати гідрофільними системами. Прикладом гідрофільних систем є розчини білків або полісахаридів у воді.

В **істинно ліофільних** системах дисперсна фаза цілком пронизана дисперсійним середовищем, тобто система є нібито однофазною (розчини білкових речовин, наприклад, желатину).

В **поверхнево ліофільних** системах часточки дисперсної фази є мозаїчно побудованими з ліофільних і ліофобних ділянок і взаємодіють з дисперсійним середовищем лише на поверхні.

Ліофобні системи – в яких дисперсні частинки слабо взаємодіють з розчинником (дисперсійним середовищем). У випадку коли розчинником є вода ці системи називають гідрофобними, оскільки поверхня частинок слабо змочується водою.

Ліофобні системи є нестійкими в часі, оскільки поступово руйнуються в результаті збільшення її часточок під дією молекулярних сил зчеплення (наприклад, олія в воді).

За ознакою «**взаємодія між часточками дисперсної фази**» дисперсні системи поділяють на два класи:

- вільнодисперсні – безструктурні системи, часточки яких не зв'язані один з одним в одну суцільну сітку (ліозолі, суспензії, емульсії, аерозолі);

– зв’язанодисперсні – часточки цих систем пов’язані один з одним за рахунок міжмолекулярних сил, утворюють просторові сітки або каркаси (гелі, концентровані суспензії (пасти), концентровані емульсії, тверді піни і порошки).

1.2.3. Отримання дисперсних систем.

Дисперсні системи отримуються двома шляхами (рис. 1.15):

- диспергаційним;
- конденсаційним.

До **диспергаційних методів** отримання дисперсних систем належать методи механічного подрібнення.

За рахунок зовнішнього механічного впливу відбувається подолання міжмолекулярних сил з накопиченням вільної поверхневої енергії.

Прикладом механічного впливу є процес подрібнення зерна з отриманням борошна. Подрібнення проводять у дробарках, жерновах і млинах різної конструкції та різного принципу дії та інших апаратах з подібним принципом дії.

При цьому тверді тіла подрібнюються, розтираються, розтискуються або розщеплюються, а рідкі – збовтуються, енергійно перемішуються або осаджуються з наступним видаленням у дисперсійне середовище під дією великого тиску.

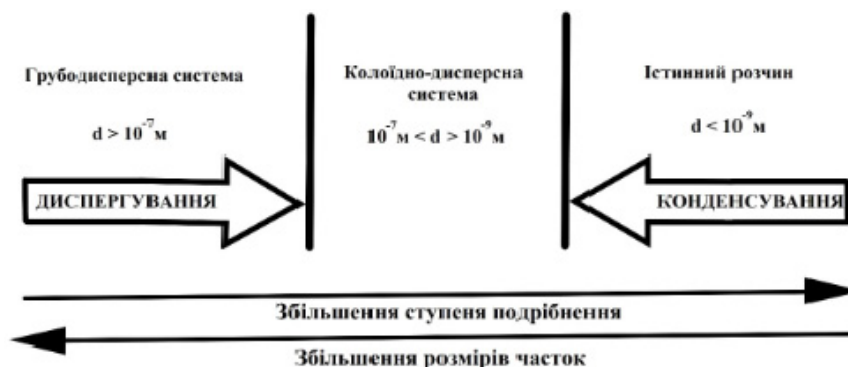


Рис. 1.15. Схема утворення дисперсних систем

Найбільш поширеним обладнанням для механічного оброблення є кульові млини. Харчові системи, які необхідно піддати подрібнюванню, завантажують у порожнисті циліндри, які частково заповнені металевими або фарфоровими кулями. При обертанні циліндру млина, кулі перекочуються та падають на харчові системи, тим самим подрібнюючи їх.

Для досягнення більш тонкого подрібнення використовують колоїдні млини.

При цьому суспензію або емульсію пропускають через вузький отвір між ротором і статором. Частинки дисперсної фази руйнуються під дією відцентрової сили.

Для досягнення більш високої дисперсності використовують ультразвукове та електричне диспергування.

Диспергуюча дія ультразвуку пов’язана з кавітацією – утворенням та закриттям порожнин у рідині.

З метою отримання стійких систем диспергаційними методами в харчову дисперсну систему необхідно додавати третій компонент – стабілізатор.

Стабілізаторами є розчини високомолекулярних сполук або поверхнево-активні речовини, введення яких в систему приводить до утворення на межі поділу фаз адсорбційних шарів іонного або молекулярного типу, які перешкоджають злипанню подрібнених частинок та/або випадінню їх в осад.

До диспергаційних методів також відносять пептизацію.

Пептизація –хімічне диспергування.

Свіжий осад, утворений при коагуляції колоїдного розчину, переводять у золь, обробляючи його пептизатором: розчинником, розчином кислот або розчином поверхнево-активної речовини.

При промиванні осаду розчинником видаляються речовини, які сприяли агрегації частинок, тому останні переходять у розчин.

Диспергування використовується при гомогенізації плодово-ягідних пюре, отримання борошна, какао-порошку, цукрової пудри тощо.

Конденсаційні методи об'єднують процеси, в основі яких лежить виникнення нової фази шляхом з'єднання молекул, атомів або іонів в гомогенному середовищі.

Існує **фізична** та **хімічна** конденсація.

До фізичної конденсації відноситься: конденсація з пари і заміна розчинника.

При конденсації з пари відбувається наступне: при пропусканні пари речовини у рідину в результаті конденсації утворюється стійкий ліозоль. В газовому середовищі конденсацією пари різних речовин одержують аерозолі. Сумісною конденсацією пари речовин, що утворюють дисперсну фазу і дисперсійне середовище, на охолодженій поверхні були одержані гідро- і органозолі багатьох речовин.

Метод заміни розчинника полягає в тому, що розчин речовини додають маленькими порціями до рідини, яка змішується з розчинником, але в якій речовина так мало розчиняється, що практично виділяється у вигляді високодисперсної фази, тобто утворюється ліозоль.

Гідрозолі сірки, холестерину, каніфолі одержують, додаючи спиртові розчини цих речовин до води.

Хімічна конденсація оснований на конденсаційному виділенні нової фази, яка утворюється в результаті хімічної реакції, з пересиченого розчину.

Отже, концентрація речовини в розчині повинна перевищувати розчинність. Однак така умова є загальною як для утворення золю, так і звичайного осаду твердої фази. За теорією Веймарна, для одержання високодисперсної системи необхідно, щоб швидкість утворення зародків дисперсної фази набагато перевищувала швидкість зростання кристалів. Практично це досягається шляхом додавання концентрованого розчину одного компонента до дуже розбавленого розчину другого при інтенсивному перемішуванні. Накопичення вільної поверхневої енергії при утворенні дисперсної системи підвищує ймовірність процесу агрегації частинок. Таким чином необхідно не тільки досягти потрібної дисперсності, але й стабілізувати її за допомогою стабілізатора.

До утворення дисперсної системи приводять різні реакції: подвійного обміну, гідролізу, відновлення, окислення.

Конденсаційні методи відбуваються в ректифікаційних апаратах при отриманні спирту, кристалізації цукру, випаровуванні розчинів тощо.

1.2.4. Характеристика і властивості аерозолів, суспензій, емульсій

Аерозолі – це системи, в яких в якості дисперсійного середовища виступає газ.

Оскільки в більшості випадків дисперсність аерозолів є нижчою, ніж колоїдна, то їх називають **аеродисперсними системами**.

Аерозолі мають високу дисперсність часточок і є агрегативно нестійкими, оскільки в них завжди відбувається процес **коагуляції** та **седиментації**.

Процес коагуляції відбувається за рахунок броунівського руху в результаті якого відбувається зіткнення дрібнодисперсних часточок системи.

Седиментація відбувається за рахунок осадження крупнодисперсних часточок системи.

У технологіях харчової продукції особливе значення мають **порошки** – аерозолі з газовим дисперсійним середовищем, які отримують шляхом диспергування при використанні дробарок, млинів, вальців, тощо.

Технологічні та органолептичні властивості порошоків залежать від їх дисперсності.

Дисперсність порошоків та порошкоподібних продуктів коливається в широких межах та всі вони є мікрогетерогенними системами (пил), тому розмір часток порошоків можна визначити мікроскопічно (рис. 1.16).

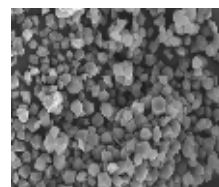
Для порошоків характерні наступні властивості:

- насипна густина;
- здатність до злипання (адгезія);
- сипучість (текучість);
- гігроскопічність (змочування);
- абразивність.

Насипна густина – це маса одиниці об'єму порошку. У грубих порошоків насипна густина не залежить від розміру частинок, але зі збільшенням дисперсності порошку починають діяти міжмолекулярні сили, які збільшують тертя між частинками та в подальшому сприяють утворенню більш пухкої структури зі зменшенням насипної густини.



а)

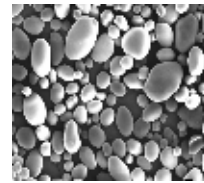


б)

Крохмаль рисовий (розмір часток 6...10 мкм)



в)

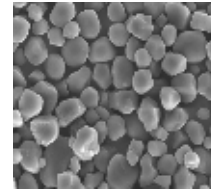


г)

Крохмаль картопляний (розмір часток 100...150 мкм)



д)

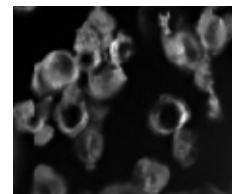


е)

Крохмаль кукурудзяний (розмір часток 15...25 мкм)



ж)

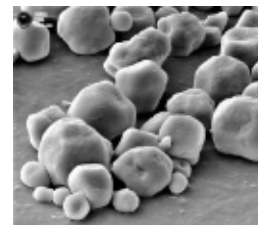


з)

Борошно пшеничне вищого гатунку (розмір часток 50...200 мкм)



к)



л)

Борошно кукурудзяне (розмір часток до 800 мкм)

Рис. 1.16. Зовнішній вигляд (а, в, д, ж, к) та мікрофотографії (б, г, е, з, л) окремих видів порошків

При **адгезії** зчеплюються поверхні твердих частинок порошку або при взаємодії цих частинок зі стінками ємностей.

Здатність до злипання – це здатність частинок порошку до утворення агрегатів. Дана властивість зумовлена когезійною взаємодією частинок порошку одна з одною.

Сипучість – це рухливість частинок порошку відносно одна одної і здатність переміщатися під дією зовнішніх сил. Сипучість порошків залежить від розмірів їх частинок, вологості та ступеня ущільнення.

Також подібна до сипучості – **текучість порошку**, яка залежить від характеру контакту між частинками.

Гігроскопічність – це здатність порошку поглинати вологу з навколишнього середовища. Поглинання порошками вологи призводить до зміни багатьох їх властивостей. Дана властивість зумовлена розчинністю порошку у воді.

Механізм поглинання вологи відбувається наступним чином. Відбувається адсорбція молекул води поверхнею частинок з подальшою капілярною конденсацією у твердих пористих тілах. Умовою даного процесу – гідрофільна поверхня частинок порошку.

Гігроскопічність порошоків можливо зменшувати або збільшувати за рахунок обробки їх поверхнево-активними речовинами.

Абразивні властивості порошоків характеризується твердістю та формою частинок, розмірами та густиною.

У харчових виробництвах аерозолі (порошки) утворюються при роботі дробарок, млинів, вальців, просіювачів та ін.

Виділений пил забруднює виробництво, потрапляючи між частинами машин, які піддаються тертю, прискорює їх знос, створює антисанітарні умови для роботи людини.

На виробництві цеху, де йде утворення пилу (млини, відділення просіювання борошна та ін.) відносяться до пожежо- і вибухонебезпечних. Це слід враховувати при проектуванні та організації виробничих процесів.

Суспензії – це мікрогетерогенні системи з твердою дисперсною фазою та рідким дисперсійним середовищем.

Для суспензій характерні властивості колоїдних розчинів:

– світлорозсіяння – каламутність, а не опалесценція, тому що світлові промені заломлюються і відбиваються часточками суспензії, а не розсіюються;

– агрегатна нестійкість;

– коагуляція в присутності електролітів (електрофорез).

Суспензії наведені на рис. 1.17.

Відмінність від колоїдних розчинів полягає у наступному. Частинки суспензій зазвичай за розміром більше колоїдних частинок (більше 10 мкм) та зсідують під дією сили тяжіння. Ця кількісна відмінність обумовлює їх особливість. У більшості суспензій часточки дисперсійної фази не беруть участь в броунівському русі. Тому їх розглядають як самостійний вид дисперсних систем.

У розбавлених суспензіях кожна частинка кінетично незалежна та вона вільно переміщається в рідині.

У концентрованих суспензіях (пастах) між частинками діють сили, що призводять до просторової сітки як певної структури.

Тому суспензії седиментаційно нестійкі і схильні до розшарування фаз. Таке явище призводить до погіршення зовнішнього вигляду і консистенції харчових систем, які є суспензіями.

Для поліпшення їх властивостей необхідне застосування спеціальних стабілізаторів або загусників, в ролі яких виступають полімери:



тісто рідке



соуси



суп-пюре



сік із м'якоттю

Рис. 1.17. Зовнішній вигляд харчових суспензій

- в супах-пюре – борошно і яєчно-молочна суміш;
- в соусах – борошно, крохмаль, пектинові речовини та ін.

Частіше за все використовують натуральні загусники – камеді (рожевого дерева, гуарову, ксантан) і слизі (карагенани), пектин, драглеутворювачі, крохмаль тощо.

Емульсії – дисперсні системи, які складаються з двох взаємно нерозчинних одна в одній фаз, одна з яких знаходиться в іншій та представлена у вигляді подрібнених часточок.

Емульсії широко поширені в харчових продуктах (молоко, сметана, вершки, вершкове масло, маргарин, майонез, креми масляні тощо).

Емульсії класифікують:

1. За полярністю дисперсної фази і дисперсійного середовища (рис. 1.18).
2. За концентрацією дисперсної фази в системі:
 - розбавлені (до 0,1 об. % дисперсної фази);
 - концентровані (до 74 об. %. дисперсної фази);
 - висококонцентровані (більше 74 об. %. дисперсної фази).

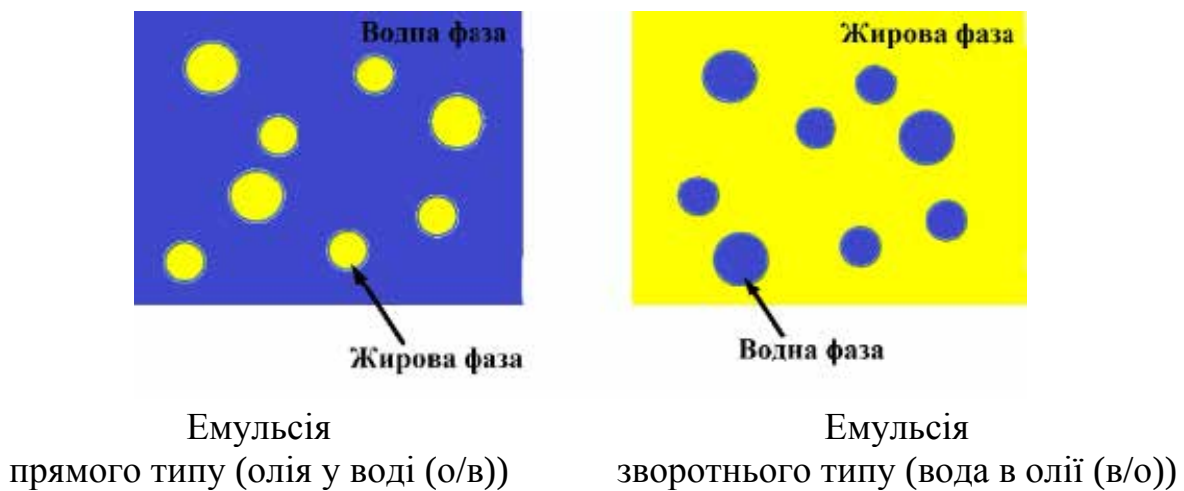


Рис. 1.18. Схематичне зображення типів емульсій

Концентровані емульсії можуть бути монодисперсними і полідисперсними. Монодисперсні емульсії (рис. 1.19, а) – о/в мають жирові кульки однакового розміру (високожирні вершки для виробництва масла вершкового).

Для полідисперсних емульсій (рис. 1.19, б), що містять жирові кульки різного розміру, дана межа (5-кратний вміст дисперсної фази) вище, тому в них менші жирові кульки можуть розміщуватися між великими.

У висококонцентрованих емульсіях (рис. 1.19, в) частки дисперсної фази взаємно деформуються і набувають форму багатогранників (поліедрів). Внаслідок цього частки не здатні до седиментації і володіють механічною міцністю (схожі з властивостями гелів).

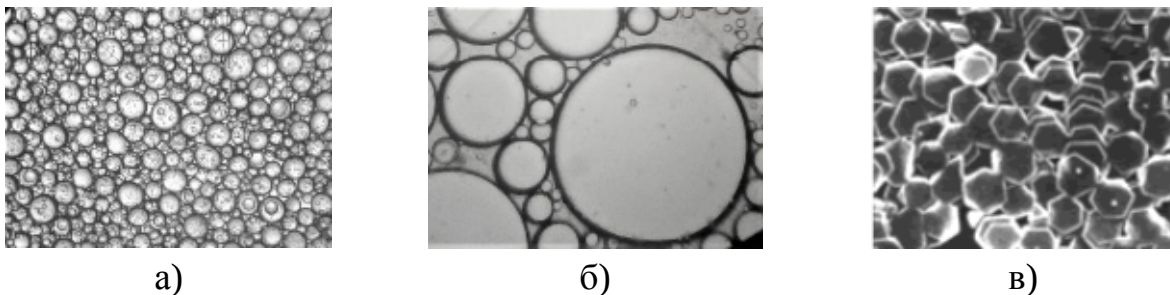


Рис. 1.19. Мікрофотографії монодисперсної (а), полідисперсної (б) та висококонцентрованої (в) емульсії

Емульсія є **термодинамічно нестабільною системою**, так як рідини, що її утворюють, розрізняються за полярністю.

Основними причинами нестійкості емульсій є (рис. 1.20):

- розшарування;
- флокуляція;
- коалесценція;
- обернення фаз.

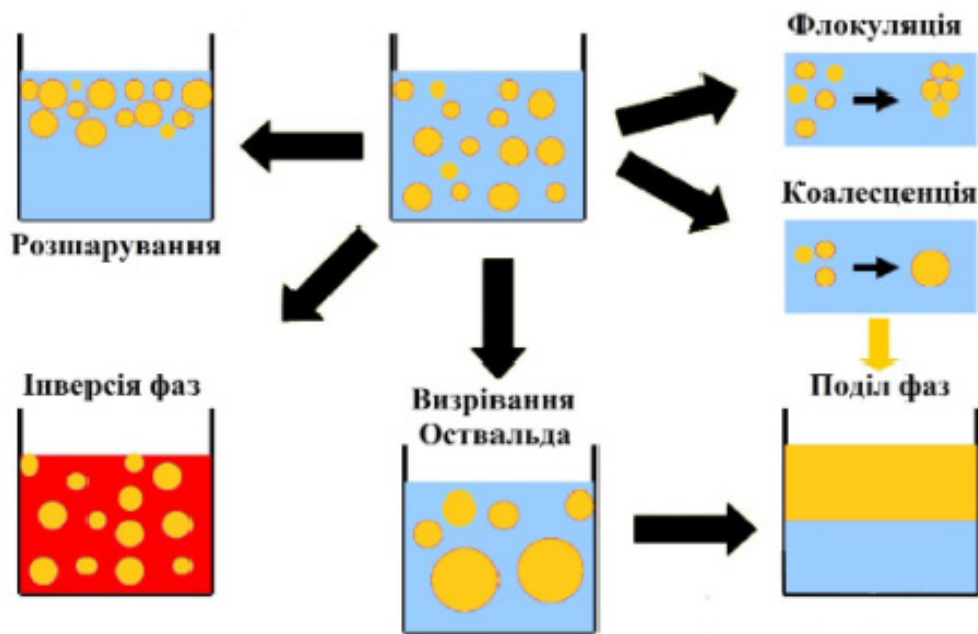


Рис. 1.20. Схематичне зображення причин нестійкості емульсій прямого типу

За цих явищ емульсія, в кінцевому рахунку, ділиться на дві макрофази з різною полярністю (рис. 1.21).



Рис. 1.21. Зовнішній вигляд стійкої емульсії (а) та емульсії, розділеної на мікрофази (б)

Розшарування емульсії у часі відбувається через відмінності густини дисперсної фази та дисперсійного середовища, що призводить до об'ємної сепарації систем під дією сили тяжіння.

Осадження частинок дисперсної фази відбувається, якщо густина її вища густини дисперсійного середовища. Найчастіше розшарування відбувається з підйомом дисперсної фази вгору, так як в більшості випадків в емульсіях типу о/в густина жирової фази менша за густину водної.

Флокуляція може мати місце в емульсії, коли енергія Вандер-Ваальса перевищує енергію сил відштовхування. При порушенні пропорційності, дрібні краплини осідають на поверхні більших краплин. Причиною являється велика

кривизна поверхні дрібних краплинок, внаслідок чого розчинність біля поверхні цих краплинок вища, ніж розчинність в об'ємі або біля поверхні великих краплин.

Агрегатна нестійкість емульсій проявляється в самовільному утворенні агрегатів крапельок з подальшим злиттям (коалесценцією) окремих крапельок один з одним. У результаті відбувається розшарування емульсії на два шари (фази).

Для отримання агрегативно-стійких емульсій застосовують поверхнево-активні речовини – емульгатори.

За рахунок використання емульгаторів можливо отримати емульсії як прямого типу (жир у воді) так і зворотнього типу (вода в жирі).

Стабілізація отриманих емульсій пов'язана з тим, що емульгатор концентрується на поверхні поділу фаз та знижує міжфазний поверхневий натяг.

Емульгатори мають дифільну будову, містять гідрофільні (полярні) і гідрофобні (неполярні) групи:

- гідрофільні групи забезпечують розчинність емульгатора у водній фазі;
- гідрофобні групи забезпечують розчинність емульгатора у неполярних розчинниках (спирті, етері і т. д.).

Емульгатор, адсорбуючись на поверхні жирових кульок, своїми гідрофобними радикалами орієнтується в бік жиру, а гідрофільними – у бік води.

Стабілізуюча дія емульгаторів пояснюється створенням на поверхні крапельок жиру механічно міцних, електрично заряджених і гідратованих (оточених молекулами води) плівок (рис. 1.22).

Співвідношення розмірів полярної і неполярної груп молекули емульгатора виражається в значенні гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ).

Гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ) – значення, що характеризує ефективність емульгатора та дозволяє оцінювати відносне значення окремих складових частин його молекули, а саме гідрофільних груп і неполярного вуглеводневого ланцюга) у проявленні всієї молекули в цілому до води та органічних розчинників.

Чим більше значення ГЛБ – тим вищою є гідрофільність емульгатора, чим менше – тим вищою є його гідрофобність.

Харчові емульгатори, які використовуються для стабілізації емульсій поділяють на природні та синтетичні.

Як природні емульгатори використовують (рис. 1.23, а):

- сухе молоко;
- яєчний жовток;
- фосфоліпіди;
- лецитин.

У якості синтетичних емульгаторів (рис. 1.23, б):

- ефіри одноатомних вищих жирних спиртів;
- ефіри багатоатомних спиртів;
- продукти конденсації оксикислот з вищими жирними кислотами.



а)

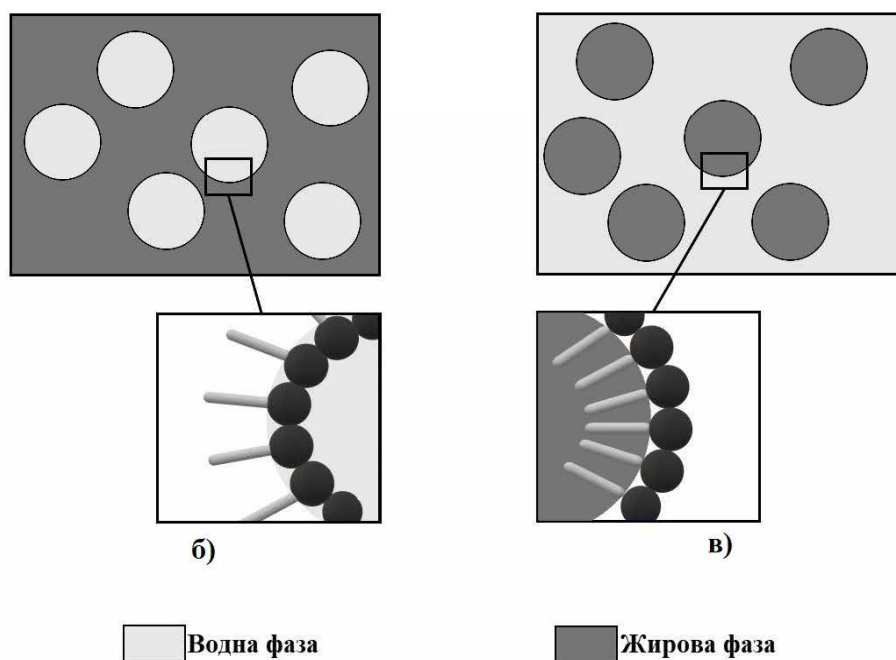


Рис. 1.22. Будова молекули емульгатора (а) та механізм стабілізації емульсії прямого (в) та зворотнього типів (б)

Емульгатори з високими значеннями ГЛБ (6-10) стабілізують емульсії прямого типу – "олія у воді". Емульгатори з низькими значеннями ГЛБ (1-5) стабілізують емульсії зворотнього типу – "вода в олії".



а)



б)

Рис. 1.23. Зовнішній вигляд природних (а) та синтетичних (б) емульгаторів, що використовуються для отримання стійких емульсій

1.2.5. Характеристика гелеутворювачів та механізм утворення гелів

Гелі – це зв’язанодисперсні колоїдні системи, у яких часточки дисперсної фази дають тверді просторові структури – сітки, каркаси.

Гелі – це системи біополімер-розчинник, які характеризуються великими оберненими деформаціями за практично повної відсутності в’язкого плину.

Характеристика основних гелеутворювачів представлена у табл. 1.12.

Таблиця 1.12. Характеристика гелеутворювачів

Драгле- утворювач	Джерело одержання	Склад і особливості структури	Розчинність
Агар	Червоні морські водорості	Залишки D-галактози і 3,6-ангідро-L-галактози, що чергуються і з’єднані β -1,4- і α -1,3-зв’язками	Розчинність за кімнатної температури
Агароїд		Має будову подібну до агару	Погано розчиняється в холодній воді
κ-Карагенан		Залишки D-галактози з суворим чергуванням α -1,3 і β -1,4-зв’язків між ними. 1 сульфат на 2 галактози	Розчиняється тільки за нагрівання
ι-Карагенан		Теж, але має 2 сульфати на 2 галактози	Частково розчиняється за кімнатної температури
Альгірати	Бурі морські водорості	β -D-мануронова і α -L-гулууронова кислоти, зв’язані 1,4-глікозидними зв’язками	Розчиняється за кімнатної температури

Драгле- утворювач	Джерело одержання	Склад і особливості структури	Розчинність
Пектини	клітинні стінки і міжклітинні утворення тканин вищих рослин	Галактуронова і полігалактуронова кислоти, частково етерифіковані метиловим спиртом, і рамноза	Розчиняється за кімнатної температури
Желатин	Кислотна або лужна екстракція колагену	Фібрилярний білок	Частково набухає у холодній воді залежно від рН, розчиняється тільки за температури вище 40 °С

Гелі класифікують наступним чином:

- залежно від здатності утримувати воду;
- за діючою силою гелеутворення;
- за видом в багатокомпонентних харчових системах;
- за відношенням до температури.

Желатин. Гель утворюється під час охолодження. Перехід від клубків молекул до спіралей з наступною їх агрегацією.

Агар. Гель утворюється під час охолодження. Перехід від клубків молекул до спіралей з наступною їх агрегацією.

Низькоетерифікований пектин. Гель утворюється за наявності солей кальцію і низькому рН (3...4,5). Катіони викликають міжмолекулярну зшивку. Низькі значення рН знижують міжмолекулярне електростатичне відштовхування.

Капа-карагінан. Гель утворюється під час охолодження за наявності солей калію. Перехід від клубків молекул до спіралей з наступною їхньою агрегацією. Іони калію зв'язуються зі спіралями. Солі знижують електростатичне відштовхування між ланцюгами, тим самим, сприяючи агрегації.

Йота-карагінан. Гель утворюється під час охолодження за наявності солей кальцію. Іони кальцію зв'язуються зі спіралями. Солі знижують електростатичне відштовхування між ланцюгами, тим самим, сприяючи агрегації.

Альгінат натрію. Гель утворюється за умови додавання полівалентних катіонів, особливо кальцію за низького рН (<4). Молекули зшиті полівалентним іонами. Залишки гулууронової кислоти формують вигнуту конформацію, що забезпечує ефективне зв'язування катіонів (модель яєчної упаковки).

Високоетерифікований пектин. Гель утворюється за наявності легкорозчинних сухих речовин (наприклад, 50 % цукру) і за низьких значень рН (< 3,5).

Драглі являють собою просторовий занурений у водне середовище **молекулярний каркас**, який утворюють взаємозв'язані макромолекули.

Вода як розчинник впливає на характер і величину міжмолекулярних сил, завдяки чому утримується цілісність каркасу. Велика роль у стабілізації структури належить водневим зв'язкам, що виникають між молекулами. Навколо них є значне силове поле, завдяки якому полярні групи зв'язуються вторинними валентностями.

На процес гелеутворення впливає велика кількість технологічних чинників (рис. 1.24).

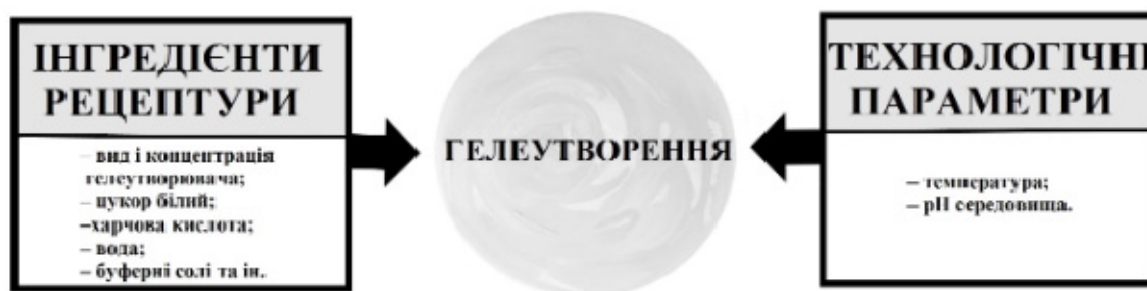


Рис. 1.24. Чинники впливу на процес гелеутворення

На відміну від коагуляції при гелеутворенні стійкість втрачається лише частково, поділ фаз не відбувається, система набуває певну структуру, але залишається двофазною гетерогенною системою. Для гелів властиво явище тиксотропії.

Тиксотропія – це здатність гелів при механічному впливі (струшуванні, перемішуванні) розріджуватись, тобто переходити в стан золю, а після припинення явища, відновлювати свою структуру. Тиксотропні перетворення є зворотніми та ізотермічними, тобто відбуваються при постійній температурі.

Гелі не володіють еластичністю, при зневодненні перетворюються в крихкі пористі та ненабухші тіла. Вони вбирають будь-які змочуючі їх рідини, майже не змінюючи свого об'єму.

Студні – це структуровані гомогенні системи, що утворюються з розчинів високомолекулярних сполук в результаті дії міжмолекулярних сил зчеплення в негідратованих ділянках сусідніх макромолекул.

Студні можливо отримати методами – застигання розчинів високомолекулярних сполук та набухання.

У технологіях харчової продукції для отримання однорідних студнів застосовують комбінований метод, який складається з наступних етапів:

1. набухання сухої речовини (желатин, агар-агар) з отриманням студневої маси;
2. масу шляхом нагрівання переводять в стан розчину високомолекулярних сполук;
3. розчин ВМС охолоджують.

На здатність студнеутворення впливає природа розчинених речовин, форма їх часток, концентрація, температура, тривалість процесу та домішки електролітів.

Процес застигання протікає добре, якщо частинки ВМС мають паличкоподібну або стрічкоподібну форми.

Підвищення концентрації прискорює застигання. Для кожної ВМС при даній температурі існує мінімальна концентрація, нижче якої розчин ВМС не застигає. Наприклад, при кімнатній температурі для желатину вона становить 0,5 %, а для агар-агар – 0,2 %.

Здатність застуднівання збільшується при зниженні температури. При підвищенні температури студні розріджується.

Застигання відбувається за певний час, який називається періодом дозрівання.

Студні, отримані з розчинів ВМС, при висушуванні зменшуються в об'ємі та ущільнюються за одночасного збереження еластичності. При набуханні вони знову перетворюються у студні та розчини ВМС.

Для гелів характерне явище синерезису.

Синерезис – це процес мимовільного ущільнення гелів, що супроводжується відділенням дисперсійного середовища з чарунків структурної сітки, процес старіння гелів.

В результаті синерезису об'єм гелю та його прозорість зменшуються.

Незначне підвищення температури, як правило, сприяє синерезису, так як при цьому полегшується переміщення молекул.

Але значне підвищення температури, навпаки, призводить до утворення розчину ВМС. Збільшення концентрації ВМС також сприяє синерезису.

Якщо при синерезисі не протікають будь-які хімічні реакції, то процес є зворотнім. В іншому випадку зворотність втрачається і відбувається старіння гелів.

Найчастіше синерезис є небажаним процесом, що викликає черствіння хліба, змокання мармеладу, желе, джемів тощо.

Позитивну роль синерезис грає у технології кисломолочного сиру та в процесі дозрівання сичужних, твердих сирів.

1.2.6. Види пін, механізм утворення

Піни – дисперсні системи, що складаються з дисперсної газової фази (зазвичай повітря) в дисперсійному рідкому середовищі та являються ліофобною системою.

Можливо й таке визначення: **піни** – дисперсії газу в рідині.

В теорії фізико-хімії пін і пінних плівок до найбільш важливих параметрів, що характеризують їх, відносять:

- піноутворюючу здатність;
- кратність;
- дисперсність;
- стійкість;
- форма бульбашок.

Піноутворююча здатність розчину – кількість піни, що виражається її висотою стовпа (у мм) або об'ємом (у мл), що утворюється з постійного об'єму розчину у разі дотримання визначених умов протягом певного часу.

Кратність піни (n) являє собою відношення об'єму піни до об'єму $V_{\text{п}}$, що міститься в ній рідини $V_{\text{ж}}$.

$$n = V_{\text{п}}/V_{\text{ж}} = (V_{\text{г}} + V_{\text{ж}})/V_{\text{ж}} = 1 + V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}, \quad (1.3)$$

де $V_{\text{п}}$ – об'єм піни; $V_{\text{р}}$ – об'єм розчину; $V_{\text{г}}$ – об'єм газу в піні.

Дисперсність піни характеризується середнім розміром бульбашок газу і середньою товщиною плівок рідини (розмір бульбашок сягає $10^{-3} - 10^{-2}$ м), а товщина рідкої піни може бути різною, проте не менше ніж 10^{-8} м, так як за меншої товщини плівка руйнується.

Під стійкістю піни розуміють її здатність зберігати незмінними в часі основні параметри: дисперсність, кратність і об'єм піни в цілому.

Заповнені газом чарунки піни розділені плівками дисперсійного середовища, а сама форма багатогранників безперервно змінюється в процесі дифузійного переносу газу і коалесценції.

Для розрахунків дисперсності піни, радіуса каналів Плато-Гіббса у якості модельної чарунки використовують чотирнадцятигранник або пентагональними додекаедр (рис. 1.25), так як в реальній піні середнє число плівок, що оточують чарунок, близько до 14.

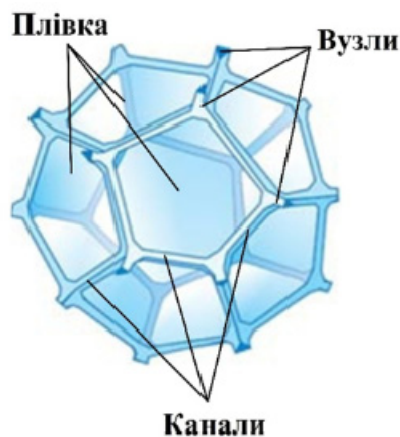


Рис. 1.25. Будова пінної чарунки

Ребрами пінної чарунки є заповнені дисперсійним середовищем канали Плато-Гіббса.

За **правилом Плато-Гіббса**, сили натягу плівок в одній площині можуть зрівноважитися тільки при однакових кутах між ними рівними 120° . Згідно з цим правилом, на одному ребрі чарунки завжди сходиться 3 плівки, що утворюють кут 120° , а в одній точці можуть сходиться тільки 4 ребра.

При цьому створюється канал Плато-Гіббса (рис. 1.26, 1.27).

Поверхня каналу має складну увігнуту форму. Капілярний тиск під увігнутою поверхнею обумовлює знижений тиск в каналі Плато-Гіббса.

Вершини сусідніх пентагональних додекаедрів утворюють вузли, в яких сходяться чотири канали.

В якості прикладу можна назвати збиті білки (рис. 1.28).

В залежності від форми газових пухирців піни розділяють на два види:

- сферичні;
- многогранні.

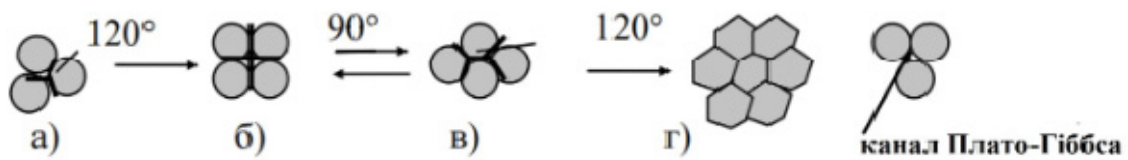
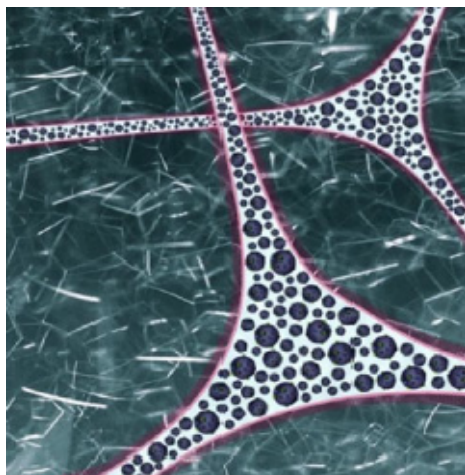
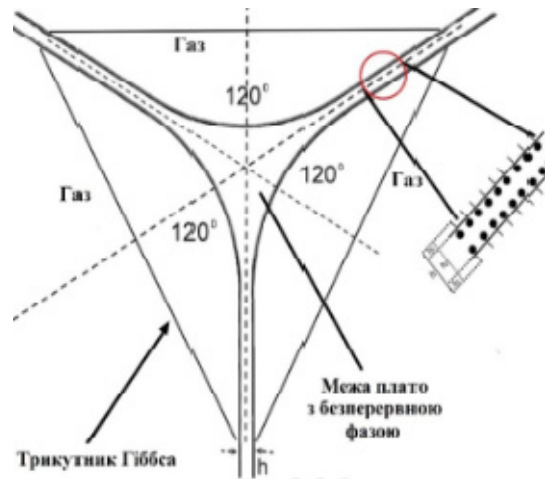


Рис. 1.26. Форма області контакту газових бульбашок

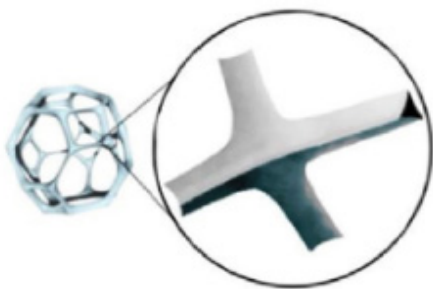
а) рівноважний стан трьох бульбашок; б) нестійке становище чотирьох бульбашок; в) рівноважний стан чотирьох бульбашок; г) моношар поліедричної піни з однакових бульбашок.



а)



б)

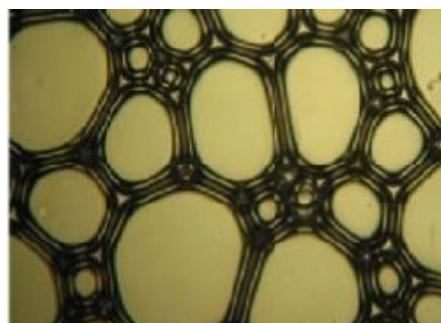


в)

Рис. 1.27. Схема каркасу піни (а); каналу Плато-Гіббса (б); водні канали, утворені на стику сусідніх бульбашок (в)



а)



б)

Рис. 1.28. Зовнішній вигляд (а) піни яєчного білка та її мікрофотографія (б) за збільшення у 300 разів

Сферичні піни відрізняються високим вмістом рідини та в силу цього малою стійкістю, тому їх відносять до умовно стабільних. У нестабільних пінах спостерігається ефект Плато: рідка фаза з каналів відходить під дією тяжіння та відбувається швидка коалесценція (злипання) газових пухирців.

Піни з малою в'язкістю дисперсного середовища відносяться до короткоживучих. Внаслідок великої різниці густини газу і рідини кульові піни швидко розшаровуються на чисте дисперсійне середовище і більш концентровану піну (рис. 1.29).

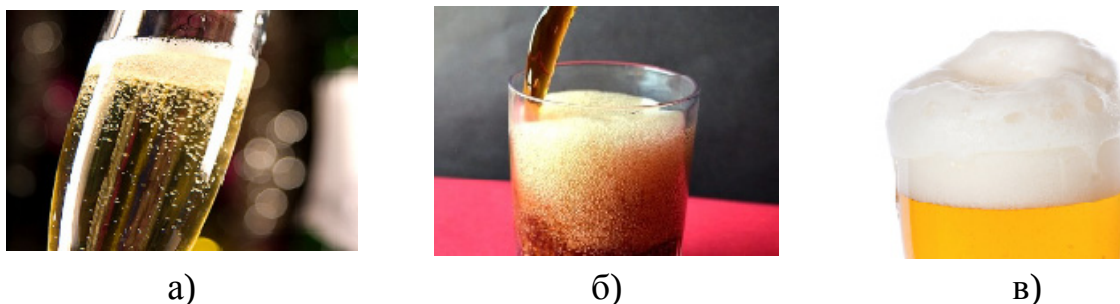


Рис. 1.29. Приклади піноподібних структур шампанського (а), газованої солодкої води (б), пива (в)

Отримання стійкої (довгоживучої) піни чистої рідини (тобто без піноутворювача) неможливо.

На піноутворюючу здатність впливають низка технологічних чинників (рис. 1.30, табл. 1.13).

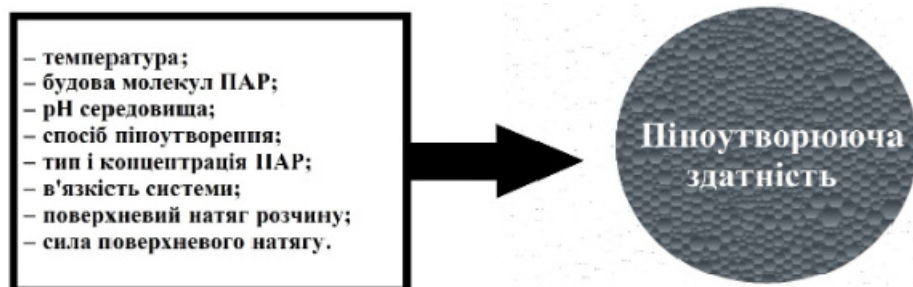


Рис. 1.30. Технологічні чинники, які впливають на піноутворюючу здатність

Будова молекул поверхнево-активних речовин (ПАР). Піноутворююча здатність розчинів ПАР залежить від розташування в молекулі гідрофільної групи. Чим ближче гідрофільна група розташована до середини молекули, тим вище піноутворююча здатність розчинів.

Залежність піноутворюючої здатності від концентрації ПАР. При збільшенні концентрації ПАР піноутворення розчинів зазвичай збільшується до максимального значення, потім залишається практично постійним до межі розчинності даного виду ПАР або знижується.

Дана залежність характерна для всіх речовин. Збільшення піноутворюючої здатності зі збільшенням концентрації пов'язано із міцелоутворенням.

У разі досягнення критичної концентрації міцелоутворення спостерігається максимальний об'єм піни. Також, в області критичної концентрації міцелоутворення відбувається завершення формування адсорбційного прошарку з

максимальною механічною в'язкістю. При подальшому збільшенні концентрації ПАР у розчині швидкість дифузії молекул у поверхневий прошарок зменшується, чим і пояснюється деяке зниження піноутворюючої здатності.

Вплив температури на піноутворюючу здатність. В області позитивних температур піноутворення ПАР із підвищенням температури зазвичай збільшується, а потім починає знижуватися.

Вплив рН на піноутворюючу здатність. Жирні кислоти та їх лужні солі в кислому середовищі практично не утворюють піну.

Максимальне піноутворення жирних кислот звичайно можливе за рН=8...9. За вказаних умов молекули жирної кислоти займають найбільшу площу, що припадає на одну молекулу в моношарі та в адсорбційних прошарках плівок піни.

Зі збільшенням довжини гідрофобного ланцюга в натрієвих солей насичених жирних кислот максимум піноутворюючої здатності порушується у лужний бік.

Максимальну піноутворюючу здатність виявляють білкові розчини.

Розчини лактальбуміну та желатину мають максимальну піноутворюючу здатність за рН=4,5.

Збільшення піноутворюючої здатності розчинів желатину збільшується у лужному середовищі. У разі додавання електролітів відбувається зсув ізоелектричної точки, одночасно з цим зміщується і максимум піноутворення.

Залежність піноутворюючої здатності від поверхневого натягу розчину. Зі зменшенням поверхневого натягу розчину його піноутворююча здатність збільшується.

При конденсаційному способі відбувається вивільнення газу або пари в рідині в результат швидкого нагрівання або падіння тиску. Для цього газ спочатку розчиняється в рідині під високим тиском.

Диспергаційний спосіб полягає в дисперсії повітря шляхом інтенсивного перемішування або видування газу через рідину.

Для отримання стійких пін необхідно використовувати речовини, які їх стабілізують – піноутворювачі.

Таблиця 1.13. Технологічні чинники на вплив піноутворення

Технологічний чинник	Вплив на піноутворення
Цукор	Підвищує стійкість піни, але дещо знижує її об'єм
Кислота	У невеликих концентраціях покращує піноутворення
Температура	Низька, < 6°C – оптимальна для збивання білків яєць, сметани, вершків; Висока, 30-40°C – оптимальна для збивання меланжу
Спосіб збивання	Вид робочого органу, швидкість обертів робочого органу, тривалість збивання
ПАР	Підвищують піноутворюючу здатність, властивості та стабільність піни, прискорюють процес збивання

Типовими піноутворювачами є ПАР і ВМС (як і емульгатори):

- білки (яєчний білок, желатин, білки шроту соняшника, сої, гороху);
- полісахариди (пектин, крохмаль, МЦ та ін.);
- глікозиди (сапоніни);
- спирти;
- ліпіди (моно- та дигліцериди, складні ефіри жирних кислот, лецитин, холинфосфогліцериди, фосфоліпіди).

За класифікацією Ребіндера, спирти та жирні кислоти є піноутворювачами 1-го роду. За їх допомоги отримуються менш стійкі піни, які існують декілька секунд.

Найбільш стійкі піни можливо отримувати використовуючи високомолекулярні сполуки, які є піноутворювачами 2-го роду.

Піноутворюючі речовини зменшують поверхневий натяг, покращують процес утворення піни і надають їй стабільності.

Додання стабільності відбувається за рахунок їх адсорбції на межі поділу фаз та утворення високов'язкої структурованої плівки, що запобігає стіканню рідини (рис. 1.31).

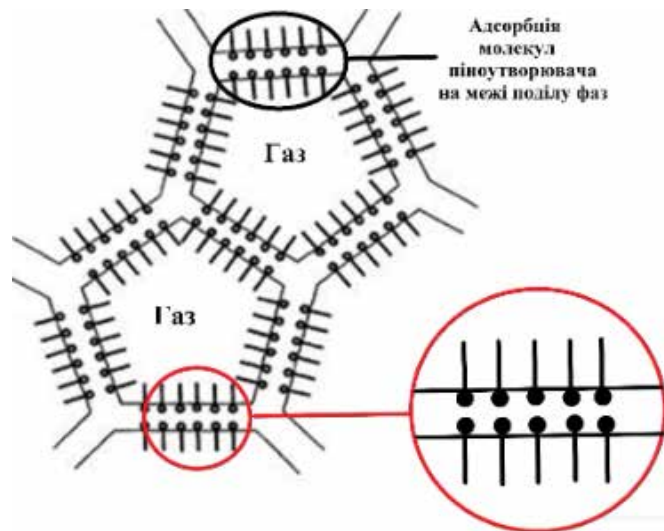


Рис. 1.31. Схематичне зображення стабілізації піни молекулами піноутворювача

Піни отримують двома способами:

- конденсаційним;
- диспергаційним.

Температура впливає на показник стійкості піни, проте температурний вплив має численні одночасні конкуруючі процеси. При підвищенні температури підвищується тиск всередині бульбашок, а також розчинність ПАР, при цьому поверхневий натяг зменшується, що покращує стійкість піни.

Однак при підвищенні температури теплові коливання адсорбованих молекул зростають. Внаслідок цього знижується механічна міцність поверхневого шару, створеного молекулами ПАР, зменшується в'язкість розчину, що збільшує швидкість рідини, що рухається з піни, і умови гідратації полярної групи поверхнево-активної речовини змінюються, що призводить до втрати стабільності піни.

Однак у деяких пінах, отриманих з використанням високомолекулярних речовин (яєчний білок), термічна обробка тягне за собою перехід від рідкого дисперсійного середовища до твердого. Отримана піна стає стійкою. Прикладами таких пін є фруктові цукерки, зефір, напівфабрикат з бісквіта тощо.

Таким чином, температурний вплив на стійкість піни слід аналізувати у кожному конкретному випадку.

Додавання рідких олій до пінних білкових систем призводить до зниження здатності до піноутворення та стійкості піни, що пов'язано з руйнуванням піни і полягає в її здатності інтенсивно замінювати білок з фазових меж і тягне за собою розрив шарів інтерфейсної адсорбції.

Навпаки, додавання твердих жирів підвищує здатність до спінювання та механічну міцність пінних систем.

Додавання рідких олій ефективно використовується в технологіях протипінювання. Зниження здатності до піноутворення та стійкості піни рідкими оліями полягає в адгезії крапель олії на бульбашки повітря (рис. 1.32).

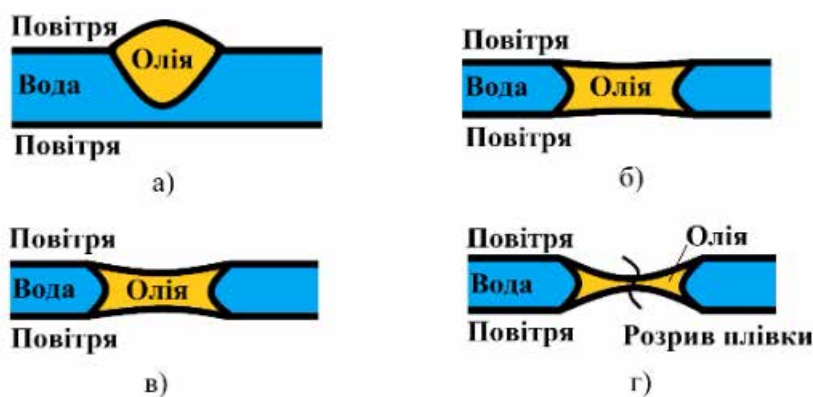


Рис. 1.32. Схематичне зображення механізму розриву пінної плівки: з'єднання поверхонь плівки приводить до масляного мосту з невірноваженим капілярним тиском на межах олія-вода та повітря-вода (а, б); міст розтягується з часом, поки в центрі мосту не утворюється нестійка плівка олії (в, г); розрив плівки олії призводить до руйнування всієї пінної структури

Питання для самоперевірки

1. Наведіть поняття дисперсних систем та їх класифікацію.
2. Наведіть класифікацію структур харчових систем.
3. Що таке аерозолі і яке вони мають технологічне значення?
4. Які властивості мають порошки?
5. Які системи називають суспензіями? Способи стабілізації структури.
6. Емульсії. Класифікація, характеристика та умови стабілізації.
7. Що таке драглеутворювачі? Механізм процесу набухнення і драглеутворення.
8. Вплив технологічних факторів на набухнення і драглеутворення
9. Використання емульгаторів у технологічному процесі створення харчової продукції в умовах закладів ресторанного господарства.
10. Вкажіть види піни та умови їх отримання.
11. Як звучить перше правило Плато-Гіббса?

Тема 1.3. Білкові системи. Склад. Загальна характеристика

1.3.1. Класифікація та склад білків. Характеристика амінокислот

За структурними ознаками білки класифікують на прості та складні (рис. 1.33).



Рис. 1.33. Класифікація білків за структурними ознаками

Білки (протеїни) – високомолекулярні азотовмісні органічні речовини, молекули яких побудовані із залишків амінокислот. Білки є важливою частиною тваринних і рослинних клітин.

Протаміни. Сильно лужні білки з невеликою молекулярною масою. Складаються на 60 – 85% з аргініну. Добре розчинні у воді.

Гістони. Білки з основними властивостями. Складаються на 20...30% з лізіну та аргініну. Розташовані переважно у ядрі, стабілізують ДНК.

Проламіни. Розчинні у 60...80% водному розчині етанолу, усі інші прості білки за таких умов випадають в осад. Містять в своєму складі 20... 25% глютамінової кислоти та 10 – 15% проліну.

Глютеліни. Розчинні в лужних розчинах. Складаються в переважній більшості з глютаміну та лізіну. Проламіни та глютеліни це в основному білки рослинного походження, складають основну масу клейковини зерен злаків.

Альбуміни. Розчинні у воді та розчинах солей. Молекулярна маса: альбумінів – 40000...70000. Альбуміни та глобуліни – це глобулярні білки, які є основними білками плазми крові. Альбуміни складають 60 - 65% загального білка плазми крові.

Глобуліни. Мають більшу молекулярну масу і розчинність у солевих розчинах низької концентрації. Молекулярна маса понад 150000. Найбільше цих білків у сироватці (плазмі) крові, молока, яєчному білку, м'язах. Глобуліни виробляються печінкою та імунною системою.

Протеїди – білки, що складаються з білкової частини і небілкової простетичної групи (ліпідів, вуглеводів, нуклеїнових кислот, фосфорної кислоти або металу).

Класифікація складних білків – за природою простетичної групи:

Хромопротеїни. Побудовані з простого білка і забарвленої простетичної групи (пігменту). Розрізняють гемопротеїни (містять гем), магнійпорфірини і

флавопротеїни (містять похідні ізоалоксазину). Хромопротеїни мають ряд унікальних біологічних функцій: вони беруть участь в таких фундаментальних процесах життєдіяльності, як фотосинтез, клітинне дихання і транспорт кисню і диоксиду вуглецю у межах цілого організму, окисно-відновні реакції, сприйняття світла і кольору та інші.

Металопротеїни. До складу простетичної групи входять залізо, мідь, кобальт, цинк та інші елементи. До металопротеїдів належить велика група ферментів.

Нуклеопротеїни. Це складні білки, простетичною групою яких є нуклеїнові кислоти. Залежно від природи нуклеїнової кислоти нуклеопротеїди поділяються на рибонуклеопротеїди (РНП), якщо до їх складу входить рибонуклеїнова кислота – РНК, а якщо дезоксирибонуклеїнова кислота – ДНК.

Ліпопротеїни. У складі простетичної групи містять ліпіди і їх похідні. Найчастіше простетичною групою є нейтральні жири – тригліцериди. Входять до складу біологічних мембран, крові, лімфи, нервових тканин та інше. В комплексі з білками ліпіди набувають нових властивостей: вони здатні розчинятися у воді і втрачають здатність розчинятися у органічних розчинниках.

Фосфопротеїни. Мають в своєму складі залишок фосфатної кислоти. Ці білки входять до складу білків яєць (альбумін), молока (казеїн).

Глікопротеїни. Містять залишки вуглеводів. Входять до складу крові, молока, яєць, ферментів, гормонів. До цієї групи належать імуноглобуліни, деякі гормони: гонадотропні, тиреотропін, кортикотропін, тиреоглобулін, інгібітор розмноження вірусів – інтерферон.

Амінокислоти – це органічні сполуки, що містять у своєму складі (відповідно до назви) аміногрупу NH_2 і органічну кислотну, тобто карбоксильну групу COOH (рис. 1.34).

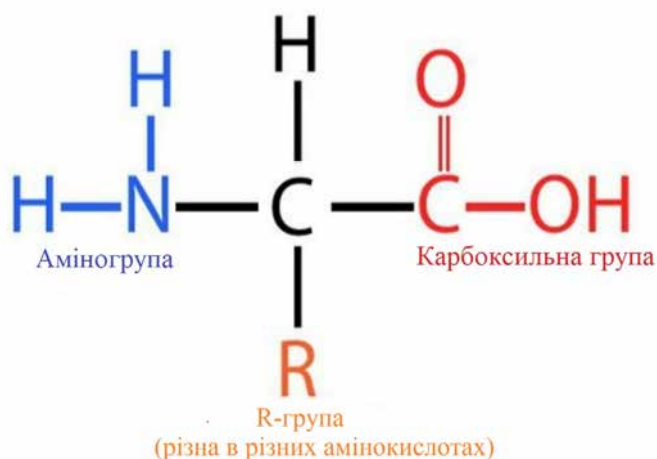


Рис. 1.34. Будова молекули амінокислоти

З усього різноманіття існуючих амінокислот (теоретично кількість можливих амінокислот необмежена) в утворенні білків беруть участь тільки такі, у яких між аміногрупою і карбоксильною групою – всього один вуглецевий атом.

До складу білків входять 20 стандартних амінокислот, тобто амінокислоти включення яких до молекул білка кодується на генетичному рівні.

Усі амінокислоти, що входять до складу білків, є α -амінокислотами, оскільки їх аміногрупа перебуває у α -положенні, тобто поряд з карбоксильною групою.

Усі амінокислоти, за винятком гліцину, мають асиметричний атом вуглецю (тобто атом вуглецю з чотирма різними замісниками) і тому є оптично активними сполуками. Амінокислоти, що містяться в білках, належать до L-ряду. L-конфігурація – аміногрупа розташована зліва, D-конфігурація – аміногрупа розташована справа.

Існує декілька класифікацій амінокислот:

1) За харчовою цінністю:

– Основні (протеїногенні) амінокислоти – 20 амінокислот, залишки яких входять до складу білків;

– Замінні амінокислоти – можуть синтезуватися в організмі людини і тварин з продуктів обміну речовин: аланін, аргінін, аспарагін, аспарагінова кислота, гістидин, гліцин, глутамін, глутамінова кислота, ізолейцин, серин, тирозин, цистеїн;

– Частково замінні амінокислоти – синтезуються в організмі у недостатній кількості (аргінін, гістидин).

– Умовно замінні амінокислоти – синтезуються в організмі із незамінних амінокислот: цистеїн (синтезується із незамінної амінокислоти метіоніну), тирозин (синтезується із незамінної амінокислоти фенілаланіну).

– Незамінні амінокислоти – амінокислоти які в організмі людини і тварин не синтезуються ізолейцин, лейцин, лізин, метіонін, фенілаланін, валін, триптофан, треонін).

Треонін бере участь в процесах вироблення колагену і еластину, стимулює виробництво антитіл і імуноглобулінів. Він також оптимізує ліпідний обмін, забезпечує комплексне відновлення пошкоджених м'язових волокон.

Метіонін. Незамінна амінокислота, потужний антиоксидант і онкопротектор. Метіонін нормалізує роботу печінки, стимулює розщеплення жирних кислот, бере участь в процесах вироблення нуклеїнових кислот і білків. Зокрема, колагену. Препарати, що містять метіонін, часто призначають при лікуванні остеопорозу, алергії, дистрофії м'язових волокон. Метіонін також входить до складу спортивних добавок для набору маси.

Лізин. Біоактивний агент, що входить до складу практично всіх білкових з'єднань. Лізин необхідний для формування кісток, суглобів і зв'язок. Особливо - у дітей і підлітків. Він бере участь в процесах вироблення антитіл, ензимів, гормонів і травних ферментів. Тому дієтологи рекомендують приймати лізин дітям і дорослим (в період відновлення після травм, розтягувань і оперативних втручань).

Триптофан. Незамінне з'єднання, яке регулює ліпідний обмін. Триптофан пригнічує апетит, прискорює процеси розщеплення жирових відкладень. Він використовується для лікування і профілактики серцевосудинних захворювань,

знімає головний біль. А в комплексі з іншими амінокислотами - сприяє виведенню шлаків і токсинів.

Фенілаланін. Незамінне з'єднання, що не продукується клітинами організму. Фенілаланін необхідний для вироблення колагену, інсуліну, ензимів і ферментів. Він використовується при лікуванні артритів, захворювань головного мозку і серцево-судинної системи. Фенілаланін покращує пам'ять і ментальну концентрацію. Тому входить до складу комплексних предтренировальних добавок і продуктів для набору маси

Валін. Незамінна амінокислота, що діє як стимулятор. Валін є необхідним для метаболізму в м'язах, відновлення ушкоджених тканин і для підтримки нормального обміну азоту в організмі. Відноситься до розгалужених амінокислот, і це означає, що він може бути використаний м'язами як джерело енергії.

Ізолейцин. Одна з незамінних амінокислот, необхідних для синтезу гемоглобіну. Ізолейцин – також одна з трьох вищезгаданих амінокислот. Ці амінокислоти дуже потрібні спортсменам, тому що вони збільшують витривалість і сприяють відновленню м'язової тканини.

Лейцин. Незамінна амінокислота. Вона захищає м'язові тканини і є джерелом енергії, а також сприяє відновленню кісток, шкіри, м'язів, тому їх прийом часто рекомендують у реабілітаційний період після травм і операцій.

2) За будовою бічного радикала:

- ациклічні амінокислоти;
- аліфатичні незаміщені амінокислоти (моноаміно-монокарбонові) – гліцин, аланін, валін, лейцин, ізолейцин;
- аліфатичні заміщені амінокислоти;
- гідроксіамінокислоти (серин, треонін);
- сірковмісні (метіонін, цистеїн);
- карбоксіамінокислоти (моноамінодикарбонові кислоти) – аспарагінова кислота, глутамінова кислота;
- аміді дикарбонових кислот (аспарагін, глутамін);
- діамінокислоти (діаміномонокарбонові кислоти) – лізин, аргінін;

Циклічні амінокислоти:

- ароматичні амінокислоти (фенілаланін, тирозин);
- гетероциклічні амінокислоти (триптофан, гістидин);
- циклічна імінокислота (пролін).

3) За полярністю радикалів, тобто здатністю амінокислот до взаємодії із водою при фізіологічних значеннях рН (близько рН 7,0):

- неполярні (гідрофобні) (аланін, валін, лейцин, ізолейцин, пролін, фенілаланін, триптофан, метіонін);
- полярні незаряджені (гліцин, серин, треонін, тирозин, цистеїн, аспарагін, глутамін);
- полярні негативно заряджені (глутамінова кислота, аспарагінова кислота);
- полярні позитивно заряджені (лізин, аргінін, гістидин);

4) За кислотно-основними властивостями:

- кислі – із додатковими карбоксильними групами в боковому радикалі (моноамінодикарбонові кислоти: аспарагінова і глутамінова);
- основні – діаміномонокарбонові (лізин, аргінін) і гістидин;
- нейтральні – решта амінокислот, у яких боковий радикал не проявляє ні кислих, ні основних властивостей.

5) За хімічною будовою:

- аліфатичні – гліцин (Глі), аланін (Ала), валін (Вал), лейцин (Лей), ізолейцин (Іле);
- оксикислоти – серін (Сер), треонін (Тре);
- дикарбонові – аспарагінова кислота (Асп), глутамінова кислота (Глу);
- двоосновні – лізин (Ліз), гістидин (Гіс), аргінін (Арг);
- ароматичні – фенілаланін (Фен), тирозин (Тир), триптофан (Три);
- сіркоутримуючі – цистеїн (Цис), цистин (Цит), метіонін (Мет).

6) За біохімічним призначенням:

- глюкогенні – через ряд хімічних перетворень надходять на шлях гліколізу (окиснення глюкози) – Глі, Ала, Тре, Вал, Асп, Глу, Арг, Гіс, Мет;
- кетогенні – беруть участь в утворенні проміжних продуктів ліпідного обміну кетонових тіл – Лей, Іле, Тир, Фен.

Амінокислоти можна поділити на три групи. Перші – синтезуються в організмі, вони називаються замінними; другі – в недостатній кількості синтезуються в організмі – напівзамінні; треті – надходять з їжею – незамінні (таких кислот 8: Val, Leu, Ile, Phe, Trp, Thr, Lys, Met). У живих організмах нараховується 21 протеїногенна амінокислота.

Замінні амінокислоти здатні замінювати одна іншу в раціоні, оскільки вони перетворюються одна в одну або синтезуються з проміжних продуктів вуглеводного або ліпідного обміну.

Відсутність в їжі хоча б однієї незамінної амінокислоти викликає негативний азотистий баланс, порушення діяльності центральної нервової системи, зупинку росту і важкі клінічні наслідки типу авітамінозу.

Недостатня кількість однієї незамінної амінокислоти призводить до неповного засвоєння інших.

Дана закономірність підкоряється закону Лібіха, за яким розвиток живих організмів визначається тією незамінною речовиною, яка присутня в найменшій кількості. Залежність функціонування організму від кількості незамінних амінокислот використовується при визначенні біологічної цінності білків хімічними методами. Найбільш широко використовується метод Х. Мітчела і Р. Блоку (Mitchell, Block, 1946), відповідно до якого розраховується показник амінокислотного скору (А.С.).

Скор виражають у відсотках або безрозмірною величиною, що представляє собою відношення вмісту незамінної амінокислоти (А.К.) в досліджуваному білку до її кількості в еталонному білку. При розрахунку скору у відсотках формула виглядає наступним чином:

$$\text{Амінокислотний скор} = \frac{\text{мг а. к. в 1г білка} \cdot 100\%}{\text{мг а. к. в 1г білка еталона}}$$

Амінокислотний склад еталонного білка збалансований та ідеально відповідає потребам організму людини в кожній незамінній кислоті, тому його ще називають «ідеальним».

Амінокислота, скор якої має найнижче значення, називається першою лімітуючою амінокислотою. Значення скор цієї амінокислоти визначає біологічну цінність і ступінь засвоєння білків. Наприклад, А.С. курячого яйця –1; коров'ячого молока – 0,95; рису – 0,67; сої – 0,55; пшениці – 0,53. Зазвичай розраховують скор для трьох найбільш дефіцитних амінокислот: лізин, метіонін, триптофан 3:3:1.

Співвідношення суми незамінних амінокислот до суми замінних не повинно бути нижчим 0,4.

Амінокислоти – амфотерні електроліти, оскільки аміногрупа має основні властивості, а карбоксильна – кислотні. У водних розчинах в інтервалі рН 4 – 9 амінокислоти існують переважно у вигляді біполярних йонів, які називаються цвітер-іонами.

Радикал амінокислот може бути гідрофільним (полярним) або гідрофобним (неполярним), що забезпечує просторову будову білків та їх властивості (рис. 1.35).

Білки, що містять у своєму складі велику кількість неполярних амінокислот є нерозчинними у воді, а білки що складаються з більшості полярних амінокислот відповідно є добре розчинними у воді. Це пов'язано з тим, що в нерозчинних білках гідрофобні групи знаходяться на поверхні фібрил, а в добре розчинних у воді білках гідрофобні групи навпаки знаходяться всередині молекул, а на поверхні молекул містяться гідрофільні групи, що і забезпечують високу розчинність.

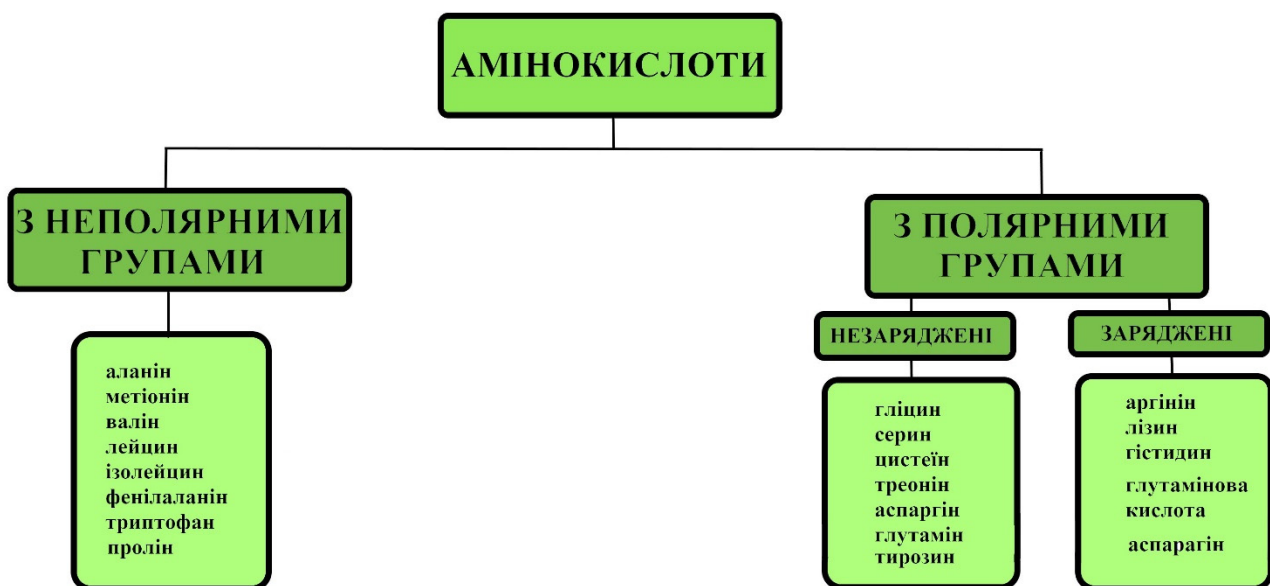


Рис. 1.35. Класифікація амінокислот

Амінокислоти з **неполярними** або гідрофобними радикалами:

- аліфатичні амінокислоти – аланін, валін, лейцин, ізолейцин, метіонін;
- ароматична – фенілаланін;
- гетероциклічна – триптофан. Імінокислота – пролін.

Амінокислоти з **полярними**, незарядженими радикалами:

- гліцин. гідроксиамінокислоти – серин, треонін, тирозин. Амінокислота з сульфгідрильною групою – цистеїн;
- з амідною групою – аспарагін, глютамін;

Амінокислоти з негативно зарядженими радикалами:

- аспарагінова кислота;
- глютамінова кислота.

Амінокислоти з позитивно зарядженими радикалами:

- лізин Аргінін;
- гістидин.

1.3.2. Біологічна роль амінокислот

Біологічна роль амінокислот, передусім, полягає в їх участі в обміні речовин в живому організмі. Крім того, амінокислоти беруть участь в синтезі білку (входять до складу білкових молекул) і є складовою нуклеїнових кислот. Біологічна роль амінокислот також виражається в підтримці на постійному рівні рН. Розглядати біологічні властивості амінокислот і їх роль окремо від білків не зовсім правильно, оскільки ці речовини тісно пов'язані один з одним.

Амінокислоти мають пластичну властивість, тобто за рахунок протеїнів забезпечують формування усіх органів. Будь-яка тканина людського організму (сполучна, нервова, м'язова або епітеліальна) на 80% складається з білків. Ще одна біологічна властивість амінокислот полягає в тому, що усі речовини, які відповідають за передачу нервового імпульсу, здебільшого складаються саме з білків.

Отже, у разі їх дефіциту організму загрожують серйозні проблеми з боку нервової системи.

Деякі амінокислоти беруть участь в процесах біосинтезу глікогену в печінці. При їх відсутності певні хімічні реакції будуть порушені, внаслідок чого можуть виникнути збої в організмі. Не рахуючи вищезгадані біологічні властивості амінокислот, слід зазначити ще одну не менш важливу їх властивість, яка полягає в підтримці біосинтезу багатьох гормонів. Для їх біосинтезу потрібні азотисті з'єднання, у разі дефіциту яких організму погрожують серйозні наслідки, обумовлені неправильною роботою багатьох органів.

Амінокислоти входять до складу спортивного харчування і комбікорми. Амінокислоти застосовуються в харчовій промисловості в якості смакових добавок, наприклад, натрієва сіль глютамінової кислоти. До складу природніх білків – біополімерів – входять як мономерні залишки приблизно 20 різних α -L-амінокислот. Всі інші амінокислоти в складі тканин тварин, рослин та мікроорганізмів (більше 200) існують у вільному стані та у вигляді коротких пептидів чи комплексів з іншими органічними речовинами.

Знання будови та хімічних властивостей α -L-амінокислот необхідні для розуміння їх реакційної здатності, перетворень та біологічної активності в організмі людини в нормі та патології, застосування в клінічній практиці для діагностики та лікування. Порушення обміну ароматичних (фенілаланін, тирозин) та розгалужених (валін, лейцин, ізолейцин) α -L-амінокислот в організмі людини пов'язані із генетичними дефектами ферментів їхнього метаболізму (спадкові порушення).

Наприклад, накопичення фенілаланіну в крові пов'язано з захворюванням, при якому спостерігається затримка розумового та фізичного розвитку дитини (фенілкетонурія), накопичення тирозину (альбінізм) також впливає на розвиток дитини.

1.3.3. Методи розділення та визначення амінокислот

1) Розділення амінокислот за допомогою іонообмінної хроматографії.

Іонообмінна хроматографія амінокислот ґрунтується на різній здатності амінокислот, які розділяють, до іонного обміну з тим чи іншим іонітом. Суміш амінокислот, отриманих кислотним гідролізом білків, розділяють на хроматографічній колонці з катіонообмінною смолою. Така синтетична смола містить міцно зв'язані негативно заряджені групи (наприклад, залишки сульфенової кислоти- SO_3^-), до яких приєднані іони Na^+ . На катіонообмінник наносять суміш амінокислот у кислому середовищі (рН 3,0), де амінокислоти в основному являють собою катіони, тобто несуть позитивний заряд. Позитивно заряджені амінокислоти приєднуються до негативно заряджених частинок смоли. Чим більший сумарний заряд амінокислоти, тим міцніший її зв'язок зі смолою. Так, амінокислоти лізин, аргінін і гістидин зв'язуються із катіонообмінниками найміцніше, а аспарагінова і глутамінова кислоти – найслабше. Вивільнення амінокислот із колонки здійснюється шляхом вимивання (елюювання) їх буферним розчином зі зростаючою іонною силою (тобто зі збільшенням концентрації NaCl) і рН. При збільшенні рН середовища амінокислоти втрачають протон, у результаті зменшується їх позитивний заряд, а отже, і міцність зв'язування з негативно зарядженими частинками смоли. Кожна амінокислота виходить із колонки при певному значенні рН і іонної сили. Збираючи з нижнього кінця колонки розчин (елюат) у вигляді невеликих порцій, можна отримати фракції, що містять окремі амінокислоти.

2) Метод тонкошарової хроматографії: Хроматографічний метод належить до фізико-хімічних методів розділення та аналізу суміші, при якому її компоненти розподіляються між двома фазами – рухомою і нерухомою. Залежно від атомно-молекулярної взаємодії компонентів 18 суміші з нерухомою фазою виділяють адсорбційну, іонообмінну, розподільну та гель-хроматографію. Хроматографічними методами можна розділити газоподібні та рідкі речовини будь-якої природи і в будь-якій кількості. Найпоширенішим є хроматографічне розділення в трубках, заповнених сорбентом (колонна хроматографія), а також у тонкому шарі сорбенту, нанесеному на пластинку (тонкошарова хроматографія).

Якісні реакції на амінокислоти

Нінгідринова реакція. Вільні α -амінокислоти утворюють комплекс синьфіолетового кольору з нінгідрином (трикетогідринденгідратом). Реакція полягає у тому, що при нагріванні α -амінокислоти із розчином нінгідрину α -амінокислоти окислюються киснем нінгідрину і зазнають окислювального дезамінування з утворенням аміаку і декарбоксилування з утворенням альдегіду та CO_2 . Нінгідрин при цьому відновлюється (рис. 1.36).

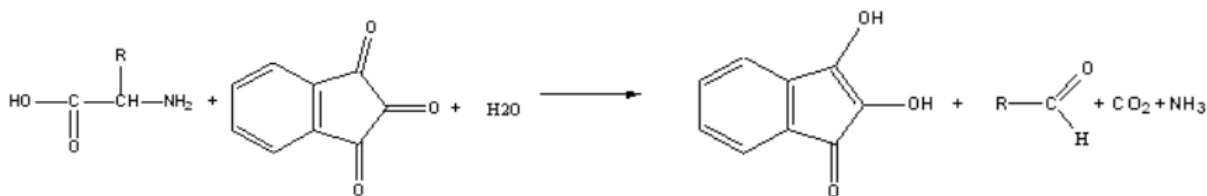


Рис. 1.36. Реакція відновлення Нінгідрину

Відновлений нінгідрин конденсується з аміаком і окисненою молекулою нінгідрину, утворюючи продукт конденсації, забарвлений у фіолетово-синій колір (рис. 1.37). Ця реакція широко використовується для кількісного визначення амінокислот і пептидів.

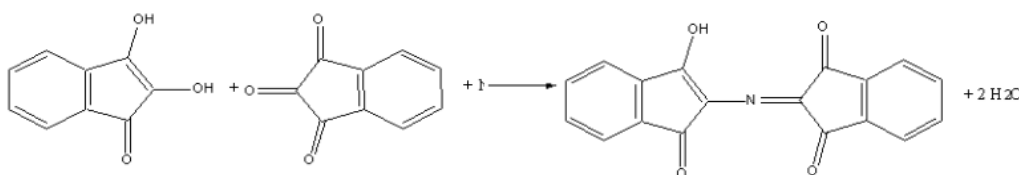


Рис. 1.37. Нінгідринова реакція

Флуорескамінова реакція. Ця реакція більш чутлива, ніж нінгідринова. Флуорескамін утворює з α -амінокислотами флуоресціюючі комплекси. Сам флуорескамін і продукти його гідролізу не флуоресціюють, тому вони не заважають кількісному визначенню продуктів реакції. Ксантопротеїнова реакція. Ксантопротеїнова реакція характерна для циклічних амінокислот тирозину і триптофану. Цю реакцію дають також прості ароматичні сполуки, наприклад, фенол, бензол. Ксантопротеїнова реакція полягає у тому, що тирозин і триптофан при нагріванні із концентрованою нітратною кислотою утворюють нітропохідні жовтого кольору. Циклічна амінокислота фенілаланін нітрується лише в суміші концентрованих сульфатної та нітратної кислот. Нітропохідні амінокислот у лужному середовищі утворюють солі хіноїдної природи, забарвлені в оранжевий колір. Назва ксантопротеїнова походить від грецького “xanthos” – жовтий. Дана реакція характеризується високою чутливістю.

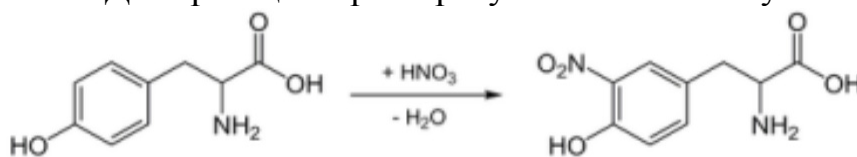


Рис. 1.38. Ксантопротеїнова реакція

Реакція Мілона. Це специфічна реакція на тирозин (амінокислоту, що містить фенольний гідроксил). В умовах нагрівання фенолів та їх похідних із реактивом Мілона (нітрат меркурію (I та II) у 4М HNO₃, що містить домішки HNO₂) утворюється забарвлена в червоний колір сіль орто-нітротирозину меркурію.

Реакція Сакагучі. Реакція застосовується для ідентифікації гуанідинової групи амінокислоти аргініну. При взаємодії гуанідину з гіпобромітом натрію (NaBrO) та α-нафтолом у лужному середовищі утворюються сполуки з червоним забарвленням. Реакція Ерліха. Реакція застосовується для виявлення індольного кільця триптофану, яке при взаємодії з п-диметиламінобензальдегідом у кислому середовищі дає сполуки з фіолетовим забарвленням.

Реакція Фоля. Реакція застосовується для визначення цистеїну та цистину – амінокислот, що містять у своєму складі слабозв'язану сірку. Принцип визначення полягає в тому, що при кип'ятінні зазначених амінокислот із розчином лугу відбувається відщеплення сульфідної сірки. Останню легко виявити за реакцією утворення чорно-бурого осаду сульфиду плумбуму (II). Метіонін не вступає в реакцію Фоля, оскільки в даній амінокислоті сірка зв'язана міцно і не відщеплюється при дії лугу (рис. 1.39).

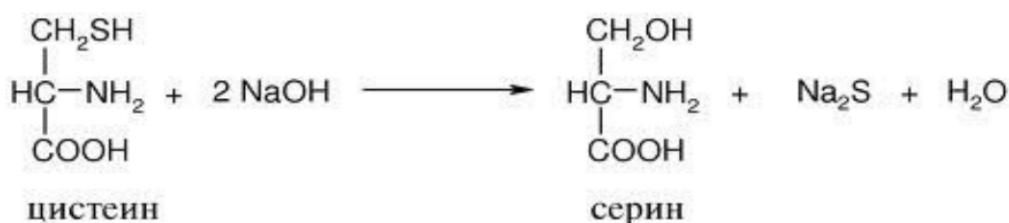


Рис. 1.39. Реакція Фоля

1.3.4. Зв'язки в білковій молекулі

Види зв'язків в білковій молекулі представлені на рис. 1.40.

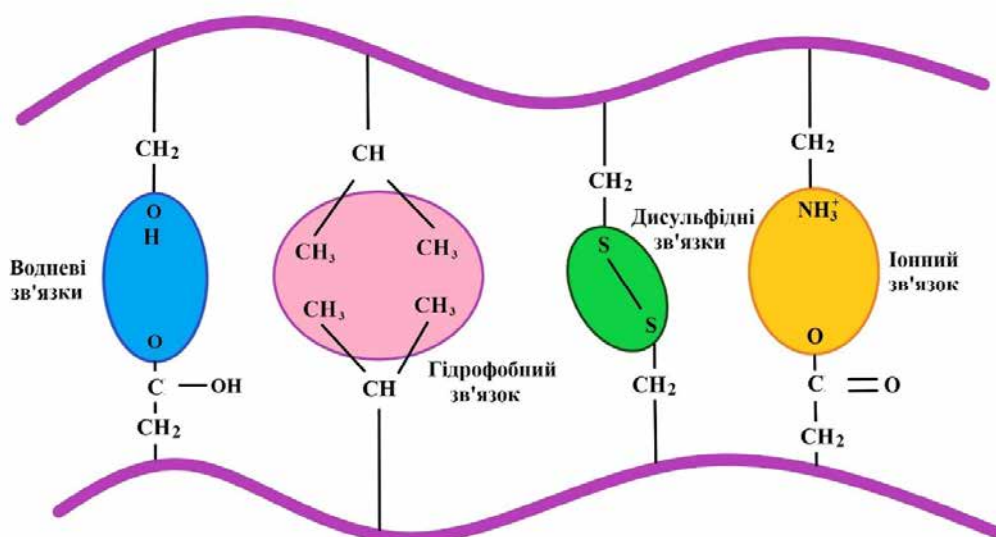


Рис. 1.40. Види зв'язків в білковій молекулі

Молекула білка утворюється завдяки хімічним зв'язкам різної міцності. Характеристика ковалентних та нековалентних зв'язків у білках, що зображені на рис. 1.40, наведена нижче.

Ковалентні.

1. Пептидний зв'язок утворюється між α -карбоксильною групою однієї амінокислоти та α -аміногрупою іншої амінокислоти, завдяки чому амінокислоти з'єднуються між собою у поліпептидний ланцюг та відбувається формування первинної структури білка.

2. Дисульфідні зв'язки утворюються між залишками амінокислоти цистеїна за рахунок окислення тіольних груп у дисульфідні. Дисульфідні зв'язки можуть виникати між сульфгідрильними групами залишків цистеїну різних поліпептидних ланцюгів або між двома молекулами цистеїну одного ланцюга внаслідок відщеплення атомів гідрогену від сульфгідрильних груп.

Нековалентні.

1. Водневі зв'язки утворюються між позитивно зарядженими гідрогеном та від'ємно зарядженими (електронегативним) елементом (атомами кисню, азоту, фосфору).

2. Іонний зв'язок (електростатична взаємодія) виникає у тих випадках, коли бокові ланцюги містять заряджені групи – катіони NH_4^+ та аніони COO^- .

3. Гідрофобний зв'язок (гідрофобні взаємодії) виникають в результаті взаємодії неполярних алкільних груп бокових ланцюгів амінокислот аланіна, валіна, лейцина, ізолейцина за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил.

1.3.5. Просторові структури білків

За способом згортання і асоціації поліпептидних ланцюгів, виділено чотири рівні просторової структури білка (рис. 1.40):

- первинна;
- вторинна;
- третинна;
- четвертинна.

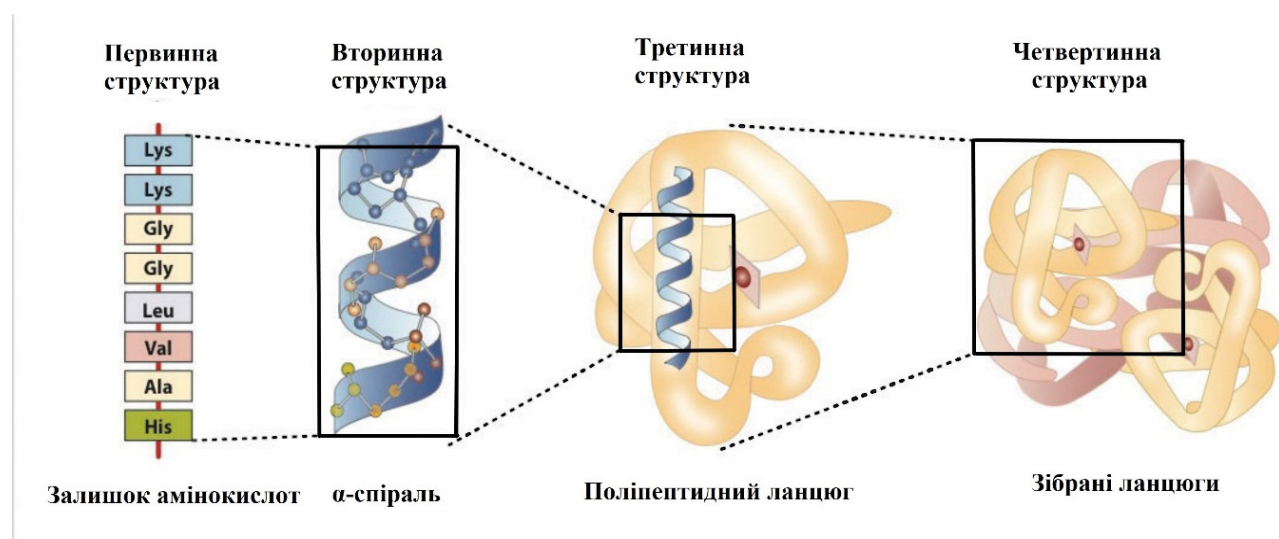


Рис. 1.40. Рівні просторової структури білка

В молекулі білка амінокислоти повторюються у різних комбінаціях. Послідовність чергування амінокислот у поліпептидному ланцюгу впливає на властивість білкової молекули та називається **первинною структурою**.

Первинну структуру білків формують пептидні зв'язки, тобто ковалентні. Поліпептидні ланцюги амінокислот за просторовим розміщенням формують спіраль, що формує вторинну структуру білка.

Вторинна структура білка – це просторове розміщення окремих ділянок поліпептидних ланцюгів, ці ділянки можуть бути упорядкованими (α -спіраль, β -спіраль) або неупорядкованими.

α -спіраль є правозагорнутою та стабілізується завдяки дисульфідним та водневим зв'язкам, що утворюються між амінокислотами поліпептидного ланцюга. У α -спіралі на кожен 10 витків припадає 37 залишків амінокислот. Крок спіралі, тобто відстань між витками, складає 0,54 нм, а крок підйому витка – 26° . Період ідентичності, тобто довжина відрізка спіралі повністю повторюються за довжиною поліпептидного ланцюга і дорівнює 2,7 нм (18 амінокислотних залишків).

Однак є фактори, які перешкоджають утворенню α -спіралей:

- розташування один біля одного однойменно заряджених амінокислот і відбувається взаємовідштовхування;
- розташування один до одного амінокислот з великими радикалами – просторова невідповідність (рис. 1.41).

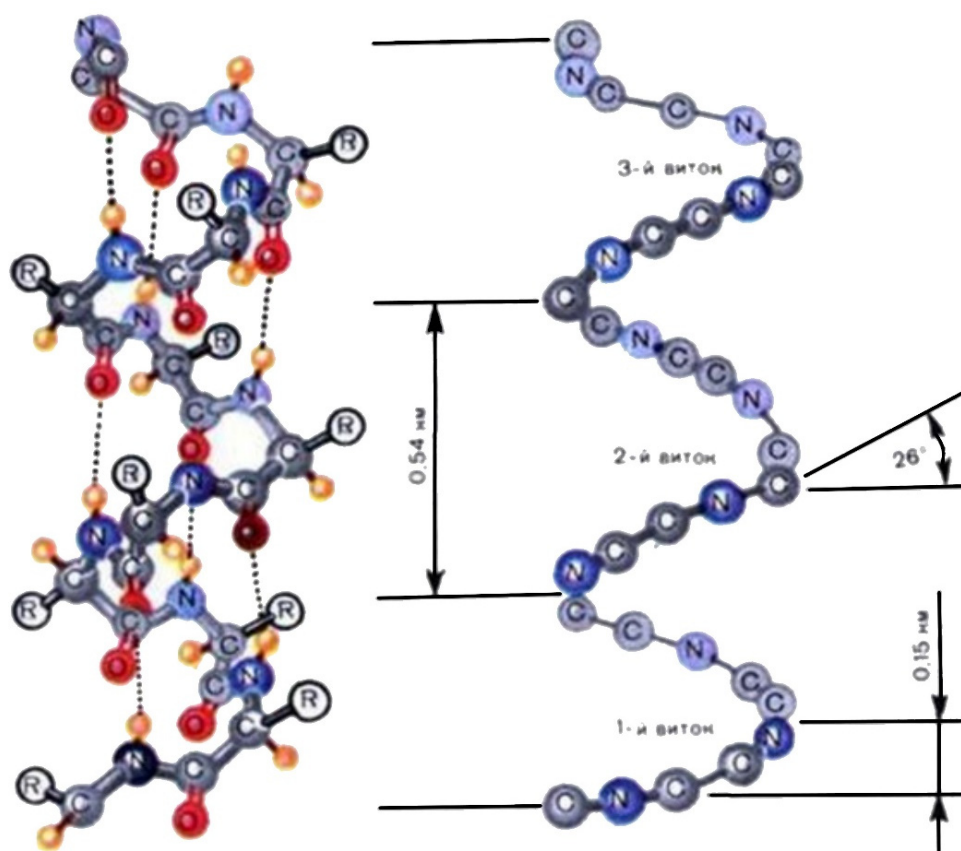


Рис. 1.41. Схема α -спіралі вторинної структури білка

Амінокислота пролін може порушувати будову α -спіралі та змінювати напрямок поліпептидного ланцюга.

β -складчаста вторинна структура білка представлена складчастим шаром, де поліпептидні ланцюги з'єднані між собою водневими зв'язками (рис. 1.42).

Дана структура притаманна фібрилярним білкам (колаген).

У β -спіралі на кожні 10 витків припадає по 51-й амінокислоті. За даним розташуванням витки знаходяться ближче один до одного, порівняно з α -спіраллю. α - та β -структури здатні до взаємопереходів.

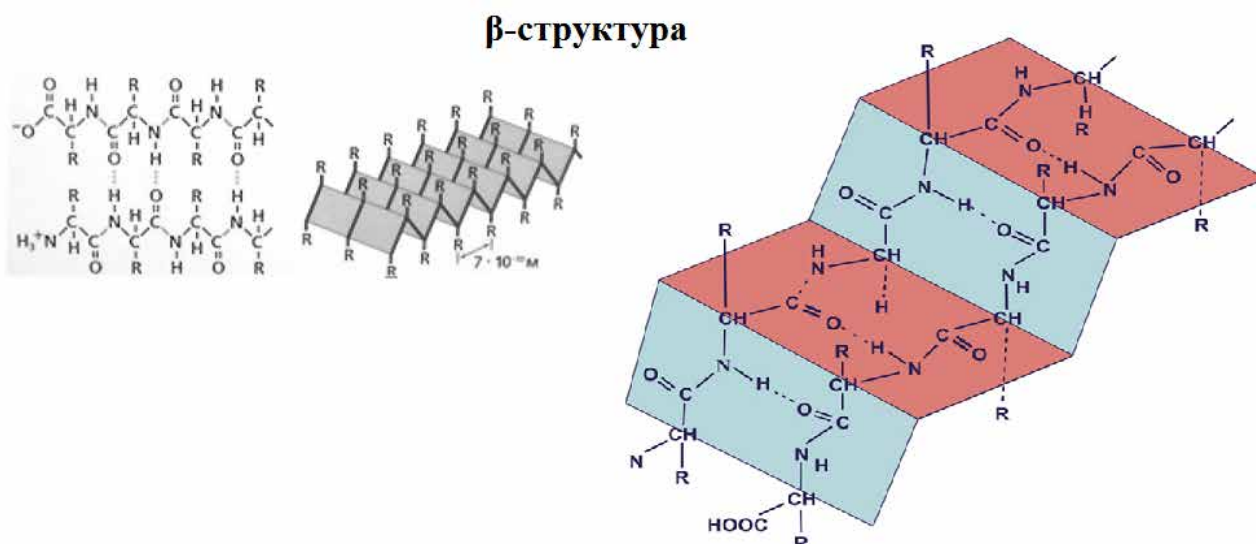


Рис. 1.42. β -складчаста вторинна структура білка

Неупорядковані структури – це неупорядковане розташування білкового ланцюга у просторі.

Третинна структура – це просторова конформація поліпептиду, що формується елементами вторинної структури та обумовлена взаємодією між радикалами амінокислот. Третинну структуру формують ковалентні зв'язки (пептидні та дисульфідні) та нековалентні зв'язки (водневі, електростатичні взаємодії, Ван-дер-Ваальсові сили, гідрофобні взаємодії бокових ланцюгів радикалів амінокислот).

Четвертинна структура білка – це взаєморозташування декількох поліпептидних ланцюгів у складі єдиного білкового комплексу. Четвертинну структуру утворюють водневі, гідрофобні, а, в деяких випадках, і дисульфідні зв'язки.

1.3.6. Характеристика білків харчових продуктів

Білки зернових культур. Середній вміст білків в злаках складає від 7 до 17%. Найбільш білковмісною серед злаків є пшениця, найменша кількість білку міститься в рисі і кукурудзі (7...9%).

Білки нерівномірно розподіляються між морфологічними частинами зерна.

Основна їх кількість припадає на ендосперм (65...75 %); на зародок до 22 %, на алейроновий шар до 15,5%.

Альбуміни розчиняються у воді. Глобуліни розчиняються у водних розчинах різних солей, у чистій воді вони є нерозчинними.

Проламіни є найбільш характерними білками для зерна більшості злакових культур. Вони розчиняються в 60...80 %-вому розчині етанолу. До проламінів відносять гліадин із зерна пшениці і жита (складова частина клейковини), гордеїн – ячменю, зеїн – кукурудзи, авенін – вівса. Глютеліни розчиняються в розчинах лугів (0,1...0,2%).

Білки клейковини містяться також в зерні деяких сортів ячменю, пирію та ін.

Вміст клейковини в зерні і борошні пшениці є важливим показником якості. Сира клейковина містить 2/3 (66 %) води і 1/3 сухої речовини, яка в основному складається з білків.

Клейковина є складним білковим комплексом, що складається з 2-х фракцій – гліадинової і глютенінової в співвідношенні 1:1 (білки складають 80...85 %, вуглеводи 10...15 %, ліпіди 2...8 %).

Клейковина різної якості має однаковий амінокислотний склад і складається з одних і тих же білкових компонентів.

У формуванні структури клейковини і її властивостей важливу роль відіграють дисульфідні (-S-S-) і водневі зв'язки. Встановлено, що гліадин має внутрішні -S-S- зв'язки, тобто складається з декількох поліпептидних ланцюгів, сполучених дисульфідними зв'язками (рис. 1.43).

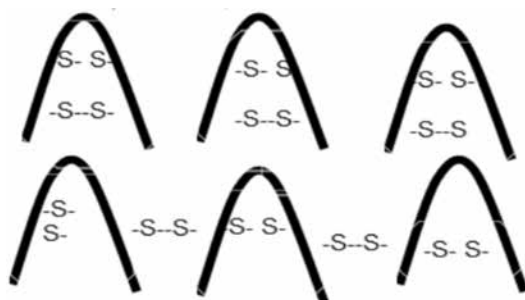


Рис. 1.43. Дисульфідні зв'язки, що стабілізують молекулу білків клейковини

Міцність і одночасно рухливість структури молекули клейковини створюють специфічні реологічні властивості – пружність, еластичність, розтяжність та ін. Це пояснюється наявністю великої кількості нековалентних зв'язків, які легко розриваються і знову виникають за різних дій на білок. Якість клейковини тісно пов'язана з кількістю дисульфідних зв'язків, що оцінюється співвідношенням числа -S-S- зв'язків до числа SH-груп.

Білки олійних культур. Середній вміст білкових речовин в насінні окремих олійних культур змінюється від 16 до 28%.

Білки насіння олійних є сумішшю близьких за своїми властивостями білків. В білках насіння олійних культур міститься 10...30 % альбумінів і до 90 % глобулінів.

Білки алейронових зерен (алеїрини) представлені в основному глобулінами (80...97 %) і незначною кількістю альбумінів і глютелінів (1...2%). Проламіни практично відсутні.

Білки овочів і плодів. Відносно низький вміст азотистих речовин в картоплі (приблизно 2 %), овочах (1,0...2,0 %) і плодах (0,4...1,0 %) свідчить про те, що дані види харчової рослинної сировини не мають великого значення в забезпеченні білком продуктів харчування

Картопля, незважаючи на невисокий вміст білку, як джерело азотистих речовин має більш суттєве значення через значне її споживання, яке в середньому складає 330 г в день, таким чином з даним видом продукту задовольняється 6...8% загальної добової потреби людини в білку.

Кількість білкового азоту в бульбах картоплі в 1,5...2,5 рази більше, ніж небілкового, тоді як в овочах і плодах, навпаки – менше 50 %.

Білок туберин містить усі амінокислоти, у тому числі і незамінні.

Туберин за вмістом незамінних амінокислот, за виключення триптофану, перевершує білок пшениці, наближаючись за складом до білку сої і яєчного білку.

Білки м'яса. Вміст білку в м'ясі коливається в межах 11...22 %. Білки м'язової тканини добре збалансовані за амінокислотним складом. Головними м'язовими білками є міозин і актин.

Міозин має АТФ-гідролізуючу активність і здатність зв'язуватись з нерозчинним F-актином. Актин – на частку цього білка припадає 15 % від усіх білків м'язової тканини; існує в 2-х формах – у вигляді глобулярного актину, на частку якого припадає 25 % від загальної маси м'язового білку і фібрилярного актину.

Міоглобін – водорозчинний білок, хромопротеїн, простетичною групою в якому є гем, його структура представлена одним поліпептидним ланцюгом, що складається з 153 амінокислотних залишків; вміст міоглобіну в м'язовій тканині приблизно 1% від суми усіх білків тканини.

Міоген складається із комплексу міогенів А, В, С і становить приблизно 20 % від усіх білкових волокон. Він розчинний у воді, утворюючи гомогенні розчини з невеликою в'язкістю. Температура денатурації вільного від солей міогену – 55...60 °С. З часом міоген переходить у нерозчинний стан.

До білків сполучної тканини відносяться колаген і еластин – головні фібрилярні білки сполучної тканини.

Еластин – специфічний білок еластичної сполучної тканини. Подібно до колагену, еластин багатий гліцином і аланіном, в той же час він містить велику кількість залишків лізину і мало проліну. Він існує у вигляді мережі поперечно-зв'язаних поліпептидних ланцюгів, завдяки чому має велику пружність.

Білки молока. Загальний вміст білку у молоці коливається від 2,9 до 3,5 %. Серед них виділяють дві основні групи: казеїни і сироваткові білки.

Основними білками молока є казеїн і сироваткові білки: α -лактоальбумін, β -лактоглобулін, імуноглобуліни. Вміст α -лактоальбуміну складає 0,1 %.

α -Лактальбумін необхідний для синтезу лактози в молоці із галактози і глюкози. Інший основний білок молока – β -лактоглобулін, має високу термостабільність (витримує термічну обробку до 100 °С), стійкий в кислому середовищі.

Імуноглобуліни виконують захисну функцію, лактоферин і лізоцим (фермент) є носіями антибактеріальних властивостей.

Казеїн – основний білок молока (2,7 %) є фосфопротеїном; він містить велику кількість фосфоросеринових залишків, які утворюються в результаті ферментативного фосфорилювання гідроксильних груп серину.

Казеїн є присутнім в молоці у вигляді свого попередника казеїногена (80 % білків коров'ячого молока). Містить метіонін, лізин, триптофан.

Білки яєць. Головним компонентом яєчного білка є яєчний альбумін – овоальбумін – це глікофосфопротеїд (2 % манози і 1,2 % глюкози).

Овальбумін містить чотири тиольні і одну дисульфідну групу. Під час зберігання яєць з нативного білка (температура коагуляції 84,5 °C) формується більш термостабільний S-овоальбумін (температура коагуляції 92,5 °C).

Вміст S-овоальбуміну збільшується від 5 % в свіжих яйцях до 81 % в яйцях, які зберігалися протягом шести місяців на холоді. У розчинах овоальбумін є нестійким до механічних впливів. В результаті струшування швидко денатурує і коагулює, це міжфазова коагуляція, яка відбувається через розкриття і агрегацію молекул білку.

Овомукоїд – білок яйця, що за хімічним складом є глікопротеїдом, чутливий до тепла. Він містить галактозу – 1...1,5%; манозу – 4,3...4,7%; глюкозу – 12,5...15,4%. У кислому середовищі овомукоїд проявляє високу стійкість до теплового впливу, а в лужному середовищі (рН = 9,0) швидко денатурує за 80°C.

Овомуцин – білок яйця, що за хімічним складом є глікопротеїдом з вмістом вуглеводів приблизно 20 %. В розчині він є дуже стійким до тепла. Комплекс лізоциму і овомуцину під час зберігання яєць сприяє розрідженню білка за рН = 9,0.

Авідін є глікопротеїдом, який містить приблизно 10% вуглеводів. Його амінокислотна послідовність збігається з послідовністю лізоциму на 12%. Авідін здатний утворювати біологічно неактивний комплекс з біотином (вітамін Н).

Кількість білку у жовтку складає 18 %. Температура денатурації білків жовтка 65 °C. Білкові речовини в жовтку представлені переважно ліпопротеїдами, які містять від 17 % до 38 % зв'язаних ліпідів. Приблизно 70% від загальної кількості білка припадає на ліповітеліни; 24% – на ліветин; 9% – на фосвітин.

Ліветин – це білкова фракція з добре розчинних у воді білків. Вони є повноцінними й містять значно менше фосфору в порівнянні з ліповітеліном.

За найважливішими показниками біомаса мікроорганізмів характеризується вельми високою поживною цінністю. У чималому ступені дана цінність визначається білками: у більшості видів вони становлять значну частку сухої маси клітин.

Протягом останніх років активно обговорюються і досліджуються перспективи збільшення частки білка мікроорганізмів у загальному балансі виробленого в усьому світі білка.

«Білок одноклітинних» відноситься до нового джерела поживних речовин. Білок придатний для вживання людьми та служить корисним джерелом мінеральних речовин, вітамінів, жирів і вуглеводів. Теоретично це дозволяє вивільнити для потреб споживачів цілий ряд білкових продуктів, таких як соєве борошно і зерно, які в даний час використовуються для годівлі тварин. Тому, великомасштабне культивування промислових мікроорганізмів і використання їх біомаси - один з основних джерел білка для споживачів. Сировинна база мікроорганізмів практично невичерпна, зростання біомаси відбувається з інтенсивністю, склад білка одноклітинних як постійний, так і збалансований за амінокислотним складом. З біомаси промислових мікроорганізмів можна отримати асортимент харчової продукції різного призначення.

Питання для самоперевірки

1. *Охарактеризуйте структуру та склад білкової молекули.*
2. *Які є види зв'язків в білковій молекулі та їх вплив на функціональні властивості білків?*
3. *Надайте класифікацію білків.*
4. *Особливості структури амінокислот.*
5. *Охарактеризуйте білки харчових продуктів.*

Тема 1.4. Білки. Фізико-хімічні та функціональні властивості

1.4.1. Фізико-хімічні властивості білків

Основні фізико-хімічні властивості білків, що забезпечують хід технологічного процесу, якість та вихід готової продукції:

- молекулярна маса;
- амфотерність;
- ізоелектрична точка;
- гідрофільність та гідрофобність;
- гідратація, дегідратація, розчинність;
- денатурація;
- деструкція.

Молекулярна маса білків залежно від довжини поліпептидного ланцюга може коливатись в межах від 6 тисяч та більше 1 мільйона.

Амфотерність білків. Амінокислоти, з яких складається білок, відносяться до амфотерним речовин, так як вони виявляють одночасно властивості кислот і основ.

Дана властивість пояснюється тим, що усі аміно- і карбоксильні групи амінокислот задіяні в побудові пептидних зв'язків. Аміногрупи залишаються вільними у молекулах діамінокислот, а карбоксильні групи – в молекулах моноамінодикарбонових кислот. Наприклад, при розчиненні білка у воді від карбоксильних груп відщеплюються протони, і білок набуває властивостей слабкої кислоти.

Протони, які з'явилися у розчині, приєднуються до NH_2 -груп, внаслідок чого вони переходять в іонізовану форму – NH_3^+ .

У сильнокислому середовищі біполярний іон амінокислоти перетворюється в катіон, здатний рухатися до катода в електричному полі, а у лужному середовищі біполярний іон амінокислоти перетворюється на аніон. Таким чином, молекула білка має як позитивний так і негативний заряд.

Слід відмітити, що амфотерність білків визначається не тільки присутністю вільних аміно- чи карбоксильних груп в білку, але і наявністю інших функціональних угруповань. Слабко вираженими кислотними властивостями володіють SH-група цистеїну і OH-група тирозину.

Ізоелектрична точка – величина рН, що відповідає рівності загального числа позитивних зарядів загальної кількості негативних, тобто сумарному або ефективному заряду глобули, рівному нулю.

Ізоелектрична точка – основна електрохімічна константа білків. Білки в цій точці електронейтральні, їх набухаємість та розчинність найменші.

Значення рН білкового розчину в ізоелектричній точці відповідає припинення перенесення макроіонів білка в електричному полі. Якщо величина рН розчину буде відхилятися від ізоелектричної точки – ефективний заряд збільшиться. В області рН вище ізоелектричної точки заряд буде негативним, а при рН нижче ізоелектричної точки білок буде володіти сумарним позитивним зарядом

В ізoeлектричній точці спостерігається стабільність білкових пін. Зі зміною розчинності білка при відхиленні рН від ізoeлектричної точки та зі зміною іонної сили білкового розчину добре корелює зміна емульгувальної ємності білка. Дану особливість використовують при виділенні білків із сировини (тваринної та рослинної) та при переробки білків в процесі виробництва харчових продуктів.

Таким чином, змінюючи рН середовища в ту чи іншу сторону від ізoeлектричної точки, можливо підвищити ступінь гідратації білка за рахунок адсорбційно-зв'язаної води.

Білки мають у своєму складі велику кількість карбоксильних та аміних груп. Залежно від співвідношення кислотних та основних груп кожному білку притаманна власна ізoeлектрична точка. Відповідно для кислотних білків ізoeлектрична точка знаходиться в межах $\text{pH} < 7$, тобто у кислому середовищі, а для лужних у середовищі за $\text{pH} > 7$.

В табл. 1.14 наведено значення ізoeлектричної точки окремих білків.

Таблиця 1.14. Значення ізoeлектричної точки окремих білків

Білок	Ізoeлектрична точка, рН
Яєчний альбумін	4,7
Сироватковий альбумін	4,59
Желатин	5,05
Казеїн	4,7
Лактоглобулін	5,1
Фосфорілаза	5,8
Гемоглобін	6,87
Хімотрипсин	8,6
Лізоцим	10,5
Міозин	4,6...5,2
Пепсин	1,0
Цитохром	10,65

Залежно від амінокислотного складу білків їх **розчинність** може змінюватись. Тобто безпосередньо на розчинність білків впливає полярність бокових ланцюгів амінокислот, які входять до їх складу, а саме: гідрофільність і гідрофобність.

Як було зазначено вище, гідрофільність та гідрофобність залежать від співвідношення полярних і неполярних груп, що розташовуються на поверхні молекули білка. Як відомо, чим більше гідрофільних залишків входить до складу білків, тим їх розчинність буде збільшуватись, і, навпаки, якщо білки переважно містять гідрофобні залишки, їх розчинність зменшується або вони є нерозчинними.

Характер впливу води на процеси, що протікають при виробництві харчових продуктів, визначається, в першу чергу – загальною кількістю води, в другу чергу – формами зв'язку її з компонентами, в основному з білками.

Існують чотири форми зв'язку вологи з матеріалами, зокрема з компонентами харчових продуктів:

- хімічну;
- адсорбційну;
- осмотичну;
- капілярно-зв'язану.

В той же час, хімічно зв'язану воду підрозділяють на воду гідрату в складі гідроксильних груп (**іонний зв'язок**) і воду молекулярних сполук у вигляді кристалогідратів (**молекулярний зв'язок**). У порівнянні з усіма формами зв'язку, хімічно зв'язана вода володіє найбільшою енергією.

Адсорбційно-зв'язана вода утворюється в результаті тяжіння диполів води полярними молекулами, розташованими на поверхні субстрату та характеризується середньою міцністю зв'язку. При утворенні такого зв'язку молекули води можуть зберігати свої властивості, при цьому відбувається фізична адсорбція. Якщо молекула води розщеплюється на іони, то відбувається хімічна адсорбція, або хемосорбція. Одночасно з адсорбцією водяної пари або води на поверхні молекул продукту можлива дифузія вологи в масу сорбенту. При цьому спостерігається процес абсорбції.

Зволоження капілярно-пористих тіл відбувається в результаті адсорбції вологи, утворення розчину та в подальшому проникнення його в клітини харчового продукту за рахунок різниці концентрацій розчинених речовин. При цьому утворюється осмотично зв'язана вода.

Гідратація білків харчових продуктів обумовлена адсорбційно та хімічно зв'язаною водою.

Гідратація білків – це здатність білків зв'язувати воду, при цьому вони виявляють гідрофільні властивості: набухають, збільшуються у масі та об'ємі.

Гідрофільність різних білків, в першу чергу, залежить від їх будови. Розташовані на поверхні білкової макромолекули гідрофільні амідні (CO-NH– пептидний зв'язок), амінні (NH₂–) та карбоксильні (COOH–) групи притягують до себе молекули води, орієнтуючи їх на поверхні молекули. Гідратна вода, яка оточує білкові глобули, запобігає агрегації та осадженню, а, відповідно, і забезпечує стійкість розчину білка.

Під час обмеженого набухання концентровані білкові розчини утворюють складні системи, які називають студнями. Студні представляють собою нетекучі колоїдні розчини, які характеризуються пластичністю та механічною стійкістю, що можуть зберігати свою форму. Глобулярні білки можуть повністю перейти до гідратованого стану та розчинитись у воді (білки молока) та утворювати розчин невисокої концентрації.

У технології харчових продуктів здатність білків м'яса та риби до додаткової гідратації використовують при маринуванні перед смаженням. При цьому м'ясо і рибу обробляють харчовою кислотою (оцтової, лимонної, молочної та ін.) або натуральними фруктовими соками, що містять суміш харчових

кислот. При цьому рН м'яса та риби знижується до 3,0...3,5, тобто нижче ізоелектричної точки основних білків м'яса.

При тепловій обробці таким чином підготовлене м'ясо менше зневоднюється, що дозволяє одержувати готові вироби з більш високими органолептичними показниками якості (соковитість, смак, консистенція). У м'ясний фарш також додають до 8% води для отримання більш соковитих січених м'ясних виробів (біфштекси, шніцелі, котлети, биточки, зрази, рулети, фрикадельки, тефтелі, люля-кебаб).

У розчинах невеликої концентрації молекули білка повністю гідратованих через присутність надмірної кількості води. Такі білкові розчини містяться в молоці, рідкому тісті, в деяких сумішах на основі яєчного меланжу тощо.

У концентрованих білкових розчинах і зневоднених білкових холодцях при додаванні води відбувається додаткова гідратація білків. Це спостерігається, наприклад, при додаванні до яєчної маси, призначеної для виготовлення омлетів, води або молока. При подальшій тепловій обробці в результаті денатурації білків і структуроутворення отримується холодець.

Ефективність додаткової гідратації в даному випадку полягає в поліпшенні реологічних показників холодцю – зниженні його механічної міцності і пружності.

При високих концентраціях добре розчинних солей в розчині присутній незрівнянно більше іонів солі, ніж заряджених груп білка. При цьому гідратація білка водою може зменшуватися, так як розчин солі стає поганим розчинником для білка.

Підвищення концентрації солей в розчині відповідає також збільшення гідрофільності розчинника і посилення гідрофобної взаємодії між молекулами білка.

В результаті гідратації білки розчиняються і набухають. Розчиненню білка завжди передуює процес набухання. Воно характерно для всіх високомолекулярних сполук і ніколи не спостерігається у низькомолекулярних речовинах.

Процес розчинення умовно можна розділити на чотири стадії.

При першій стадії до початку розчинення система складається з чистих компонентів: низькомолекулярної рідини і білка.

Друга стадія процесу – набухання, яке полягає в тому, що молекули рідини проникають в занурений в неї білок, розсовують поліпептидні ланцюжки і розпушують його. Відстань між молекулами в білку, а також його маса і обсяг збільшуються.

Третя стадія розчинення полягає в тому, що в міру набухання обсяг білка і відстань між макромолекулами збільшуються настільки, що макромолекули починають відриватися один від одного і переходити в шар низькомолекулярної рідини. У четвертій стадії розчинення молекули полімеру рівномірно розподілені по всьому об'єму системи, утворюючи справжній гомогенний розчин.

Набухання, як і розчинення, має вибіркового характер. Білки (полярні полімери) добре набухають у полярних рідинах. Наприклад, желатин добре набухає у воді.

Швидкість набухання залежить від температури. Однак існують певні температурні інтервали, в яких білок під впливом тепла денатурує, а отже, втрачає здатність до гідратації і набухання.

Швидкість набухання збільшується зі збільшенням ступеня подрібнення полімеру, так як це викликає збільшення поверхні зіткнення набухаючої речовини з розчинником.

На ступінь і швидкість набухання впливає вік білка: чим він менший, тим ступінь і швидкість набухання більше.

Швидкість і ступінь набухання деяких білків залежать від рН середовища. Наприклад, білки борошна набухають краще при $\text{pH} < 7$, тобто в кислому середовищі. Цю залежність до набухання від величини рН використовують в процесі приготування деяких харчових продуктів, наприклад при виробництві листового тіста.

Додаткова гідратація білків має велике практичне значення при виробництві м'ясних січених напівфабрикатів, коли до подрібненого м'яса додають воду, кухонну сіль. При перемішуванні цих компонентів процес гідратації білків складається з накладеного один на одного двох процесів:

- розчинення одних білків;
- набухання інших з утворенням холодців.

При цьому підвищується липкість фаршу, в результаті чого він добре формується у вигляді напівфабрикатів, призначених для теплової обробки.

Сухі білки борошна, круп, бобових, що містяться в продуктах у вигляді частинок висушеної протоплазми і алейронових зерен, при контакті з водою набухають, утворюючи суцільний більш-менш зневоднений холодець.

Класичним прикладом гідратації такого типу є приготування тіста, в процесі якого білки борошна при контакті з водою набухають, утворюючи клейковину. Реологічні властивості тіста, приготованого на основі борошна і води, в значній мірі залежать від співвідношення цих компонентів. Змінюючи це співвідношення, регулюють ступінь гідратації білків борошна і пов'язані з цим процесом такі властивості тіста, як еластичність, в'язкість та ін.

Від ступеня гідратації білків в значній мірі залежить такий показник якості готової продукції, як соковитість, і пов'язані з нею інші органолептичні показники якості.

Дегідратація – це втрата білками зв'язаної води під час сушіння, заморожування, розморожування сировини та за термічної обробки. Від ступеня дегідратації залежать такі важливі показники як вологість готових виробів та вихід продукції.

Втрата білками зв'язаної води відбувається під впливом зовнішніх впливів. Розрізняють **незворотню дегідратацію** білків, яка відбувається при заморожуванні, зберіганні в замороженому стані і розморожуванні м'яса, м'ясопродуктів, риби, при тепловій обробці продуктів, і **зворотню дегідратацію**, що є складовою частиною цілеспрямованого технологічного процесу – сублімації сушіння продуктів.

При швидкому розморожуванні м'яса дегідратація білків – це результат неповного відновлення білкових систем, порушених у період заморожування.

Дегідратація білків риби пов'язана з денатурацією їх при заморожуванні і наступному зберіганні. При розморожуванні цих продуктів частину води виділяється в навколишнє середовище в крапельно-рідкому стані. Разом з водою з продукту видаляються розчинні речовини – екстрактивні, мінеральні, вітаміни, білки та ін.

Незворотня дегідратація білків з виділенням води в навколишнє середовище відбувається, наприклад, при варінні м'яса. У навколишнє середовище переходить близько половини води і розчинних речовин, що містяться у харчовому продукті.

Зворотню дегідратацію білкових речовин можна продемонструвати на прикладі сублімаційного сушіння харчових продуктів.

Метод сублімації сушіння заснований на здатності льоду при певних умовах випаровуватися, міняючи рідку фазу.

При звичайній тепловій сушці волога із зовнішньої поверхні матеріалу випаровується, а з внутрішніх шарів безперервно переміщується до зовнішніх, викликаючи перерозподіл водорозчинних речовин, солей, вітамінів та ін. При сублімаційній сушці такого перерозподілу не відбувається.

Сублімація льоду починається з поверхні матеріалу, потім зона сублімації поглиблюється. Лід випаровується всередині продукту в зоні випаровування, а водяна пара, долаючи опір сухого шару, по капілярах і тріщинах проривається в розріджений простір сушильної камери (субліматор), а потім конденсується і твердне в десубліматорі. Рух пари всередині матеріалу обумовлено різницею тисків в сушильній камері (субліматор) і конденсаторі (десубліматорі).

У процесі сублімації сушіння з продукту видаляється капілярно-зв'язана і осмотично зв'язана вода. Вода, адсорбційно-зв'язана білками, видаляється з продукту в повному обсязі, так як її мономолекулярний шар, що розташовується на поверхні білкових молекул, дуже міцно пов'язаний з білком.

Рентгеноструктурними дослідженнями встановлено, що кожна полярна група білка міцно утримує певну кількість молекул води. Ця вода, яка отримала назву «гідратна», може бути видалена лише при нагріванні продукту до 100 °C і вище, що призводить до денатурації білка. Кількість гідратної води може досягати 5% маси сухого білка.

Розчинність білків залежить від рН середовища та присутності солей. За рН, що відповідає ізоелектричній точці, білки мають найменшу розчинність, оскільки сумарний заряд їх молекули дорівнює нулю і частки неспроможні відштовхуватись за рахунок електростатичних взаємодій з молекулами розчинника. У кислому або лужному середовищі відбувається взаємодія протилежно заряджених іонів розчинника (H^+ або OH^-) з поверхнею білкових часток, що позитивно заряджені у кислому середовищі і негативно в лужному, за рахунок чого білок і переходить до розчину. У кислому середовищі білок має позитивний заряд у аміногрупах внаслідок пригнічення дисоціації карбоксильних груп ($-COOH$), а в лужному – негативний заряд у карбоксильних групах за рахунок пригнічення дисоціації аміногруп ($-NH_2$).

Розчинність білків залежить від концентрації солей за нелінійним характером. При внесенні невеликої кількості солей розчинність білків

збільшується, оскільки іони перешкоджають електростатичній взаємодії бокових груп білка між собою. Високі концентрації солей, які зменшують гідратацію поліпептидних ланцюгів, навпаки, посилюють гідрофобні взаємодії і приводять до випадіння білка в осад (висолювання).

За розчинністю білки поділяють на:

- альбуміни;
- глобуліни;
- проламіни;
- глютаміни;
- протаміни та гістони;
- протеноїди.

Альбуміни – це водорозчинні білки, які осаджуються при насиченні розчинів нейтральними солями. Альбуміни широко розповсюджені в природі (яєчний білок, молоко).

Для хімічного складу характерним є вміст лейцину (15%), значної кількості сірковмісних амінокислот, лізину, аспарагінової і глютамінової кислот, а також незначний вміст гліцину.

Глобуліни, як і альбуміни, дуже поширені у складі тваринних і рослинних тканин. На відміну від альбумінів, глобуліни не розчиняються в концентрованих розчинах нейтральних солей. Їх виділяють за допомогою екстрагування 10%-вим розчином солей.

Вони грубодисперсні і менш гідрофільні, ніж альбуміни. За хімічним складом глобуліни дещо відрізняються від альбумінів і містять більше гліцину (5%) і меншу кількість сірковмісних амінокислот.

Гістони – це лужні білки, які містять 20–30% лужних амінокислот. Вони розчиняються у слабких кислотах, осаджуються спиртом, не містять триптофану і, у більшості випадків, цистеїну і цистину.

Протаміни розчиняються в слабких кислотах, не осаджуються при кип'ятінні. В їх молекулі вміст діаміномонокарбонових кислот становить близько 80 %, особливо багато аргініну.

У протамінах не зустрічаються цистеїн, триптофан, аспарагін, найчастіше відсутні тирозин, фенілаланін, тому вони не дають багатьох кольорових реакцій на білок. Завдяки високому вмісту основних амінокислот протаміни являють собою полівалентний органічний катіон, що легко реагує з молекулами, які мають надлишок негативно заряджених груп, наприклад, із нуклеїновими кислотами.

Проламіни. Ця група білків поширена в рослинах, добре розчиняється в 60...80 %-вому етиловому спирті, до їх складу входить багато проліну, а також глютамінової кислоти. У дуже незначній кількості до складу цих білків входять лізин, аргінін, гліцин.

Глютеліни як і проламіни, – це білки рослинного походження, добре розчинні в лужних розчинах (0,2–2% NaOH). До їх складу входить велика кількість глютамінової кислоти і лізину.

Протеїноїди – важкорозчинні білки, які не розчиняються у воді, розчинах солей та в розчинах кислот і лугів. Для їх складу характерною є висока частка

сірковмісних амінокислот. До протеїноїдів належать фібрилярні білки: кератини, колагени та ін. Вони відрізняються високою стійкістю й еластичністю.

Денатурація білків – це порушення нативної просторової структури молекули білка під впливом різних зовнішніх впливів, яка також супроводжується зміною біологічних і фізико-хімічних властивостей продукту. В процесі денатурації руйнується четвертинна, третинна та вторинна структури білка без зміни первинної структури (рис. 1.44).

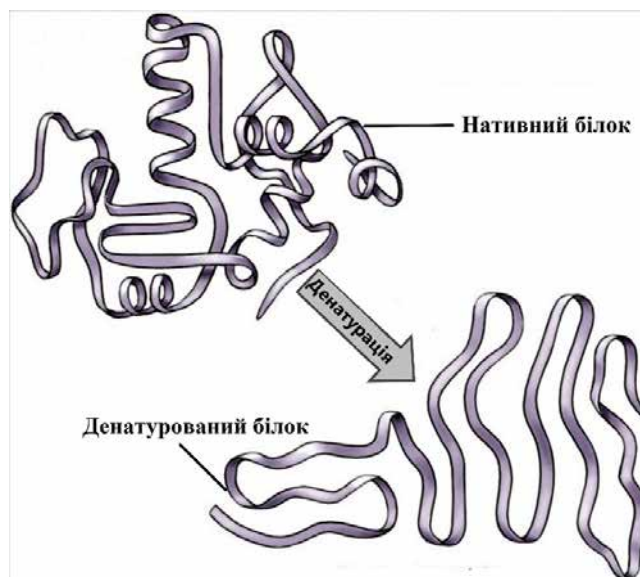


Рис. 1.44. Схематичне зображення денатурації білка

В процесі денатурації може змінюватись колоїдний стан білка, відбувається його коагуляція.

Зовні втрачення білками нативних властивостей виражається в їх згортання і випаданні в осад. Прикладом може слугувати згортання альбуміну молока при кип'ятінні.

При цьому порушуються в основному водневі зв'язки, змінюється просторова структура білка, проте розрив ковалентних зв'язків в білковій молекулі не відбувається.

Денатурація призводить до розгортання молекули білка (в ньому вже немає ні спіралей, ні шарів, ні інших яких-небудь видів послідовної структури ланцюга). У денатурованому стані амідні групи пептидного ланцюга утворюють водневі зв'язки з оточуючими їх молекулами води.

Наприклад, при збиванні яєчного білка, вершків отримується піна, що складається з бульбашок повітря, оточених тонкими білковими плівками, утворення яких супроводжується розгортанням поліпептидних ланцюгів в результаті розриву зв'язків при механічному впливі. Таким чином, при утворенні плівок відбувається часткова або повна денатурація білка. Такий вид денатурації називається **поверхневою денатурацією білка**.

Для технологічних процесів особливе значення має теплова денатурація білків. Механізм теплової денатурації білків можна розглянути на прикладі глобулярних білків.

Основна молекула глобулярного білка складається з однієї або декількох поліпептидних ланцюгів. Така структура стабілізується слабкими зв'язками, серед яких велику роль грають водневі зв'язки, що утворюють поперечні містки між паралельними пептидними ланцюгами.

При тепловій денатурації білків активну роль грає вода, яка бере участь в утворенні нової конформаційної структури денатурованого білка. Повністю зневоднені білки не денатурують навіть при тривалому нагріванні. Денатурує ефект зовнішніх впливів тим сильніше, чим вище гідратація білків і нижче їх концентрація в розчині.

Температура денатурації білків підвищується в присутності інших термостабільних білків і деяких речовин небілкової природи, наприклад сахарози. Це властивість білків використовують, коли при тепловій обробці необхідно підвищення температури суміші (наприклад, при пастеризації сумішей для морозива, виготовленні яєчно-масляних кремів), не допускаючи розшарування або структуроутворення в білковій колоїдній системі.

Поява на поверхні білкової молекули після денатурації раніше прихованих радикалів або функціональних груп змінює фізико-хімічні та біологічні властивості білків. В результаті денатурації властивості білків необернено змінюються.

Наприклад, з борошна прогрітого не можливо приготувати тісто, а з вареного м'яса – котлети, так як денатуровані білки не мають здатність до гідратації і утворення в'язких пружно-пластичних мас, придатних для формування напівфабрикатів.

У більш концентрованих білкових розчинах при денатурації білків утворюється суцільний гель, що утримує усю воду, яка міститься в колоїдній системі. В результаті агрегації денатурованих молекул білка утворюється структурована білкова система. Денатурація білків в концентрованих розчинах з утворенням суцільного гелю відбувається при тепловій обробці м'яса, риби (білки саркоплазми), курячих яєць і різних сумішей на їх основі.

Наприклад, для приготування омлетів до яєчного меланжу додають 38... 75 % молока. Нижні межі відносяться до омлетів смаженим, верхні – до варених на пару. Для приготування омлетів з яєчного білка, що використовуються в дієтичному харчуванні, молоко додають в кількості 40% незалежно від способу теплової обробки, так як в білку яйця концентрація білків значно нижче, ніж в жовтку.

Коагуляція білка – процес зміни колоїдного стану білків під дією різних факторів (температури, рН середовища тощо). Залежно від властивостей та концентрації білка коагуляція може протікати з утворенням кінцевих продуктів з різним агрегатним станом.

Температура коагуляції (температурна гель-точка) – це найменша температура, за якої білок змінює свій колоїдний стан.

Досягаючи температурної гель-точки, малоконцентровані за білком системи розшаровуються на дві фази, одна з яких, білкова, агрегує у вигляді локальних флокулятів, плівок, а друга представлена у вигляді води.

Незалежно від виду білка, малоконцентровані за білком системи через фізичну нестачу в системі білка не здатні до гелеутворення за всією системою, тому розшарування і синерезис є типовими та об'єктивними етапами денатурації та коагуляції білка. Наприклад, молоко під час кип'ятіння (утворення лактоальбумінових плівок, накипів), яйця, розчинені більше, ніж у 1,6 рази рідиною (водою, молоком), січені м'ясна та рибна маси, що надмірно гідратовані, рідке тісто для млинців.

Якщо система висококонцентрована за масовою часткою білку, то денатурація і вид коагуляції здебільшого залежать від виду білка. Такі білкові системи здатні до формоутворення, що реалізовано в багатьох технологічних процесах: отримання виробів з яєць, січених рибних, м'ясних виробів, отримання ковбасних виробів та ін.

Гелеутворення має різний характер залежно від виду білка. Типово, що коли білок утворює з водою колоїдний розчин, то в результаті коагуляції він не втрачає вологи, утримуючи її за рахунок іммобілізації. За цих умов утворюються ліогелі. В природі, кількість таких білків мало – білки яєць, плазми крові, тварин, білки біологічної рідини крилю. У технологічному плані вони досить дефіцитні.

Якщо білки достатньо гідратовані, але концентровані, і утворюють з водою дисперсію, то, як правило, коагулюючи під час денатурації, вони утворюють гелі, які утримують форму, але характеризуються інтенсивним синерезисом, тобто коагелі. Коагелі отримуються із дисперсії м'яса, риби. Аналогічно поведуться й білки борошна, але їх об'єктивна втрата вологи приховується клейстеризацією крохмалю. Утворення гелів другого роду під час коагуляції та супровідні їм процеси – це ключове технологічне завдання, оскільки більшість харчових продуктів формуються завдяки даному процесу. Реалізуючи здатність білка до гелеутворення, а також регулюючи цей процес, вдається керувати якістю кінцевих продуктів.

Так, змішуванням білків, здатних утворювати ліогелі, з білками, здатними утворювати коагелі, вдається знизити синергетичні процеси.

Введенням сахарози та інших простих цукрів або розчинних декстринів вдається підвищити температуру коагуляції білків, тобто термічно їх стабілізувати, що широко використовується в технології солодких страв і соусів з використанням яєць. Навпаки, використання високих концентрацій солі, спирту та інших дегідраторів цю температуру знижує.

Іноколи коагуляційні процеси використовуються для виділення білків. Прикладом може слугувати процес отримання сиру кисломолочного, сирів сичужних, твердих, казеїну.

Співосадження білків під час коагуляції – **копреципітація**, з отриманням продуктів – **копреципітати**. Найбільш важливе місце копреципітація посідає в технології вилучення сироваткових білків з молока. Виробляють копреципітати сухі розчинні, яєчно-молочні та ін.

Одним з етапів зміни білків у процесі технологічної обробки є деструкція білків.

Деструкція білка – це руйнування первинної структури білка. Глибина деструкційних процесів залежить від багатьох технологічних факторів:

- температура;
- тиск;
- наявність ферментів;
- присутність деяких компонентів у активній формі тощо.

Під впливом хімічних факторів – хімічної модифікації, наприклад, ангідридами кислот, окислення, відновлення, пластеїнової реакції, ферментативної модифікації можливе порушення і на рівні первинної структури, що є проявом деструкції.

Типовим прикладом деструкції білкових речовин залежно від температури є руйнування білкового компоненту в реакції меланоїдиноутворення.

Як відомо, за використання високих температур, особливо в процесі смаження, випікання, білкові речовини здатні реагувати з цукристими речовинами з утворенням цукроамінних комплексів, після розпаду яких аміний компонент, а точніше, амінокислотний залишок у процесі окислювального дезамінування та декарбоксилювання розпадається на альдегід з кількістю атомів вуглецю на один менше, ніж у початковій амінокислоті, вуглекислий газ, а також аміак. Тобто амінокислота як складова частина білка руйнується, що призводить до зміни харчової та біологічної цінності білка.

Одним із прикладів деструкції – це зміна структури колагену під час термічної обробки, що має важливе значення на формування якості продукції з м'ясної сировини.

Під час нагрівання у вологому середовищі за температури 58...62 °C відбувається зварювання колагену, відбувається його денатурація і частковий гідролітичний розпад за місцем пептидних зв'язків з утворенням високо- та низькомолекулярних продуктів. Під час денатурації потрійні спіралі нативного колагену перебудовуються в одно ланцюгові безладно звиті молекули.

Руйнування потрійних спіралей колагену відбувається у три стадії:

- розрив зв'язків всередині поліпептидних ланцюгів;
- розрив бокових зв'язків між ланцюгами;
- розривання водневих зв'язків між пептидними ланцюгами та молекулами води.

Під час поступового та обережного нагрівання колагену до 100 °C він роппадається на глютин та поліпептиди з більшою молекулярною масою. За умов швидкого та інтенсивного нагрівання відбувається утворення желатоз, молекулярна маса яких є меншою.

На перехід колагену в глютин впливають наступні технологічні чинники:

– **Температура середовища.** Наприклад, при смаженні м'яса, птиці, риби, коли температура всередині продукту не перевищує 80...85 °C, перехід колагену в глютин протікає повільно.

У зв'язку з цим технологічна обробка методом смаження можлива тільки для таких частин туш, в яких колагену міститься порівняно мало і морфологічна будова сполучної тканини проста, колагенові волокна тонкі, розташовуються паралельно напрямку м'язових волокон.

Колаген риби піддається деструкції значно легше, ніж м'яса, оскільки сполучна тканина риб має порівняно просту морфологічну будову, в складі колагену менше оксипроліну, він піддається денатурації і деструкції при більш низьких температурах.

– **Реакція середовища.** Наприклад, підкислення середовища харчовими кислотами або продуктами, добавками, що містять ці кислоти, прискорює перехід колагену в глютин.

– **Подрібнення.** Наприклад, подрібнення м'яса сприяє зниженню гідротермічної стійкості колагену. Це пояснюється тим, що при подрібненні м'яса в м'ясорубці, волокна колагену подрібнюються на більш дрібні фрагменти, поверхня контакту білка з навколишнім середовищем багаторазово зростає.

Деструкція колагену до глютину прискорюється також в лужному середовищі. Це використовують у м'ясній промисловості для вироблення желатину, який являє собою висушений глютин. Сировиною для отримання желатину служать такі побічні продукти забою м'ясної худоби, як сухожилля, хвости, вуха, губи, свиняча шкірка тощо.

При варінні м'яса частина глютину переходить в бульйон (0,5...1 % маси м'яса). При варінні холодців з використанням субпродуктів другої категорії (ноги, голови, хвости) склад м'яса підбирають так, щоб вміст глютину в бульйоні до кінця варіння не перевищувало 3%. При варінні кісткових бульйонів колаген кісток (осеїн) також денатурує і переходить в глютин. Однак осеїн кісток досить стійкий до гідротермічного впливу – для отримання бульйону з 3%-вою концентрацією глютину подрібнені кістки необхідно варити близько 5 год. Інтенсифікувати цей процес можна шляхом попередньої обжарки кісток при 280 °С протягом 30 хв. Однак органолептичні показники якості таких бульйонів низькі.

1.4.2. Функціональні властивості білків

Функціональні властивості білків – це їх фізико-хімічні та технологічні властивості, що визначають їх зміну в процесі переробки сировини та виробництва харчових продуктів і забезпечують певну структуру готової продукції з визначними споживчими властивостями.

Основні функціональні властивості білків:

- розчинність;
- в'язко-еластично-пружні властивості;
- водозв'язувальна (гідратаційна) здатність;
- жирозв'язувальна здатність;
- емульгуюча властивість;
- піноутворювальна властивість;
- здатність до гелеутворення (драглеутворення);
- адгезійні властивості;
- текстурування.

Високі функціональні властивості білків залежать від їх здатності розчинятись у воді, приймати участь в утворенні піни, стабілізувати емульсії, створювати високоструктуровані гелі.

Здатність білків до розчинення покладено в основу технологічних процесів виділення ізолятів та концентратів. Розчинність білків має вагоме значення в технології виробництва напоїв, хлібобулочних, борошняних кондитерських та макаронних виробів. Таким чином у виробництві напоїв застосовують білки з високою розчинністю.

При виробництві борошняної продукції застосування високорозчинних білків негативно впливає на в'язко-еластичні властивості тіста. Білки борошна мають невисоку розчинність, однак вони здатні утворювати високо структуровані колоїдні системи – гелі. Білки пшеничного борошна (гліадин і глютенін) мають високу гідратаційну здатність, яка обумовлена наявністю гідрофільних груп. Поглинаючи воду гліадин та глютенін зв'язують її осмотично, відбувається процес їх набухання і формується клейковина. Кількість та якість клейковини має вагомий вплив на структурно-механічні властивості тіста і відповідно готової продукції.

В'язко-еластично-пружні властивості. Вираженим комплексом даних властивостей володіють білки пшеничної клейковини, що обумовлюють текстуру готових виробів. За пружність та еластичність білків відповідальність несе глютенінова фракція білків

Водозв'язувальна та жирозв'язувальна здатність. Білки здатні зв'язувати та утримувати воду та жир, що залежить від амінокислотного складу. Наприклад, для білків борошна характерним є висока жироемульгуюча властивість та піноутворювальна здатність.

За рахунок жирозв'язувальної здатності білків готова продукція характеризується кращою однорідною текстурою, попереджається відділення жиру, зменшуються втрати сировини під час термічної обробки м'ясної сировини (варіння, смаження, запікання, тощо). Жирозв'язувальна здатність білків широко застосовується в технології виробництва ковбасних виробів.

Емульгуюча властивість білків широко використовується з метою стабілізації жирових емульсій. Емульсії на основі білків отримують шляхом диспергування. Однак, як відомо емульсії є нестійкими системами і з метою їх стабілізації застосовують емульгатори, в ролі яких можна використати білкові речовини. Речовини, що виступають в ролі емульгатора стабілізуються на поверхні розділу фаз та сприяють зниженню міжфазного поверхневого натягу, що перешкоджає проходженню коалесценції (злиття) часточок дисперсної фази та утримує їх в дисперсійному середовищі, що і забезпечує агрегативну стійкість емульсій.

Білки як емульгатори широко застосовують у харчовій промисловості. Наприклад, в технології виробництва соусів емульсійного типу як емульгатори використовують сухе молоко, казеїнат натрію, яєчний порошок.

Піноутворювальна властивість білків – це їх здатність утворювати висококонцентровані дисперсні системи рідина-газ (піни). Здатність до піноутворення пов'язана з тим, що білки можуть знижувати поверхневий натяг на межі розділу фаз рідина-газ. В процесі утворення пін (механічного диспергування) білки адсорбуються на межі рідина-газ та утворюють структуровану плівку, що запобігає стіканню рідини.

Піноутворювальна здатність характеризується такими показниками як об'єм піни, її кратність, дисперсність, стійкість. Піноутворювальна здатність залежить від ряду технологічних факторів – температури, рН середовища, наявності солей, вуглеводів, ліпідів.

В технології виробництва харчових продуктів широко застосовують піноутворювальну здатність яєчного альбуміна, казеїнатів, білкових гідролізатів.

Як відомо здатність яєчного альбуміна утворювати піни за механічного збивання використовується в технології виробництва борошняних кондитерських виробів піноподібної структури – бісквітів, виробництва кремів, зефіру, безе, пастили, суфле, самбуків.

Також однією з важливих функціональних властивостей білків є їх здатність до **гелеутворення**. Колоїдні розчини білків можуть з вільного диспергованого стану переходити у зв'язанодисперсний стан – стан гелю.

Як було зазначено вище, під час взаємодії молекули білка з диполями води відбувається проникнення молекул води у простір між поліпептидними ланцюгами, за рахунок чого відбувається набухання білка, утворюються колоїдні розчини (наприклад, білки тваринного походження міозин, актин, колаген характеризуються обмеженим набуханням). Між деякими білками у колоїдному розчині формуються міжмолекулярні взаємодії та відбувається формування трьохмірної просторової сітки гелю (набухлого білка) в середині якої містяться молекули води. Гелі у своєму складі можуть містити до 99,9% води і при цьому виявляти властивості твердих тіл та характеризуватись, еластичністю, пружністю.

Структура гелеутворення відіграє важливу роль у формуванні структурних та реологічних властивостей харчових продуктів.

Процес гелеутворення у харчових системах може відбуватись різними способами:

- шляхом нагрівання або охолодження рідкої системи – термотропні гелі;
- зміною іонного складу системи – іонотропні гелі;
- концентруванням рідких та дисперсних систем, які містять структуроутворювач (гелеутворювач) – ліотропні гелі.

Наприклад, термотропні гелі утворюються під час термічної обробки фаршу варених ковбас або охолодженні розчинів желатину.

Під час нагрівання відбувається денатурація та деструкція колагену, тобто його зварювання з утворенням водорозчинних желатоз. Під час охолодження желатинові розчини утворюють структуровані гелі (студні).

Процес ліотропного гелеутворення застосовують у виробництві сиров'ялених м'ясних продуктів.

На процес гелеутворення впливає склад та послідовність поліпептидних ланцюгів у складі різних білків, технологічні фактори (температура, рН середовища, наявність іонів).

З метою забезпечення стабільності технологічного процесу, поліпшення якості та розширення асортименту харчових виробів здійснюють регулювання функціональних властивостей білків.

Регулювання властивостей білків досягається зміною умов виділення, сушки, фізичними, фізико-хімічними впливами, ферментативною та хімічною модифікацією. Параметри обробки змінюють амінокислотний і фракційний склад білків, викликають денатурацію, агрегацію або взаємодію з іншими компонентами (ліпідами, вуглеводами і т.д.).

Широко відомими методами регулювання властивостей є **фізико-хімічні** та **ферментативні**.

До фізико-хімічних методів належать: розчинення білків перед сушінням в розчині кислот, лугів з метою зміни їх заряду або іонного складу, термоденатурація і т.д.

При цьому у білків підвищується розчинність, гелеутворююча, жироемульгуюча здатність, здатність до текстурування.

При ферментативній модифікації функціональних властивостей використовують протеази рослинного, мікробного або тваринного походження. Перевагами отримання таких білків є м'які режими виділення, збереження біологічної цінності і можливість регулювання ступеня гідролізу, дезамінування тощо.

Питання для самоперевірки

1. *Які фізико-хімічні властивості притаманні білкам, їх характеристика.*
2. *Охарактеризуйте розчинність білків та їх гідрофільні та гідрофобні властивості.*
3. *Гідратація та дегідратація білків, роль в технологічних процесах.*
4. *Надайте характеристику процесів денатурації, коагуляції та деструкції білків.*
5. *Надайте характеристику функціональних властивостей білків.*

Тема 1.5. Ліпіди. Склад. Загальна характеристика

1.5.1. Загальна характеристика ліпідів харчових продуктів

Ліпіди – це група органічних сполук, що хімічним складом є похідними жирних кислот, спиртів, альдегідів, побудованих за допомогою етерного, естерного, фосфороетерного та глікозидного зв'язків, спільними властивостями яких є нерозчинність у воді та здатність розчинятися в органічних розчинниках.

У рослинах ліпіди накопичуються, головним чином, в насінні і плодах. У тварин і риб ліпіди концентруються в підшкірній, мозковій і нервовій тканинах, а також тканинах, що оточують важливі органи (серце, нирки).

Вміст ліпідів в окремих харчових продуктах наведено у табл. 1.15.

Таблиця 1.15. Вміст ліпідів в окремих харчових продуктах

Продукт	Вміст ліпідів, %	Продукт	Вміст ліпідів, %
Жири тваринні топлені	99,7	Молоко	0,05...6,0
Масло вершкове	72,5...82,5	Сметана	10,0...40,0
Олії рослинні	99,9	Сир к/м	0,6...18,0
М'ясо	1,7...49,3	Сири тверді	9,0...32,2
Птиця	5,0...39,0	Борошно пшеничне	0,9...1,8
Риба	0,3...30,9	Борошно житнє	1,1...1,7
Ковбаси варені	13,5...29,6	Соя	17,3
Сардельки	17,0...31,6	Макаронні вироби	0,9...1,3
Сосиски	19,1...30,8	Хліб пшеничний	0,9...1,3
Ковбаси варено-копчені	27,5...39,0	Овочі	0,1...0,3
Ковбаси напівкопчені	17,4...44,6	Гриби	0,4... 0,9
Ковбаси сирокоччені	41,5...47,8	Вершки	10,0...35,0

1.5.2. Класифікація ліпідів

Існують різні класифікації ліпідів (рис. 1.45, 1.46).

В залежності від призначення і використання перевагу надають або рідким, або твердим жирам. Тверді за кімнатної температури жири є більш цінною сировиною у харчових виробництвах.

Тваринні жири поділяють на дві групи: жири наземних тварин та жири морських тварин і риб.

До складу жирів наземних тварин входять тригліцериди насичених жирних кислот (40...60% від загального вмісту жирних кислот), ненасичених кислот, а також (найчастіше) мононенасичена олеїнова кислота.

Жирнокислотний склад жирів морських тварин і риб є іншим – у ньому цілком переважають поліненасичені жирні кислоти (до 70...80%), які є важливими біологічно-активними речовинами.

Тваринні топлені жири. До групи "жирів тваринних топлених" належать жири наземних тварин. Найбільш широко використовують яловичий, свинячий, баранячий жири.

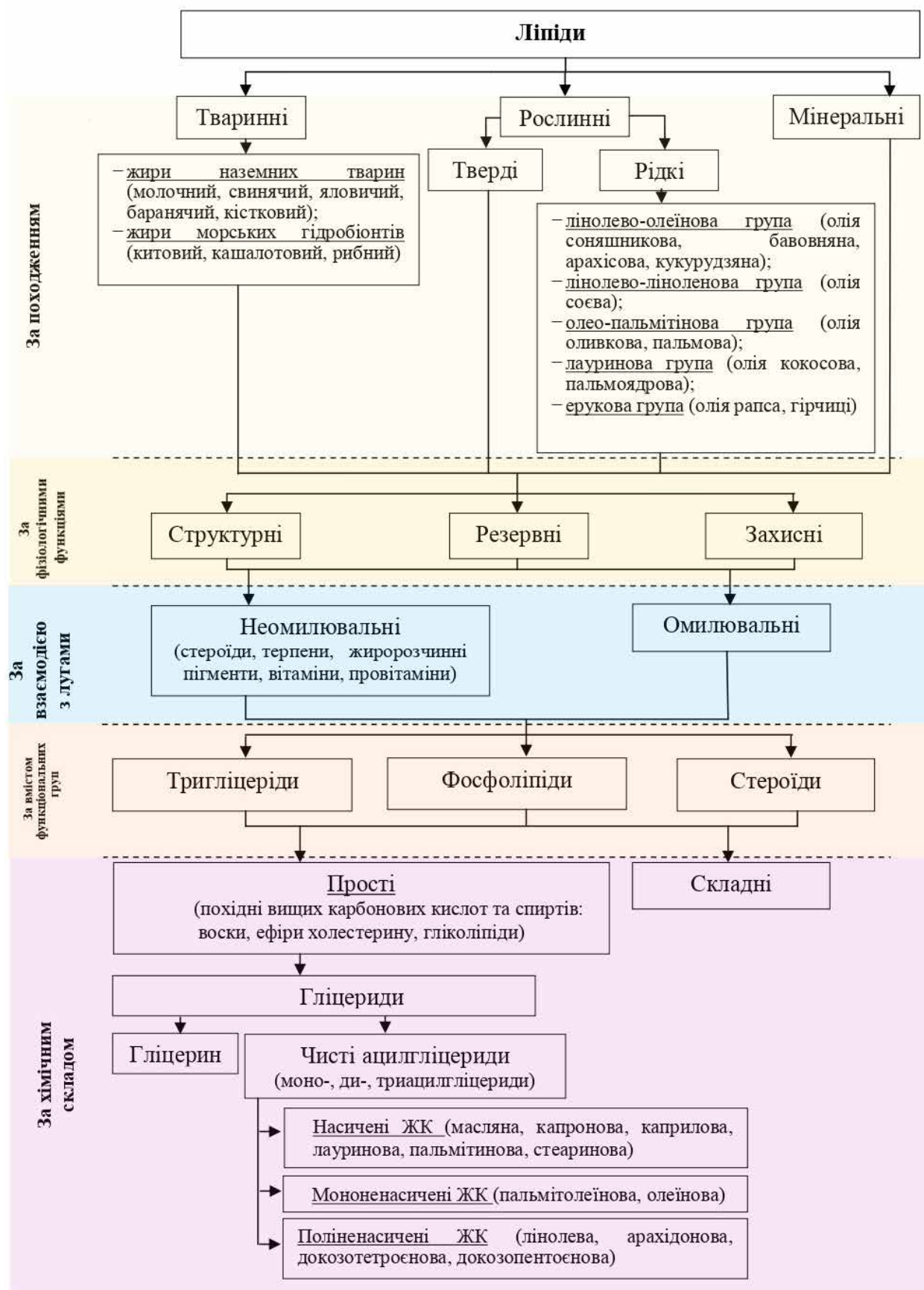


Рис. 1.45. Класифікація ліпідів

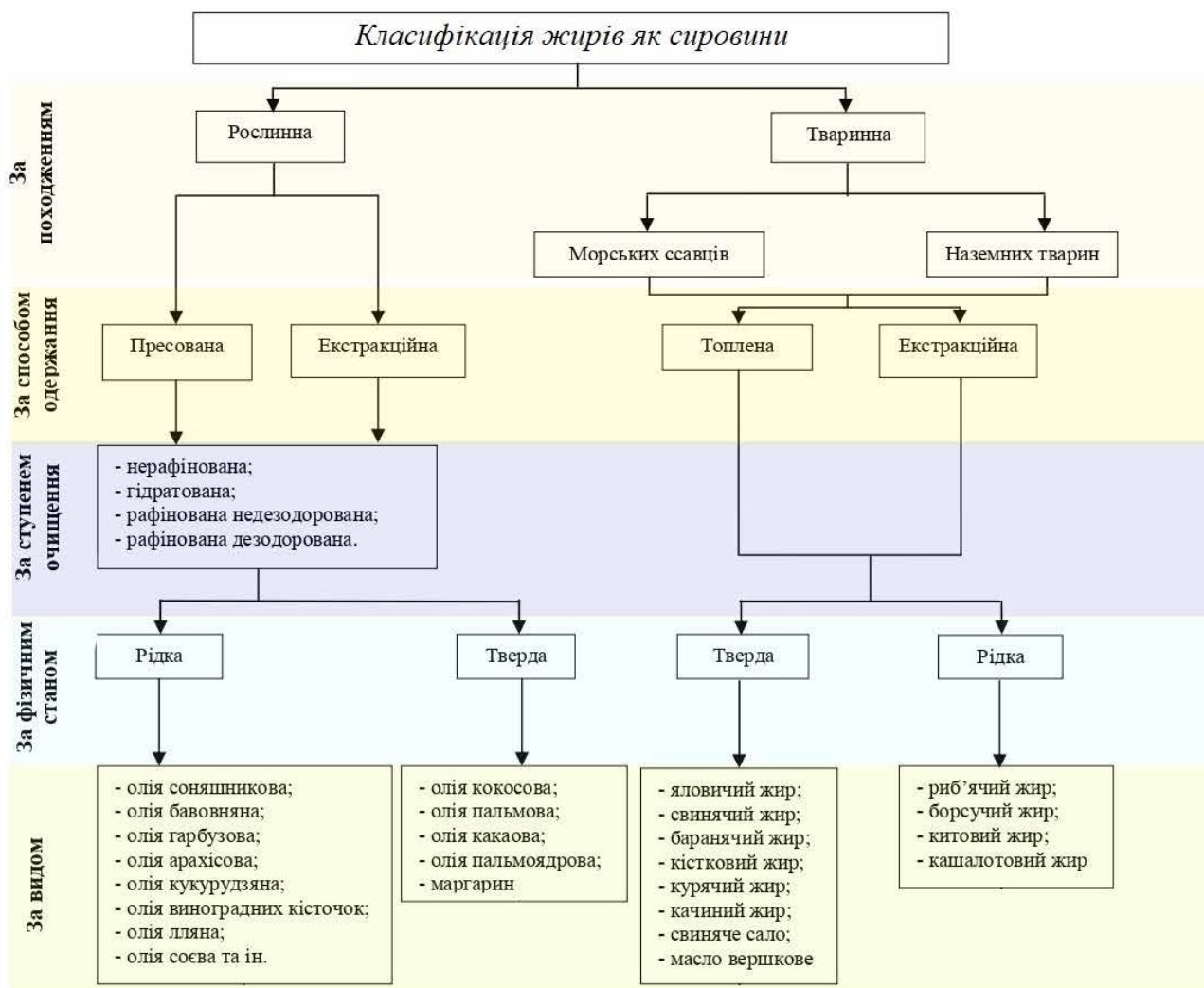


Рис. 1.46. Класифікація ліпідів як сировини (жиру)

Сировиною для виробництва тваринних топлених жирів є жирова тканина (жир-сирець) та кістки великої рогатої худоби, свиней, овець, сільськогосподарської птиці. Якість жиру-сирцю залежить від вгодованості та віку тварини. Вихід жиру-сирцю коливається у межах 0,4-7% живої маситварини.

Жир-сирець поділяють на дві групи:

I група – підшкірний, навколонишковий, навколосерцевий, обрізки свіжого сала тощо (з цієї групи витоплюється більше жиру в/с);

II група – жир шлунку, кишковий, жирові обрізки тощо.

Витоплення здійснюється на спеціальному обладнанні *мокрим* і *сухим* способами.

Мокрий спосіб: сировина постійно контактує водою або парою, внаслідок чого утворюються жир топлений, бульйон, шквара. Під час сухого способу витоплювання сировина контактує з нагрітою поверхнею апарату, внаслідок чого утворюються жир і шквара.

Для одержання жиру з кісток, сировину сортують, промивають, подрібнюють і витоплюють з неї жир під впливом пари, тиску, струму високої частоти тощо. Одержані тваринні топлени жири відокремлюють від шквари,

бульйону, вільних жирних кислот та ін. домішок відстоюванням, фільтруванням, сепаруванням, нейтралізацією. Деколи для збереження харчової цінності жирів і під вищення стійкості до зберігання, їх обробляють антиокислювачами.

На якість готового жиру впливає температура його витоплювання. Так, жири вищого сорту отримують за температури 65-70°C. Друга фаза витоплювання за температури 75-95°C дає жир I сорту. Залишковий жир зі шквари витоплюють в автоклавах за температури майже 120°C та тиску 0,20-0,22МПа. Так отримують жири низької якості: збірний або технічний.

За біологічною цінністю тваринні топлени жири поступаються оліям. Це зумовлено меншим вмістом: поліненасичених жирних кислот; вітаміну Е; вітаміну А; відсутністю фосфоліпідів (лецитин); меншим ступенем засвоєння (73-65%, проти 95-98%-ної засвоєння олій).

Серед тваринних топлених жирів найвищу біологічну цінність має **свинячий жир**, оскільки він містить більше незамінної лінолевої кислоти, вітаміну Е, має найнижчу температуру топлення й засвоюється на 96%. **Свинячий жир** – єдиний з усіх тваринних жирів є наближеним до "ідеальної формули жирів", збалансованість жирнокислотного складу у якій складає 70%:30% ненасичених та насичених кислот, відповідно. Найгірше засвоюється яловичий (84%) та баранячий (73%) жири. Температура плавлення яловичого жиру – 40-51°C, баранячого – 44-45°C.

Маргарин. Маргарин – спеціально виготовлений харчовий жир, подібний до вершкового масла за смаком, кольором, ароматом, консистенцією, структурою. Маргарин є вискокодисперсною емульсією жиру у водній фазі. Вміст жиру у маргарині сягає 82%, вологи – не більше 17%, вуглеводів – 1%, білка – 0,3%, засвоюваність 94-97%.

Маргарин широко використовують у хлібопекарському та кондитерському виробництві, а також безпосередньо в їжу як замітник вершкового масла. В маргарині жирокислотний склад і природні біологічно- активні речовини моделюються: маргарин збалансовують за жирно-кислотним складом, збагачують біологічно-активними речовинами, вітамінами А, Е, К, β - каротином, фосфоліпідами.

Основною складовою частиною маргарину є саломас, отриманий в результаті гідрогенізації олії або переетерифікації жирів. Крім саломасу до рецептури маргарину входять: рідкі рослинні олії (соняшникова, кукурудзяна, соєва); переетерифіковані жири; тваринні жири (яловичий, свинячий, вершкове масло); молочні продукти (у т.ч. сухі, кисломолочні); сіль, цукор, лимонна кислота; барвники (найчастіше β -каротин); емульгатори, ароматизатори.

В залежності від використання маргарини поділяють на такі групи: бутербродні брускові; бутербродні м'які поліпшеної якості; столові; для промислової переробки та громадського харчування.

Маргарини для промислової переробки у роздрібно-торгівельну мережу не надходять, до них належать: маргарин для хлібопекарської промисловості; маргарин для кондитерської промисловості (кондитерський вершковий);

маргарин кондитерський для пластинчастого тіста; маргарин безмолочний вищого та І-го сортів.

Серед фізико-хімічні показники якості маргаринів, які нормуються є масові частки жиру (60-82%), кухонної солі (0,2-0,7%), вологи та летких речовин (17-40%), кислотність (1,5-2,5), температуру топлення (27-35°C). Обмежують кількість консервантів (бензойної кислоти – 0,1%; аскорбінової кислоти – 0,06%), важких металів та контролюють мікробіологічні показники (коліформи БГКП, сальмонели, дріжджі, плісняві гриби тощо).

Жири кондитерські, хлібопекарські, кулінарні. Жири цієї групи – це безводна (без водно-молочної фази) суміш саломасу з рафінованими оліями, тваринними топленими, переетерифікованими жирами.

В залежності від призначення ці жири можуть містити такі добавки, як фосфатидний концентрат, барвники, ароматизатори, антиоксиданти, вітаміни.

Жири даної групи отримують так само як і маргарин, але без ретельного емульгування. Це, в основному, жирові суміші.

Кулінарні жири, на відміну від маргарину, містять менше вологи (до 0,3%), більше жирів (99,7%), менше біологічно-активних речовин (вітамінів, ненасичених жирних кислот). Температура плавлення цих жирів – 26-36°C, засвоюваність – 96,5%. Використовують їх для смаження продуктів основним способом і у фритюрі.

Кондитерські жири:

- жир твердий кондитерський – переетерифікований жир з високою температурою плавлення – до 45°C, (використовують для виготовлення жирової глазурі);

- жир кондитерський для вафельних і прохолоджувальних начинок – містить 20-40% кокосової або пальмової олії і саломасу малої твердості (має пластичну консистенцію);

- жир кондитерський для цукерок і харчових концентратів з температурою плавлення 35-37°C (має тверду консистенцію).

Жир рідкий для хлібопекарської промисловості – виготовляють з суміші олії і саломасу (87 і 13% відповідно) або тільки з переетерифікованого рослинного жиру.

Фізико-хімічні показники кондитерських жирів, що нормуються: масові частки жиру (не менше 99,7%), вологи та летких речовин (не більше 0,3%), кислотне число (0,4-0,8%), температура топлення (26-36°C). Нормується також вміст антиоксидантів (якщо вони додаються) та пестицидів.

Харчова цінність жирів. Рослинні та тваринні жири – обов'язковий компонент їжі, джерело енергетичного і пластичного матеріалу для організму людини, постачальник життєвонеобхідних речовин (незамінних жирних кислот, фосфоліпідів, жиророзчинних вітамінів, стеринів тощо).

Рекомендована норма жиру в раціоні людини 90-107 г на добу, за їх рахунок забезпечується 30- 33% енергетичної цінності раціону.

Недостатнє надходження в організм жиру може призвести до ряду порушень функцій центральної нервової системи, послабленню імунобіологічних механізмів, патологічних змін шкіри, нирок, органів зору. При без жировій дієті

у тварин припиняється ріст, зменшується маса тіла, порушуються статева функція та водний обмін, зменшується виділення стероїдних гормонів у надниркових залозах, послаблюється стійкість організму до впливу несприятливих факторів, скорочується тривалість життя.

При різкому зниженні надходження жирів із їжею погіршується засвоюваність вітамінів та провітамінів, які входять до рослинної їжі, зменшується енергетична цінність їжі, знижується її органолептичні позитивні якості. Крім того, нежирна їжа недовго затримується в шлунку, внаслідок чого рефлекторно збуджується харчовий центр – виникає відчуття голоду. Проте надлишкове вживання жирів теж небажане, тому що воно викликає ожиріння, виникнення серцево-судинних захворювань, передчасне старіння.

У складі харчових продуктів розрізняють «видимі жири» (рослинні, тваринні, вершкове масло, маргарин, кулінарний жир) та «невидимі» (жир у м'ясі та м'ясних продуктах, рибі, молоці, крупах, хлібобулочних та кондитерських виробів). Поділ умовний, але широко вживається.

Найбільш важливі джерела жирів у харчуванні – рослинні олії (99,8%), вершкове масло (61,5-82,5%), молочні продукти (3,5-30 %), шоколад (35-40%), печиво (10-11%), крупи, сири, ковбасні вироби.

Харчова цінність жиру визначається потребами організму людини за здатністю його засвоювати. Рослинні олії та жири мають різний коефіцієнт засвоюваності організмом людини (рис. 1.47).

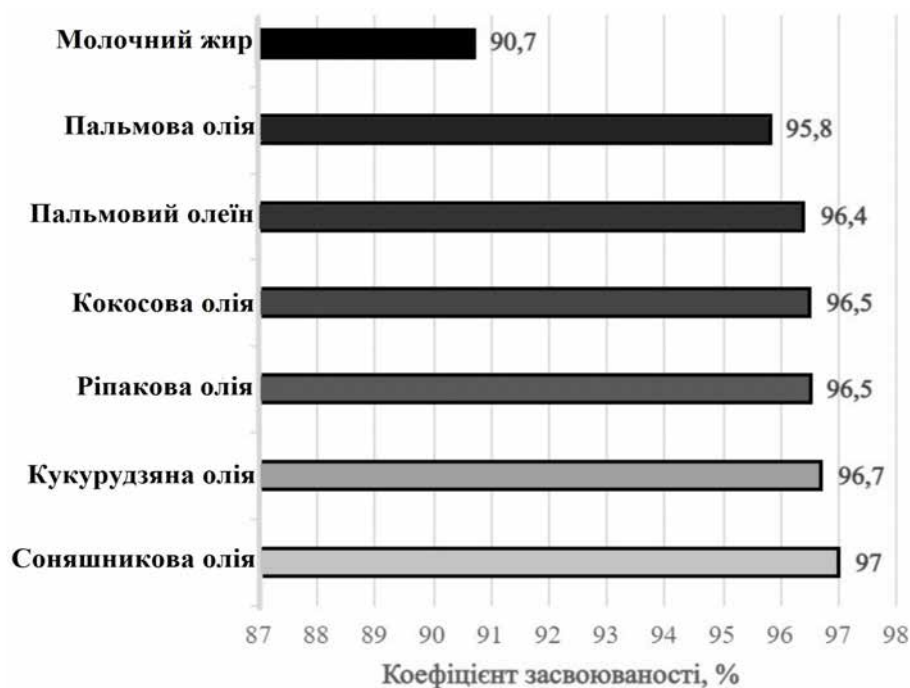


Рис. 1.47. Засвоюваність окремих видів олій та жирів

Прості ліпіди – ефіри жирних кислот і спиртів.

Складні ліпіди – ефіри жирних кислот і спиртів, які містять інші замісники по гідроксильній групі.

Похідні ліпідів – сполуки, одержувані в результаті гідролізу перших двох груп (простих і складних ліпідів).

До різних ліпідів відносять аліфатичні вуглеводні, сквален та інші терпени, вітаміни Е, К та інші сполуки.

Найбільш важлива і поширена група **простих ліпідів** – ацилгліцерини. Ацилгліцерини (або гліцериди) – це естери гліцерину і вищих карбонових кислот.

Гліцериди складають основну масу ліпідів (до 95%) і, фактично, саме їх називають жирами або оліями, зважаючи на походження.

До складу жирів входять, головним чином, триацилгліцерини (рис. 1.48, а), а також діацилгліцерини (рис. 1.48, б) і моноацилгліцерини (рис. 1.48, в).

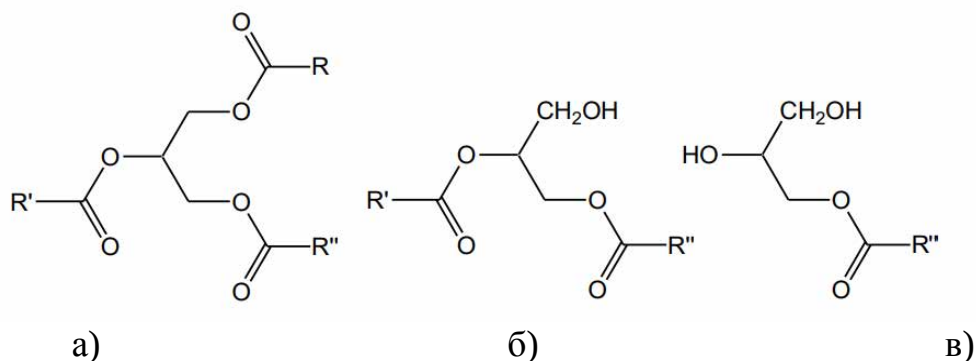


Рис. 1.48. Склад жирів:

триацилгліцерини (а), діацилгліцерини (б), моноацилгліцерини (в)

Триацилгліцерини, молекули яких містять однакові залишки жирних кислот, називаються простими, різні – змішаними.

Жири природнього походження містять змішані триацилгліцерини.

Чисті **ацилгліцерини** – безбарвні речовини без смаку та запаху. Забарвлення, запах і смак природних жирів визначаються наявністю в них специфічних домішок, характерних для кожного виду жиру. Температури плавлення і застигання ацилгліцеринів не співпадають, що обумовлене наявністю декількох кристалічних модифікацій.

Іншою важливою групою простих ліпідів є **воски** – естери вищих одноосновних карбонових кислот і одноатомних (що містять одну групу OH) високомолекулярних (з 18-30 атомами карбону) спиртів (табл. 1.16).

Таблиця 1.16. Вищі спирти

Формула	Тривіальна назва
Насичені	
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2\text{OH}$	Лауриловий
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2\text{OH}$	Міристиловий
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2\text{OH}$	Цетиловий
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_2\text{OH}$	Стеариловий
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_2\text{OH}$	Карнаубіловий
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{CH}_2\text{OH}$	Цериловий
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_2\text{OH}$	Монтановий
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2\text{OH}$	Мірициловий

У оболонках насіння соняшнику міститься до 0,2% воску від маси оболонки, в насінні сої – 0,01%, рису – 0,05%. Воски – важливий компонент воскового нальоту виноградної ягоди – прюїну.

Більшість восків – тверді, пружнопластичні, інколи за кімнатної температури навіть крихкі речовини. Тільки деякі воски мають за кімнатної температури рідку консистенцію. Воски широко розповсюджені у природі. У рослин вони вкривають тонким шаром листя, стебла, плоди і оберігають їх від змочування водою, висихання та дії мікроорганізмів. Бджолиний віск оберігає мед, личинок бджіл. Ланолін – тваринний віск – оберігає волосся і шкіру вівці від дії води. У фітопланктону воски виконують функцію клітинного палива.

За походженням воски поділяють на тваринні (бджолиний, ланолін, спермацет), рослинні (карнаубський, лляний) і викопні (монтанний).

До тваринних вісків відносять бджолиний, який виділяють своїми залозами бджоли; вовняний, який накопичується в відносно великих кількостях в вовні овець; спермацетове масло і спермацет, який, в свою чергу, міститься в порожнинах черепної коробки кашалота.

Бджолиний віск містить до 72% естерів здебільшого церилового та мірицилового спиртів пальмітинової, церотинової, мелісинової кислот, з яких мірицилпальмітат $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$ складає 33 %, вільних ВКК – 13%, алканів до 12%. Температура топлення становить 62-70°C. Бджолиний віск застосовується як компонент полірувальних засобів та лікарських препаратів.

Ланолін (від грецьк. *lana* – вовна, *oleum* – олія) добувають з жиропоту овець (на овечій вовні вміст такого воску досягає 25%). Це світло-жовта речовина зі слабким специфічним запахом, температура топлення становить 36-42 °C. За хімічним складом це суміш естерів цетилового, церилового спиртів, а також, на відміну від інших восків, холестерину та його гідроксипохідних, з міристиновою, пальмітиною, церотиною кислотами. Характерним для ланоліну є вміст церотино-церилового естеру $C_{25}H_{51}COOC_{26}H_{53}$.

Ланолін стійкий до окиснення, на відміну від інших восків утворює стійкі водні емульсії. Завдяки цьому його використовують як мазеву та кремову основу, до якої вводять водорозчинні лікарські препарати.

В харчовій промисловості ланолін використовують для покриття поверхні яблук, персиків, груш, цитрусових з метою подовження термінів їх зберігання. Окрім цього, ланолін використовують для глазурування драже, цукерок.

Спермацет міститься в черепній порожнині (спермацетовому мішку) кашалота. Він на 98% складається з цетилпальмітату $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$ (цетиловий естер пальмітинової кислоти). Температура топлення становить 45-54°C. Запах специфічний, дещо нагадує запах ворвані. Використовують як кремову та мазеву основу у парфумерії, для мила, як фармацевтичні препарати для лікування хронічних виразок.

Рослинні воски. Карнаубський віск покриває листя бразильської воскової пальми *Copernicia cerifera*. Він містить до 80% естерів мірицилового спирту з карнаубовою $C_{23}H_{47}COOH$ і церотиною кислотами; інших естерів ВКК C_{16} – C_{28} і ВС C_{30} – C_{32} ; вільних ВС (переважно монтанового). Карнаубський віск – тверда, крихка маса, яку можна розтерти в порошок. Колір її від сіро-білого

жовтого до зеленувато-жовтого. Температура топлення становить 83-91°C. Використовують у кондитерській промисловості для надання глянцею шоколадним та цукровим драже.

Ляний віск, який покриває стеблини льону, містить приблизно 35% естерів церилового спирту з олеїною, ліноленою, пальмітиною і стеариною кислотами.

Викопні воски. Крім тваринних і рослинних восків, відомий також **монтановий** (буровугільний) віск – мінеральний викопний продукт, який не має жодного відношення до харчової промисловості.

До складу простих ліпідів рослинних олій і жирів входять гліколіпіди – різноманітна за будовою група нейтральних ліпідів, до складу яких входять залишки моноз. Вони, зазвичай в невеликих кількостях, містяться в рослинах (ліпіди пшениці, вівса, кукурудзи, соняшнику), тваринах.

Гліколіпіди виконують структурні функції, беруть участь у побудові мембран, їм належить важлива роль у формуванні білків клейковини пшениці, що визначають хлібопекарські якості борошна.

Найчастіше в побудові молекул гліколіпідів беруть участь D-галактоза, D-глюкоза, D-манноза.

Представниками складних ліпідів є **фосфоліпіди**.

Фосфоліпіди (фосфатиди) – ліпіди, які при гідролізі крім гліцерину і вищих жирних кислот дають фосфатну кислоту і аміноспирт. Фосфоліпіди розділяються на два класи: лецитини і кефаліни (цефаліни), які відрізняються аміноспиртом.

Лецитини (від грецьк. lethitos – жовток) містять холін — $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$.

Кефаліни містять коламін (етаноламін) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, а також серин — $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ (рис. 1.49).

Лецитини (фосфатидилхоліни) вперше були виділені в 1845 році з яєчного жовтка. Вони також містяться у печінці, серцевому м'язі. Особливо багато їх в рослинних продуктах – насінні олійних культур, гороху, злаків. За хімічною будовою вони є діацилгліцерофосфатами, в яких фосфатна група додатково естерифікована холіном.

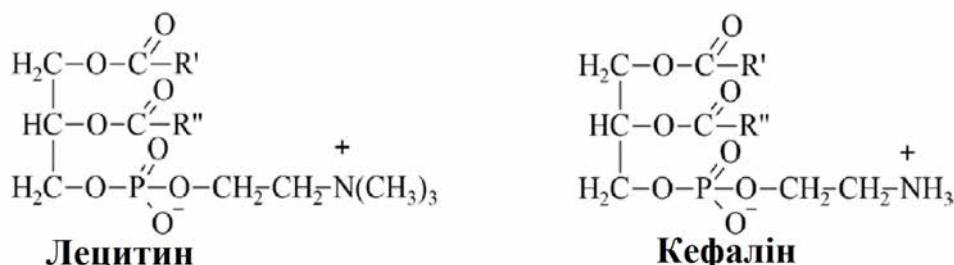


Рис. 1.49. Структурні формули лецитину і кефаліну

В утворенні молекул фосфатидилхолінів беруть участь як насичені так і ненасичені вищі жирні кислоти. В більшості випадків до складу лецитинів

входить один залишок насиченої і один залишок ненасиченої жирних кислот (здебільшого $C_{16} - C_{22}$).

Лецитини добувають із природних джерел послідовними екстракцією ліпідів, виділенням фракційним осадженням та хроматографічним розділенням на силікагелі.

Лецитини розчинні в спирті і етері, кефаліни – тільки в етері.

Кефаліни – суміш фосфатидилетаноламінів із фосфатидилсеринами. До складу здебільшого входить стеаринова і олеїнова кислоти. На прикладі фосфатидилетаноламіну можна прослідкувати за його гідролізом, який відбувається аналогічно і для інших складних ліпідів (рис. 1.50).

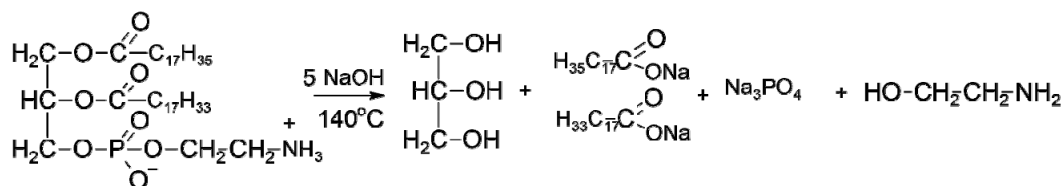


Рис. 1.50. Гідроліз кефаліну

У результаті повного гідролізу утворюється суміш гліцерину, стеарату та олеату натрію, етаноламін і фосфат натрію.

Фосфатиди є поверхнево-активними речовинами. В молекулі міститься гідрофільний (полярний) фрагмент, який називається «головкою», і гідрофобний (неполярний) – «хвіст». До «головки» належать залишки карбоксильної групи карбонових кислот, нітрогеномісної складової та фосфатної кислоти, а до «хвоста» – залишки аліфатичної частини ВКК (рис. 1.51). Тому фосфоліпіди є амфіфілами (мають спорідненість як до полярних розчинників, так і до неполярних).

Амфіфільність – здатність деяких сполук проявляти одночасно гідрофільні та гідрофобні (ліпофільні) властивості, завдяки наявності в їхніх молекулах зарядженої або полярної і неполярної частин. В ролі гідрофільної частини переважно виступає велика органічна катіонна або аніонна група, тоді як в ролі гідрофобної – довгий вуглеводневий ланцюг. Амфіфільні речовини проявляють поверхневу активність на межі поділу водної і гідрофобної фаз.

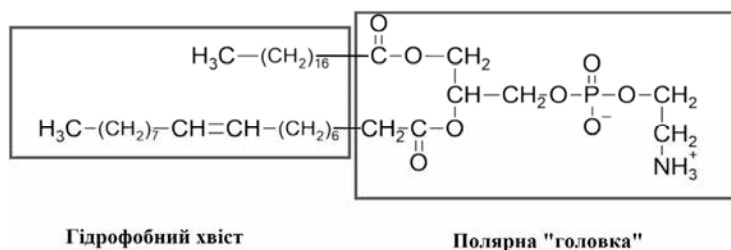


Рис. 1.51. Амфільність фосфоліпідів

В неполярних розчинниках молекули фосфоліпідів утворюють міцели, у яких гідрофобні частини складають зовнішній шар, а гідрофільні – внутрішній. В полярних розчинниках – навпаки.

Завдяки амфіфільній природі фосфоліпіди можуть утворювати емульсії. Використовуються як **емульгатори** у хлібопекарному та кондитерському виробництві, для одержання майонезу, маргарину. Лецитин (E322) використовують для виготовлення шоколаду (знижує його в'язкість).

Фосфоліпіди є важливою у харчуванні групою ліпідів, які приймають участь у побудові клітинних мембран і транспортуванні жиру в організмі. Вони сприяють кращому засвоюванню жирів і перешкоджають ожирінню печінки. Загальна потреба людини у фосфоліпідах до 5-10 г на добу.

Стерини – аліциклічні речовини, що входять до групи стероїдів, зазвичай вони є кристалічними одноатомними спиртами (стероли) або їх ефірами (стериди).

Розрізняють:

- зоостерини що виділяються з тваринних жирів;
- фітостерини (з рослин);
- мікостерини (з грибів).

Вміст стеринів в деяких насінневих культурах наведено в табл. 1.17.

Таблиця 1.17. Вміст стеринів в деяких культурах

Назва	Вміст стеринів, %
Бавовник	1,60
Соя	0,35
Ріпак	0,30
Льон	0,40
Арахіс	0,25

Стерини мають кристалічну будову, причому зоостерини й фітостерини різняться формою кристалів, що дозволяє ідентифікувати природу жиру (встановити його походження).

З тваринних стеринів важливе значення має **холестерин** (рис. 1.52). Він є нормальним структурним компонентом усіх клітин і тканин, бере участь в обміні жовчних кислот, синтезі низки гормонів, вітаміну D (частина якого утворюється під впливом ультрафіолетових променів з того ж холестерину).

Нормальний вміст холестерину в крові становить 1,9-2,1 г/л. Підвищення його рівня до 2,6 г/л є дуже небезпечним – у людини виникає і розвивається атеросклероз, ускладненими наслідками якого є інфаркти, інсульт.

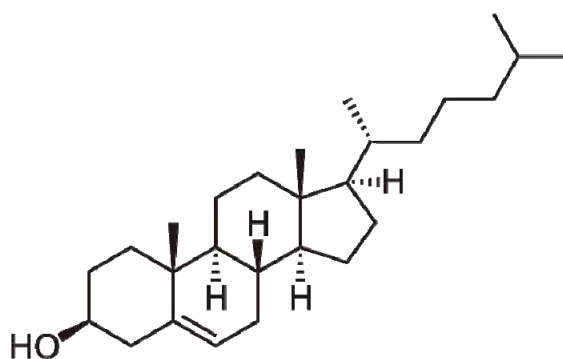


Рис. 1.52. Будова холестерину

Вміст холестерину в продуктах харчування наведений в таблиці 1.18.

Таблиця 1.18. Вміст холестерину в окремих продуктах харчування

Продукт	Вміст, мг/100 г	Продукт	Вміст, мг/100 г
Мозок	2300	Масло вершкове	240
Яєчнийжовток	1480	М'ясо тварині свійської птиці	70
Яйце куряче	515		
Нирки	375	Риба	55
Ікра зерниста	> 300	Сир	90
Печінка	300	Сир жирний	75

Нестача холестерину в крові (менше 1,5 г/л) викликає ураження наднирників, розростання щитовидної залози. Явна нестача холестерину виявляється у випадку цирозу, інфекційному гепатиті та інших захворюваннях печінки. Близько 80% холестерину утворюється в організмі у печінці та інших органах з насичених жирних кислот. Решта 20% надходить з їжею. Але відповідними дослідженнями встановлено чіткий зв'язок – чим більше холестерину надходить з їжею, тим меншу його кількість синтезує печінка й навпаки.

Склад харчових жирів, що входять до раціону людини може помітно впливати на рівень холестерину в організмі. Якщо в раціоні багато рослинних жирів (олій), то вміст холестерину знижується, якщо споживаються значною мірою тваринні жири, то концентрація холестерину в крові підвищується.

Чистий холестерин – перлинчасті пластинки, жирні на дотик. Він нерозчинний у воді, малорозчинний в органічних розчинниках. Температура плавлення холестерину становить 149°C.

В процесі варіння м'яса і риби втрачається до 20% холестерину. Звичайний добовий раціон – 500мг холестерину. У країнах, де споживають найменшу кількість тваринних жирів (більшість країн Африки, Індія, Японія), вміст холестерину в крові жителів є набагато нижчим, ніж в США, Англії, Фінляндії. Відомо, що зменшення вмісту холестерину в крові на 1% призводить до зменшення ризику розвитку серцево-судинних захворювань на 2%.

З фітостеринів, рослинних продуктів харчування, що містяться в жирі, найбільш активним вважається β -ситостерин. Він є антагоністом холестерину, затримує його всмоктування в кишківник. β -Ситостерин у великих кількостях міститься в рослинних оліях, особливо його багато в соєвій олії. β -Ситостерин зустрічається і в м'якуші плодів грейпфрута (як в незв'язаній формі, так і у вигляді глюкозиду), в насінні грейпфрута він є присутнім лише у вільній формі. Він служить перешкодою для абсорбції холестерину, тим самим запобігає підвищенню рівня холестерину в крові. Споживання в їжу продуктів, що містять фітостерин, знижує рівень холестерину в крові.

1.5.3. Жирнокислотний склад жирів та олій

Властивості жирів в основному визначаються їх жирнокислотним складом. Жирні кислоти в основному мають парне число вуглецевих атомів і нерозгалужену будову.

В таблиці 1.19 наведені найбільш розповсюджені вищі карбонові кислоти, що входять до складу жирів.

Жирні кислоти, що входять до складу ліпідів, залежно від характеру зв'язків між атомами вуглецю є насиченими та ненасиченими (рис. 1.53, табл. 1.20).

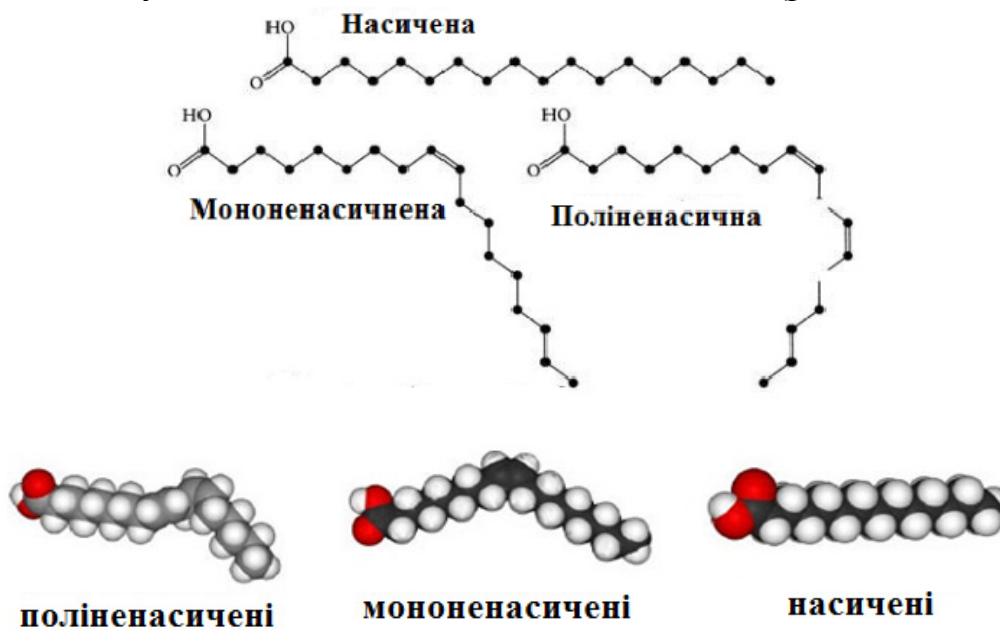


Рис. 1.53. Схематичне зображення жирних кислот

На сьогоднішній день ненасичені жирні кислоти підрозділяють на класи омега (ω), що позначаються залежно від локалізації подвійного зв'язку, найближчого до метильного, або ω -вуглецю (рис. 1.54).

Відповідно до цього мононенасичені жирні кислоти – олеїнова і олеопальмитинова – визначаються як ω -9 і ω -7, поліненасичені – лінолева, арахідонова і ліноленова – ω -6, поліненасичені – α -ліноленова, докозагексаєнова та ейкозопентаєнова – ω -3.

Слід зазначити, що **лінолева та ліноленова кислоти не синтезуються в організмі тварин і людини і потрапляють тільки з їжею**. Вони необхідні для синтезу простагландинів і тромбоксанів. Тому ці кислоти отримали назву **незамінні карбонові кислоти**. Основними джерелами цих кислот є конопляна, лляна, соняшникова, кукурудзяна олії, олія з насіння ріпаку. Недостатність в організмі лінолевої кислоти може привести до уповільнення росту, змін в клітинах шкіри, залоз внутрішньої секреції і статевих органів. Недостатність ліноленової кислоти приводить до зниження здібності до навчання.

Насичені жирні кислоти не вступають у реакції приєднання. Їх поділяють на низько- та високомолекулярні залежно від вмісту числа вуглецевих груп та довжини вуглецевого ланцюга.

Таблиця 1.19. Найважливіші кислоти, які виділені з природних жирів

	Тривіальна назва	Формула
Вищі насичені карбонові кислоти	Масляна (C ₄)	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH
	Капронова (C ₆)	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH
	Каприлова (C ₈)	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH
	Капринова (C ₁₀)	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH
	Лауринова (C ₁₂)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH
	Міристинова (C ₁₄)	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
	Пальмітинова (C ₁₆)	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
	Стеаринова (C ₁₈)	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
	Арахідова (C ₂₀)	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH
Вищі ненасичені карбонові кислоти з одним подвійним зв'язком	Додеценова (C ₁₂)	CH ₃ CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
	Тетрадеценова (C ₁₄)	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
	Пальмітолеїнова (C ₁₆)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
	Олеїнова (C ₁₈)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
	Ейкозенова (гадолеїнова) (C ₂₀)	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
	Ерукова (C ₂₂)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COOH
З двома подвійними зв'язками	Лінолева (C ₁₈)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
З трьома подвійними зв'язками	Ліноленова (C ₁₈)	CH ₃ -(CH ₂ CH=CH) ₃ -(CH ₂) ₇ COOH
	Елеостеаринова (C ₁₈)	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -(CH=CH) ₃ -(CH ₂) ₇ COOH
	Дигомо-γ-ліноленова (C ₂₀)	CH ₃ (CH ₂) ₃ -(CH ₂ CH=CH) ₃ -(CH ₂) ₆ COOH
З чотирма подвійними зв'язками	Арахідонова (C ₂₀)	CH ₃ (CH ₂) ₄ -(CH=CHCH ₂) ₄ -(CH ₂) ₂ COOH
З шістьма подвійними зв'язками	Докозагексенова (C ₂₂)	CH ₃ (CH ₂ CH=CH) ₆ -(CH ₂) ₂ COOH
З потрійним зв'язком	Тарірова (C ₁₈)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ -CH≡CH-(CH ₂) ₄ COOH
З циклами у вуглецевому ланцюзі	Стеркулова (C ₂₀)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C} = \\ \text{C}(\text{CH}_2)_8\text{OH} \end{array}$
З циклами у вуглецевому ланцюзі	Хаульмугрова (C ₁₈)	(CH ₂) ₁₂ COOH
	Гіднокарпова (C ₁₆)	(CH ₂) ₁₀ COOH
Гідрокси-такетокислоти	Ліканова (C ₁₈)	CH ₃ (CH ₂) ₃ (CH=CH) ₃ (CH ₂) ₄ CO(CH ₂) ₂ COOH
	Рицинолева (C ₁₈)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH(OH)CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH

Таблиця 1.20. Основні карбонові кислоти, що входять до складу олій і жирів

Кислота	Формула	Умовне позначення (символ)
Насичені кислоти		
Лауринова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	$\text{C}_{12:0}$
Міристинова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	$\text{C}_{14:0}$
Пальмітинова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	$\text{C}_{16:0}$
Стеаринова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	$\text{C}_{18:0}$
Арахідова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	$\text{C}_{20:0}$
Ненасичені кислоти		
Олеїнова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	C^1 -9-цис 18
Ерукова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$	C^1 -13-цис 22
Лінолева	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	C^2 -9-цис, 12-цис 18
Ліноленова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	C^3 -9-цис, 12-цис, 15-18 цис
Арахідонова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_4-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	C^4 -5-цис, 8-цис, 11-20 цис, 14-цис
Оксикислоти		
Рициноленова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	C^1 -9-цис, 12-ол 18

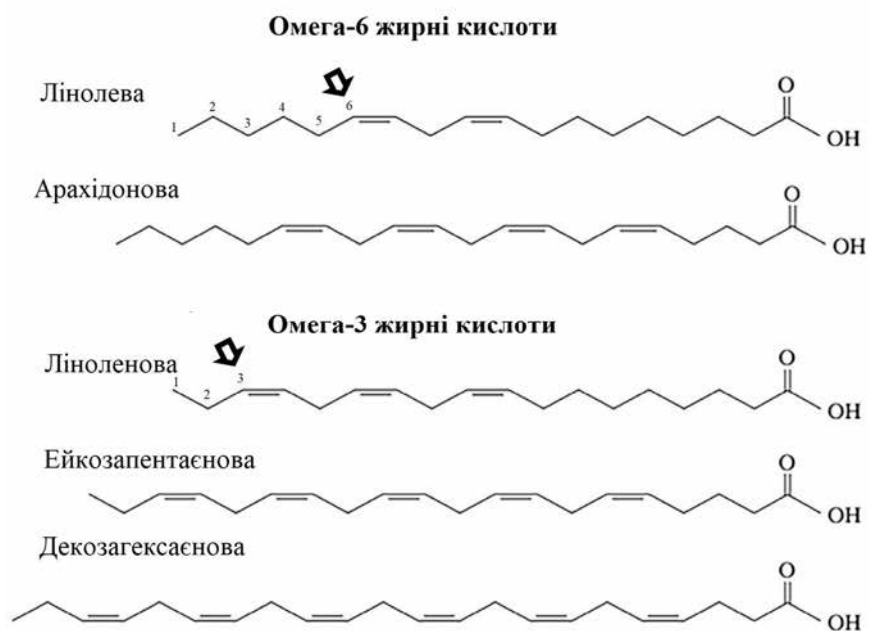


Рис. 1.54. Омега-6 і омега-3 жирні кислоти

Ненасичені жирні кислоти можуть існувати у формі як цис- так і транс-ізомерів. Наприклад, олеїнова кислота, 18-карбон мононенасичена жирна кислота, яка виявлена в оливках, має один подвійний зв'язок, починаючи з карбону 9. На рис. 5.11 зображено цис-і транс-структури за допомогою структурно-лінійних формул. Структура цис – це найбільш поширений ізомер, що міститься в природних ненасичених жирних кислотах. У цис-ізомері карбоновий ланцюг має "перегин" на місці подвійного зв'язку. Транс-ізомер – елаїдинова кислота, є прямим ланцюгом без перегину на місці подвійного зв'язку. Більшість жирних кислот, що знаходяться в організмі людини, – це цис-жирні кислоти, за винятком ретиноевої кислоти, яка присутня в оці. Як правило, природні насичені жирні кислоти тверді, а ненасичені – рідкі.

Ненасичені жирні кислоти поділяють за кількістю числа подвійних зв'язків:

- моноєнові – містять один подвійний зв'язок;
- диєнові – містять два подвійних зв'язка;
- триєнові – містять три подвійні зв'язка;
- тетраєнові – містять чотири подвійні зв'язка;
- пентанові – містять п'ять подвійних зв'язка;
- гексанові – містять шість подвійних зв'язків.

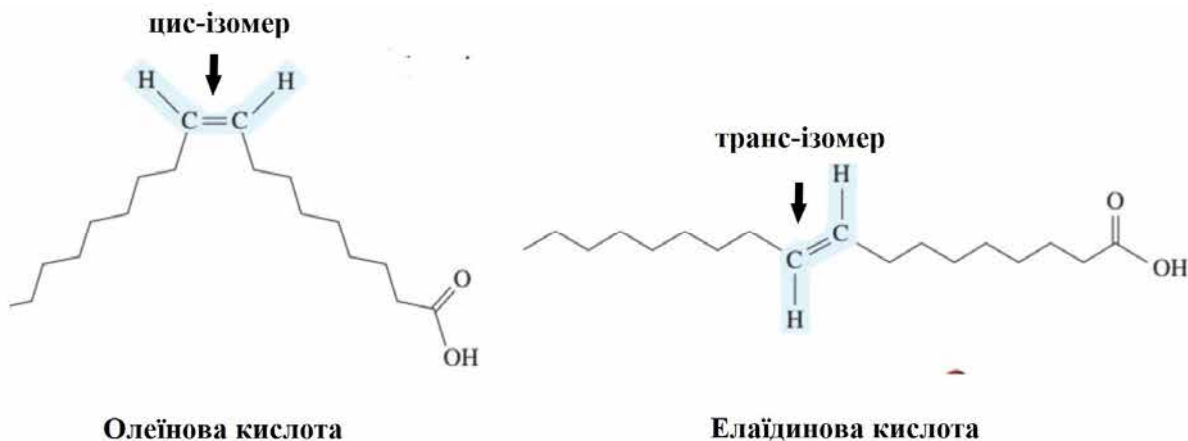


Рис. 1.55. Цис- і транс-ізомери жирних кислот

Температура плавлення ненасичених жирних кислот, за рахунок вмісту більшої кількості подвійних зв'язків, є нижчою за температуру плавлення насичених. З підвищенням молекулярної маси насичених жирних кислот зростає і температура їх плавлення. Насичені жирні кислоти знаходяться в жирах тваринного походження (рис. 1.56).

За довжиною ланцюга жирні кислоти поділяються на:

- Коротколанцюгові – $1 \leq C \leq 6$
- Середньоланцюгові – $8 \leq C \leq 12$
- Довголанцюгові – $14 \leq C < 18$

Серед довголанцюгових виділяють також:

- Кислоти з дуже довгим ланцюгом $20 \leq C < 26$
- Кислоти з ультра довгим ланцюгом $28 \leq C < 38$

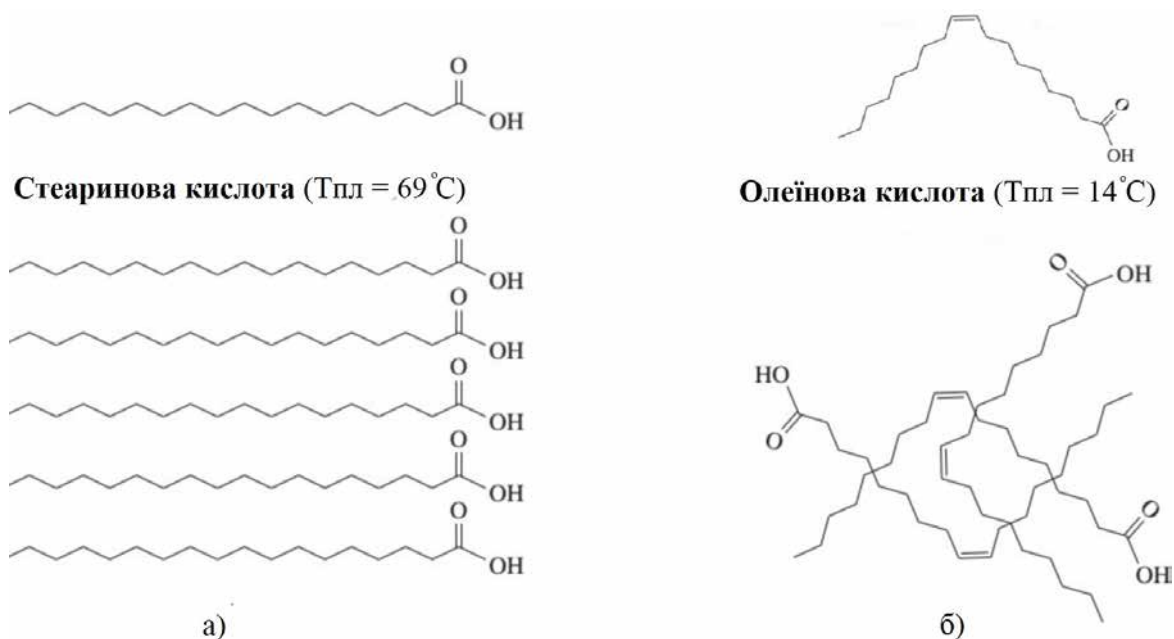


Рис. 1.56. Температури плавлення насичених (а) і ненасичених (б) жирних кислот – вплив структури

Найбільш поширені з кислот містять від 12 до 18 атомів карбону і мають нерозгалужені карбонові ланцюги з парним числом атомів карбону. Виключення складають циклічні кислоти (хаульмугрова, стеркулова, гіднокарпова). З усіх кислот, що містяться в природних жирах найбільш поширеною є олеїнова кислота. Насичені жирні кислоти з непарною кількістю атомів карбону ($\text{C}_{13} \dots \text{C}_{25}$) відносно рідкісні і зустрічаються лише у вигляді слідів в тріацилгліцеридах, наприклад, у молоці ссавців.

Жирні кислоти з $\text{C} > 20$ вважаються антиаліментарними. Чим довший ланцюг кислоти, тим гірше метаболізується кислота в організмі людини, кислоти з $\text{C} > 20$ не метаболізуються в мітохондріях, а тільки в пероксисомах – це мембранні міхурці, що містять ферменти, необхідні для окиснення цих кислот. Накопичення цих кислот в пероксисомах пов'язують з погіршенням передачі імпульсів нервовими клітинами.

З насичених жирних кислот в тваринних жирах переважають стеаринова і пальмітинова, з ненасичених – олеїнова.

Вміст лінолевої кислоти не перевищує 10 %, ліноленова і арахідонова присутні в невеликих кількостях тільки в свинячому.

Слід зазначити, що риб'ячий жир (рис. 1.57) як жир тваринного походження знаходиться в рідкому стані, так як у порівнянні з іншими містить більшу кількість ненасичених жирних кислот, зокрема лінолеву.

Таблиця 1.21. Склад жирних кислот основних тварин жирів

Жирні кислоти	Яловичий жир	Баранячий жир	Свинячий жир	Кістковий жир	Молочний жир	Риб'ячий жир
Стеаринова	27...29	25...31	12...16	До 20	10...11	4...5
Пальмітинова	2,0...2,5	25...27	25...30	До 20	24...26	13...15
Міристинова	—	2,0.4,0	—	—	9,0...10,1	1,0
Олеїнова	2...5	36...43	41...51	50...55	31...34	23...25
Лінолева	—	3...4	3...8	5...10	3...4	25...27
Ліноленова і арахідонова	—	—	до 2	—	—	0,3...2



Рис. 1.57. Зовнішній вигляд риб'ячого жиру

Ненасичені жирні кислоти містяться у оліях рослинних (табл. 1.22), що обумовлює, переважно їх рідку консистенцію.

Таблиця 1.22. Жирнокислотний склад деяких рослинних олій

Вид олій	Жирнокислотний склад, %			
	МНЖК	НЖК	ПНЖК	
			лінолева (омега-6)	ліноленова (омега-3)
Кокосова олія	5-8	85-90	1,5-2,5	сліди
Соняшникова олія	44-47	10-12	45-68	сліди
Кукурудзяна олія	26-30	10-14	42-45	1,2-2,0
Ріпакова олія	64-69	6-8	15,0-30,0	3,0-13,0
Пальмова олія	35-39	46-50	8-10	сліди
Пальмовий олеїн	50-54	32-36	10-12	сліди
Оливкова олія	69-74	10-15	4,0-12,0	сліди
Лляна олія	17-20	8-11	8,5-30	35-65

Найпоширенішими ненасиченими кислотами у складі олій є лінолева, ліноленова, арахідонова, ейкозапентаєнова, докозагексаєнова, мірістолеїнова, пальмітолеїнова, олеїнова кислоти.

Незамінні (есенційні) жирні кислоти – лінолева, ліноленова та арахідонова, які не синтезуються в організмі людини та мають дуже важливе фізіологічне значення, і повинні надходити в організм разом з їжею.

Олеїнова кислота, яка присутня у значній масовій частці в оливковій олії, а також у соняшниковій, ріпаковій оліях не володіє фізичною активністю, але посилює активність лінолевої кислоти.

До жирів рослинного походження з твердим агрегатним станом, у складі яких переважають насичені жирні кислоти (76,0...83,0 %) відносять кокосовий та какао-бобів (рис. 1.58).



а)



б)

Рис. 1.58. Зовнішній вигляд жиру кокосового (а) та какао-бобів (б)

Питання для самоперевірки

1. *Що таке ліпіди? Охарактеризуйте їх будову.*
2. *Порівняння жирнокислотного складу олій та тваринних жирів.*
3. *Температура плавлення насичених і ненасичених жирних кислот. Відмінності.*
4. *Охарактеризуйте види жиру як сировини.*
5. *Визначення пляття амфіфільності.*

Тема 1.6. Ліпіди. Зміни в ході технологічного процесу та зберігання

1.6.1. Основні зміни ліпідів в ході технологічної обробки

Під час технологічної обробки жири, що входять до складу сировини, змінюють свої властивості.

Зміни ліпідів в ході технологічної обробки наступні:

- гідроліз;
- гідрогенізація;
- переестерифікація;
- автоокислення;
- термоокислення і терполімеризація;
- піроліз.

Гідроліз, або омилення відбувається під впливом кислот, лугів, ферментів (рис. 1.57)

Продуктами омилення водою, є вільні жирні кислоти та гліцерин.

Гідроліз ліпідів може відбуватись під впливом біологічних каталізаторів – ферментів. Ферменти, що розщеплюють ліпіди – ліпоксигенази.

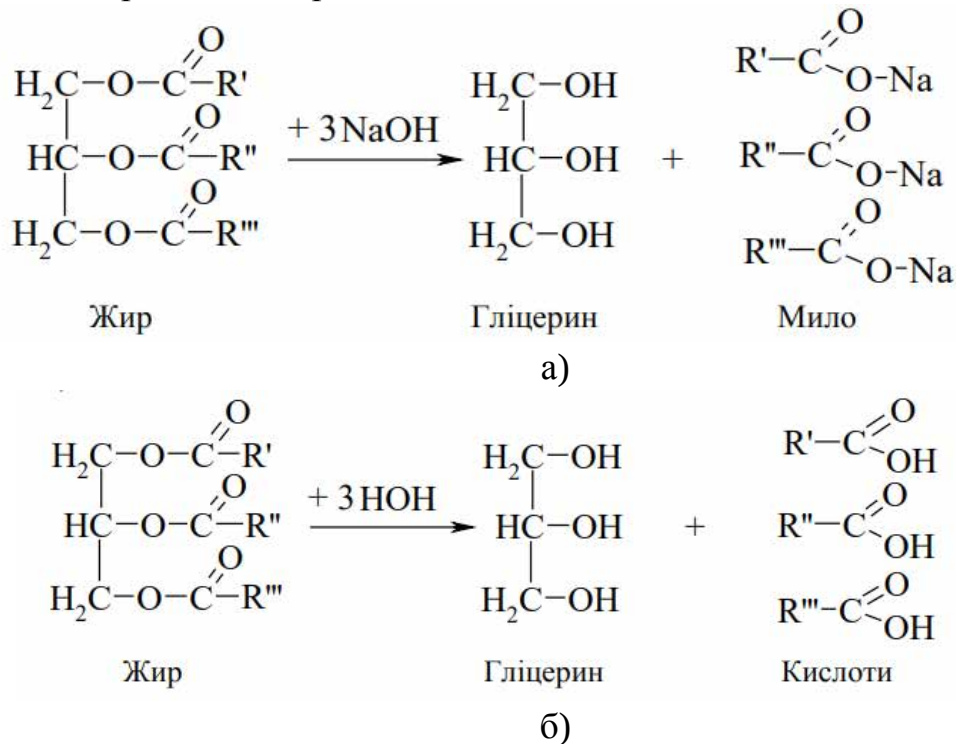


Рис. 1.57. Схема перебігу процесу омилення:
а) омилення лугами; б) омилення водою:

Ферментативне окиснення характерне для ліпідного комплексу олійного насіння, зерна, що зберігається, та продуктів їх переробки (борошно, крупа). Процес ферментативного зіркнення перебігає за участю ферментів ліпази і ліпоксигенази.

Ліпаза каталізує гідроліз триацилгліцеринів, а ліпоксигеназа – утворення гідропероксидів ненасичених жирних кислот, переважно лінолевої і ліноле-

нової (рис. 1.58). Вільні жирні кислоти окиснюються швидше, ніж їх залишки, що входять в молекули жиру.

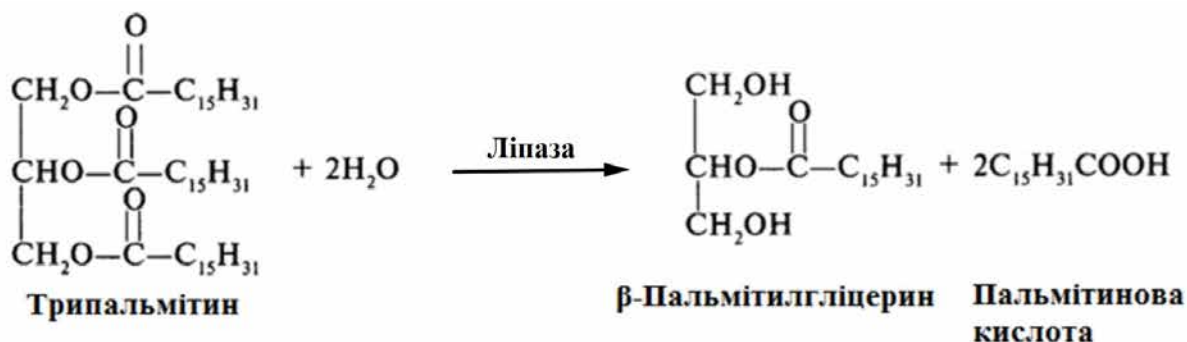


Рис. 1.58. Схема ферментативної дії ліпази

Гідрогенізація жирів – це процес насичення атомами водню, у присутності каталізатора, ненасичених жирних кислот. За насиченням подвійних зв'язків атомами водню рідкий жир переходить в твердий стан.

Гідрування приводить до зміни жирнокислотного складу жирів та олій і дозволяє одержати продукт із більшою температурою топлення, пластичністю, більш стійкий до окиснення. Жири взаємодіють з воднем під час нагрівання до 180...240° С за наявності каталізаторів (подрібнений нікель) (рис. 1.59). Змінюючи відповідно умови реакції, можливо здійснювати гідрування селективно, тобто гідрувати спочатку залишки ліноленової кислоти, потім лінолевої і, якщо треба – олеїнової кислоти.

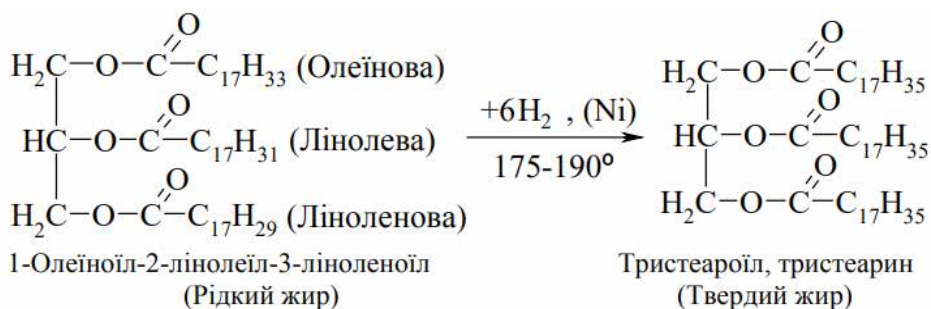


Рис. 1.59. Схема гідрогенізації рідкого жиру

Продукт реакції називається саломасом («штучним салом») і служить основою для виготовлення маргарину, інших харчових жирів, застосовується у виробництві мила. Для виготовлення маргарину саломас емульгують у молоці, попередньо обробленому бактеріями *Bacillus aidii levolactiti*, які продукують молочну кислоту. Далі до утвореної емульсії додають харчові добавки. При неповному гідруванні отриманий саломас застосовується для виготовлення м'яких сортів маргарину. Необхідно зауважити, що існує думка про певну шкідливість гідрованих рослинних олій для людини. Систематичне вживання таких жирів та продуктів на їхній основі (печиво – до 30...50% транс-ізомерів, картопля фрі – близько 40%, чіпси – 30% тощо) збільшують ризик ішемічних захворювань серця, мозку; сприяють розвитку атеросклерозу. Це пов'язують з появою в таких оліях (жирах) транс-карбонових кислот.

Останні виникають в жорстких умовах процесу гідрування внаслідок ізомеризації кислот цис-конфігурації, яка здебільшого притаманна природним ненасиченим кислотам. Кількість транскарбонових кислот у кінцевому продукті може досягати 15 – 20% від суміші всіх ВКК.

Переестерифікація жирів. Полягає в обміні двох різних тригліцеринів залишками жирних кислот (рис. 1.60).

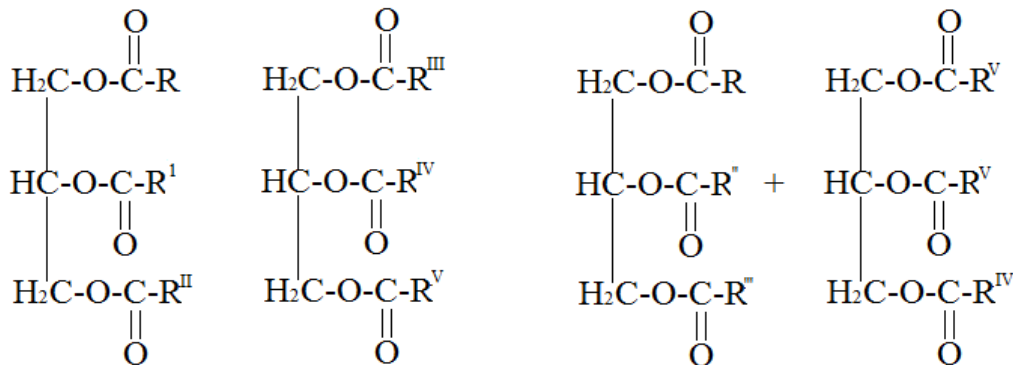
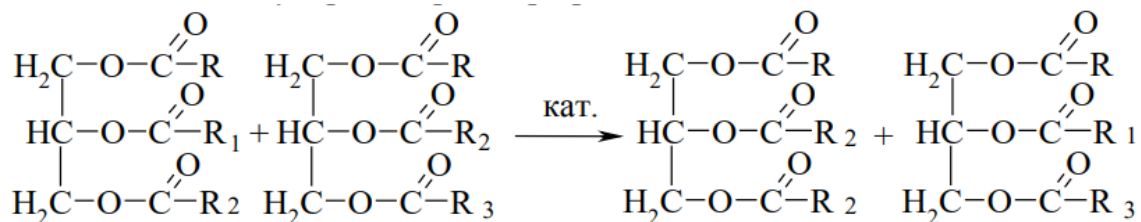


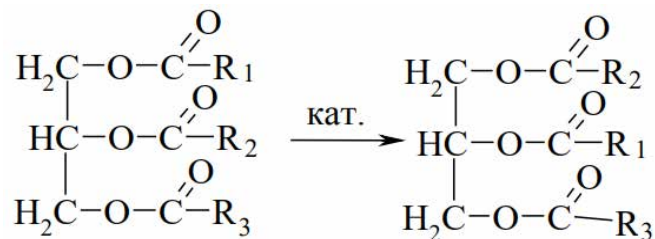
Рис. 1.60. Схема переестерифікації жирів

Наприклад, змішують олію і твердий жир (тваринний, гідрожир, пальмову олію) і нагрівають суміш до 25...90 °С в присутності каталізатора. При цьому кислотні залишки переходять від одного тригліцерину до іншого. Утворюється суміш різних тригліцеринів з температурою плавлення 31...34 °С. На основі харчових саломасів шляхом переестерифікації виробляють кулінарні жири, маргарин, кондитерські та хлібопекарські жири.

Реакція міжмолекулярної переестерифікації:

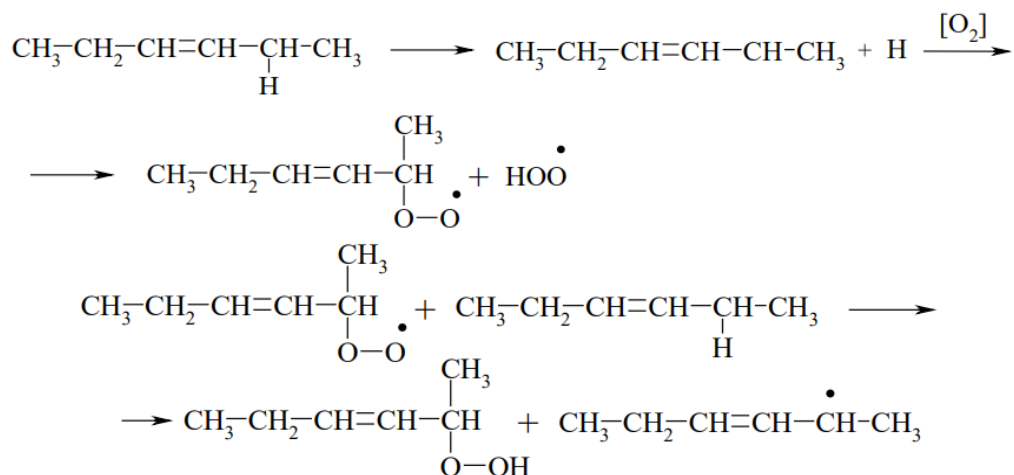


Реакція внутрішньомолекулярної переестерифікації:

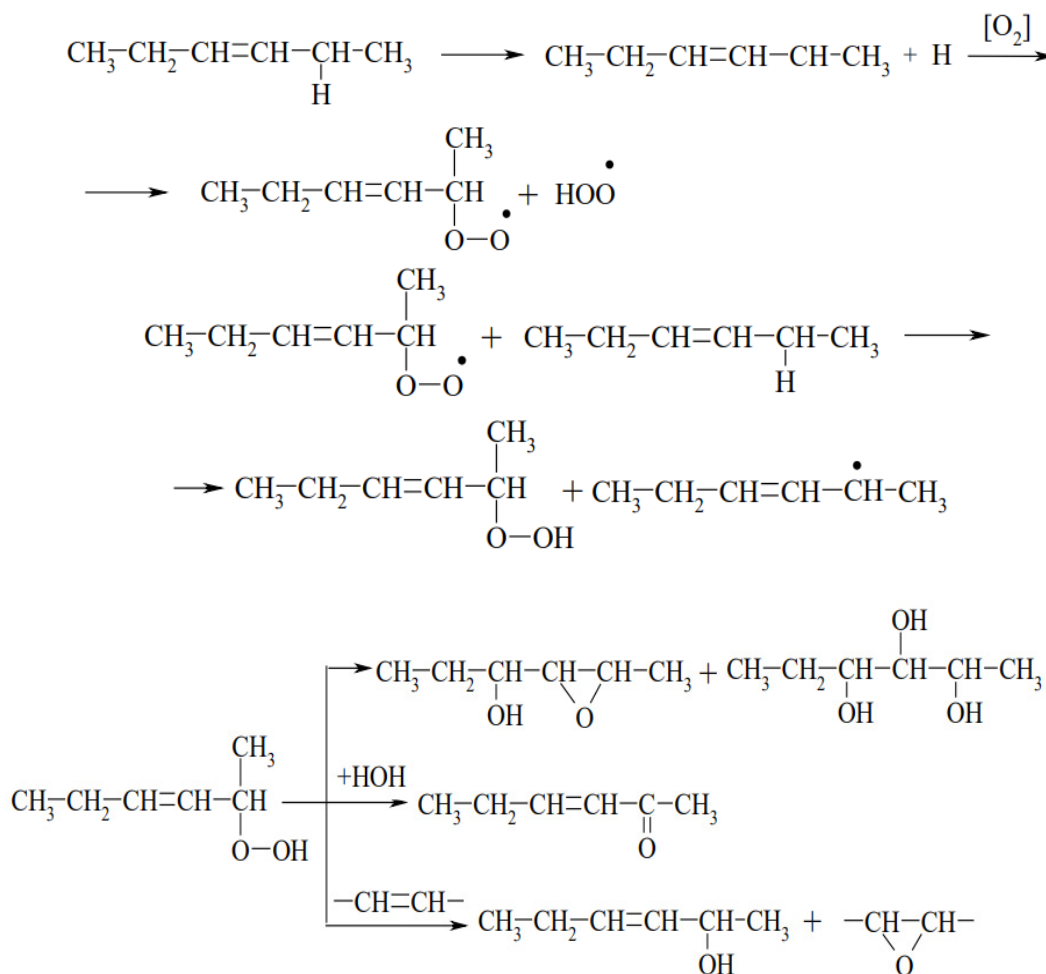


Жири та олії, які містять радикали ненасичених жирних кислот, **окиснюються** киснем повітря. Первинними продуктами окиснення є гідроперокси. Гідроперокси є нестійкими речовинами і в результаті їх перетворення утворюються вторинні продукти окиснення – окси- та епоксисполуки, спирти, альдегіди, кетони, кислоти та їх похідні.

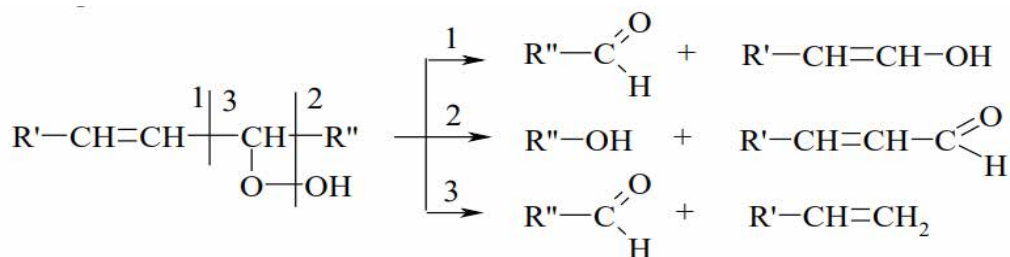
Механізм окиснення жирів, розкритий М. Семеновим, ґрунтується на пероксидній теорії Баха і Енглера. На першій стадії окиснюється переважно група $-\text{CH}_2-$, яка розташована в α -положенні відносно подвійного зв'язку. В результаті гомолітичного розриву зв'язку між Гідроґеном і Карбоном в α -положенні утворюється радикал, який при взаємодії з киснем повітря утворює пероксидний радикал. Після взаємодії цього радикалу з новою молекулою жиру утворюються гідропероксид і новий радикал:



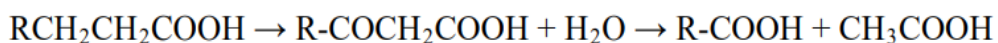
Первинні продукти окиснення жирів – гідроперокси́ди. Це нестійкі сполуки, вони перетворюються на вторинні продукти окиснення жирів – епоксисполуки, кетони, альдегіди, спирти та їх похідні:



— — —



В результаті полімеризації та поліконденсації продуктів окиснення відбувається так зване «зшивання» молекул і обрив ланцюга, що призводить до утворення низькомолекулярних сполук. Швидкість реакції окиснення зростає зі збільшенням: ступеня ненасиченості ВКК, які входять до складу жиру; рівня вологості; температури та вмісту кисню; присутності іонів металів (заліза, марганцю, міді). Надзвичайно великий вплив на швидкість окиснення має присутність антиоксидантів – речовин, що утворюють з вільними радикалами стабільні сполуки. До природних антиоксидантів відносяться токофероли, сполуки фенольної природи, зокрема кварцетин. Активність антиоксидантів зростає в присутності їх синергістів, зокрема, лимонної та аскорбінової кислот, лецитину. В тваринному організмі кислоти жирів окиснюються до діоксиду Карбону і води. На сьогодні відомі всі проміжні стадії цього складного процесу. Окиснення починається з $-\text{CH}_2-$ групи, що знаходиться в β -положенні відносно карбоксильної групи ($-\text{COOH}$). β -кетокислота, яка при цьому утворюється, розкладається в результаті гідролізу з утворенням нової карбонової кислоти та оцтової кислоти.



Щойно утворена кислота підлягає подібному окисненню до тих пір, поки не утвориться ацетооцтова кислота $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$. Остання окиснюється в тканинах (головним чином в м'язах) до CO_2 і H_2O .

Автоокислення. Відбувається при контакті жирів з O_2 повітря (аутоксидация). Продукти автоокислення, що утворилися, здатні до полімеризації і поліконденсації. Процес автоокислення насамперед залежить від ліпідного складу: збільшенням ступеня ненасиченості жирних кислот, що входять до складу ацилгліцеринів, процес окиснення пришвидшується.

Процес автоокислення прискорюється за підвищення вологості, наявності доступу світла, присутності каталізаторів. Сповільнюється при низьких температурах (зберігання в холодильних камерах), в середовищі інертних газів і CO_2 .

Термоокислення жирів відбувається під час нагрівання жирів та жиромісної сировини за вільного доступу кисню. Термоокислення ліпідів протікає за температури 140...200 °С.

Початкові стадії окислення йдуть за тим же механізмом. Однак, швидкість цих реакцій при нагріванні різко зростає, особливо на стадії утворення вторинних продуктів окислення. На певній стадії окислення в реакцію

вступають подвійні зв'язки (з утворенням епоксидів). На пізніх стадіях термоокислення в жирі утворюються дикарбонільні сполуки, що мають дикетонові угруповання, і диоксікислоти.

Термоокислення також супроводжується розщепленням жирних кислот, які окислюються, з утворенням великої кількості низькомолекулярних летких сполук (альдегіди і карбонові кислоти). Подальші стадії термоокислення супроводжуються **термополімеризацією**.

На стадії термополімеризації утворюються полімерні нелеткі продукти. Ініціатором полімеризації є вільні радикали, які утворюються при окислюванні. Легше полімеризуються ненасичені жири з сумісними системами подвійних зв'язків (як і при окислюванні). Термополімеризація йде за рахунок "зшивання" жирнокислотних ланцюжків. Утворюються димери і тримери. Можуть утворюватися також циклічні структури жирних кислот ланцюжків і радикалів. Наприклад, термополімеризація помітна у сильно насичених олій типу лляної. Вона на повітрі швидко окислюється, а внаслідок полімеризації утворює гнучку тверду плівку. Такі олії називаються "висихаючими" і використовуються для виробництва оліфи, лінолеуму. При високій температурі процес термополімеризації прискорюється. Процеси термоокислення і термополімеризації тісно пов'язані між собою.

1.6.2. Зміни ліпідів у процесі варіння

Жир, що міститься в продуктах в процесі варіння плавиться і частина його переходить в бульйон.

Кількість жиру що надходить у варочне середовище залежить від його складу і характеру вмісту в продукті, тривалості варіння, величини шматків і інших чинників. До 95% жиру, що виходить з продукту, локалізується на поверхні бульйону і лише невелика частина (3,5...10%) розподіляється по всьому об'єму бульйону у вигляді дрібних жирових кульок (емульгований жир).

Емульгований жир погіршує органолептичні показники якості бульйону, він втрачає прозорість, з'являється сальний присмак. Кипіння рідини і, як результат цього, емульгування жиру підсилює його гідроліз внаслідок значного збільшення поверхні контакту між жиром і водою.

Присутність в рідині натрію хлориду і харчових кислот також підсилює гідроліз жиру. Утворені в результаті гідролізу вільні жирні кислоти, які надають бульйону неприємний смак, мають підвищену реакційну здатність, можуть утворювати солі калію і натрію (мила), окислюватися киснем повітря і розчиненим у воді з утворенням пероксидів, гідро-пероксидів, окисикислот за місцем подвійних зв'язків. Тому для зменшення небажаних фізико-хімічних змін ліпідів при варінні харчових продуктів застосовують тихе кипіння рідини і періодичне видалення жиру з її поверхні.

1.6.3. Зміни, що протікають у ліпідах у процесі смаження

Смаження продуктів з додаванням жиру проводять одним з двох способів: з невеликою кількістю жиру (близько 8% до маси продукту) і у фритюрі, коли продукт повністю занурюється в жир; оптимальне співвідношення жиру і

продукту в цьому випадку 4:1. Зазвичай, призначені для смаження підготовлені кулінарні напівфабрикати укладають в жир, розігрітий до 160...180 °С.

Тривалість смаження варіює в широких межах – від 5...8 хв до декількох годин (м'ясо великими шматками, тушки птиці). Цьому відповідає і глибина фізико-хімічних змін. При смаженні продуктів першим способом відбувається плавлення жиру, вбирання його продуктом, гідроліз, окислення ліпідів з утворенням пероксидів, гидропероксидов, окисикислот, піроліз (димоутворення) до летючих низькомолекулярних продуктів, в тому числі акролеїна – альдегіду, що виділяється в результаті пірогенетичної розкладання гліцерину. Акролеїн – сильнодіюча речовина. Потрапляючи в атмосферу виробничих цехів, він діє дратівливо на слизові оболонки очей, органів дихання. Різні жири при однакових умовах мають різну температуру димоутворення (°С): свинячий топлений жир – 221, бавовняна олія – 223, харчової саломас – 230.

На температуру димоутворення, крім виду жиру, впливають вміст у ньому вільних жирних кислот, ставлення нагрівається поверхні жиру до його об'єму, матеріал і розмір посуду, в якій проводиться нагрів. Так, збільшення вмісту в свинячому жирі вільних жирних кислот з 0,02 до 0,81% знижує його температуру димоутворення до 150 °С. При нагріванні однакової кількості жиру одного виду на двох сковородах діаметром 15 і 20 см температура димоутворення виявилася відповідно рівній 185 і 169 °С. Деякі важкі метали (залізо, мідь і ін.) Каталізують піроліз жиру, знижуючи його температуру димоутворення.

1.6.4. Зміни фритюрних жирів

Тривалість смаження продуктів у фритюрі є нетривалою. Наприклад, при температурі фритюру 180 °С порційні шматки риби і картопля брусочками смажать близько 5 хв, пиріжки, пончики, чебуреки – 6 хв.

Готовність продукту, що смажеться у фритюрі оцінюють за кольором на його поверхні специфічної пофарбованої скоринки. Деякі продукти після обсмажування у фритюрі досмажують в духовці 5...7 хв для досягнення в геометричному центрі виробу температури 80...85 °С (фаршировані котлети, порційні шматки риби і ін.). Таким чином, на глибину фізико-хімічних змін жиру впливає не стільки процес смаження продуктів, скільки тривалість використання фритюру (2...3 зміни і більше). Також, температура фритюрного жиру впливає на перебіг фізико-хімічних процесів в ліпідах. Так, при температурі 200 °С гідроліз жиру протікає в 2,5 рази швидше, ніж при 180 °С. При цьому помітно прискорюються процеси полімеризації гліцеридів і жирних кислот.

При безперервному смаженні жир рівномірно видаляється з ванни з готовим продуктом і поповнюється шляхом автоматичного доливання свіжого жиру. Кількість жиру, яке несеться з готовим продуктом, залежить від виду продукту і ступеня його подрібнення. Так, хрустка картопля в результаті смаження поглинає до 40% жиру, пончики – до 27 %.

Важливий фактор збереження якості фритюрних жирів в період смаження – ступінь контакту жиру з киснем повітря, без доступу якого навіть тривале нагрівання при 180...200 °С не викликає помітних окисних змін жиру. Збільшенню контакту з повітрям сприяють нагрівання жиру тонким шаром,

смаження продуктів пористої структури, інтенсивне утворення піни і перемішування жиру. Швидкість окислення жиру можна помітно загальмувати, вводячи в нього невелику кількість антиоксидантів (інгібіторів окислення), механізм дії яких неоднаковий. Деякі природні (каротин, ізомери токоферолу) і штучні (бутілоксіанізол, бутилокситолуол, похідні фенолу) антиоксиданти пов'язують вільні радикали, переводячи їх в неактивний стан.

Однак при високих температурах смаження більшість природних і штучних антиоксидантів руйнується або випаровується. Помітний вплив на швидкість термічного окислення жиру надає хімічний склад обсмажуваних продуктів, що пояснюється, зокрема, вмістом в деяких з них значної кількості антиоксидантів. Так, що входять до складу продуктів білки здатні надавати антиокислювальна дію; деякі речовини, що утворюються в результаті реакцій меланоїдиноутворення, мають редукуючу дію і можуть переривати ланцюг окислювальних перетворень. Крім того, стійкість ліпідів до окислення залежить від ступеня їх ненасиченості. За інших рівних умов ненасичені жирні кислоти окислюються швидше насичених.

Однак такі технологічні чинники як температура, доступ повітря, тривалість нагрівання, матеріал посуду, періодичність смаження грають більш істотну роль в процесах термічного окислення. На першому етапі фритюрних смаження продуктів відбуваються ті ж фізико-хімічні зміни ліпідів, що і при звичайному смаженні: збільшуються кислотне і перекисне числа, зменшується йодне число (рис. 1.61).

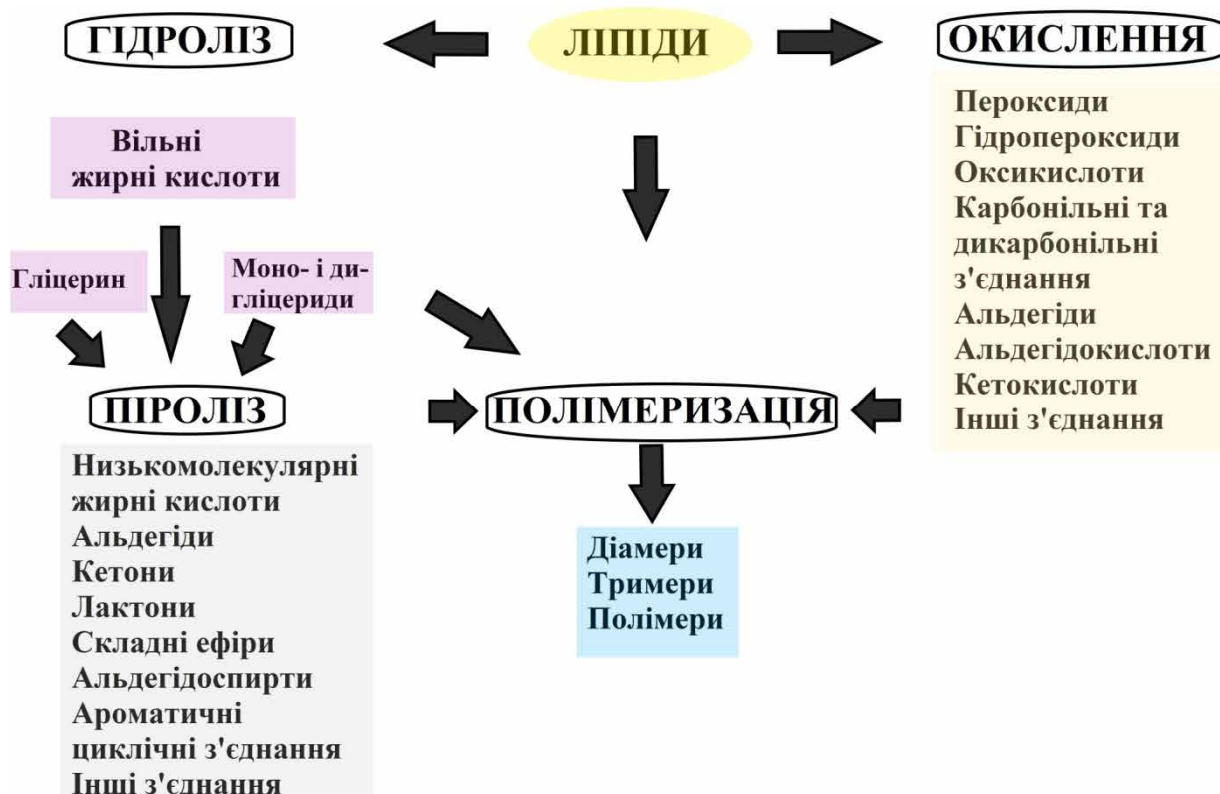


Рис. 1.61. Принципова схема фізико-хімічних змін ліпідів при смаженні продуктів у фритюрі

Подальше смаження продуктів у фритюрі супроводжується розпадом пероксидів, гідропероксидів і оксикислот і забарвлення термостабільних продуктів окислення: карбонільних і дікарбонільних з'єднань, жирних кислот з сполученими подвійними зв'язками, продуктів полімеризації.

1.6.5. Зміни органолептичних показників якості ліпідів у ході технологічного оброблення

В процесі смаження харчових продуктів у фритюрі пігменти, що містяться в жирі (каротиноїди, хлорофіл, госсипол тощо) легко руйнуються під дією нагрівання, внаслідок чого на початку нагрівання жир світлішає, а в міру подальшого нагрівання темніє до кольору міцної кави.

Причин потемніння жиру, кілька. Одна з них – забруднення жиру речовинами пірогенетичного розпаду, що утворюються при обвуглюванні дрібних частинок обсмажуваних продуктів. Інша причина – реакції меланоїдиноутворення і карамелізації. Наступна причина появи темного забарвлення – накопичення продуктів окислення самого жиру. Наприклад, що дві розташовані поруч карбонільні групи ($-\text{CO}-\text{CO}$) зумовлюють появу забарвлення сполук, до складу яких вони входять. Такі сполуки легко вступають в реакції конденсації, що призводить до подальшого посилення забарвлення.

Ще одна причина потемніння жирів – присутність в деяких з них хромогенів (слабозабарвлених або безбарвних речовин). При окисленні і дії інших факторів хромогени інтенсивно зафарбовуються. Чисті неокислені тригліцериди позбавлені смаку і запаху. Однак в процесі фритюрних смаження утворюються летючі речовини (речовини з коротким ланцюгом), яких в прогрітих фритюрних жирах виявлено понад 220 видів. Деякі з них надають певний запах обсмажують продуктам і самому жиру.

Наприклад, карбонільні похідні, що містять 4, 6, 10 або 12 атомів вуглецю, надають фритюрі приємний запах, тоді як карбонільні компоненти, що містять 3, 5 або 7 атомів вуглецю, негативно впливають на запах фритюру. Додаткова кількість компонентів, що володіють запахом, утворюється при взаємодії амінокислот (особливо метіоніну) і білків продукту.

При тривалому використанні для фритюрного смаження жир набуває темного забарвлення і одночасно пекучо-гіркого смаку. Крім того, у нього з'являється їдкий запах горілого.

1.6.6. Види псування жирів

Розрізняють основні види псування жирів:

- 1) прокисання;
- 2) згіркнення;
- 3) осалювання.

Прокисання пов'язано тільки з гідролізом жирів та є **початковою** стадією псування жирів з накопиченням вільних жирних кислот. Під час прокисання жири набувають неприємного кислого смаку.

Згіркнення викликається в першу чергу окисненням ненасичених жирних кислот, які знаходяться у вільному стані і тих, які утворилися в результаті прокисання.

В результаті згіркнення накопичуються в жирах низькомолекулярні продукти: альдегіди, кетони, низькомолекулярні жирні кислоти.

В даному випадку жир набуває згірклого смаку і різкого, неприємного запаху. Згіркнення жирів може відбуватися внаслідок хімічних і біохімічних процесів.

Осалування є найбільш глибоким процес псування жирів, протягом якого змінюється не тільки смак, а й консистенція, підвищується температура топлення, відбувається знебарвлення жиру, що пов'язано з руйнуванням каротиноїдів в результаті чого жир набуває салістий присмак.

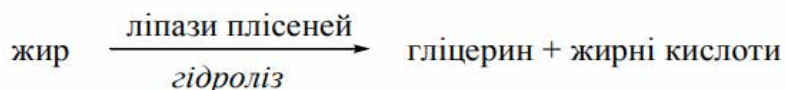
Під час осалування утворюється значна кількість окисполук в результаті розпаду на світлі первинних органічних пероксидів і появи вільних радикалів за фотохімічної дії на жир. Радикали, що виникають взаємодіють з молекулами жирних кислот з утворенням окисикислот.

Окисикислоти, що утворилися, залучаються до процесу полімеризації, внаслідок чого утворюються високомолекулярні сполуки і жир набуває характерної сальної мазкої консистенції.

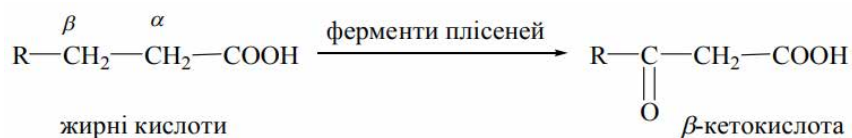
Згіркнення жирів і жировмісних продуктів є результатом складних хімічних і біологічних процесів. Розрізняють два основні шляхи згіркнення: біохімічний і хімічний.

Біохімічне згіркнення жирів викликається специфічними пліснями, життєдіяльність яких затухає із зниженням температури, посилюється за середніх і повністю припиняється в умовах високих температур. Згірклий смак визначається накопиченням метилалкілкетонів

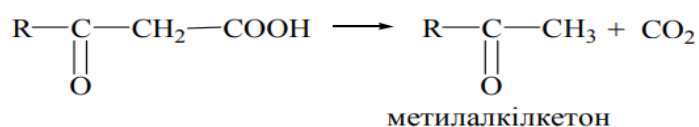
Вважається, що ліпази плісень викликають спочатку гідроліз жиру:



Кислоти, які утворюються, піддаються β -окисненню за схемою:



β -кетокислоти легко декарбоксилують:



Метилалкілкетони мають неприємний смак і запах.

В процесі **хімічного згіркнення**, що відбувається в жирах під дією кисню повітря, накопичуються вільні жирні кислоти, іноді низькомолекулярні, не властиві цьому жиру, збільшується пероксидне число, утворюються альдегіди і кетони, які надають запах згірклості жиру.

1.6.7. Чинники впливу на зміни ліпідної компоненти під час зберігання

На швидкість процесів, що відбуваються в жирах під час зберігання, впливає цілий ряд чинників:

1) **хімічний склад жиру**, який в свою чергу залежить від виду, сорту і якості початкової жировмісної сировини тощо. Слід зазначити, що за інших рівних умов жир, в якому більше ненасичених кислот, окислюється швидше;

2) вміст в жирі **природних антиоксидантів** істотно впливає на стійкість його під час зберігання. Наприклад, рослинні олії – більш ненасичені, ніж тваринні жири, але багаті жиророзчинними вітамінами, що володіють антиокислювальними властивостями;

3) вміст в жирах **каталізаторів окислення**, зокрема металів із змінною валентністю, помітно знижує стійкість їх до окислення під час зберігання; впливає також можливість переходу металів з тари, посуду або пакувального матеріалу;

4) **температура зберігання**: підвищення температури, як правило, збільшує швидкість хімічних реакцій, тому кількість перекисів, що утворюються, під час окислення жирів теж зростає з підвищенням температури. З іншого боку підвищення температури, особливо до 40...45 °C і вище, різко збільшує швидкість розпаду гідроперекисів з утворенням вторинних продуктів окислення;

5) **доступ повітря**: швидкість ініціації процесу залежить від парціального тиску кисню (від кількості кисню, що поступає в зону реакції);

6) **доступ світла**: світло є ініціатором зародження ланцюга окислювальних перетворень в жирах.

1.6.8. Стабілізація жировмісних харчових продуктів

До складу жирів тваринного та рослинного походження входять природні антиоксиданти (антиокислювачі).

Найбільш активними з них є **токоферолі** (вітамін E). Антиокислювальною дією володіють також похідні пірокатехіну, таніни.

Під час технологічних процесів: виробництва і очищення жирів ці антиокислювачі можуть частково віддалятися, що призводить до різкого зниження стійкості жирів до окислення і викликає необхідність введення певних харчових добавок – антиоксидантів.

Тваринні жири, як правило, у своєму складі менше містять токоферолів у порівнянні з рослинними. Тому додаткове введення до них токоферолів різко підвищує стійкість тваринних жирів до згіршення.

Антиокислювачі використовують для запобігання окислювальному псуванню жирів і продуктів, що містять жири і збільшення термінів їх зберігання.

До природних антиокислювачів відносяться токоферолі, ефіри галової кислоти, деякі флавоноїди, фенольні дітерпени тощо.

Аскорбінова кислота і її похідні використовуються для запобігання окислювальному псуванню жирів, зокрема маргарину, топлених жирів, а також інших продуктів.

Аскорбінат (аскорбат) натрію використовують замість аскорбінової кислоти.

Аскорбілпальмітат і аскорбілстеарат – ефіри аскорбінової кислоти з пальмітиноюю, стеариноюю, міристиноюю і іншими високомолекулярними жирними кислотами також володіють антиоксидантними властивостями. Ефективні при сумісному використанні з фосфоліпідами і токоферолами.

Токофероли у вигляді суміші ізомерів у значних кількостях містяться в рослинних оліях.

Найбільшого поширення набули синтетичні антиоксиданти– бутілгідроксианізол, бутілгідрокситолуол, солі галової кислоти і третбутілгідрохинон, дії, що мають схожий механізм.

Бутілгідроксианізол використовують для уповільнення окислення тваринних топлених жирів і солоного шпика. Даний антиоксидант стійкий до дії високих температур, тому його можна додавати в продукцію, що піддаються варінню, сушінню, обсмажуванню тощо.

Бутілгідрокситолуол, або інол (Е 321), також застосовують в харчовій промисловості для уповільнення окислення тваринних топлених жирів і солоного шпика.

Високою антиоксидантною активністю володіють екстракти деяких рослин.

Антиоксидантні властивості проявляють і деякі прянощі: аніс, кардамон, коріандр, кріп, фенхель, імбир, червоний перець.

Синтезовано ряд речовин, що володіють антиокислювальною дією. До таких речовин відносяться похідні фенолів - бутоксианізол і бутокситолуол, і ефіри галової кислоти — етилгаллат і пропілгаллат.

Антиоксиданти фенольної природи застосовуються для збереження жирів і олій, кондитерських виробів, рибних і м'ясних продуктів.

Найбільшого поширення набули 3-третбутіл-4-оксианізол, 3,5-дитретбутіл-4-окситолуол і нордигидрогваяретова кислота.

Питання для самоперевірки

1. *Які зміни відбуваються з ліпідами в ході технологічних процесів?*
2. *Охарактеризуйте авто- та термоокислення ліпідів.*
3. *Які зміни відбуваються з будовою ліпідів під час окислення?*
4. *Надайте характеристику процесу переетирифікації жирів?*
5. *Як змінюється смак, запах, та колір фритюрних жирів під час кулінарного застосування?*
6. *Що таке антиоксиданти? З якою метою їх застосовують?*

Тема 1.7. Вуглеводи. Характеристика та властивості

Вуглеводи – це органічні сполуки, елементарний склад яких обумовлений наявністю атомів вуглецю, водню, кисню. Загальна формула вуглеводів $C_n(H_2O)_m$.

1.7.1. Фізіологічні функції і харчова цінність вуглеводів

Вуглеводи у вигляді різних похідних входять до складу клітин будь якого живого організму і виконують роль конструкційного матеріалу, постачальника енергії, субстратів та регуляторів специфічних біохімічних процесів.

Поєднуючись з нуклеїновими кислотами, білками та ліпідами, вуглеводи складають високомолекулярні комплекси, які лежать в основі субклітинних структур і представляють собою основу живої матерії. Основним джерелом вуглеводів у харчуванні є рослинні продукти.

Серед важливих **фізіологічних функцій** вуглеводів слід відмітити такі:

1) Енергетична функція. Вуглеводи є головним джерелом енергії для організму людини. Енергія необхідна для життєдіяльності клітин, тканин та органів. В результаті біологічного окиснення вуглеводів виділяється енергія, яка акумулюється у вигляді багатих на енергію сполук, наприклад, АТФ, що приймає участь в забезпеченні значних енергетичних потреб організму.

2) Пластична функція. Вуглеводи використовуються для синтезу нуклеїнових кислот, амінокислот, білків та входять до складу різних тканин і рідин, виконуючи роль пластичного матеріалу.

3) Захисна функція. Вуглеводи відіграють важливу роль у захисних реакціях організму, особливо у тих, що відбуваються у печінці. Вуглеводи також є головними компонентами оболонок рослинних тканин і приймають участь в утворенні клітинних мембран.

4) Опорна функція. Клітковина та інші полісахариди утворюють міцний каркас рослин, складають їх механічні та опорні тканини. Разом з білками вуглеводи входять до складу хрящів, які виконують опорну функцію у людини та тварин.

5) Регуляторна функція. Вуглеводи приймають участь в обміні речовин. Якщо порушується обмін вуглеводів, то вони накопичуються в організмі, що призводить до розвитку ацидозу (підвищена кількість ацетону в крові). Баластні речовини стимулюють перистальтику кишечника, сприяють виведенню із організму холестерину, перешкоджають всмоктуванню отруйних речовин з товстого кишечника та покращують травлення. Моносахариди відіграють також значну роль в регуляції осмотичних процесів.

6) Спеціалізована функція. Деякі вуглеводи та їх похідні мають біологічну активність, виконуючи в організмі спеціалізовані функції. Так, гепарин попереджає зсідання крові в судинах, а гіалуронова кислота запобігає прониканню бактерій через клітинну оболонку.

Окремі представники вуглеводів виконують в організмі особливі функції, наприклад, беруть участь у проведенні нервових імпульсів, утворенні антитіл, забезпечують специфічність груп крові, нормальну діяльність центральної нервової системи. Запаси вуглеводів в організмі людини обмежені. Їх кількість

не перевищує 1% ваги тіла, а під час інтенсивної роботи цей запас швидко зменшується. Вуглеводи повинні кожної доби поступати до організму з їжею.

Добова потреба людини у вуглеводах складає 400 – 500 г. Вуглеводи становлять близько 1% від загальної ваги тіла людини. Вуглеводи за харчовою цінністю поділяються на ті, що перетравлюються в організмі, і баластні речовини.

До першого типу вуглеводів відносяться моносахариди, олігосахариди і полісахариди – глікоген, декстрини, крохмаль. До баластних речовин або харчових волокон відносяться такі полісахариди, як клітковина, геміцелюлози, пектинові речовини, інулін, гуми, слизи; Вуглеводи першого типу, за виключенням моносахаридів, у травневому тракті розщеплюються, всмоктуються і потім безпосередньо утилізуються у вигляді глюкози або перетворюються на жир чи відкладаються у вигляді глікогену.

До основних процесів, що відбуваються під час **обміну вуглеводів** відносять такі:

- 1) розщеплення у шлунково-кишковому тракті полісахаридів і дисахаридів, що поступають із їжею. Моносахариди всмоктуються з кишечника у кров;
- 2) синтез та розпад глікогену у тканинах;
- 3) глюкоза анаеробно розщеплюється з утворенням пірувата (аніон або сіль піровиноградної кислоти $\text{CH}_3\text{COCO}-$);
- 4) аеробний метаболізм пірувата (дихання);
- 5) вторинні шляхи катаболізму глюкози;
- 6) взаємоперетворення гексоз;
- 7) утворення вуглеводів із неуглеводних продуктів (піровиноградна, молочна кислоти, гліцерин, амінокислоти тощо).

Вуглеводи у вигляді глюкози циркулюють у крові і забезпечують потреби організму. Нормальний вміст глюкози у крові 80 – 120 мг в 100 мл, або 3,3 – 5,5 од.

Надлишок вуглеводів перетворюється на глікоген, який використовується в якості джерела глюкози при недостатній кількості вуглеводів у їжі. При порушенні функції підшлункової залози, яка починає виробляти недостатню кількість гормону інсуліну, процеси утилізації глюкози уповільнюються, рівень глюкози у крові значно підвищується і у сечі виявляють цукор. Таке захворювання має назву цукровий діабет. Вуглеводи, що не перетравлюються в організмі, складають харчові волокна. Вони не утилізуються організмом, проте відіграють важливу роль у травленні.

Серед важливих **функцій харчових волокон** слід відзначити такі:

- 1) стимуляція моторної функції кишечника;
- 2) перешкоджання всмоктуванню холестерину;
- 3) нормалізація складу мікрофлори кишечника, уповільнення гнилісних процесів;
- 4) вплив на ліпідний обмін, порушення якого приводить до ожиріння;
- 5) адсорбція жовчних кислот;
- 6) сприяння зниженню вмісту токсичних речовин життєдіяльності мікроорганізмів і виведення із організму токсичних речовин.

Добова потреба людини у харчових волокнах складає 20 – 25 г. Недостатність у раціоні харчових волокон призводить до порушення обміну речовин, погіршення травлення та загального ослаблення організму. Водночас переважання у їжі грубих овочів, які містять багато харчових волокон, також небажане, бо призводить до неповного перетравлення їжі, порушення всмоктування мінеральних речовин та вітамінів.

1.7.2. Класифікація вуглеводів

Всі вуглеводи діляться на дві великі групи: моносахариди (прості вуглеводи або монози), полісахариди (складні вуглеводи або поліози), які складаються з декількох залишків молекул моносахаридів, пов'язаних між собою (рис. 1.62).

Полісахариди (голозиди) – складні вуглеводи, молекули яких при гідролізі розпадаються на моносахариди. Гомо-, гетеро- за складом моносахаридних залишків.

Моносахариди (прості цукри) – кристалічні безбарвні речовини, добре розчинні у воді, солодкі на смак. Володіють сильними відновлюючими (редукуючими) властивостями. Відновлення міді в оксиді міді, срібла в оксиді срібла (реакція срібного дзеркала), розчину Фелінга – якісні реакції на моносахариди. Самі вони окислюються до кислоти.

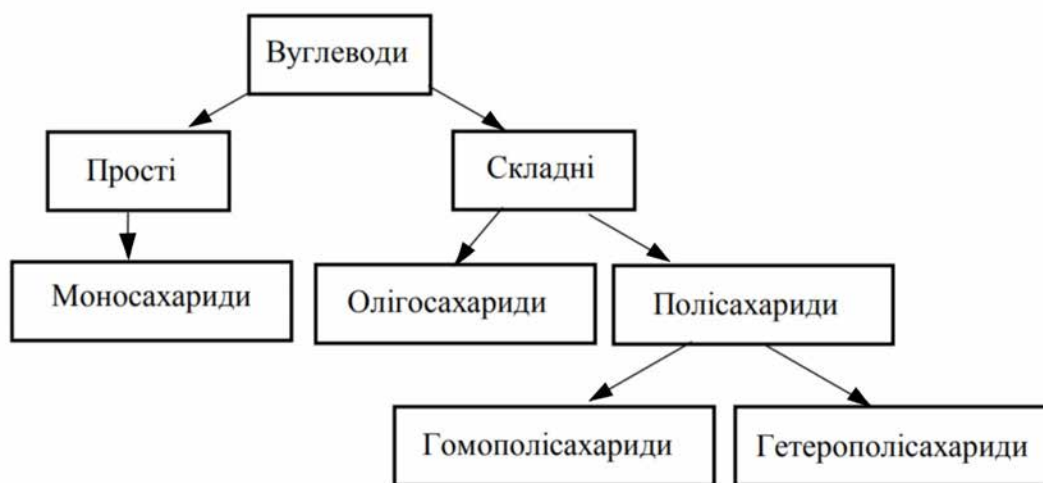


Рис. 1.62. Класифікація вуглеводів

Моносахариди представляють собою багатоатомні альдегіди і кетонспирти. Залежно від природи функціональних груп їх поділяють на: альдози і кетози; в залежності від кількості атомів вуглецю в молекулі – на тріози, тетрози, пентози, гексози і т.д.

Природних моносахаридів, що мають більше 9 вуглецевих атомів, не виявлено.

Вуглецеві атоми в молекулах моносахаридів нумерують таким чином, щоб атом С карбонільної групи мав найменший номер.

Моносахариди відносяться до D- або L- ряду за конфігурацією останнього хірального (асиметричного) атома вуглецю монози (метод Фішера).

В якості зразка при цьому використовується гліцериновий альдегід. Частіше зустрічається D - форма.

У природі моносахариди зазвичай існують у вигляді циклічних форм: гідроген гідроксильної групи (у 5 атома карбону), що має частково позитивний заряд, переходить до кисню альдегідної групи з частково негативним зарядом. В результаті цього у першу вуглецевого атома і у атома кисню при 5 атомі вуглецю звільняється по одній валентності, за рахунок яких ці атоми зв'язуються між собою кисло-рідним містком (рис. 1.63).

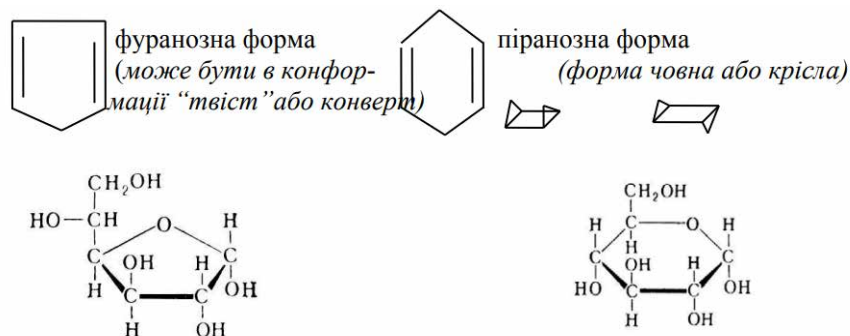


Рис. 1.63. Циклічні форми моносахаридів

Циклічна форма. D-глюкофураноза Циклічна форма. D-глюкопіраноза. Термодинамічно найбільш стійка піранозна (шестичленна) форма.

До найважливіших моносахаридів відносяться глюкоза і фруктоза. D – глюкоза, або виноградний цукор, надзвичайно широко представлена в тваринних і рослинних об'єктах.

Міститься в насінні, коренях, квітах, листі і плодах більшості рослин, як у вільному вигляді, так і в складі багатьох олігосахаридів (мальтози, сахарози, лактози, рафінози) і ряду глікозидів.

З глюкози побудовані основні полісахариди рослинної клітини – целюлоза, крохмаль, глікоген. Особливо багато глюкози у винограді, солодких яблуках, ягодах та ін.

Глюкоза характеризується правим обертанням плоскополяризованого світла ($\alpha_D^{20} = +52,3^\circ$), у зв'язку з чим в закордонній літературі вона часто зустрічається під назвою декстроза.

Глюкоза дуже добре розчиняється у воді, легко дає пересичені розчини (сиropи). У спирті глюкоза розчиняється значно гірше.

З спирту і води при слабкому нагріванні кристалізується у вигляді безводних кристалів, а з води при температурі 20°C – у вигляді кристалогідрату з однією молекулою води. Кристали глюкози мають білий колір і приємний солодкий смак.

Вона менш солодка, ніж сахароза, і не маскує аромат і смак інших речовин у харчових компонентах. У чистому вигляді глюкоза засвоюється організмом краще за всіх інших вуглеводів.

D-фруктоза, або плодовий цукор, – найбільш важливий представник кетоз, також широко поширений в рослинній сировині.

Ліве обертання розчинів D-фруктози ($\alpha_D^{20} = -93^\circ$) обумовлює інша її назва – левулоза. Поряд з глюкозою фруктоза міститься в багатьох солодких плодах,

кавунах, меді. Висока солодкість меду і кавунів (при відносно невисокому вмісті цукрів – 7 %) пояснюється тим, що вони представлені переважно фруктозою, яка в 1,4 рази солодше сахарози.

Фруктоза дуже важко кристалізується в кристалах складу.

1.7.3. Властивості моносахаридів

Розглянемо деякі хімічні властивості моносахаридів, що мають важливе значення для виробництва харчової продукції:

1. Відновлення альдегідної або кетонної групи моноз з утворенням багатоатомних спиртів - альдитів. Обережним відновленням D-глюкози отримують D-глюцит (сорбіт); D-ксилози - пентит (D - ксиліт), які широко застосовуються в лікувальному харчуванні. При відновленні D - фруктози утворюється суміш двох гекситів - D-глюциту і D-маніту (рис. 1.64).

Відновлення глюкози в сорбіт – одна зі стадій при синтезі вітаміну С (у промисловому масштабі), коли глюкозу каталітично гідролізують воднем.

2. Дегідратація під дією кислот. Альдозы більш стійкі до дії кислот, ніж лугів. Проте залежно від умов і природи моносахариду він може в кислому середовищі піддаватися гідролізу.

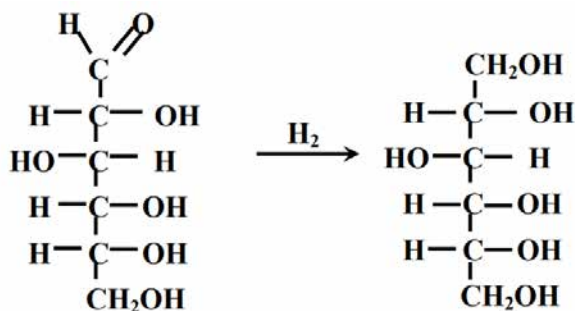


Рис. 1.64. Відновлення альдегідної або кетонної групи моноз

Так, при упарюванні розчинів D-глюкози (та інших альдоз) у присутності розведених мінеральних кислот можливі реакції:

- міжмолекулярної конденсації ("реверсія"), яка призводить до утворення ди-, три-, тетра- та інших олігосахаридів;
- внутрішньомолекулярної конденсації – з утворенням 1,6 - ангідро – β-піраноз.

У більш жорстких умовах у присутності кислот відбувається глибока дегідратація, яка веде до утворення оксиметилфурфуролу, а потім (при кип'ятінні) до подальшого розкладання на левулінову і мурашину кислоти.

3. Взаємодія з лугами. При розробці і здійсненні технологічних схем за участю вуглеводів необхідно враховувати підвищену чутливість моноз до дії лугів.

При дії розбавлених лугів на холоді D-глюкоза піддається епімеризації, частково перетворюючись на стереоізомерні альдозы (D-манозу), а також ізомеризації – в D-фруктозу. У більш жорстких умовах у присутності лугів відбувається перегрупування з утворенням сахаринових кислот, а також складні реакції розпаду моноз з утворенням три вуглецевих фрагментів – провіноградної, молочної кислот та ін.

4. Ізомерія моносахаридів налічує 5 видів:

1. Ізомерія альдоз і кетоз з відкритим ланцюгом і з однаковим числом атомів вуглецю в молекулі. Наприклад: глюкоза, маноза, галактоза, фруктоза мають однакову молекулярну формулу, тобто є ізомерами.

2. Оптична ізомерія (стереоізомерія) відкритих форм моносахаридів обумовлена наявністю асиметричних атомів вуглецю в молекулі. Природна глюкоза є D-ізомером, обертає площину поляризації вправо, тому позначається D (+) – глюкоза. Природна фруктоза - лівообертаюча, тому позначається D (-) – фруктоза (рис. 1.65).

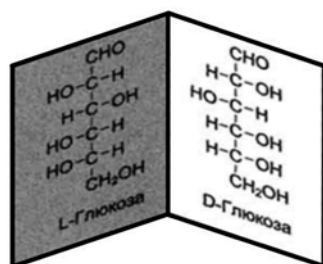


Рис. 1.65. Оптична ізомерія

3. Моносахариди D- або L-ряду (по конфігурації останнього хірального атома вуглецю).

4. Стереоізомери циклічних форм в залежності від розташування водню і полуацетального гідроксилу у першого атома вуглецю відносно площини кільця ділять на α - і β - форми. У перспективних формулах (по Хеуорсу) полуацетальний гідроксил в α - формі спрямований вниз від площини кільця, а в β -формі – вгору (рис. 1.66).

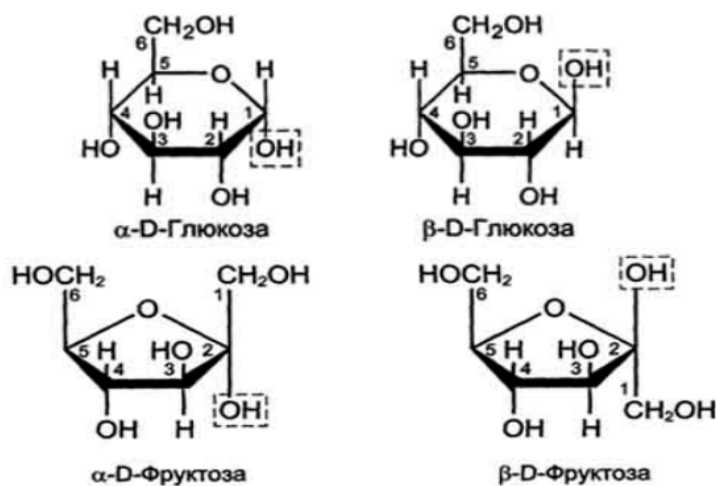


Рис. 1.66. Стереоізомери циклічних форм

5. Ціклоцепная таутомерія – обумовлюється переходом відкритих форм моносахаридів в циклічні і навпаки. Відкрита і циклічна форми моносахаридів являють собою таутомерні форми і є таутомерними ізомерами.

Таутомери – це такі ізомери, які здатні самовільно переходити один в одного, утворюючи рівноважну систему.

Таутомерні перетворення можливі, якщо речовина, здатна до таутометрії, знаходиться в рідкому стані. Під дією лугів і оксидів деяких металів з моносахаридів легко отримують сахарати – похідні типу алкоголятів.

Різна розчинність глюкозату і фруктозату кальцію використовується для розділення глюкози і фруктози.

1.7.4. Характеристика та властивості олігосахаридів

Олігосахариди відносяться до класу голозидів.

Всі голозиди можна розглядати, як продукти дегідратації двох і більше молекул моносахаридів.

Олігосахариди мають ряд властивостей, які зближують їх з простими вуглеводами (моноз): вони легко розчиняються у воді, в більшості випадків мають солодкий смак; їх легко можна отримати у вигляді добре утворених кристалів.

Олігосахариди класифікують за кількома ознаками:

- за числом молекул;
- за складом моносахаридних залишків (гомо-, гетеро-);
- За характером глікозидного ланцюга
- лінійні, розгалужені;
- за будовою молекули;
- відновлюючі (редуючі), невідновлюючі.

У молекулах олігосахаридів, як правило, залишки моносахаридів з'єднуються між собою за рахунок вуглецю напівацетального гідроксилу однієї молекули і кисню напівацетального або спиртового гідроксилу іншої молекули.

При утворенні моносахаридом циклічної форми з'являється новий гідроксил (у глюкози – біля першого атома вуглецю, у фруктози – біля 2-го) званий напівацетальним або глюкозидним. У реакціях він зазвичай більш активний, ніж інші (рис. 1.67).

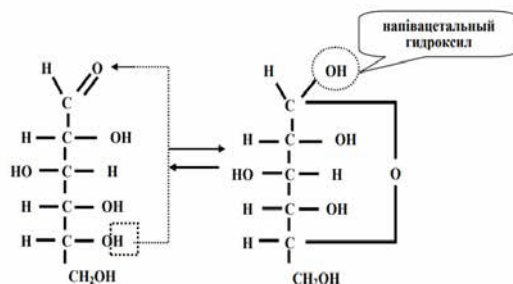
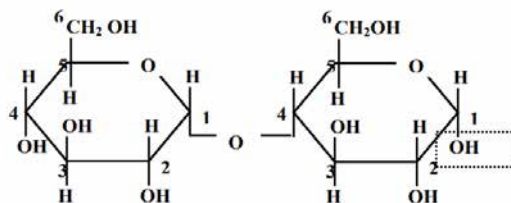


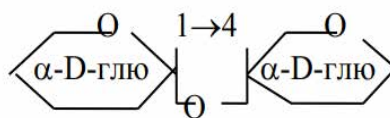
Рис. 1.67. Утворення моносахаридом циклічної форми

У відновлюючих олігосахаридів одна молекула моносахариду на утворення зв'язку витрачає напівацетальний гідроксил, інша – спиртовий; тоді напівацетальний гідроксил залишається вільним.

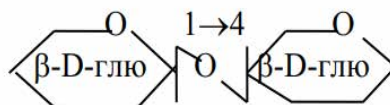


Мальтоза: залишки молекул α -D-глюкози Мальтоза:

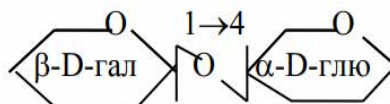
Мальтоза:



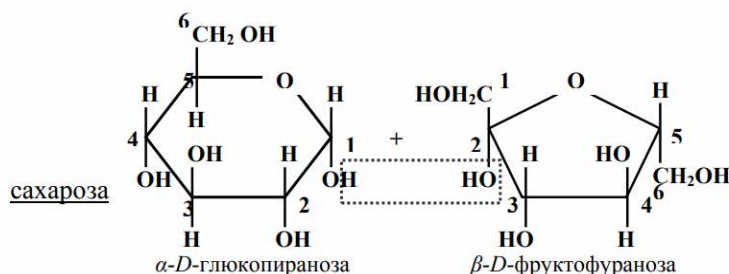
Целобіоза



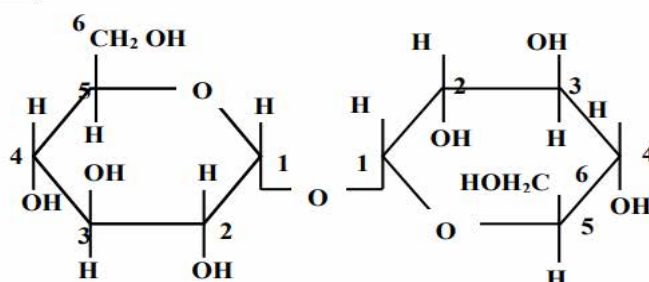
Лактоза



У невідновлюючих олігосахаридах два сусідніх моносахариди з'єднані за рахунок напівацетальних гідроксилів.



трегалоза



рафіноза

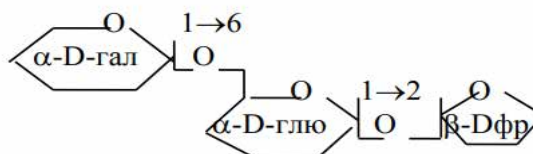


Рис. 1.68. Невідновлюючі олігосахариди

Характеристика олігосахаридів наведена в таблиці 1.23.

Таблиця 1.23. Характеристика олігосахаридів

Назва	Фізичні властивості	Інші відомості
Сахароза (буяковий або тростинний цукор) 2(альфа-D-глюко-піранозидо)-альфа- D-фрукто-фуранозид	$t_{\text{плавл}} = 184-185^{\circ}\text{C}$ $\alpha\text{-D}^{20} = +66,5^{\circ}$ Добре розчиняється у воді, з підвищенням t розчинність збільшується, в розчинах сладкість виявляєть-	Серед вуглеводів вона займає особливе місце: один з основних продуктів харчування; є вихідною речовиною в біосинтезах детергентів, молочної, шавлевої кислот та ін. Міститься: в цукровому буряку

Назва	Фізичні властивості	Інші відомості
	ся при конц. 0,4%; 30%-вий розчин виражено солодкий	(14-20%), в цукровій тростині (14-16%).
Трегалоза (грибний цукор, мікоза) 1(альфа-D-глюко-піранозидо)-альфа-D-глюкопіранозид	Кристалічна речовина $t_{\text{плавл}} = 203^{\circ}\text{C}$ альфа D ²⁰ = +197°	Міститься в грибах і водоростях. У пекарських дріжджах - 18% на с.в. Є запасним вуглеводом дріжджової клітини. За трегалозу вважають про якість хлібопекарських дріжджів
Мальтоза (солодовий цукор) 4(альфа-D-глюко-піранозидо)-альфа-D-глюкопіраноза	легко кристалізується в вигляді голочок, утворює кристалогідрат з однією молекулою води $t_{\text{плавл}} = 102-103^{\circ}\text{C}$ альфа D ²⁰ = +130,4°	Міститься в тваринних і рослинних організмах в невеликих кількостях, що не мають практичного значення; являє собою проміжний продукт ферментативного розщеплення крохмалю. Має всі властивості відновлюють цукрів (легко відновлює срібло і мідь із з'єднань).
Лактоза (молочний цукор) 4(альфа-D-галакто-піранозидо)-альфа-D-глюкопіраноза	кристалічна речовина, що негіроскопічна $t_{\text{плавл}} = 20^{\circ}\text{C}$ альфа D ²⁰ = +52,6°	Міститься у коров'ячому молоці (4...6%), отримують її з молочної сироватки. Бере участь у молочнокислом бродінні (під впливом молочнокислих бактерій гідролізується до цукрів, які зброджуються в молочну кислоту), в спиртовому бродінні не бере участі. Володіє відновлюючими властивостями.
Целобіоза 4(альфа-D-глюко-піранозидо)-альфа-D-глюкопіраноза	кристалічна речовина $t_{\text{плавл}} = 225^{\circ}\text{C}$ альфа D ²⁰ = +34,6°	Є основною структурною одиницею клітковини (целюлози), у вільному вигляді зустрічається у соці деяких дерев.
Рафіноза (мелітриоза) альфа-D-галакто-піранозидо-альфа-D-глюкопіранози до-альфа-D-фруктофуранозид	кристалогідрат $t_{\text{плавл}} = 80^{\circ}\text{C}$ альфа D ²⁰ = +104° не володіє солодким смаком, здатна підвищувати питоми обертання сахарози, тому її називають плюс-цукром	Міститься в бавовняних насінні, цукрових буряках. Є супутником сахарози. Найкраще виділяється з меляси, в якій концентрується в процесі виробництва цукру. При повному гідролізі утворюються D-глю, D-гал, D-фр; гідроліз кислотами або інвертазою дає D-фр і мелібіозу; гідроліз альфа-галактозидазою - сахарозу і D-гал.

Питання для самоперевірки

1. *Поняття вуглеводи? Класифікація вуглеводів.*
2. *Охарактеризуйте основні властивості вуглеводів.*
3. *Фізіологічні функції вуглеводів.*
4. *Характеристика олігосахаридів.*
5. *Ізомерія моносахаридів.*

Тема 1.8. Вуглеводи. Фізико-хімічні перетворення

1.8.1. Зміни властивостей цукру та цукристих речовин, що протікають під впливом технологічних чинників

Цукор є одним з основних видів сировини в технології харчової продукції. У цукрі міститься до 99,75% сахарози, до 0,03% золи, цукрів, що редукують, – не більше 0,05%.

Сахароза – дисахарид, який складається з двох моноцукрів – а-глюкози і а-фруктози, з'єднаних між собою глюкозидними зв'язками. Сахароза – дисахарид (а-D-глікопіранозил — Р-D-фруктофуранозід).

Сахароза є кристалічною безкольоровою речовиною з температурою плавлення кристалів 185...186°C, її розчини повертають площину поляризації праворуч на +66,53 °С. На цій властивості базуються поляриметричні способи її кількісного визначення.

До основних **технологічних властивостей цукру**, які одночасно збігаються з **функціональними властивостями сахарози**, слід віднести:

- здатність до розчинення з утворенням розчинів, або сиропів різної густини;
- здатність до термічного перетворення з утворенням карамелі, а також меланоїдинів;
- здатність до кислотного та ферментативного гідролізу;
- здатність виступати в ролі дегідрататора системи;
- здатність виступати в ролі структуроутворювача, панірувального матеріалу, барвника.

Сахароза добре розчинна у воді, за 20°C у 1 кг води розчиняється 2,039 кг сахарози. З підвищенням температури розчинність покращується і за 100°C в 2,4 рази краща, ніж за 20°C (табл. 1.24).

Таблиця 1.24. Розчинність сахарози за різних температур

Температура, °С	Розчинність сахарози	
	% за масою (% р/р*)	кг у 1 кг води
0	64,18	1,792
10	65,58	1,905
20	67,09	2,039
30	68,70	2,195
40	70,42	2,381
50	72,25	2,604
60	74,18	2,873
70	76,22	3,205
80	78,38	3,622
90	80,61	4,157
100	82,97	4,872

* - % р/р - градуси Брікса (визначеного ареометром Брікса або рефрактометрично)

У спиртах сахароза не розчиняється, але у водно-спиртових сумішах її розчинність підвищується зі збільшенням частки води.

Слід зазначити, що найкращою розчинністю характеризується фруктоза, яка здатна утворювати розчини більше як 70 % концентрації за 0 °С, глюкоза, мальтоза, лактоза утворюють 40 %-вий розчини за температур близько 10, 13 та 67°С.

У водному розчині глюкози (мальтози, фруктози, патоки) або білкових речовин сахарози розчиниться менше, ніж у воді, але загальна кількість сухих речовин може бути більшою, ніж у розчині сахарози у воді. Це має велике значення, особливо під час співрозчинення цукристих речовин.

Загальна розчинність сахарози та інших цукрів може бути підвищена за рахунок додавання інвертного цукру.

Температура кипіння. Залежність температури кипіння розчину сахарози від її концентрації має складний характер і зумовлюється абсолютною її концентрацією в системі.

Тому такий важливий технологічний показник, як температура кипіння сахарози, залежно від її концентрації може бути підвищений введенням у систему інших цукристих речовин – глюкози, фруктози, патоки.

У табл. 1.25 і наведено дані щодо температури кипіння розчинів сахарози різної концентрації.

Таблиця 1.25. Температура кипіння розчинів сахарози

Вміст сахарози, %	Температура кипіння за атмосферного тиску, °С	Вміст сахарози, %	Температура кипіння за атмосферного тиску, °С
10	100,1	70	105,0
20	100,3	75	107,0
30	100,6	80	109,4
40	101,0	85	113,0
50	101,8	90	119,6
60	103,0		

Здатність до пересичення. Із даних табл. 1.25 видно, що підвищення температури кипіння залежно від концентрації сахарози має нелінійний характер. Так, у інтервалі концентрацій 0...50 % сахарози приріст температури складає усього 1,8 °С, тобто 0,032 ° на кожний додатковий відсоток концентрації, а в інтервалі концентрацій 50...90 % –17,8 °С, тобто 0,445 ° на кожний додатковий відсоток концентрації. Це важливо з точки зору отримання пересичених розчинів сахарози.

Пересичені розчини, як правило, в технологічній практиці отримують наступними шляхами:

- охолодженням насичених розчинів до нижчих температур;

- введенням у насичений розчин за температури насичення додатково речовини, яка здатна віднімати воду, тобто дегідрататора;
- випарюванням насиченого розчину, що призводить до збільшення концентрації сухих речовин.

У технологічній практиці велике значення має швидкість кристалізації із насичених розчинів. Швидкість кристалізації в пересичених розчинах і розміри кристалів можуть значно зменшуватись з додаванням глюкози, інвертного цукру, глюкозних сиропів, гідроколоїдів, що збільшують в'язкість.

Одночасно під час пересичення для розчинів сахарози характерний фазовий перехід із розчинів у викристалізований стан, що, з одного боку, приводить до бажаних результатів, наприклад при утворенні помади, а з іншого боку, погіршує якісні показники готової продукції – зацукрювання меду, утворення цукрового осаду в процесі низькотемпературного зберігання припасів, підварок, випадання в осад кристалів лактози в процесі охолодження згущеного молока або за гідратації висушених сироваткових білків молока, супутником яких є лактоза.

Ступінь викристалізації залежить від виникнення центрів кристалізації, кількість яких лінійно залежить від коефіцієнта пересичення та інтенсивності механічної дії, наприклад перемішування.

- процесі кристалізації проходять два самостійні процеси:
- первинне зародження кристалів;
- рекристалізація кристалів, тобто довільне зростання з певною швидкістю.

Швидкість процесу залежить від температури розчину, його в'язкості та коефіцієнту пересичення. Швидкість кристалізації збільшується з підвищенням температури, зменшенням в'язкості та збільшенням коефіцієнту пересичення. Експериментально встановлено, що з підвищенням температури на кожні 10°C швидкість кристалізації чистих розчинів цукрози збільшується приблизно вдвічі.

В інвертному сиропі кристалізація сахарози затрудняється через підвищену в'язкість сиропів. Загалом введення колоїдних розчинів або інших колоїдних стабілізаторів - крохмалю, патоки, інших полісахаридів, білкових речовин, які підвищують в'язкість, знижує швидкість кристалізації.

Структуроутворююча здатність. Діапазон структуроутворення для сахарози дуже великий і поширюється на структуроутворення в розчинах та структуроутворення у викристалізованому стані, наприклад під час виробництва помадних мас, карамелі тощо.

Структуроутворююча здатність основана на властивості розчинів сахарози, або сиропів, або інвертного цукру змінювати поступово в'язкість за зміни температури, при цьому не змінюючи фазовий стан, тобто не викристалізовуючись.

Абсолютна величина в'язкості та її величина як функція від температури залежить, передусім, від концентрації сахарози в розчині.

Температурний вплив на цукор може не призводити до глибоких змін його властивостей, а може і викликати більш глибокі зміни, які викликають водночас деструктивні та полімеризаційні процеси.

Гігроскопічність сахарози. Гігроскопічність сахарози суттєво впливає на умови зберігання, а також впливає на текстуру деяких харчових продуктів. Глюкоза, мальтоза, сиропи глюкози з підвищеними відновлювальними властивостями є менше гігроскопічними, ніж сахароза й інвертний цукор та фруктоза.

Гігроскопічні речовини рекомендується вводити до складу харчових продуктів для підтримання певного ступеня вологості, наприклад у деяких кондитерських виробках.

Також присутність гігроскопічних речовин має негативний вплив, наприклад під час виготовлення оздоблювальних напівфабрикатів, цукерок (які знаходяться не кристалічному стані).

У даному випадку адсорбція вологи може спричинити кристалізацію цукрів, звільняючи воду, яка робить масу клейкою.

Для запобігання цьому ефекту у сухому молоці, соці потрібно запобігти впливу підвищеної вологості шляхом добору потрібної упаковки.

Склоподібний стан цукру та деякі кондитерські вироби. Шляхом технологічної трансформації цукру із кристалічного стану у склоподібний отримують значну кількість харчових виробів.

Склоподібний стан цукру, який відповідає його аморфній структурі, характерний для продуктів з високим вмістом цукру і низьким вмістом води. Аморфна структура не проявляється у рентгенівських променях, а самі продукти характеризуються значною в'язкістю, яка перевищує величини 10^{13} Пуаз. Зазначена в'язкість не дозволяє цукру викристалізовуватися.

Склоподібне тіло може бути отримане декількома шляхами:

- 1) шляхом термічного розплавлення кристалічного цукру;
- 2) шляхом швидкого заморожування розчину;
- 3) швидким насиченням розчину з підвищенням температури з послідовним швидким його охолодженням (у випадку «варених» цукрів);
- 4) шляхом дегідратації розчину (ліофілізацією або розпилом) для розчинів сахарози, лактози.

Склоподібний стан не є стабільним. За певних температур, у так званій «перехідній» зоні в'язкість падає (рис. 1.69), і цукор може викристалізуватися.



Рис. 1.69. Перехід цукру зі склоподібного стану в кристалічний: зміна в'язкості залежно від температури

Зникнення склоподібного стану супроводжується різкою зміною фізичних властивостей, і насамперед - питомої теплопровідності, що може бути використане для визначення ефекту методом диференціальної калориметрії.

Перехідна температура склоподібного стану зменшується з підвищенням вологості в системі. Додавання глюкози у розчин цукру знижує температуру перехідної зони і підвищує температуру кристалізації.

У табл. 1.26 наведено температури перехідної зони для різних склоподібних станів, отриманих шляхом заморожування, насичення та дегідратації. Наведені системи стійкі тільки за температур, що є нижчими від зазначених.

Таблиця 1.26. Зона температурного переходу зі склоподібного стану у кристалічний

Речовина	Зона температурного переходу (°C)
Гліцерин	-92...-83
Глюкоза	+20...+35
Глюкоза (2М розчин)	-41
Сахароза	+67
Сахароза (2М розчин)	-32
Лактоза	>+20

Цукри, які знаходяться в склоподібному стані, виявляють гігроскопічність. Сахароза і лактоза, які знаходяться у склоподібному стані, перетворюються на липку масу в результаті кристалізації, оскільки вода, яка виділяється в результаті кристалізації, розчиняє зовнішні шари цукру. Глюкоза в склоподібному стані також має тенденцію до розчинення в адсорбованій воді.

Цукри у склоподібному стані можуть знаходитись у різних харчових продуктах (кремах, морозиві, молоці сухому знежиреному, карамелі тощо).

Солодкий смак та підсолоджувачі. Солодкий смак, носіями якого є багато цукристих речовин, – одна з головних технологічних характеристик, яка є домінуючою для обґрунтування їх використання в технології харчових продуктів.

За «силою» солодкого смаку цукри розміщуються у ряд: підсолоджувачі > фруктоза > сахароза > гліцерол > глюкоза > галактоза > гліцин > лактоза і мальтоза.

Існують харчові добавки, які за «силою» солодкого смаку перевершують сахарозу.

Серед інших цукристих речовин значну роль відіграють прості цукри, такі, як глюкоза, фруктоза та мальтоза, які при деструкції полісахаридів, мають значний вплив на характеристики та органолептичні показники харчових продуктів.

Глюкоза - моносахарид молекулярною масою 180,16, у природі та продуктах найчастіше зустрічається у вигляді Д-глюкози (складовий мономер целюлози, крохмалю, сахарози).

Розчини глюкози повертають площину полімеризації праворуч, причому за рахунок мутаротації кут повороту з +100° для щойно отриманих розчинів

знижується до $+52,5^{\circ}$, що свідчить про рівноважність у розчині а- та р- стерео-ізомерних форм.

Ключовими **функціональними властивостями глюкози** є розчинність, гігроскопічність, здатність утворювати сиропи та бути підсоложувачем.

Розчинність глюкози у воді тісно пов'язана з температурою і значно збільшується з її зростанням. За температури близько 60°C її значення перевищує показники для сахарози.

В'язкість розчинів глюкози залежить від її концентрації та температури. В'язкість насиченого розчину глюкози з підвищенням температури зростає за рахунок більш високих темпів її розчинення, ніж зниження в'язкості.

Як підсолоджувач глюкоза гірша за сахарозу і за рівнем солодкості складає 60...75% солодкості цукру.

Глюкоза термічно та хімічно нестійка і зазнає під дією температури, а також кислот та лугів глибоких змін з утворенням різних нецукристих та забарвлених продуктів.

Фруктоза – Р-d-фруктофураноза, моносахарид з молекулярною масою 180,16, у розчині, на відміну від глюкози, повертає площину поляризації ліворуч на $-92,5^{\circ}$

Фруктоза є найсолодшою з моносахаридів, оскільки її коефіцієнт солодкості, порівняно з цукром, складає близько 150 %. Добре розчинна у воді, розчинність зростає з підвищенням температури. Гігроскопічна, що вимагає збереження її в герметичному стані. З хімічної точки зору фруктоза відновлює міднолужні розчини, а йодом у лужному середовищі не окислюється, що покладено в основу її визначення.

Фруктоза здатна до інтенсивних змін властивостей під час нагрівання з утворенням продуктів деструкції та полімеризації. Про глибину змін фруктози свідчить інтенсивність жовто-коричневого кольору, що зростає у лужному середовищі.

Мальтоза – дисахарид, який має відновлювальні властивості і здатний відновлювати міднолужні розчини. Це кристалогідрат однієї молекули мальтози та однієї молекули води з температурою плавлення $102...103^{\circ}\text{C}$. Відносно сахарози мальтоза несолодка, з коефіцієнтом солодкості 35 %. Стійка до температурного впливу, добре розчинна у воді, утворює стабільні стійкі розчини. У складі патоки її частка складає 20...35%.

Мальтоза відіграє серед дисахаридів значну роль у технологічних процесах як складова частина патоки, а також як один з компонентів ферментативної та кислотної деструкції крохмалю.

Мальтоза здатна до ізомеризації. Вона та її ізомери входять до складу крохмалю та глікогену.

Під час отримання харчової продукції відбуваються різноманітні зміни цукру і цукристих речовин.

1.8.2. Гідроліз дисахаридів

У технологічних процесах розрізняють **кислотний** та **ферментативний гідролізи** дисахаридів. Гідроліз сахарози може проходити під дією ферменту

інвертази, наприклад інвертази дріжджів у технології виробів із дріжджового тіста.

Під час нагрівання розчинів дисахаридів у присутності кислот дисахариди здатні розпадатися на мономери.

За рахунок зміни оптичної активності відносно до повороту площини поляризації процес гідролізу отримав назву *інверсії*, а еквімолекулярна суміш глюкози та фруктози – **інвертного цукру**.

Сахароза гідролізується наступним чином (рис.1.70).

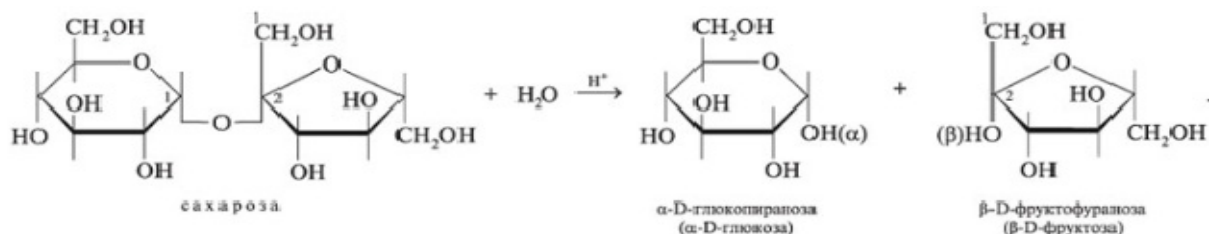


Рис. 1.70. Гідроліз сахарози

Інверсія мотивує підвищення маси висушених інвертних цукрів на 5,26 % від маси цукру, а також підвищення інтенсивності солодкого смаку і розчинності.

Ця можливість збільшувати концентрацію сухих речовин у розчині використовується під час виробництва сиропів із цукру, особливо у тих випадках, коли потрібно мати певну кількість сухих речовин у розчині за меншої в'язкості, ніж у випадку використання сахарози. Це також дозволяє у деяких випадках зменшувати можливість розвитку плісень та дріжджів.

Збільшення розчинності інвертного цукру проти сахарози пояснюється більшою розчинністю фруктози (табл. 1.27) та складністю кристалізації глюкози.

Таблиця 1.27. Розчинність різних цукрів у воді за температури 20°C

Речовина	Розчинність, г/100 г води
Сахароза	204
Фруктоза	375
Глюкоза (гідрат)	107
Мальтоза (гідрат)	83
Лактоза (гідрат)	20

Ступінь і швидкість інверсії залежать від параметрів технологічного процесу – тривалості процесу, температури гідролізу, концентрації сахарози, концентрації та виду кислоти.

У перенасичених розчинах глюкоза кристалізується зі значно меншою швидкістю, ніж сахароза. З підвищенням температури та збільшенням терміну обробки ступінь гідролізу підвищується. У менш концентрованих за цукром системах за інших однакових умов гідроліз йде краще, ніж у більш

концентрованих. У зв'язку з тим, що іон водню виконує функцію каталізатора в технологічному процесі, принципове значення має його джерело.

Серед органічних кислот найбільшою інвертуючою здатністю характеризується шавлева, у 10 разів менш активною є лимонна, у 15 – яблучна, у 17 – молочна, у 35 – бурштинова, у 45 – оцтова.

Мед – це природний інвертний цукор, що утворюється за рахунок ферменту інвертази.

Використання простих цукрів у технології харчової продукції пов'язано з їх трансформацією, наслідком чого є дуже багато технологічних змін.

Серед основних змін цукрів, які проходять під впливом високих температур, є зміна зовнішнього вигляду, кольору, смаку, запаху, а також фізико-хімічних показників.

Об'єднують ці зміни за їх загальною ознакою поняттям **неензиматичне побуріння**.

Неензиматичне побуріння - комплекс складних реакцій, спрямованих на різні продукти, з формуванням бурих та чорних пігментів, які сприяють формуванню смаку та запаху готових продуктів або напівфабрикатів.

Неензиматичне побуріння об'єднує такі процеси, як **реакція Майара, карамелізація, утворення меланоїдинів**.

За більш детальними ознаками продукти неензиматичного побуріння поділяють на продукти, які формуються за рахунок переважання процесу карамелізації, та продукти, що формуються у процесі меланоїдиноутворення.

1.8.3. Карамелізація цукрів

Карамелізація – це термічне перетворення цукрів з отриманням склоподібного тіла, що супроводжується зміною забарвлення та виникненням цілої гамми нових речовин (рис. 1.71).

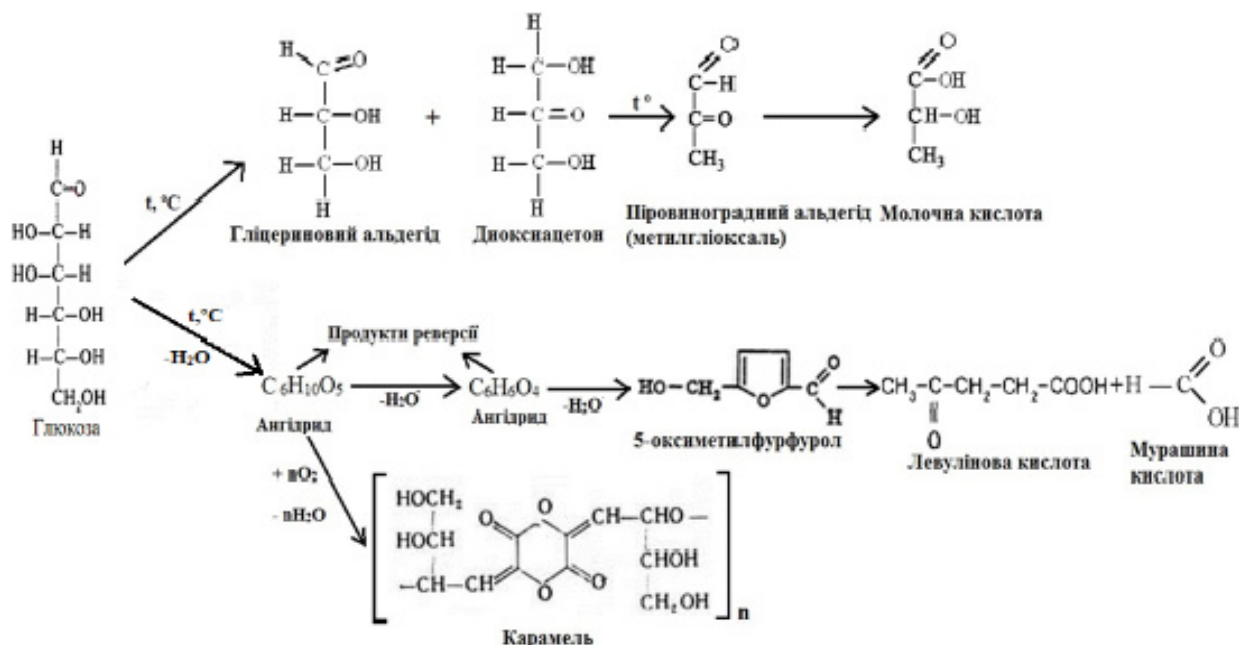


Рис. 1.71. Схема карамелізації глюкози

За рахунок карамелізації в технологічному процесі відбувається повна зміна структурно-механічних властивостей цукру з виникненням суцільної склоподібної маси – карамелі. Утворюється безліч барвних речовин - від жовтого до темно-коричневого кольору, а також формуються певні органолептичні показники (смак, запах, колір тощо) деяких видів харчової продукції.

Карамелізація залежить від таких факторів: виду та концентрації цукру, тривалості та температури процесу, рН середовища, присутності інших речовин.

Інтенсивність солодкого смаку цукрів під час карамелізації знижується. Це є наслідком зменшення частки цукрів у системі за рахунок виникнення полімерних сполук, що менш солодкі, а також деструкції цукрів. Накопичення в системі нових речовин за рахунок деструкції, з іншого боку, притуплює сенсорні відчуття солодкого, збагачує гамму смаків і відволікає увагу споживачів від солодкого. Прикладом є споживання цукрів у вигляді карамелі, що не викликає відчуття надто солодкого, що характерне для власне цукрів та меду.

Нагрівання цукрів до температур понад 100 °С у нейтральному або слабкокислому середовищі призводить до їх дегідратації з утворенням ангідридів.

Ангідриди – ненасичені продукти реакції карамелізації, які мають за високих температур високу реакційну здатність.

Реакційна здатність ангідридів з підвищенням ступеня дегідратації збільшується, але кожен з них може утворювати з незмінними цукрами продукти реверсії, тобто сполуки з більшою молекулярною масою і з більшою кількістю глюкозних залишків, ніж було до реакції.

Відщеплення води під час ангідридизації можливе як від однієї молекули глюкози або сахарози, так і від сполук, що є продуктами реверсії, або полімеризації та поліконденсації, що найімовірніше за реального перебігу технологічного процесу. Для сахарози встановлено деякі стадії ангідридизації, що мають певне технологічне значення.

За відщеплення двох молекул води від сахарози утворюється ангідрид **кармелан**, який має світло-солом'яний колір і добре розчинний у холодній воді.

За відщеплення від трьох молекул сахарози восьми молекул води утворюється сполука **кармелен** – яскраво-коричневого кольору з рубіновим відтінком, добре розчиняється в гарячій воді та гірше в холодній.

Більш інтенсивне зневоднення двох молекул сахарози призводить до отримання **кармеліну** – сполуки темно-коричневого кольору, яка розчиняється поступово тільки в гарячій воді.

З підвищенням температури або подовженням терміну обробки цукрів, можливе утворення **гумінових сполук**, які забарвлені в чорно-коричневий колір. Гумінові сполуки не засвоюються організмом, навіть більше – за постійного споживання вони можуть ініціювати онкологічні захворювання.

У загальному плані можна зазначити, що поява кольору залежить від величини відношення m:n у загальній формулі цукрів.

У нативних цукрах це відношення дорівнює 1,09; при досягненні величини 1,3 карамелі починають набувати забарвлення. У реальних технологічних процесах досягається значення 3,0.

Із можливою зміною кольору проходять процеси поліконденсації ангідридів. Результатом цих процесів є утворення **карамелі** – склоподібного тіла. Даний процес проходить за участю кисню та води. При цьому змінюється інтенсивність солодкого смаку та розчинність, з'являється жовто-коричневий колір.

Процес карамелізації цукрів йде не лише з утворенням склоподібного забарвленого тіла, а й з появою групи ароматичних летких і реакційноздатних речовин, що виникають у результаті термічної деструкції цукрів та їх ангідридів.

Паралельно з утворенням ангідридів молекула глюкози в змозі розщеплюватися між 3 та 4-м атомами вуглецю з утворенням гліцеринового альдегіду та діоксиацетону, які під час нагрівання трансформуються в піровиноградний альдегід та молочну кислоту.

Ангідриди за рахунок скелетних змін здатні також утворювати 5-оксиметилфурфурол, який термічно розпадається на леуленову та мурашину кислоти.

Ароматичні леткі речовини, що накопичуються під час карамелізації, значною мірою впливають на сенсорні показники продукції.

1.8.4. Процес меланоїдиноутворення

Меланоїдиноутворення – один з найбільш поширених процесів, що супроводжується фізико-хімічними та органолептичними змінами складових.

Реакція меланоїдиноутворення – це реакція термічної конденсації вуглеводів та білків з утворення меланоїдинів.

Субстрати реакції меланоїдиноутворення, у першу чергу, представлені **карбонільними сполуками та редукуючими цукрами** (полігідроксикарбонільні сполуки).

Білки та амінокислоти каталізують цю реакцію за рахунок втручання у процес вільних аміногруп, особливо лізину, за рахунок MH_2 -аміногрупи у ϵ -положенні. Конденсація між карбонільними та аміногрупами знижує харчову доступність лізину та білків, розчинність. Крім того, якщо до реакції причетні аскорбінова кислота та вітамін К, спостерігається зниження харчової цінності.

Неензиматичне побуріння відбувається також під час зберігання харчових продуктів; з підвищенням температури – пастеризації, варіння, дегідратації.

Вплив на харчові продукти неензиматичного побуріння: утворення скоринки на хлібі, бісквітах тощо, специфічні смак та колір смажених м'яса та картоплі, термообробленого зерна, м'ясних екстрактів, карамелі та ін. Деякі сполуки, утворені в процесі неензиматичного побуріння, здатні захищати ліпіди від окислення, наприклад у рибному борошні.

Меланоїдиноутворення в технологічному процесі супроводжується, як правило, потемнінням маси, появою характерного аромату, зниженням вмісту змінного азоту, зміною загальної розчинності. Одночасно тривають реологічні зміни в харчовій системі – підвищується в'язкість.

Меланоїдиноутворення – це багатоступенева реакція, в якій одночасно беруть участь багато речовин та їх напівпродуктів. Тому, визначення кінцевих

продуктів у повному складі неможливе, а розподіл процесу на стадії є умовним (рис. 1.72).

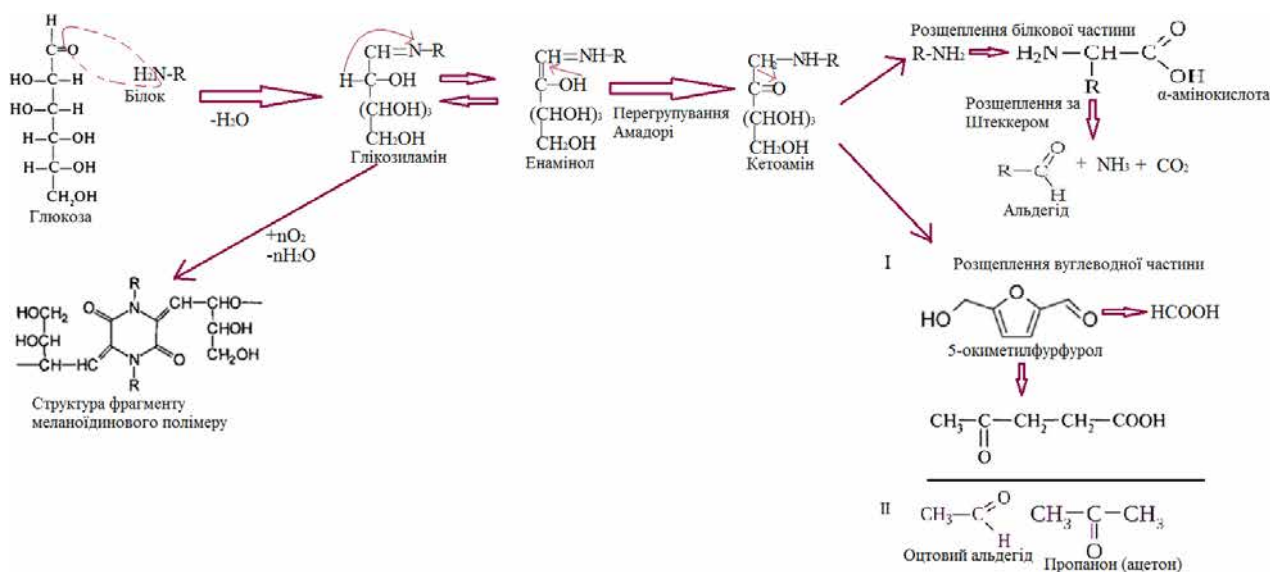


Рис. 1.72. Схема процесу меланоїдиноутворення

Меланоїдини – це гетерогенна група високомолекулярних темнозabarвлених сполук, утворення яких супроводжується нагромадженням у харчовій системі продуктів деструкції вуглеводів, амінокислот та продуктів їх взаємодії.

Незважаючи на те, що реакція меланоїдиноутворення об'єктивна з погляду на властивості речовин (редукованих цукрів та амінокислот), це суто технологічний процес, бо його перебіг залежить від багатьох технологічних факторів: температури, тривалості, концентрації та співвідношення компонентів, реакції середовища, присутності інгібіторів та ініціаторів, - а також регулюється ними.

Загальна схема та стадії неензиматичного побуріння

Принципові етапи неензиматичного побуріння включають:

- 1) утворення цукроамінних комплексів у результаті цукроамінної конденсації «конденсації Майара»;
- 2) перетворення цукроамінних комплексів за рахунок перегрупування Амадорі (або Хейнца);
- 3) деструкція кетозамінів і утворення реакційноздатних карбонільних сполук;
- 4) деструкція за Штекером;
- 5) формування меланоїдинів.

Деструкція за Штекером. З альдоз утворюються альдозиламіни, з кетоз – кетозиламіни.

Шифові основи, що утворюються на другому етапі, дуже реакційноздатні та за високих температур спроможні до реакції полімеризації та поліконденсації з утворенням забарвлених продуктів або до розпаду на ацетальальдегід та аміноацетон (речовини, що здатні за рахунок активної карбонільної групи вступати в реакцію меланоїдиноутворення).

У разі участі в реакції альдози шифові основи швидко ізомеризуються в N-заміщений альдозиламін.

Найбільш характерна ця реакція для глюкози, а найменше – для полісахаридів. Конденсація Майяра може здійснюватись під впливом усіх редуруючих цукрів, які мають вільний карбоніл – альдоз, кетоз, уронових кислот, редуруючих дисахаридів. Пентози більше реакційноздатні, ніж гексози; альдози – більше, ніж кетози.

Велика частка в системі α -амінного азоту, тобто вільних амінокислот, присутність значної кількості пептидів, присутність у системі низькомолекулярних білків активізують перебіг реакції цукроамінної конденсації. Більш високомолекулярним білкам це менше притаманне.

Інтенсивність реакції залежить від способу термообробки – у процесі гідротермообробки за інших рівних умов вона менше інтенсивна, ніж під час смажіння та випікання, тобто процесів, які йдуть з випарюванням вологи, і за рахунок цього збільшується концентрація компонентів, що реагують.

Реакція інгібується низькими значеннями рН унаслідок утворення іонізованих груп NH^+ , що є реакційнонездатними. Водночас на II етапі реакція прискорюється іонами H^+ (кислотний каталіз).

Реакція інгібується низькими значеннями рН унаслідок утворення іонізованих груп NH_3 , що є реакційнонездатними. Водночас на II етапі реакція прискорюється іонами H^+ .

Конденсація Майяра – реакція між вільними карбонільною та змінною групами з утворенням глюкозамінів (карбоніламінів) на I етапі та шифових основ на II етапі (рис. 1.73).

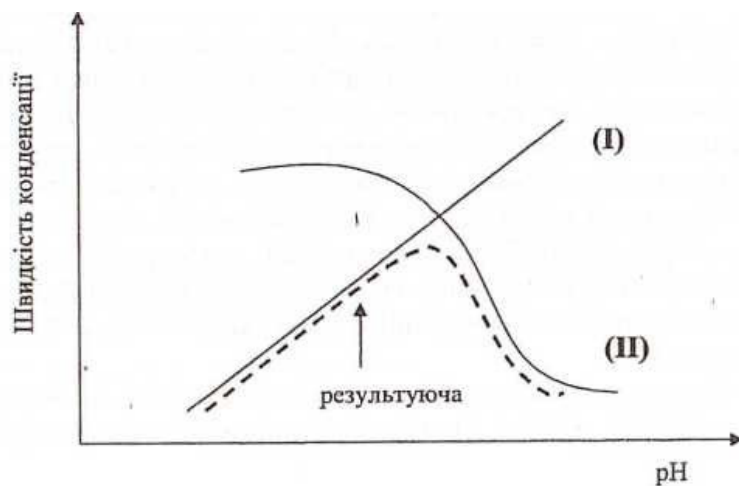


Рис. 1.73. Кондесация Майяра: швидкість як функція від рН

Аналіз залежностей «I» та «II» (рис. 1.73) свідчить, що за малих субстратних концентрацій реакція йде повністю і з великою швидкістю, тому результуюча (пунктирна) свідчить про накопичення шифових основ. При утворенні певної кількості шифових сполук – швидкість реакції знижується.

Утворення глікозиламіну – взаємно оборотна реакція. Наприклад, у дуже кислих середовищах цукор та амінокислоти здатні регенеруватися повністю.

Перегрупування Амадорі (або Хейнца) – хімічне трансформування цукроамінних комплексів, яке, залежно від складових частин, отримало назву перегрупування Амадорі (з альдозиламінів) або Хейнца (із кетозиламінів).

У результаті перегрупування Амадорі (або Хейнца):

- 1) з альдозиламінів утворюються кетозаміни;
- 2) з кетозиламінів утворюються альдозаміни.

Кетозамін утворюється в результаті перегрупування Амадорі з альдозиламінів, тоді як кетозиламіни перетворюються на альдозаміни за рахунок перетворень Хейнца. Ці реакції каталізуються карбоксильними групами амінокислот. Таким чином, амінокислота виступає в ролі каталізатора в реакції конденсації «глюкоза – амінокислота» (наприклад, гліцин) з утворенням відповідного кетоза- міну і переходу його у форму Д-фруктозогліцину.

Деструкція кетозамінів та утворення реакціннотдатних карбонільних сполук здійснюється за рахунок:

- єнолізації в позиціях 1 та 2 (атому вуглецю) з утворенням ненасичених карбонілів, які є провісниками виникнення коричневих неензиматичних сполук;
- єнолізації в позиції 2-3 (атому вуглецю) з утворення редуцентів (реакція добре проходить у лужному середовищі та спостерігається у харчових продуктах з рН близько 7,0).

Інколи процес деструкції кетозамінів класифікують як процес окислювального дезамінування та декарбоксилювання в альдегід або кетон. Кетозаміни, особливо за високих температур, що характерні для процесів виготовлення харчової продукції, дуже нестійкі, що є причиною їх розщеплення. Залежно від виду амінокислоти, яка вступила в реакцію цукроамінного конденсації, кінцевим альдегідом може бути із лейцину – 2-метилбутаналь, метіоніну – метіональ, ізолейцину – 3-метилбутаналь, фенілаланіну – фенілетаналь.

У технологічних процесах із суміші амінокислот або білків виникає гетерогенна суміш альдегідів, які ефективно зумовлюють аромат. Паралельно цукровий компонент реакції, аналогічно до реакції карамелізації, ангідризується і розпадається послідовно на 5-оксиметилфурфурол, мурашину та левуленову кислоти. Одночасно з цим утворюються альдегіди: ацетил, діацетил.

У суміші з продуктами білкової деструкції:

- утворюється композиція летких речовин із сильним ароматом, який сприймається як аромат смаженої, запеченої, випеченої продукції, у тому числі хліба, кави, какао, смаженого солоду тощо.
- утворюється група ненасичених, дуже реакційнотдатних речовин, що потенційно можуть утворювати за високих температур полімери невизначених розмірів.

Деградація за Штрекером. α-дикарбонільні сполуки, які утворюються під час деградації кетозамінів, можуть реагувати з амінокислотою, призводячи до її деградації. Підвищення температури до величин, які характерні для технології приготування харчової продукції, суттєво ініціює цей процес.

У результаті деградації за Штрекером утворюються вугільний ангідрид, альдегід, які містять на один атом вуглецю менше, ніж початкова кислота, та аміак.

У загальному вигляді **реакції меланоїдиноутворення можна розподілити на два етапи:**

- 1) утворення та нагромадження реакційноздатних карбонільних сполук, утворених з редукуючих цукрів;
- 2) формування бурих полімерів.

Реакційноздатні сполуки майже завжди присутні в харчових продуктах, але їх кількість може суттєво збільшуватися за певних обставин, зокрема, температурних режимів.

Залежно від активності можна розмістити сполуки таким чином: насичені кетони та альдегіди, ненасичені альдегіди та кетони, α - і β -ненасичені альдегіди та кетони; дикарбональні сполуки редукуючі; дикарбонільні ненасичені сполуки.

Формування бурих полімерів. Карбонільні сполуки, утворені на першому етапі побуріння, в хімічному плані нестабільні й тому активно спроможні до деструкції або полімеризації. Таким чином, з них утворюються речовини або з меншою молекулярною масою (леткі, які мають запах), або з великою молекулярною масою – понад 50000, які оцінюються як пігменти. Утворення полімерів частково є наслідком альдольної конденсації кетозамінів або їх похідних та конденсації альдозамінів.

До складу цих ненасичених полімерів може входити до 5 % азоту. Ці сполуки нерозчинні у воді, інколи мають відновлювальні властивості, можуть брати участь у реакціях з протеїнами та конденсації Майара.

Завдяки присутності значної кількості реакційноздатних речовин у результаті реакції конденсації альдегідів, а також альдегідоамінної конденсації за участю продуктів деструкції цукрового та білкового компонентів та за перебігу активного окислювання утворюються інтенсивно забарвлені гетероциклічні полімери – **меланоїдини**.

Слід зазначити, що меланоїдиноутворення – процес, який знижує біологічну цінність продукції внаслідок деструкції білкових або амінокислотних компонентів їжі.

За присутності антиокислювачів (перекису водню, аскорбінової кислоти) меланоїдиноутворення менш інтенсивне.

Природа відновлювальних цукрів. Пентози, а точніше рибоза, є найбільше реакційноздатними цукрами. За зменшенням реакційної здатності, йдуть гексози (глюкоза, фруктоза), редукуючі дисахариди (лактоза, мальтоза) та сахароза, яка не має вільної редукуючої групи і тому не впливає на неензиматичне побуріння. Винятком є кислі продукти, в яких сахароза гідролізована послідовно до глюкози та фруктози, або нейтральні розчини цукрів, де інверсія завжди присутня за температури понад 130°C.

Температура. Енергія активації різних етапів процесу неензиматичного побуріння складає: зникнення змінного азоту – 26 ккал/моль, утворення глікозаміну – 3...9 ккал/моль, розщеплення кетозаміну – 24 ккал/моль, утворення пігментів – 20...43 ккал/моль.

Наведені значення енергії активації є достатньо високими. Одночасно швидкість реакції етапу зникнення змінного азоту збільшується в 20000 разів зі

зміною температури від 0 до 70°C. Таким чином, за низьких температур процес побуріння може гальмуватись, а за підвищених - помітно прискорюватись, навіть за відсутності в системі змінних каталізаторів.

Активність води. Вода відіграє ключову роль як фактор неензиматичного побуріння. Для більшості продуктів швидкість побуріння максимальна в інтервалі $a_w = 0,55...0,75$.

Продукти, дегідратовані до вмісту води, коли вона знаходиться у мономолекулярному вигляді, більше стійкі до побуріння, якщо їх поверхня є постійно зволоженою (продукти, упаковані в тарі, крізь яку не проходить водна пара) або якщо зберігання відбувається за помірних температур (нижче 25 °C). Часткова втрата відновлювальних цукрів (та доступного лізину) може виявлятися за більш низьких значень тобто за тих значень, які необхідні для утворення пігментів.

Значення рН. Ефекти впливу значень рН складні, оскільки кожна реакція, яка впливає на побуріння, має свій рН-оптимум дії: для конденсації Майара рН=6...8; для реакцій перегрупування Амадорі рН=7,0; для деградації кетозамінів через єнолізацію рН=5,5; для аеробної та анаеробної деградації аскорбінової кислоти значення рН зміщені до ще кислішої зони.

Залежно від значень рН механізм реакції йде за такими напрямками:

- на харчові продукти зі значенням рН 6...8 (молоко, яйця тощо), най-більше впливає реакція Майара. Зниження значень рН підвищує швидкість побуріння продуктів унаслідок дегідратації та негативно змінює їх органолептичні характеристики;

- у продуктах, які мають природні значення рН 2,5...3,5 та бідні на амінні сполуки (концентрати та соки фруктів), реакція конденсації Майара самостійно проходить дуже повільно, а побуріння пов'язано з реакціями деградації аскорбінової кислоти та фруктози.

1.8.5. Бродіння вуглеводів

Процеси бродіння моносахаридів широко використовуються у харчових технологіях (у виробництві хліба, пива, квасу, спирту, вина тощо). Бродіння – це процес розщеплення моносахаридів під дією, мікроорганізмів та деяких інших факторів. Розрізняють спиртове, молочнокисле, маслянокисле і лимоннокисле бродіння (рис. 1.74).

Спиртове бродіння протікає під впливом мікроорганізмів і відіграє важливу роль у виробництві спирту, вина, хлібобулочних виробів. Поряд з основними продуктами, які одержують під час спиртового бродіння, спирту і діоксидом карбону, в результаті бродіння утворюються такі сполуки, як гліцерин, бурштинова кислота, оцтова кислота, ізоаміловий та ізопропіловий спирти та інші. Ці продукти суттєво впливають на смак і аромат харчових продуктів.

Молочнокисле бродіння відбувається під час одержання кефіру та інших молочнокислих продуктів, сиру, квашенні капусти. Відомі дві групи молочнокислих бактерій. У першу з них входять гомоферментативні бактерії, які утворюють тільки молочну кислоту.

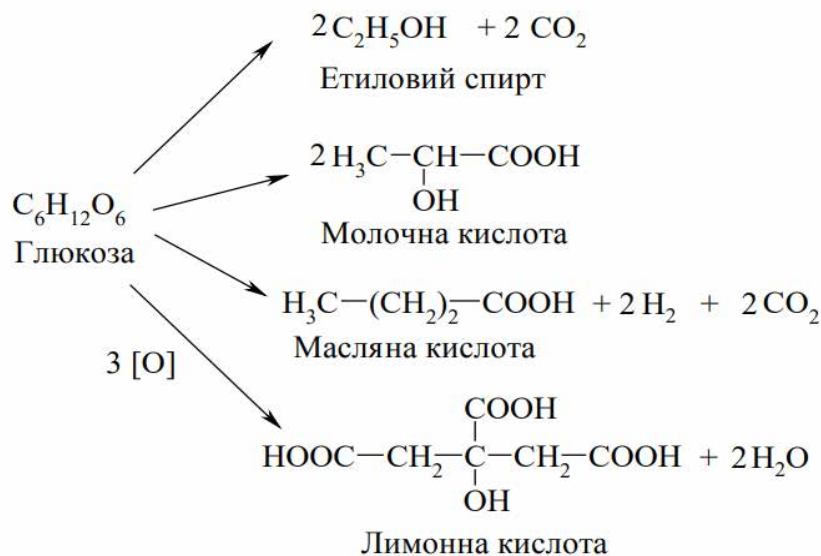


Рис. 1.74. Схема бродіння вуглеводів

Молочнокислі бактерії другої групи (гетероферментативні бактерії) утворюють, крім молочної, ще й оцтову кислоту, а також етиловий спирт (нерідко в досить значних кількостях), вуглекислий газ, мурашину кислоту та інші продукти. Співвідношення між цими продуктами залежить від багатьох умов (температура, рН середовища та ін.). Найчастіше це обумовлено спільною діяльністю молочнокислих бактерій із дріжджами. Такого роду спільні «закваски» часто створюються штучно і широко використовуються при випіканні хлібу, у виробництві хлібного квасу і ряду молочнокислих продуктів (сир, кефір, кисляк, кумис тощо).

Широко застосовується молочнокисле бродіння у виробництві молочної кислоти, яка використовується у ряді галузей харчової промисловості. В результаті маслянокислого бродіння утворюється масляна кислота. Цей процес відбувається під час тривалого зберігання харчових продуктів.

Масляна кислота має гіркий присмак. Накопичення цієї кислоти у складі продуктів погіршує їх смакові якості.

Лимоннокисле бродіння відбувається під дією пліснявих грибків. Промислове одержання лимонної кислоти відбувається шляхом зброджування грибом *Aspergillus niger* розчину сахарози.

Питання для самоперевірки

1. Які зміни відбуваються з вуглеводами під час технологічного процесу.
2. Охарактеризуйте гідроліз вуглеводів. З якою метою застосовують гідроліз вуглеводів в технології виробництва продуктів харчування?
3. Дайте визначення процесу карамелізації цукрів. Проміжні та кінцеві продукти процесу.
4. Реакція Майяра.
5. Фактори впливу на перебіг реакції меланоїдиноутворення.
6. Особливості типів бродіння вуглеводів.

РОЗДІЛ 2. ПОЛІСАХАРИДИ, ФЕНОЛЬНІ СПОЛУКИ, ХАРЧОВІ КИСЛОТИ, МІНЕРАЛЬНІ РЕЧОВИНИ, ФЕРМЕНТИ: ХАРАКТЕРИСТИКА, СКЛАД, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЇХ ЗМІНИ ПІД ЧАС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Тема 2.1. Полісахариди. Будова. Загальна характеристика

Вищі полісахариди – високомолекулярні речовини, мало розчинні або нерозчинні у воді, позбавлені смаку. До них відносяться найважливіші вуглеводи, що входять до складу продуктів харчування: крохмаль, клітковина, пектинові речовини.

Полісахариди називають також гліканами (від слова глікоза), а приватні назви утворюють від назви вихідного моносахарида, замінюючи суфікс оза суфіксом ан, наприклад, фруктан, галактани і т.д.

На відміну від моносахаридів і олігосахаридів глікани або нерозчинні у воді або дають дуже в'язкі розчини, не мають солодкого смаку, важко виділяються з тканин, причому часто при цьому деполімеризуються і окислюються. Найважливішими представниками гліканів є крохмаль і целюлоза. В залежності від особливостей хімічної будови полісахариди можуть бути підрозділені за різними класифікаційними ознаками (табл. 2.1).

Таблиця 2.1. Класифікація полісахаридів за структурою

Класифікаційна ознака	Характеристика	Основні представники
Будова полімерного ланцюга	Лінійний	Альгінати, карагінани, модифікована целюлоза, фурцелеран, пектини
	Розгалужений	Галактоманани (гуарова камедь і камедь ріжкового дерева), ксантани, гуміарабік, камедь гхатті, камедь карайи, трагакант
Природа мономерних залишків	Гомоглікани,	Модифікована целюлоза, модифіковані крохмалі
	Гетероглікани	Альгінати, карагінани, галактоманани, пектини
	Тригетероглікани	Ксантани, камедь карайї, геланова камедь
	Тетрагетероглікани	Гуміарабік
	Пентагетероглікани	Камедь гхатті, трагакант
Заряд	Нейтральний	Похідна целюлоза, амілопектини, галактоманани
	Аніонний (кислотний)	Альгінати, карагінани, пектини, ксантани, трагакант, камедь карайї, гуміарабік, камедь гхатті, фурцелеран

2.1. Загальна характеристика крохмалю, будова крохмального зерна

Крохмаль – рослинний високомолекулярний полісахарид.

За хімічною природою крохмаль є полімером глюкози (α -D-глікозидний залишок). Хімічна формула його $(C_6H_{10}O_5)_n$. Молекулярна маса молекул крохмалю дуже велика і знаходиться в межах $10^4 \dots 10^8$. Цей полісахарид побудований з двох складових частин – лінійної амілози та розгалуженого амілопектину.

Амілоза являє собою довгі, як правило, нерозгалужені ланцюги, в яких залишки D-глюкопіранози з'єднані α -(1 $\rightarrow$ 4)-зв'язками (рис. 2.1). Молекулярна маса амілози складає від 10^5 до 10^6 .

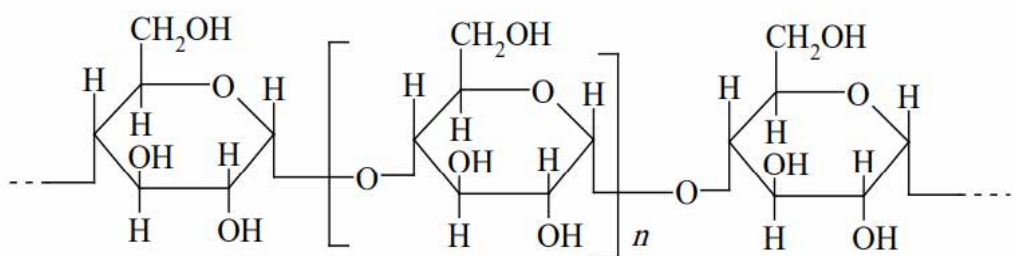


Рис. 2.1. Фрагмент молекули амілози

У нативних гранулах крохмалю ланцюги амілози згорнуті в спіраль з 6...10 глюкозидними залишками на кожному витку (рис. 2.2). Завдяки такій будові розмір молекул зменшується. Амілоза легко розчиняється у розведеному лузі, в окремих органічних сполуках. Вона здатна утворювати комплекси з полярними і неполярними органічними сполуками, зокрема з довголанцюговими жирними кислотами. Амілозні драглі являють собою непрозору білу масу, незворотну за нормальних температур.

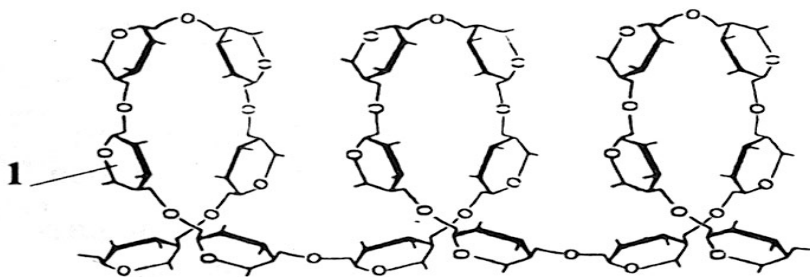


Рис. 2.2. Одинарна спіраль, утворена глюкозними залишками амілози в просторі; 1 – молекула амілози

Розчином йоду амілоза забарвлюється в синій колір, обумовлений утворенням комплексного „сполучення включення” (клатрату): молекули йоду входять у канал амілозної спіралі.

Для амілози характерний перехід у свій первинний гранулоподібний стан, що має назву «ретроградація». Механізм процесу переходу цього полісахариду в кристалічний стан полягає в тому, що витягнуті лінійні молекули амілози більш вільно орієнтуються відносно інших розчинних амілозних молекул, ніж

значно компактніші розгалужені молекули амілопектину. Тому ретроградація пов'язана майже виключно з амілозною фракцією.

Амілопектин складається з сильно розгалужених ланцюгів, які побудовані теж з α -D-глюкопіранози. Але в них, окрім зв'язків α (1 $\rightarrow$ 4)-типу, є в точках розгалуження α (1 $\rightarrow$ 6)-зв'язки, (їх 4...5 % від загальної кількості глюкозидних зв'язків), які розміщені приблизно через 20 глюкозних залишків (рис. 2.3).

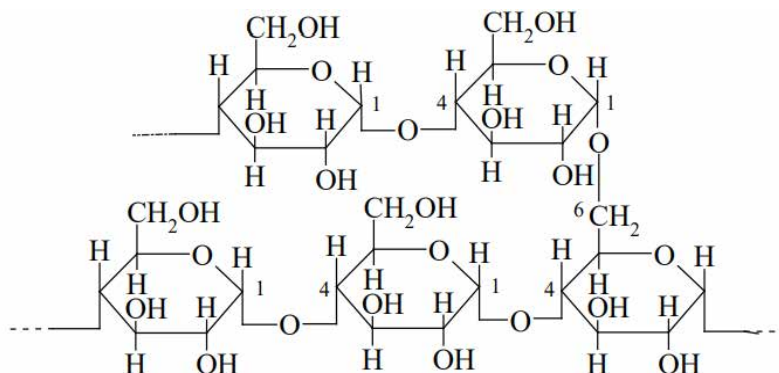


Рис. 2.3. Будова молекули амілопектину

Молекулярна маса амілопектину може сягати від 10^7 і вище. Розчини амілопектину дають з йодом синьо-фіолетове забарвлення, яке обумовлює утворення як комплексних, так і адсорбційних сполук.

Унаслідок малої міцності сполук крохмальних полісахаридів з йодом вони легко розпадаються під час нагрівання або додавання лугу, при цьому синє забарвлення зникає.

Крохмаль у рослинних клітинах відкладається у вигляді зерен (гранул). У різних рослин вони відрізняються за своїми розмірами, формою, структурою шарів. Співвідношення амілози та амілопектину у різних видів рослин відрізняються (табл. 2.2).

Таблиця 2.2. Співвідношення амілози та амілопектину в крохмалі різних крохмаленосіїв

Вид крохмаленосія	Амілоза, %	Амілопектин, %
Картопля	23	77
Пшениця	20	80
Рис	15...35	65...85
Кукурудза воскоподібна	0	100
Сорго	25	75
Овес	26	74
Горох	66	34
Банани	17	83
Яблука (плоди)	100	0

У той же час, вони ідентичні за своєю основною хімічною будовою (рис. 2.4).

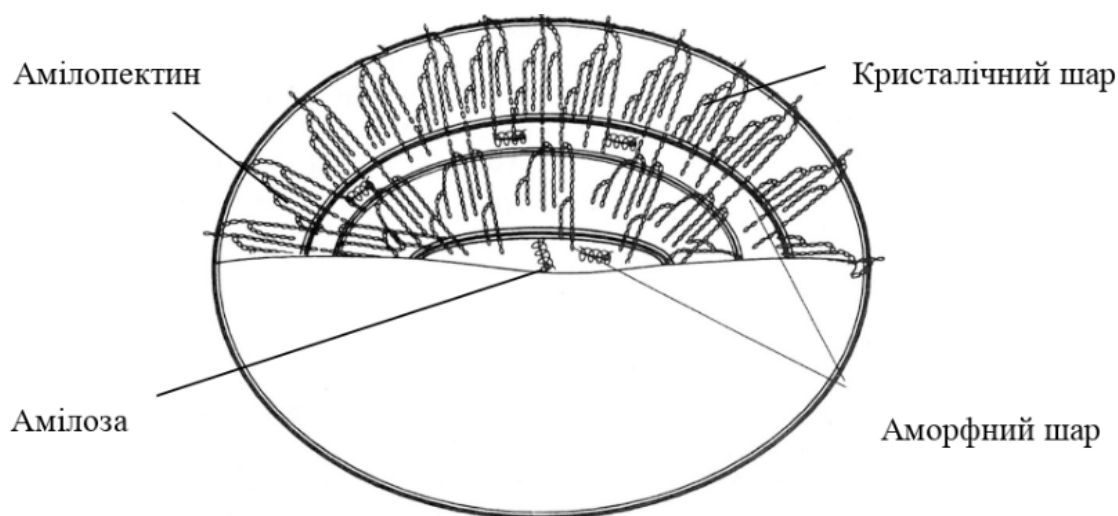


Рис. 2.4. Модель утворення зерна крохмалю

Згідно з цією моделлю, у центральній частині зерна знаходиться „точка росту”, навкруги якої сконцентровані кільця росту з’єднаних водневими зв’язками крохмальних полісахаридів – амілози та амілопектину. Ці шари різні за щільністю, кристалічністю та опором хімічним та ферментним діям. Вони формують структурний комплекс гранул, який складається з кристалічної і аморфної частин. Ступінь кристалічності зерен крохмалю знаходиться в межах 14...42 % і залежить від співвідношення вмісту амілози і амілопектину. Короткі ланцюги в молекулі амілопектину утворюють подвійні спіралі, які формують кристалічні ламелі (кристаліти). Вільні подвійні спіралі і кристаліти створюють так звані напівкристали. Решта молекули амілози і довгі ланцюги амілопектину формують аморфну частину крохмальних зерен.

У процесі синтезу амілопектину і його кристалізації незначна кількість фосфатів залишається зв’язаною з гідроксильною групою шостого атому вуглецю. Амілозі притаманно під час утворення спіралей захоплювати ліпіди.

Граничний шар крохмального зерна, на погляд більшості дослідників, побудовано з амілопектину.

2.2.2. Модифіковані види крохмалю. Властивості, характеристика

На відміну від нативних рослинних крохмалів модифіковані крохмалі - це продукти фракціонування, деструкції і різних модифікацій нативних рослинних крохмалів, що є переважно сумішшю двох фракцій гомоглюканів (полімерів глюкози) лінійної і розгалуженої будови – амілози і амілопектину.

Особливості хімічної будови і властивостей цих фракцій, а також їх співвідношення в нативному крохмалі, які залежать від виду рослинного джерела (картопля, рис, кукурудза тощо), визначають основну технологічну властивість нативного крохмалю – здатність розчинятися за нагрівання у воді з утворенням в’язких розчинів (клейстеру).

Проте властивості утвореного клейстеру часто не відповідають необхідним технологічним вимогам: кукурудзяні крохмалі утворюють слабкий, резиноподібний клейстер і небажані гелі в процесі термічного оброблення.

Типовим для клейстеру, що утворений нативними крохмалю, є також процес синерезису – зменшення об'єму з виділенням рідкої фази в результаті мимовільного ущільнення структурної сітки.

Способи обробки (фізичні, хімічні, біологічні) нативних крохмалів дозволяють істотно змінити їх будову, що відображається на розчинності і властивостях клейстеру.

Реакційноздатними центрами в полімерних молекулах крохмалів є:

– гідроксильні групи глюкозних структурних одиниць, активність яких по відношенню до хімічних реагентів змінюється в ряду: ОН біля C_6 > ОН біля C_2 > ОН біля C_3 ;

– α -глікозидні зв'язки, що з'єднують глюкозні структурні одиниці в полімерні ланцюги;

– кінцеві залишки D-глюкопіраноз, що мають відновні властивості.

За змінами, що відбуваються в нативних крохмалю, можна отримати різні види модифікованих крохмалів (табл. 2.3).

Таблиця 2.3. Види модифікації крохмалю

Тип крохмалю	Властивості	Переваги
Резистентний	Низький ступінь атакованості ферментами та засвоєння організмом	Підвищує стабільність піни, збільшує в'язкість збивних мас
Пористий	Висока всмоктуюча здатність завдяки пористій структурі	Застосовується в технології випікання
Набухаючий	Здатність до загущення в холодній воді	Виключає необхідність термообробки (зручність і економія енергії)
Гідролізований	Зниження в'язкості і збільшення міцності драглів	Поліпшення текстури при збільшенні концентрації крохмалю
Ензиматична конверсія	Зміна в'язкості, міцності драглів і солодкості	Зміна текстури і реологічних властивостей
Окиснений	Наявність карбонільних і карбоксильних груп, які збільшують прозорість і зменшують ретроградацію	Покращення адгезійних характеристик глазурей, отримання м'яких стабільних драглів при високій концентрації
Стабілізований	Попередження стискання гранул, зменшення температури клейстеризації	Стабільність при охолодженні і замерзанні/таненні, подовження терміну придатності
Розщеплений (термообробка)	Зміцнення гранул та затримка набухання, зменшення в'язкості	Збільшення стійкості крохмалю до дії кислот, температури і деформації
Поперечно зв'язаний	Зміцнення гранул та затримка набухання, зменшення в'язкості	Збільшення стійкості крохмалю до дії кислот, температури і деформації

Набухаючі крохмалі. Крохмалі, здатні розчинятися в холодній воді, одержують шляхом фізичних перетворень, що не викликають істотної деструкції крохмальних молекул. Одержують нагріванням крохмальної суспензії в умовах, що забезпечують швидку клейстеризацію і подальше висушування клейстеру.

Крохмалі, що набухають в холодній воді, одержують термообробкою нативного кукурудзяного крохмалю в 75...90 %-му етанолі за температури 150...175 °С впродовж 2,0 год, або висушуванням крохмальної суспензії в розпорошувальній сушарці.

Для отримання розчинних і набухаючих крохмалів можуть бути використані як нативні, так і хімічно модифіковані крохмалі.

Отримані набухаючі крохмалі, зберігають властивості, досягнуті за хімічної модифікації, наприклад, проявляють стійкість в кислому середовищі, стабільність при заморожуванні.

Розщеплені крохмалі є продуктами, що мають, внаслідок фізичних або хімічних дій, коротші (в порівнянні з нативними крохмалю) молекулярні ланцюги. До цієї групи відносяться декстрин, продукти кислотного або ферментативного гідролізу, а також окиснені крохмалі.

Декстрин одержують за сухого нагрівання нативних крохмалів у присутності кислотних каталізаторів або без них.

Гідролізовані крохмалі отримують обробкою крохмальних суспензій розчинами кислот або гідролітичних ферментів амілаз.

Склад і властивості окиснених крохмалів визначаються вибором окисників. Як і кислоти, окиснювальні агенти призводять до утворення крохмалів з коротшими молекулярними ланцюгами.



Рис. 2.5. Утворення крохмалів з коротшими молекулярними ланцюгами

Розбавлені розчини високоокиснених крохмалів зберігають прозорість впродовж тривалого зберігання.

Стабілізовані крохмалі є продуктами хімічної модифікації монофункціональними реагентами з утворенням за гідроксильними групами похідних з етерним або естерним зв'язком. Основні види модифікованих крохмалів даної групи, а також їх властивості наведені в табл. 2.4.

Таблиця 2.4. Естерифіковані та етерифіковані харчові крохмалі

Етери- та естерифіковані крохмалі	Ефірні групи	Головні характеристики
Естери		
Ацетильовані	—C(=O)CH_3	Підвищена прозорість і стабільність клейстеру за низьких температур, полегшена теплова обробка
Фосфорильовані	—P(=O)(OH)ONa	Підвищена прозорість і стабільність клейстеру, стійкість до заморожування-відтавання
Естерифіковані октеніл- янтарної кислотою	$\text{—C(=O)CH=CH—CH}_2\text{—C(=O)ONa}$ $\text{CH=CH—(CH}_2\text{)}_2\text{—CH}_3$	Емульгуюча здатність і стабілізуюча
Етери		
Гідроксипропільовані	$\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_3$	Підвищена прозорість і стабільність клейстеру, стійкість до заморожування-відтавання, полегшена теплова обробка

Зшиті крохмалі. Поперечне зшивання окремих крохмальних молекул між собою відбувається в результаті взаємодії їх гідроксильних груп з біфункціональними реагентами. Для харчових цілей використовують, головним чином, три види міжмолекулярно-зшитих крохмалів – дикрохмальні естери фосфорної і адипінової кислот, а також дикрохмальгліцерини:

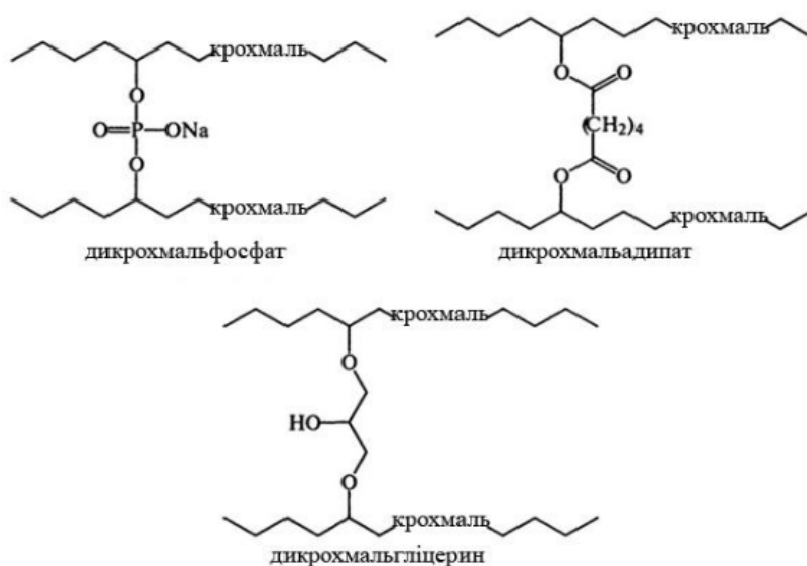


Рис. 2.6. Види міжмолекулярно-зшитих крохмалів

Крохмалі цієї підгрупи мають знижену швидкість набухання і клейстеризації, що створює ефект пролонгованої дії.

Утворений клейстер поперечно-зшитими крохмалю є в'язкішим, має "коротку" текстуру, стійкий до високих температур, тривалого нагрівання, низьким рН, механічних навантажень.

Стійкість до підкислення і фізичних дій пропорційна кількості поперечних зв'язків. Завдяки вказаним властивостям, зшиті крохмалі є ефективними в технологіях, що включають тривалу термічну обробку, інтенсивні механічні дії, а також в технологіях, де потрібна пролонгація процесів набухання крохмальних гранул, підвищення в'язкості і формування текстури.

Похідні крохмалю

Складні ефіри крохмалю одержують під час взаємодії реакційноздатних груп крохмальних полісахаридів (кінцевих редуруючих, спиртових при C₂, C₃ та C₆) з відповідними хімічними реагентами (рис. 2.7).

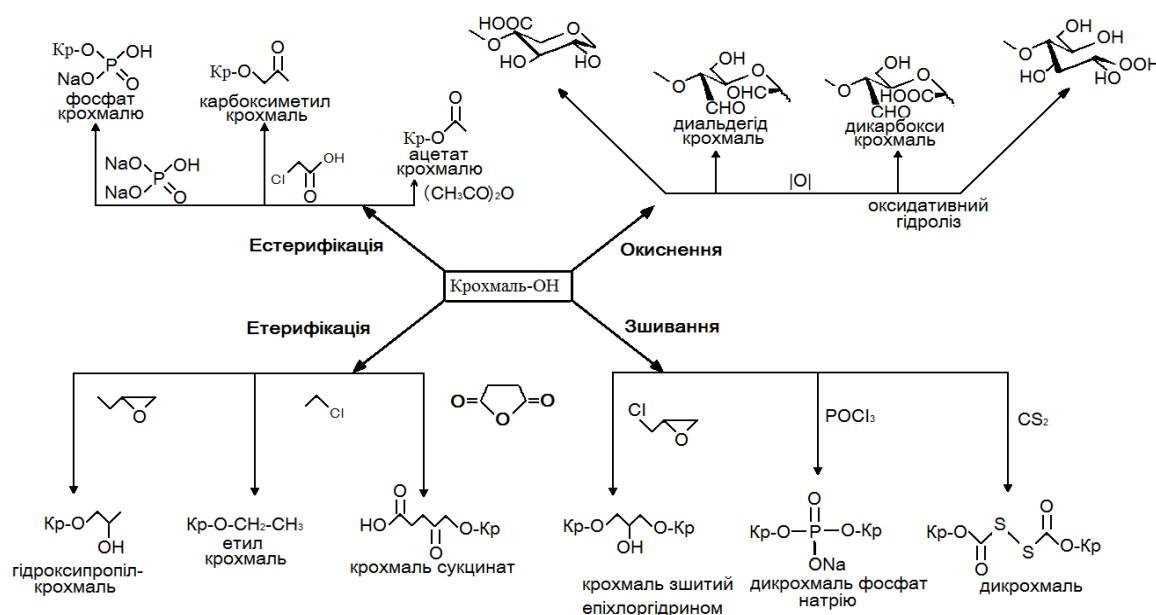


Рис. 2.7. Реакції, що призводять до модифікації крохмалю

Здатність цих груп вступати в реакції заміщення з різними органічними і неорганічними сполуками використовують для виробництва низки модифікованих крохмалів, що мають назву «зшитих» або поперечнозв'язаних, через уведення між двох поряд розташованих полісахаридних ланцюгів поперечного зв'язку або містка.

За рахунок зміни хімічної структури помітно підвищуються такі властивості клейстеризованих продуктів, як в'язкість, стабільність, плівкоутворююча здатність, стійкість до ретроградації, механічного та теплового впливу.

До заміщених крохмалів відносять: монокрохмальфосфати, дикрохмальфосфати, ацетильовані, оксикальційовані та зшиті крохмалі.

Монокрохмальфосфати – це ефіри, в яких одна гідроксильна група глюкозного залишку етерифікована однією з кислотних груп залишку фосфорної кислоти та її солей. Монокрохмальфосфати готують нагріванням крохмалю з

водорозчинними фосфатами, солями орто-, піро- або метафосфорної кислоти. За способом обробки розрізняють крохмалі марки А та Б.

Монокрохмальфосфати утворюють стабільні клейстери з підвищеною прозорістю, стійкістю до заморожування, відтавання. Вони мають максимальну в'язкість за температури 65 °С. Після досягнення максимуму в'язкість клейстеру різко падає.

Крохмалі марки А використовують для виготовлення борошняних кондитерських виробів, зокрема бісквітного напівфабрикату, печива, вафельного напівфабрикату; марки Б – для стабілізації та загущення масляних кремів, а також виготовлення інших напівфабрикатів, які зберігаються в охолодженому та замороженому станах.

Дикрохмальфосфати – це ефіри, в яких відбулась взаємодія гідроксидів глюкозних залишків різних ланцюгів з двома кислотними групами фосфорної кислоти та її солей.

Для їх виготовлення використовують триметафосфат натрію, хлорокис фосфору, п'ятихлористий фосфор або тіохлорид фосфору. Дикрохмальфосфати утворюють стабільні клейстери, стійкі до нагрівання, механічного впливу та дії кислот. Клейстери відрізняються низькою прозорістю і нетягучою, коротко-крапельною консистенцією. Клейстери цих крохмалів мають максимальну в'язкість за температури 75°С, яка у разі охолодження сильно зростає.

Вказані крохмалі підвищують якість оздоблювальних напівфабрикатів, надають блискучої поверхні випеченим виробам.

Ацетильовані крохмалі. Для приготування цих видів ефірів крохмалів використовують льодяну оцтову кислоту, оцтовий ангідрид та інші реагенти. Під час їх виготовлення відбувається не лише утворення складного ефіру, але й деструктивне розщеплення крохмалю.

Температура клейстеризації клейстерів указаних крохмалів нижча, а в'язкість вища, ніж вихідної сировини. Вони зберігають свої властивості за низьких значень рН, високих температур, за механічної дії. Такого типу крохмалепродукти добре зберігаються під час заморожування та відтавання. Поперечні зв'язки підвищують стійкість клейстерів до дії високих температур, перемішування та низьких значень рН.

Ацетильовані крохмалі використовують під час виготовлення випечених виробів.

Оксиалкільовані крохмалі. У промислових умовах виробляють два види ефірів крохмалів цього типу – оксиетил- і оксипропілкрохмалі. Етерифікації піддають крохмаль за температури, нижчої точки його клейстеризації, використовуючи окис етилену або окис пропілену. Реакцію проводять у лужному середовищі.

Уведення в крохмаль оксиалкільних груп навіть за умови низького ступеня заміщення знижує температуру клейстеризації крохмалю, збільшує швидкість набухання і диспергування зерен під час нагрівання, підвищує прозорість клейстеру, знижує його драглеутворюючу здатність і підвищує стійкість до ретроградації, до дії кислот, слабких окислювачів.

Оксиалкільовані крохмалі застосовують для приготування начинок, згущування кремів, поліпшення консистенції випечених виробів.

2.1.3. Характеристика целюлози та її похідних

До целюлози та її похідних входять продукти механічної і хімічної модифікації і деполімеризації натуральної целюлози, що є лінійним полімером, який складається із з'єднаних β -1,4-глікозидними зв'язками залишків D-глюкопіранози.

Наявність β -глікозидного зв'язку призводить на рівні вторинних і третинних структур (конформації полімерних ланцюгів, упаковки ланцюгів у волокнину) до формування лінійних молекул із зонами кристалічності (високорієнтованими ділянками), що включають окремі аморфні (неорієнтовані) ділянки.

Целюлоза буває в двох модифікаціях:

- мікрокристалічна целюлоза
- порошкоподібна целюлоза, виділена з рослинної сировини (деревини, бавовни тощо).

Основні технологічні функції целюлози – емульгатор і текстуратор.

Хімічна модифікація молекул целюлози призводить до зміни властивостей і, як наслідок, до зміни функцій в харчових системах.

В утворенні похідних целюлози велику роль відіграє доступність і реакційна здатність гідроксильних груп β -D-глюкопіранозних залишків.

Будова і технологічні функції харчових ефірів целюлози представлені в табл. 2.5.

Таблиця 2.5. Модифікована целюлоза і їх технологічні функції

Назва	X	Y
Метилцелюлоза	-CH ₃	-H
Етилцелюлоза	-CH ₂ CH ₃	-H
Гідроксипропіл-целюлоза	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-H
Гідроксипропіл-метилцелюлоза	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₃
Метилетил- целюлоза	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃
Карбоксиметил- целюлоза (натрієва сіль)	-CH ₂ COONa	-H
Етилгідрокси- етилцелюлоза	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OH

Комбінуючи початкові реагенти, одержують змішані похідні целюлози, наприклад, метилетилцелюлозу, метилгідроксипропілцелюлозу тощо.

Целюлоза та її похідні: мікрокристалічна целюлоза, метил целюлоза, карбоксиметилцелюлоза, гідрооксипропілцелюлоза, гідроксипропілметилцелюлоза, метилетилцелюлоза.

Метилцелюлоза є розчинною в холодній воді, а в теплій – переходить в гель. Розчинність метилцелюлози зменшується з підвищенням температури. Вона практично не розчиняється у воді за температури, близькій до температури кипіння.

Гелеутворення в розчинах метилцелюлозу викликане головним чином гідрофобною взаємодією неполярних угруповань макромолекул.

Карбоксиметилцелюлозу одержують з чистої целюлози бавовни. Вона адсорбує воду в 50-кратній кількості, утворюючи колоїдні системи.

Мікрокристалічна целюлоза – це частково гідролізована кислотою целюлоза, відрізняється від наттвної целюлози укороченим молекулярним ланцюгом, відсутністю асоціативних зв'язків.

Водні дисперсії мікрокристалічної целюлози гелеподібні за концентрації близько 1 %. Причому зі збільшенням концентрації дисперсійних систем (близько 1,2...1,5%) їх псевдопластичність стає помітнішою. В'язкість систем зростає в часі, особливо через 18 год зберігання.

2.1.4. Пектини та інулін

Пектинами називається група високомолекулярних гетерогліканів, які входять до складу клітинних стінок овочів, плодів, і через бічні ланцюжки сполучені з геміцелюлозами, наприклад, галактаном, а потім волокнами целюлози.

У такій зв'язаній формі, що має назву "протопектин", вони є нерозчинними у воді.

У поняття "пектинові речовини" входять: гідратопектин (розчинний пектин), протопектин (нерозчинний у воді пектин), пектинові кислоти і пектинати, пектові кислоти і пектати.

За хімічною природою пектини є гетерополісахаридами, основу яких складають рамногалактуронани.

Головний ланцюг полімерної молекули утворюють похідні полігалактуронової (пектової) кислоти (поліуроніди), в якій залишки D-галактуронової кислоти з'єднані 1,4- α -глікозидним зв'язком.

Основний ланцюг полігалактуронової кислоти в розчині має вигляд спіралі, що містить три молекули галактуронової кислоти в одному витку.

У ланцюг полігалактуронової кислоти нерівномірно через 1,2- α -глікозидні зв'язки включаються молекули L-рамнози (6-дезоксид-манопіранози), що надає полімерній молекулі зигзагоподібного характеру (рис. 2.8).

Кількість заміщених карбоксильних груп визначає ступінь етерифікації пектину. Якщо більше 50% карбоксильних груп містять залишки етилового спирту – це високоетерифікований (вісокометоксильований) пектин, якщо ступінь етерифікації нижче 50% – низькоетерифікований.

Пектинові речовини як драглеутворювачі широко використовуються у виробництві мармеладу, пастили, желе і джемів, а також в хлібопеченні, сироварінні.

У харчовому виробництві джерелом пектинових речовин є яблука або лимони. До фітополісахаридів відносяться також слизи, гуми (камеді).

Камеді – це полісахариди, які виділяються у вигляді в'язких розчинів і утворюють склоподібну масу при порушенні цілісності кори багатьох дерев, оболонки рослин.

Властивість утворювати камеді розповсюджена у рослин дуже широко. Найбільш відомі камедоносні рослини відносяться до родини бобових, трояндоквітних та ін.

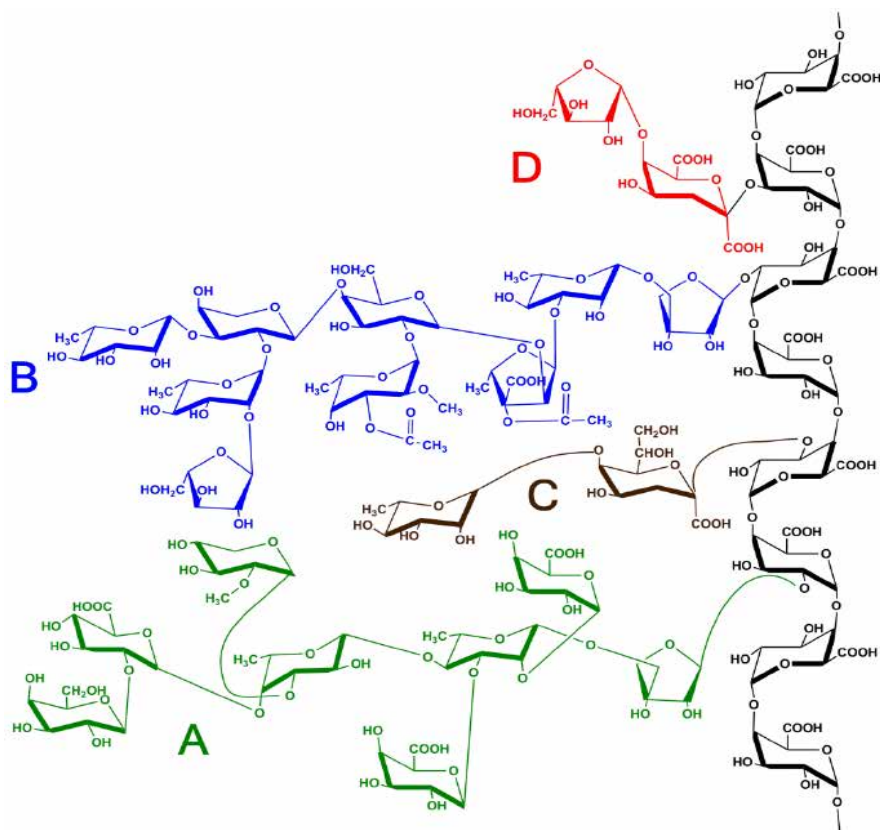


Рис. 2.8. Схематичне зображення фрагменту рамногалактурона

Камеді є гетерополісахаридами, які складаються з декількох моносахаридів, серед яких може бути одна або кілька уронових кислот. Завдяки підвищеній в'язкості, клейкості, набуханню та іншим цінним властивостям, камеді широко використовуються у харчовому виробництві як емульгатори, згущувачі, зв'язуючі речовини та стабілізатори.

Слизи – полісахариди, подібні до камедей, але містяться у непошкоджених рослинах. Джерелом слизів є кора, коріння, листя, насіння тощо. Значну кількість слизів містять зерна жита та льону, звідки їх екстрагують водою. Слизи і камеді практично не розрізняють за хімічною будовою, але відмічають, що серед слизів більше полісахаридів з відносно простою структурою.

Серед слизів зустрічаються багато нейтральних гетеро- і гомополісахаридів. Слизи набухають у воді і утворюють в'язкі розчини, Слизи овочевих рослин – гідрофільні полісахариди, за хімічним складом нейтральні слизи подібні до геміцелюлози, а кислі – до камедей. Овочеві рослини з великою кількістю слизу дуже корисні для приготування дієтичних страв, які лікують гастрити та виразки шлунку.

Полісахариди морських водоростей за своєю будовою суттєво відрізняються від полісахаридів наземних рослинних організмів. Хоча клітковина, яка приймає участь у побудові клітинних стінок водоростей, подібна звичайній клітковині, основну масу цих стінок і міжклітинної речовини складають так звані слизи водоростей - агар, карагінан, альгінова кислота та ін.

Агар і карагінан одержують у промисловому масштабі з багатьох видів червоних водоростей. Агар є сумішшю полісахаридів агарози та агаропектину. Агароза побудована з D-галактози і 3,6-ангідро-L-галактози.

Альгінову кислоту одержують з бурих водоростей (рис. 2.10).

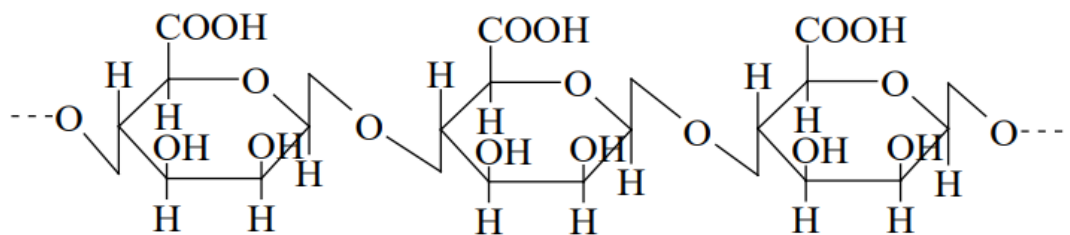


Рис. 2.10. Фрагмент молекули альгінової кислоти

Полісахариди водоростей широко використовуються у харчовій промисловості. Сполучна тканина тваринних організмів містить значну кількість кислих мукополісахаридів. Це лінійні полімери з молекулами, які побудовані з залишків аміносахарів та уронових кислот. Кислі властивості багатьох з них обумовлені наявністю карбоксильних груп і присутністю залишків сульфатної кислоти.

Кислі мукополісахариди у сполучній тканині утворюють комплекси з білками. До таких полісахаридів відноситься гіалуронова кислота. Повний кислотний гідроліз цього полісахариду дає глюкозамін, оцтову кислоту, оксид карбону в результаті декарбоксилювання уронової кислоти (рис. 2.11).

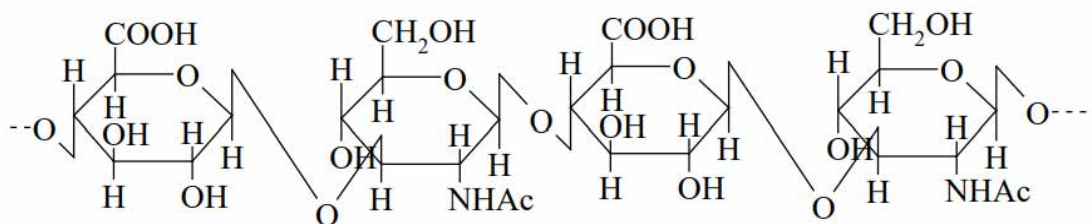


Рис. 2.11. Фрагмент молекули гіалуронової кислоти

Важливою властивістю гіалуронової кислоти є утворення розчинів високої в'язкості. На цю властивість сильно впливає іонна сила і рН розчину.

Глікоген – тваринний крохмаль, є запасним полісахаридом в організмі людей та тварин, це найважливіше джерело енергії.

Глікоген міститься в усіх клітинах живого організму, проте найбільше його у печінці (до 20% від сирової маси) та у м'язах (до 4%). Він міститься також у дріжджах та вищих грибах.

Глікоген можна виділити з тваринних тканин дією розчину трихлороцтової кислоти на холоді ($w = 5...10\%$), або розчином $\text{KOH} = 60\%$) за температури 100°C з наступним осадженням етанолом. Глікоген легко гідролізується кислотами до глюкози.

Глікоген – білий аморфний порошок, добре розчинний навіть у холодній воді, в якій він утворює опалесцентний. Розчин глікогену обертає площину поляризації світла вправо, кут питомого обертання його $+196^\circ$.

Молекула глікогену побудована із залишків α -D-глюкопіраноз, сполучених переважно глікозидним зв'язком α -(1 $\rightarrow$ 4). Близько 7 – 9% зв'язків становлять α -(1 $\rightarrow$ 6)-глікозидні зв'язки і близько 0,5 – 1% α -(1 $\rightarrow$ 3)-глікозидні зв'язки.

Глікоген за будовою нагадує амілопектин, але його молекули ще більш розгалужені. Зовнішні ланцюги молекул довші, ніж внутрішні. Загальна кількість залишків глюкози у молекулі глікогену вища, ніж у молекулах амілопектину.

Молекулярна маса глікогену досягає багатьох мільйонів одиниць, а ступінь полімеризації 2500 – 25000. З йодом розчини глікогену дають забарвлення від винно-червоного до червоно-бурого залежно від походження глікогену.

В організмі тварин і людей глікоген синтезується з глюкози і накопичується в тканинах, а в період між вживанням їжі він розщеплюється за участю ферментів. Проте, кількість глікогену, яка може відкластися у тканинах, обмежена.

Після запасання 50 – 60 г глікогену на кілограм тканини, з глюкози починає синтезуватися жир, а не глікоген. З цього часу починається ожиріння організму. Під час голодування, посиленої роботи м'язів, нестачі вітамінів тощо, відбувається різке зниження вмісту глікогену, а за великої кількості вуглеводів, що поступають з їжею, кількість глікогену може збільшуватися.

Крім печінки та м'язів, глікоген відкладається в незначних кількостях в усіх тканинах та органах.

Інулін. До резервних полісахаридів відноситься інулін. Цей полісахарид складається із залишків β -D-фруктофуранози, поєднаних 2,1-глікозидним зв'язком, причому, на одному кінці ланцюга і в середині розміщується по одному залишку глюкопіранози (рис. 2.12).

Його емпірична формула $(C_6H_{10}O_5)_n$, молекулярна маса інуліну не перевищує 5000 – 6000 умовних одиниць при довжині ланцюга 38 – 45 гексозних ланок.

Розчини інуліну обертають площину поляризованого світла вліво, кут питомого обертання -39° . Інулін – гігроскопічна, легкорозчинна у гарячій воді і важко у холодній сполука. Міститься в бульбах жоржин (10 – 12%), корені цикорію (10%), топінамбурі, артишоках, девясилі та інших речовинах. Розчин інуліну йодом не забарвлюється.

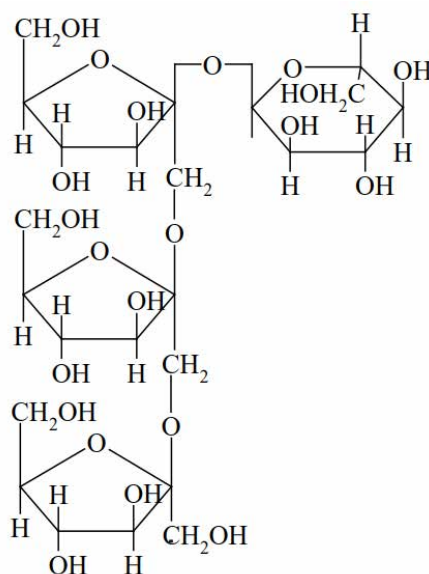


Рис. 2.12. Фрагмент молекули інуліну

Клітковина (целюлоза) складається із залишків β -D-глюкопіранози, що поєднані 1,4-глікозидним зв'язком (рис. 2.13).

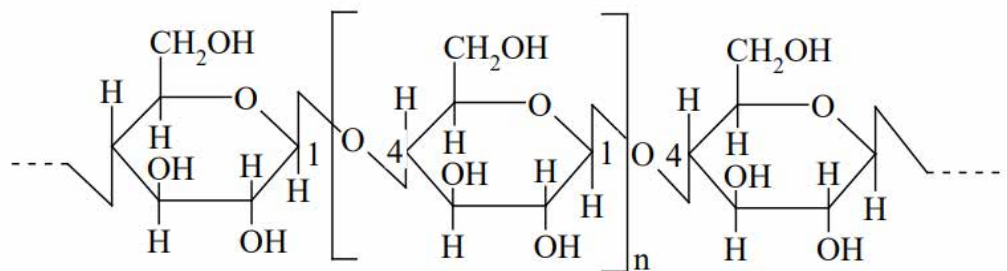


Рис. 2.13. Фрагмент молекули клітковини

Клітковина має молекулярну масу від 100 тис. до 1 млн. Вона не розчиняється у воді. Завдяки своїй стійкості це найбільш поширений в світі біополімер.

Характерною особливістю клітковини, яка визначає в основному її механічні, фізико-хімічні та хімічні властивості, є лінійна конформація її молекул, яка зміцнена внутрішньомолекулярними водневими зв'язками.

Лінійні макромолекули клітковини, розташовуючись приблизно паралельними пучками, утворюють за рахунок додаткових міжмолекулярних водневих зв'язків структури, регулярні у трьох вимірах, що характерно для кристалів.

У волокні клітковини між кристалічними фрагментами розташовуються аморфні, наявністю яких обумовлена висока механічна міцність і нерозчинність волокон.

Набухання і реакційна здатність також пов'язані з більш легко проникними для хімічних реагентів аморфними фрагментами. Клітковина виконує роль опорного матеріалу і є складовою частиною оболонок рослинних клітин. Клітковина має високу механічну міцність, розщеплюється спеціальним ферментом целюлазою в організмі травоядних тварин.

Ферменти шлунково-кишкового тракту людини не розщеплюють клітковину, тому її відносять до баластних речовин або харчових волокон. Клітковина посилює виділення жовчі, що сприяє кращому виведенню з організму холестерину. Ця її властивість використовується в лікувальному харчуванні при захворюваннях печінки, жовчного міхура, а також при атеросклерозі. Її призначають при надмірній повноті та цукровому діабеті через здатність викликати відчуття ситості.

Клітковина – це волокниста речовина, міцна, без кольору, без запаху, не дає забарвлення з йодом, не розчиняється у воді і органічних розчинниках.

Розчиняється в деяких розчинниках (наприклад, реактив Швейцера). Геміцелюлози – гетерополісахариди із порівняно невисокою молекулярною масою.

Вони мають більш менш лінійну структуру молекул, але не утворюють фібрилярних структур і разом з пектиновими речовинами, які побудовані в основному з залишків уронових кислот, відіграють у клітинній стінці рослини

роль матеріалу – цементу. До геміцелюлоз відносяться такі гетерополісахариди, як глюкоманани, галактоманани, ксилани, що містять у бокових ланцюгах залишки манози, галактози, арабінози, ксилози, глюкози та інших моносахаридів (рис. 2.14).

Геміцелюлози широко використовуються для одержання кормових та харчових продуктів. Геміцелюлози відносяться до групи харчових волокон, які необхідні для нормального травлення. Вони впливають на ліпідний обмін, грають роль ентеросорбентів, знижують вміст холестерину, сорбують мікрофлору, солі важких металів.

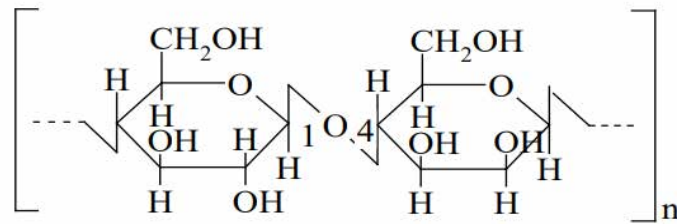


Рис. 2.14. Фрагмент молекули геміцелюлози глюкоманану

Питання для самоперевірки

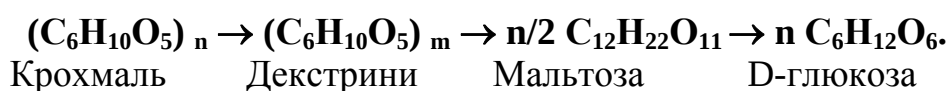
1. Загальна характеристика будови й властивостей полісахаридів, що входять до складу крохмалю.
2. Характеристика відмінностей у будові різних видів крохмалю..
3. Види крохмалів, їхні фізико-хімічні властивості.
4. Модифікації крохмалю, практичне застосування.
5. Характеристика інуліну та пектину.

Тема 2.2. Полісахариди. Крохмаль та пектинові речовини: основні властивості

2.2.1. Основні властивості крохмалю

Водоутримуюча здатність крохмалю. Нативний крохмаль практично не розчинний у холодній воді, але через гідрофільність поглинає до 30 % вологи до власної маси, незначно збільшуючись в об'ємі. Зерна крохмалю зв'язують воду в основному адсорбційно, і лише незначна частина її зв'язується мікрокапілярами. Швидкість і величина водопоглинання залежать від стану крохмального зерна. Цілі зерна крохмалю поглинають максимально 0,3...0,4 г/г води на суху речовину, а ушкоджені – 2...3 г/г води.

Гідроліз крохмалю. Під час нагрівання з водою в кислому середовищі крохмаль підлягає гідролізу:



Розщеплення крохмалю під дією ферментів має назву амілолізу.

α -амілаза каталізує розрив α -1,4-глюкозидних зв'язків цього біополімеру з утворенням низькомолекулярних розгалужених олігосахаридів, невеликої кількості глюкози і мальтози. Діючи на ціле крохмальне зерно, α -амілаза атакує його, розпушуючи поверхню й утворюючи канали і борозенки, тобто неначе розколює зерно на частини.

Схематично дію α -амілази на крохмаль зображено на рис. 2.15.

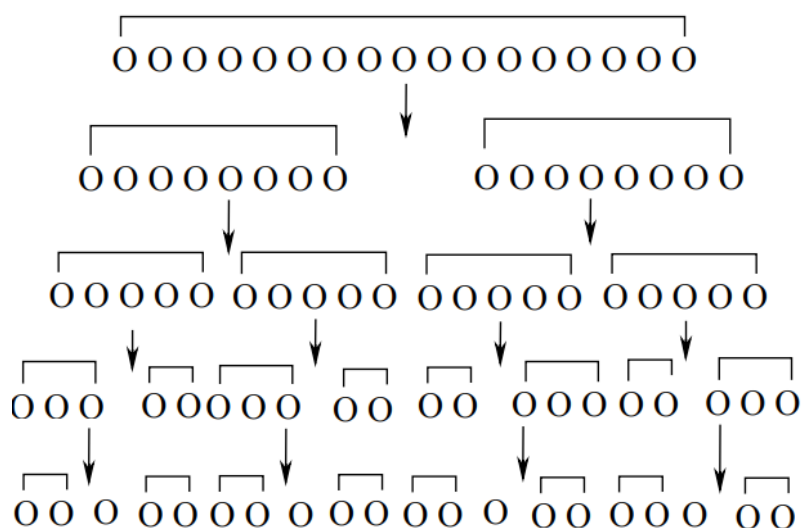


Рис. 2.15. Схеми дії α -амілази на амілозу

Під дією цього ферменту утворюються в основному декстрини.

Для α -амілаз солоду і грибних оптимальні значення рН знаходяться в межах 4,5...5,5 і температури 55...65 °С. Бактеріальні α -амілази виявляють максимальну активність при рН 6,0...7,0 і температурах 65...90 °С.

α -амілаза є ферментом кінцевої дії, виявляє спорідненість до другого α -1,4-зв'язку з нередукуючого кінця лінійного ланцюга амілози і амілопектину.

На відміну від α -амілази, α -амілаза практично не гідролізує нативний крохмаль.

Клейтеризований крохмаль гідролізується нею з утворенням мальтози в α -конфігурації. Якщо гідролізу підлягає амілоза, то гідроліз іде повністю до мальтози.

У разі гідролізу амілопектину процес розщеплення проходить значно меншою мірою. Він призупиняється на передостанньому α -1,4-зв'язку, який межує зі зв'язком α -1,6. У гідролізаті накопичується 54...58 % мальтози, решту складають високомолекулярні декстрини, які містять значну кількість α -1,6-зв'язків – так звані β -декстрини (рис. 2.16).

Оптимальні умови дії β -амілази: рН 4,2; температура 50°C. Іони кальцію інгібують дію ферменту.

Ні α -, ні β -амілази окремо не можуть повністю гідролізувати крохмаль. За одночасної дії обох цих ферментів крохмаль гідролізується на 95 %.

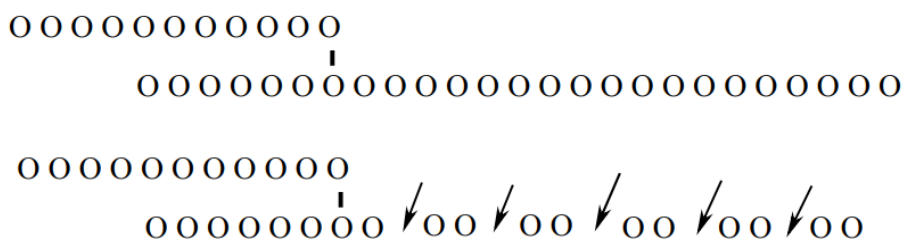


Рис. 2.16. Схема дії β -амілаз на амілозу

Амілоглюкозидаза (глюкоамілаза) у крохмалю розщеплює α -1,4-, α -1,6-глікозидні зв'язки. Причому швидкість гідролізу α -1,4-зв'язків у 15 разів більша, ніж α -1,6-зв'язків. Єдиним продуктом гідролізу на всіх стадіях є β -глюкоза.

Залежно від оптимальних значень рН відрізняють кислі (рН 3,5...5,6) і нейтральні глюкоамілази.

Оптимальна температура дії глюкоамілаз коливається в межах 45...60 °C.

Оцінювати ступінь гідролізу крохмалю амілазами можна за забарвленням його розчину з йодом.

На перших стадіях гідролізу одержують декстрини, які мало відрізняються від крохмалю за розмірами молекул і за властивостями.

Із йодом вони дають синє або фіолетове забарвлення.

У процесі подальшого гідролізу молекулярна маса декстринів знижується, від йоду вони починають забарвлюватись у темно-бурий, потім – у червоний колір і нарешті перестають давати реакцію з йодом.

Відповідно до властивостей відрізняють такі види декстринів, що наведені в табл. 2.6.

Таблиця 2.6. Види декстринів, що утворюються під час гідролізу крохмалю

Декстрини	Молекулярна маса	Колір з йодом	Розчинність	Спосіб осадження
Аміло-декстрини	10 000	Фіолетово-синій	У 25% спирті	40% спиртом
Еритро-декстрини	6 000	Червоно-бурий	У 55% спирті	65% спиртом
Ахро-декстрини	3 000	Не забарвлюються	У 70% спирті	Гарячим спиртовим розчином
Мальто-декстрини	від 700 і нижча	Не забарвлюються	—	—

Піроліз крохмалю. У результаті термічної обробки сухого крохмалю протікають складні перетворення, які представлені рядом хімічних реакцій. На перших етапах (до 130 °С) відбувається втрата в ньому всієї капілярної і частини зв'язаної води. Подальше підвищення температури призводить до прискорення розщеплення полісахаридних молекул, необерненого відділення води, зміни структури вуглеводів за рахунок утворення нових α - та β -зв'язків, тобто має місце реакція рекомбінації. Першим кроком таких перетворень є утворення левоглюкозану (рис. 2.17).

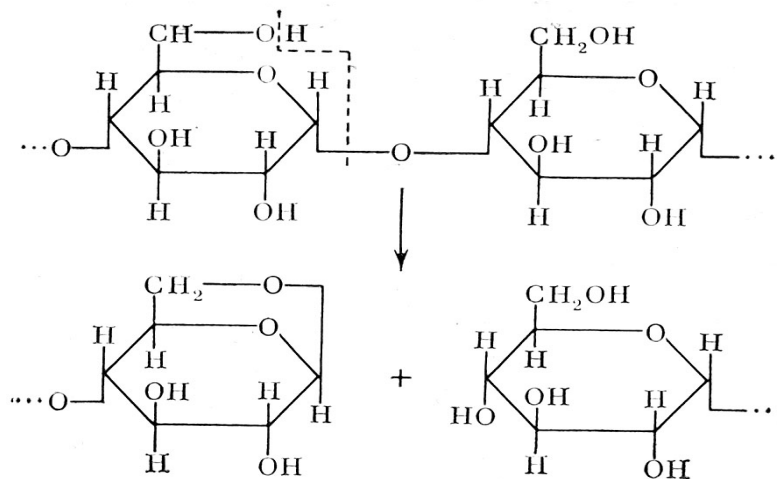


Рис. 2.17. Механізм утворення левоглюкозану

Клейстеризація крохмалю. Під час нагрівання крохмалю у воді відбувається утворення **клейстеру** – дисперсія набряклих крохмальних зерен у воді та розчинених фракцій амілози та амілопектину.

Набухання і клейстеризація – це одна з найважливіших властивостей крохмалю, від якої залежить вихід, об'єм, консистенція продуктів на його основі. Він набухає, поглинаючи велику кількість розчинника і значно збільшуючись в об'ємі.

Під час нагрівання крохмальної суспензії до 50...60 °С відбувається обмежене і зворотне поглинання води зернами крохмалю. Зерна стають

прозорими. Під час видалення води обережним висушуванням властивості крохмалю не змінюються: зберігається форма, шаруватість зерен, подвійне променезаломлення ними поляризаційного світла.

Подальше нагрівання до температур 80...90 °С призводить до необоротного сильного набухання, яке супроводжується збільшенням об'єму зерен у декілька разів, втратою шаруватості, переходом у розчин низькомолекулярної фракції амілози.

Нагрівання вище 100 °С викликає розпад зерен. При цьому клейстер являє собою розчин полісахаридів (амілози і амілопектину), в якому дисперговано фрагменти зруйнованих зерен (рис. 2.18).

Ступінь набухання залежить від температури середовища та співвідношення води і крохмалю.

Зважаючи на відмінності температурних інтервалів клейстеризації, властивості крохмалів різних видів значно відрізняються. Так, температури початку і завершення клейстеризації крохмалю відрізняються на 5...15 °С, що обумовлено як розміром та будовою зерен, так і складом полісахаридів крохмалю.



Рис. 2.18. Схема клейстеризації крохмалю

Сахароза має велику гідратаційну здатність, тому в трикомпонентній системі крохмаль-вода-сахароза вона зв'язуватиме молекули води, запобігаючи їх адсорбуванню на поверхні та набухання крохмальних зерен.

Збільшення концентрації сахарози сприяє уповільненню протікання клейстеризації крохмалю. Зі збільшенням концентрації в'язкість клейстерів збільшується, проте міцність утворених крохмалем драглів знижується.

Вплив інших цукрів, наприклад D-глюкози, менший, ніж сахарози, оскільки кількість молекул води, що зв'язується гідроксильною групою цього дисахариду значно більша.

В'язкість крохмальних клейстерів зменшується зі зниженням рН.

Така закономірність пояснюється гідролітичною дією іонів H^+ на крохмальні полісахариди. Для виготовлення асортименту продукції з низьким значенням рН використовують модифіковані крохмалі.

У багатокомпонентних крохмалевмісних системах (часто одноразово) присутні кислоти і цукри. У цьому випадку впливу кислоти деякою мірою запобігає висока концентрація цукру, яка інгібує набухання зерен крохмалю. Додавання до підкислених клейстерів значної кількості сахарози уповільнює гідроліз, що відбувається через високу її гідратаційну здатність, а через це – недостатнє зв'язування води зернами крохмалю.

Хлорид натрію навіть у незначних концентраціях знижує в'язкість крохмального клейстеру.

Більша частина **поверхнево-активних речовин** підвищує температуру досягнення максимальної в'язкості, проте ці речовини стабілізують клейстер під час зберігання.

Білки є або натуральними супутниками крохмалю в природних системах, або їх додають у вигляді молока та яєць. Вони виказують стабілізуючий вплив на крохмальні клейстери.

Кількість води в системі також впливає на процес клейстеризації крохмалю. Для повної клейстеризації крохмальних зерен потрібне співвідношення крохмаль:вода – 1:10. У тістовій заготовці під час випікання булочних виробів процес клейстеризації значно відрізняється, оскільки води в системі в три рази менше, ніж потрібно.

Процес клейстеризації в тістовій заготовці сприяє утворенню сухої та еластичної м'якушки в виробах.

2.2.2. Властивості крохмальних клейстерів

Прозорість клейстерів. Властивість прозорості оклейстеризованих крохмальних клейстерів використовується для ідентифікації та характеристики крохмалів. Так, клейстери з бульбових культур мають прозору безкольорову желеподібну консистенцію, із зернових – непрозору молочно-білу пастоподібну. Клейстер кукурудзяного амілопектинового крохмалю за властивостями ближчий до картопляного. Прозорість клейстерів крохмалю залежить від присутності інших речовин. Так, цукор значно збільшує цей показник.

Поверхнево-активні речовини суттєво підвищують прозорість клейстерів. А харчові емульгатори, такі, як гліцеринмоностеарат, роблять клейстери непрозорими. Білкові речовини, що присутні разом з крохмалем у багатьох харчових продуктах, зменшують прозорість клейстерів.

Драглеутворююча здатність клейстерів. Крохмальні клейстери в концентраціях, починаючи від 4 %, протягом певного часу здатні утворювати драглі. Для одержання желеподібної консистенції застосовують картопляний крохмаль або інші бульбові крохмалі, а для виготовлення в'язких пастоподібних мас – кукурудзяний або інші зернові крохмалі.

Під час зберігання або заморожування в драглях відбувається відшаровування води й ущільнення структури самих драглів. Для одержання стійких до

синерезису драглів використовують амілопектинові крохмалі, зокрема воскоподібної кукурудзи, або модифіковані.

Наявність присмаку “сирого зерна” в клейстерах. Органолептичні показники якості оздоблювальних напівфабрикатів, що виготовлені з крохмалевмісної сировини, залежать від смакових характеристик крохмалю.

“Крохмальний” смак або смак “сирого зерна” викликають неуглеводні компоненти гранул крохмалю. Цей смак послаблюється під час варіння і може бути повністю замаскований іншими смаковими речовинами.

Менш виражений крохмальний смак бульбових та амілопектинових крохмалів може бути результатом меншого вмісту в них ліпідів.

Плівкоутворююча здатність клейстерів. Крохмальні клейстери, особливо багаті на амілозу, утворюють міцні плівки з низькою кисневою проникністю. Для цього використовують спосіб екструдкування крохмалю з пом’якшувачами, пластифікаторами за температур у межах 150...200 °C та застосуванням приблизно 30 % пластифікатора до ваги полімеру. Існує спосіб одержання плівок крохмалю із гарячих водяних розчинів за підвищеної температури (150 °C) і тиску. Диспергування полісахаридів крохмалю проходить швидко і повністю. Плівки, отримані з крохмалю, аморфні, ступінь кристалізації змінюється залежно від умов формування плівки. Механічні властивості плівок з амілопектину мають більш ламкий характер, ніж з амілози.

Ретроградація клейстерів. Крохмальні клейстери під час зберігання або охолодження піддаються старінню (**ретроградації** – це процесу, який полягає в переході амілози й амілопектину з обводненого, клейстеризованого стану в кристалічний. Тобто у процесі старіння з часом амілоза й амілопектин утрачають водневі зв’язки з молекулами води. Вода із зв’язаної перетворюється на вільну. Полісахариди крохмального зерна притягуються, утворюють водневі зв’язки між собою, ущільнюються, що приводить до набуття ними кристалічної структури, притаманної нативним зернам крохмалю.

У випечених напівфабрикатах, у яких оклейстеризовані лише поверхневі шари зерен крохмалю, процес ретроградації відбувається швидко. Відомо, що розчини амілопектину ретроградують значно повільніше за амілозу. Ретроградацію полісахаридів можна частково зупинити нагріванням.

Під час заморожування і відтавання крохмальних клейстерів змінюється консистенція, спостерігається відшаровування рідини від драглів. Проте властивість набряклих крохмальних зерен утворювати під час заморожування та відтавання у водяному середовищі губчасту структуру коацерватів небажано, якщо крохмалевмісні напівфабрикати та вироби припускається зберігати в замороженому стані. Запобігти цим негативним явищам можна за допомогою певних заходів. Так, для виготовлення кондитерської продукції можна використовувати крохмаль воскоподібної кукурудзи, що містить 100 % амілопектину, або крохмалефосфати (моноамілоортофосфорний ефір).

Вирішальним чинником для приготування стабільної за умов заморожування та відтавання дисперсії є те, що крохмальні зерна мають бути повністю дисперговані шляхом інтенсивного гомогенізування й одразу ж заморожені за температури, нижчої –20 °C. Температура відтавання має швидко змінюватись

від -2 до $+1$ °C. Ці умови застосовуються також для визначення поведінки крохмалю під час заморожування та розморожування.

2.2.3. Властивості пектинових речовин

Під дією гарячої води можуть розриватися неміцні водневі зв'язки, ангідридні зв'язки також можуть руйнуватися, можливий гідроліз ефірних зв'язків.

Пектини розчиняються в холодній і теплій воді і утворюють розчини 4...5%-вої концентрації. Розчини мають кислу реакцію (pH 2,9...3,2), в'язкі. У більшості органічних розчинників пектини не розчиняються. Осідають нижчими спиртами.

Пектини чутливі до дії кислот і лугів, у присутності цукру в кислому середовищі утворюють студні. Желюючі властивості пектину тим значніше, чим більше в його молекулі метоксильних груп. Оптимальні умови для утворення міцного драглю (рис. 5.13 б) з високоетерифікованого пектину: пектин – 0,5...1,0 %, цукор – 60 %, pH – 2,6...3,1.

Низькоетерифіковані пектини утворюють драглі під дією солей металів з валентністю 2 і вище (рис. 5.13 а). Часто для цього використовують солі кальцію.

Комплексоутворююча здатність. Однією з найважливіших властивостей пектинових речовин є здатність до комплексоутворення, яка базується на взаємодії молекули пектину з іонами важких і радіоактивних металів. Ця властивість дає підстави рекомендувати пектин для включення в раціон харчування осіб, які знаходяться в середовищі, забрудненому радіонуклідами і контактують з важкими металами.

Для організму людини особливо небезпечні довгоживучі ізотопи цезію (Cs^{137}), стронцію (Sr^{90}), ітрію (I^{91}) та ін. Екскреція пектину по відношенню до введеної дози цезію складає 8,4 %, стронцію – 52,6 %.

Комплексоутворюючі властивості пектинових речовин (рис. 2.19) залежать від вмісту вільних карбоксильних груп, тобто від ступеню етерифікації карбоксильних груп метанолом. Ступінь етерифікації визначає лінійну густину заряду макромолекули, і, як наслідок, силу і спосіб зв'язку катіонів.

При високому ступені етерифікації пектину (більше 90 %) вільні карбоксильні групи, в які включені атоми С6, в значній мірі віддалені один від одного. При цьому кальцієві або стронцієві солі пектинової кислоти практично повністю дисоціюють із зменшенням ступеню етерифікації, тобто при збільшенні заряду макромолекули зв'язок пектинових речовин з катіонами зростає, а константа стабільності пектатів збільшується. При ступеню етерифікації 40 % відбувається зміна конформації, що призводить до агрегування пектинових макромолекул і утворення міцного халатного зв'язку.

Комплексоутворююча здатність не залежить від молекулярної маси пектину і визначається коефіцієнтом селективності катіонного обміну, який є характеристикою насичення пектинових речовин двовалентним катіоном. Вказаний коефіцієнт для Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} відповідно дорівнює: 3300, 2580, 241, 120, 121.

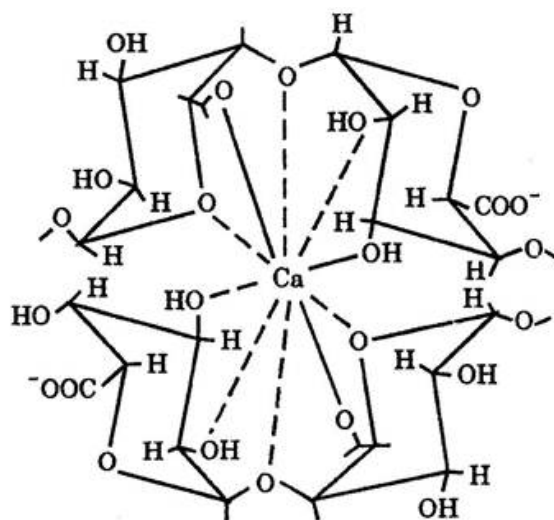


Рис. 2.19. Модель комплексоутворення пектину «решітка для яєць»

Дослідження сорбційної здатності пектової кислоти показали, що катіони за комплексоутворюючою здатністю або «активністю» розміщуються в ряд: $\text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Така послідовність пояснюється тим, що катіони двовалентного марганцю, міді, кобальту, нікелю окрім сполук типу $\text{R}(\text{COO})_2\text{Me}$ утворюють сполуки іншого типу за рахунок взаємодії (крім карбоксильних) з оксигрупами макромолекул або за рахунок утворення солі типу $\text{R}(\text{COO})\text{Me}(\text{OOCCH}_3)$.

Комплексоутворююча здатність пектину залежить від рН середовища. При різних значеннях рН пектинові речовини мають різні значення комплексоутворюючої здатності. Оптимальне значення рН середовища, при якому відбувається максимальне комплексоутворення, для кожного типу пектину індивідуальне і залежить від виду сировини.

Суттєво впливає на комплексоутворюючу здатність парний ефект пектину і солі важкого металу. Одночасне зниження концентрації пектину в розчині при збільшенні концентрації важкого металу в ньому призводить до значного збільшення константи зв'язування.

Завдяки комплексоутворюючій здатності по відношенню до металів пектин є незамінною речовиною у виробництві продукції профілактичного і лікувального харчування. Оптимальна профілактична доза пектину складає не більше 2...4 г на добу для людей, які контактують з важкими металами. Для тих людей, які перебувають в умовах радіоактивного забруднення, рекомендується добова норма пектину не менше 15...16 г.

Питання для самоперевірки

1. Технологічні відмінності процесів набухання, розчинності та клейстеризації, їхнє практичне застосування.
2. В'язкість крохмальних клейстерів, її роль у формуванні структури харчової продукції.
3. Розчинність крохмальних полісахаридів, вплив на неї технологічних факторів.
4. Ферментативний гідроліз крохмалю, практичне значення процесу.

Тема 2.3. Фенольні сполуки харчової продукції та сировини

2.3.1. Фенольні сполуки. Загальні відомості

Фенольні сполуки – найбільш поширений клас біологічно активних речовин рослинного походження. У 1989 році Харборн ввів термін «феноли», що об'єднує групу ідентифікованих хімічних сполук, у молекулі яких наявне ароматичне кільце, пов'язане з однією або кількома гідроксильними групами.

Біосинтез фенольних сполук в рослинній клітині відбувається в протоплазмі, зокрема, в хлоропластах. Однак основна маса водорозчинних фенолів зосереджена в вакуолях, обмежених від цитоплазми білково-ліпідною мембраною – тонопластом, який регулює участь речовин, що містяться в вакуолях, в метаболізмі клітини.

Всі фенольні сполуки є активними метаболітами клітинного обміну і відіграють важливу роль в різних фізіологічних функціях рослин, плодів, картоплі та овочів – диханні, зростанні, стійкості до інфекційних захворювань. Про важливу біологічну роль фенольних сполук свідчить їх розподіл в рослинній тканині. Різні органи і тканини рослин, плодів та овочів відрізняються не тільки кількісним вмістом фенолів, але і якісним їх складом. В організмі людини і тварин ароматичні кільця не синтезуються, а надходять разом з рослинною їжею та включаються до складу багатьох життєво необхідних фенольних сполук – адреналіну, тироксину, серотоніну та ін.

2.3.2. Класифікація і номенклатура фенольних сполук

До теперішнього часу відомо більше 2000 фенольних сполук, які істотно відрізняються за своїми властивостями, саме тому їх складно класифікувати. На сьогодні існує декілька типів класифікації. J.B. Harborne і N.W. Simmonds пропонують класифікувати фенольні сполуки на групи залежно від числа атомів карбону в молекулі (табл. 2.7).

Таблиця 2.7. Класифікація фенольних сполук

Структура	Клас сполук
C ₆	Прості феноли
C ₆ – C ₁	Фенольні кислоти, спирти та альдегіди
C ₆ – C ₂	Ацетофенони і фенілоцтові кислоти
C ₆ – C ₃	Гідроксикоричні кислоти, кумарини, хромони та їх похідні
C ₆ – C ₁ – C ₆	Бензофенони, ксантони
C ₆ – C ₂ – C ₆	Стильбени
C ₆ – C ₃ – C ₆	Флавоноїди
Хінони: C ₆ , C ₁₀ , C ₁₄	Бензохінони, нафтохінони, антрахінони
C ₃₀	Біфлавоноїди
(C ₆ – C ₃) ₂	Лігнани, неолігнани
(C ₆ – C ₃) _n	Полімери (лігнін)
Таніни	Олігомери або полімери

Умовно фенольні сполуки поділяють на три основні групи:

- мономерні.
- димерні.
- полімерні.

2.3.3. Мономерні сполуки

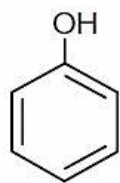
Мономерні фенольні сполуки містять одне ароматичне кільце і поділяються на три підгрупи.

1. **Сполуки С₆-ряду**, що складаються із ароматичного кільця без вуглецевих бічних ланцюгів. До них відносяться фенол, гідрохінон, пірокатехін та його похідні, гваякол, флороглюцин, пірогалол (рис. 2.20).

Фенол – органічна сполука, що за звичайних умов є білою або безбарвною кристалічною речовиною із солодкуватим запахом, помірно розчинною у воді. За наявності домішок або при дії світла чи повітря кристали фенолу поступово рожевіють.

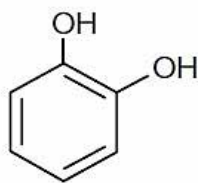
При температурі від 0 до 65 °С фенол обмежено розчиняється у воді, а вище 65,3 °С – змішується у будь-яких пропорціях. Він добре розчиняється у спиртах, бензені, хлороформі, етерах.

Моногідроксифенол

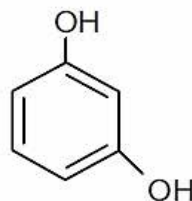


Фенол

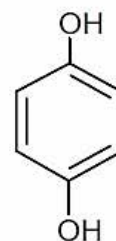
Дигідроксифеноли



Пірокатехін

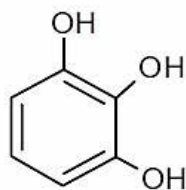


Резорцин

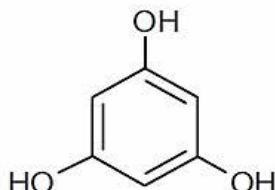


Гідрохінон

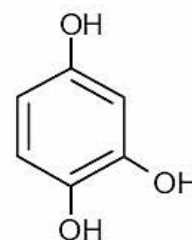
Тригідроксифеноли



Пірогалол



Флороглюцин



Гідроксигідрохінон

Рис. 2.20. Фенольні сполуки С₆-ряду

При окисленні фенолів утворюються хінони (бензохінони). У вільному стані вони в рослинах не виявлені, проте поширені їхні похідні. Наприклад, похідними бензохінонів є переносники електронів електронтранспортного ланцюга фотосинтезу і дихання – пластохінон та убіхінон (рис. 2.21).

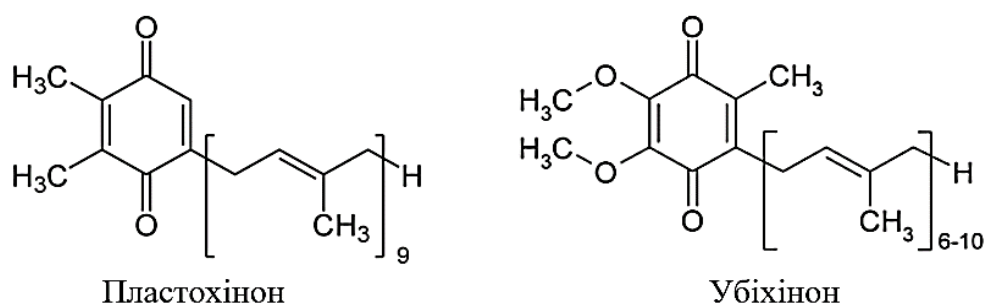


Рис. 2.21. Структурні формули похідних бензохінонів

Пірокатехін – органічна сполука, що має вигляд безколірних кристалів, які під дією світла та повітря темніють до коричневого кольору.

Пірокатехін міститься в листках чаю, лушпинні цибулі та ін.

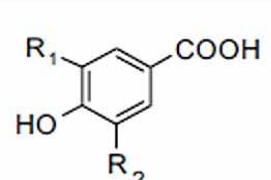
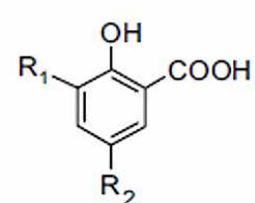
Флороглюцин зустрічається в лушпинні цибулі, у формі глікозидів – у шкірці цитрусових.

2. **Сполуки** з основною структурою **C₆–C₁-ряду**, що включають групу фенолкарбонових кислот та їх похідних – протокатехову, ванілінову, галову, саліцилову, оксибензойну та інші кислоти (табл. 2.8).

Фенолокислоти – похідні ароматичних вуглеводнів, у молекулах яких атоми гідрогену бензольного ядра заміщені на карбоксильні (–COOH) і гідроксильні (–OH) групи. Їх іноді розглядають як ароматичні кислоти, в молекулах яких атом гідрогену бензольного ядра заміщений на гідроксильні групи. Фенолокислоти одночасно мають властивості карбонових кислот і фенолів. Крім того, для них характерні властивості, зумовлені наявністю в молекулі обох видів функціональних груп і бензольного ядра.

Фенолокислоти являють собою тверді кристалічні речовини. Сполуки, які мають у своєму складі один фенольний гідроксил, порівняно малорозчинні у холодній воді, але добре розчиняються в гарячій воді та багатьох органічних розчинниках. Зі збільшенням числа фенольних гідроксилів розчинність фенолокислот збільшується.

Таблиця 2.8. Похідні бензойної кислоти

	Кислота	R ₁	R ₂
	<i>n</i> -Гідроксибензойна	– H	– H
	Протокатехова	– OH	– H
	Галова	– OH	– OH
	Ванілінова	– OCH ₃	– H
	Бузкова	– OCH ₃	– OCH ₃
	Саліцилова	– H	– H
	Гентизинова	– H	– OH
	<i>o</i> -Пірокатехова	– OH	– H

2-Оксибензойна або саліцилова кислота – типова фенолокислота, її іноді називають оксибензойною кислотою.

Саліцилову кислоту широко використовують у харчовій промисловості, при консервуванні, як реагент для колориметричного визначення в розчинах феруму й купруму, як кислотно-основний індикатор при люмінесцентному аналізі (при $\text{pH}=2,5\ldots 4,6$ та за наявності кислоти з'являється синя люмінесценція) тощо.

Саліцилова кислота добре розчинна в етанолі, діетиловому ефірі та інших полярних органічних розчинниках, погано розчинна у воді.

У природі зустрічається ця кислота в рослинах – головним чином у вигляді глікозиду метилового ефіру (зокрема, саліцилова кислота була вперше виділена з кори верби *Salix L.*, звідки й походить назва), а вільна саліцилова кислота разом із саліциловим альдегідом в невеликих кількостях міститься в ефірній олії, що виділяється з квітів деяких видів спіреї.

3,4,5-Триоксибензойна або галова кислота – фенолокислота, що містить у складі своєї молекули одну карбоксильну ($-\text{COOH}$) і три гідроксильні ($-\text{OH}$) групи.

Галова кислота утворює кристалогідрат з молекулою води – безбарвні кристали, що темніють на світлі. Вона добре розчинна в окропі, спирті, гірше – в етері, погано – в холодній воді; має в'язучий смак.

Галова кислота міститься також у таких рослинах: бадан, винний виноград (насіння), волоський горіх звичайний, ожина, золотий корінь, індійський агрус (плоди), манго (шкірка, листя), малина.

Вона має протизапальні, антимікробні, антивірусні властивості та є антиоксидантом.

Бузкова кислота – 3,5-диметиловий ефір галової кислоти. Це порошок сіро-бежевого або блідо-коричневого кольору, малорозчинний у воді і хлороформі, але добре розчинний в етанолі та діетиловому ефірі (рис. 2.22).

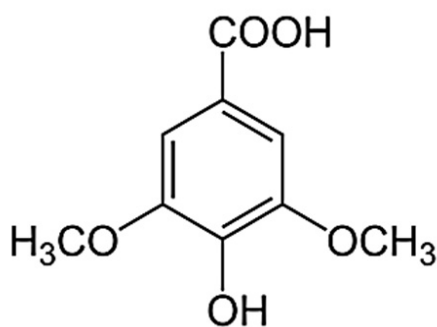


Рис. 2.22. Бузкова кислота

Бузкова кислота зустрічається в різних частинах багатьох рослин, в тому числі у винограді, сливі, груші, різних цитрусових, а також грибах та пекарських дріжджах.

Оксибензойні кислоти широко поширені в рослинах. Зазвичай вони присутні в них у зв'язаному стані і звільняються при гідролізі. Ванілінова і бузкова кислоти у вигляді ефірів входять до складу мініна.

У рослинах було виявлено похідні фенольних кислот – альдегіди і спирти. Особливо відомий ванілін – ванільний альдегід. Він має дуже приємний запах і у вигляді глікозиду – глюкованіліну міститься в плодах і гілках ванільного дерева. Глікозид і сам ванілін широко застосовуються в кондитерській промисловості.

Фенольні кислоти можуть з'єднуватися складноєфірними зв'язками з цукрами, частіше з глюкозою. Із ряду рослин (ревінь, евкаліпт) виділений глікогалін, у якому карбоксильна група галової кислоти зв'язана з глікозидним гідроксидом глюкози.

3. **Сполуки** з основною структурою **C₆–C₃-ряду**, що складаються з ароматичного кільця і трьохвуглецевого бічного ланцюга; поділяються на коричні кислоти, кумарини та похідні останніх: ізокумарини, фурукумарини (рис. 2.23).

Широко поширені в рослинах гідроксикоричні кислоти. Зазвичай вони перебувають у зв'язаному стані, а у вільному, крім кавової, зустрічаються рідко.

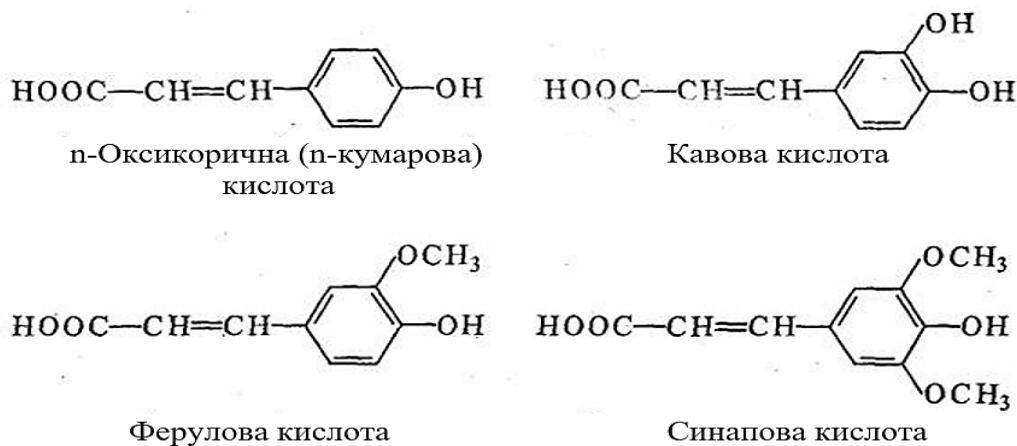


Рис. 2.23. Фенольні сполуки C₆–C₃-ряду

Для гідроксикоричних кислот характерна цис-транс-ізомерія. У розчині встановлюється рівновага між транс- і цис-формами. Ультрафіолет зрушує цю рівновагу вбік утворення цис-форм.

Цис-ізомери гідроксикоричних кислот є активаторами ростових процесів рослин, а транс-ізомери таких властивостей не мають.

У біогенезі гідроксикоричної кислоти головним попередником є амінокислота фенілаланін, з якої через деамінування за участю ензиму фенілаланін-дезамінази в рослині синтезується корична кислота, а через гідроксилування і метилювання утворюються деякі гідрокси- і метилпохідні.

Відомі два стереоізомери о-гідроксикоричної кислоти: одна має транс-конфігурацію і називається **кумаровою кислотою**, друга – цис-конфігурацію і називається **кумариноювою кислотою** (рис. 2.24). Тільки кумарова кислота може існувати у вільному стані, наприклад у різних видах алое. Кумаринова кислота циклізується у лактон кумарин, виявлений у багатьох рослинах.

Кавова кислота (3,4-дигідроксикорична), яка є дуже поширеною у природі, часто утворює димери (псевдодепсиди). Наприклад, **хлорогенова кислота** є псевдодепсидом кавової і хінної кислот.

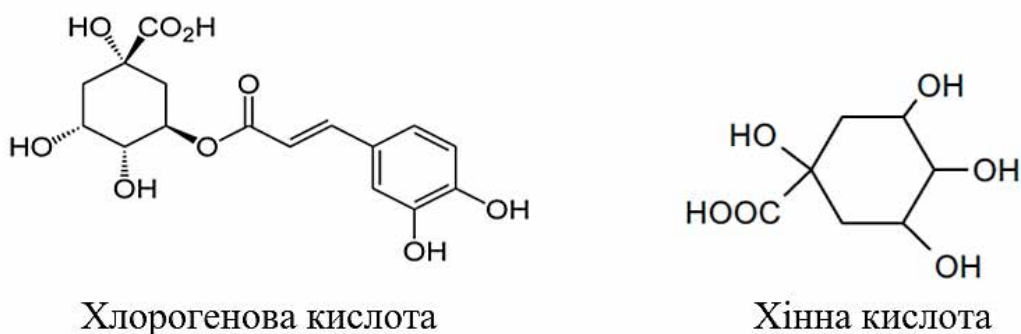


Рис. 2.24. Стереοізомери о-гідроксикоричної кислоти

Із тридепсидів кавової кислоти слід відмітити ізохлорогенову кислоту і цинарин.

Кавова кислота наявна практично в усіх рослинах, оскільки це проміжний продукт біосинтезу лігніну. Вона є однією з основних гідроксикоричних кислот, присутніх у вині.

Кавова кислота має слабкі бактеріостатичні властивості, виявляє протизапальну, гепатопротекторну та імунотропну дію. Метилкові ефіри кавової кислоти – ферулова та синапова кислоти – містяться у вищих рослинах.

Складним ефіром кавової та хінної кислот є хлорогенова кислота, яка широко представлена в рослинах, особливо в насінні соняшнику та зернах кави.

Саме присутність хлорогенової кислоти в насінні соняшнику обумовлює набуття темного забарвлення білками, які отримують із знежиреного насіння та додають до хлібобулочних виробів для підвищення біологічної цінності.

Хлорогенова кислота є важливою проміжною сполукою у біосинтезі фенолів. Вона значно поширена в рослинному світі, зокрема виявлена в яблуках, грушах, баклажанах, артишоку тощо.

Сумарний вміст кавової та хлорогенової кислот у кавових зернах складає до 6 %.

Щоденне споживання кави забезпечує надходження 0,5-1 г хлорогенової кислоти до організму людини. При цьому в організмі можуть відзначатися підвищені концентрації гомоцистеїну (цитотоксичний ефект), що, ймовірно, зумовлено високим вмістом хлорогенової кислоти.

Численними дослідженнями механізмів дії кавової кислоти на клітинному, тканинному та рівні цілого організму доведено, що за умов *in vitro* кавова і хлорогенова кислоти є високоефективними антиоксидантами.

Ферулова кислота трапляється в рослинах у вільному стані та в складі ефірів; має жовчогінну, антимікробну, антимікозну, гепатопротекторну дію, гальмує агрегацію еритроцитів. Поширена в родині Зонтичні.

Із аліциклічних кислот в рослинах іноді накопичуються в значних кількостях **хінна і шикімова кислоти**.

Шикімова кислота вперше була виділена із плодів зірчастого анісу. Вона відіграє важливу роль у біосинтезі ароматичних амінокислот, коричних кислот, флавоноїдів та інших фенольних сполук.

У рослинах зустрічаються гідроксикоричні спирти – похідні відповідних кислот: кумарової – кумаровий спирт, ферулової – коніферилловий, синапової – синаповий. Спирти звичайно не накопичуються, а, очевидно, використовуються при утворенні лігніну, мономерами якого вони є.

Гідроксикоричні кислоти можуть утворювати складні ефіри з органічними кислотами аліфатичного ряду. Так, кавава кислота утворює ефіри з яблучною та винною кислотами.

Перший ефір називають фазеоліновою кислотою, що присутня у листках квасолі.

Другий – цикориновою кислотою. Вона знайдена у листках цикорію.

У рослинах поширені ефіри гідроксикоричних кислот і цукрів, частіше глюкози. Гідроксикоричні кислоти входять до складу полісахаридів і білків. Наприклад, ферулова кислота знайдена у ксиланах пшеничного борошна й у полісахаридах ананасів.

Кумарини – це лактони, що утворюються при замиканні циклу між гідроксильною та карбоксильною групами в молекулі гідроксикоричної кислоти. При цьому бічний ланцюг кислоти має знаходитися в цис-формі, а гідроксил – в орто-положенні.

Кумарин – безбарвна кристалічна речовина з приємним запахом свіжоскошеного сіна. У вільному стані кумарин у рослинах не зустрічається. Він звичайно міститься у вигляді глікозидів (квітки і листки буркуну).

У трав'янистих рослинах у клітинному соку є глікозид, який містить орто-кумарову кислоту. Під час косої рослинні тканини ушкоджуються, порушується проникність мембран. Глікозиди з клітинного соку стикаються з ферментами цитоплазми. Від глікозидів відщепляються цукри, і кумарова кислота після транс-цис-ізомеризації утворює лактон-кумарин. При цьому трава, що в'яне, набуває запаху сіна.

У рослинах часто зустрічаються гідроксильовані кумарини в складі глікозидів. Наприклад, ескулетин з оплодня кінського каштана і скополетин із коренів скополії японської (рис. 2.25). Обидва ці кумарини мають Р-вітамінну активність та використовуються в медицині як засоби, що укріплюють стінки капілярів.

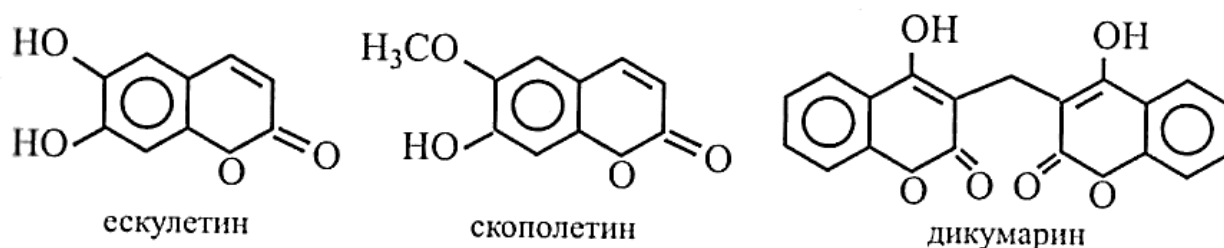


Рис. 2.25. Структурні формули гідроксильованих кумаринів

У буркуні білому знайдено дикумарин, який перешкоджає зсіданню крові. Цей та інші дикумарини використовуються як лікарські препарати, що запобігають утворенню тромбів.

2.3.4. Димерні сполуки

До димерних фенольних сполук відносять флавоноїди та ізофлавоноїди.

Флавоноїди – це біологічно активні речовини, в основі яких лежить дифенілпропановий фрагмент, із загальною формулою $C_6-C_3-C_6$.

Назва походить від латинського слова *flavus* – жовтий, тому що перші виділені флавоноїди мали жовте забарвлення.

Молекула флавоноїда складається з двох фенольних залишків (кілця А і В), з'єднаних пропановою ланкою (рис. 2.26), тому їх можна розглядати як похідні фенілпропаноїдів.

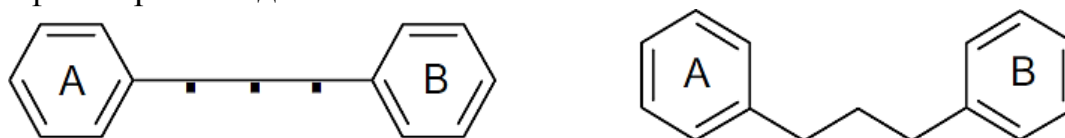


Рис. 2.26. Молекула флавоноїда

Приклади найбільш поширених флавоноїдів, які містяться в харчових продуктах, наведені в табл. 2.9.

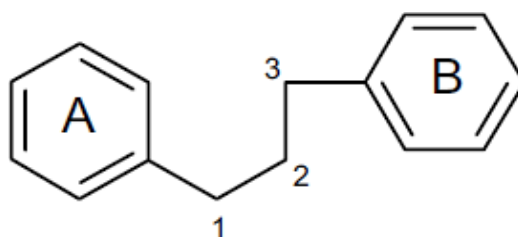
Флавоноїди мають різне положення фенольних радикалів у пропановому фрагменті. За цією ознакою їх поділяють на три основні групи:

- еуфлавоноїди;
- ізофлавоноїди;
- неофлавоноїди.

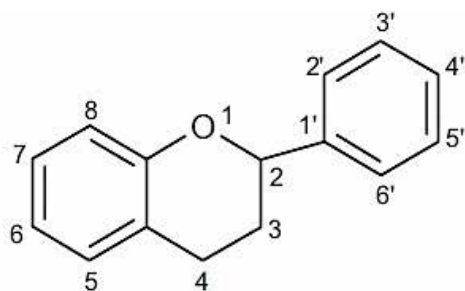
Таблиця 2.9. Рослинні джерела флавоноїдів

Клас флавоноїдів	Назва	Замісники	Природне джерело
Флаворон	Апігенін	5,7 – OH	петрушка, селера
	Рутин	5,7,3',4' – OH, 3-O-рутиноза	гречка, цитрусові
	Тангеретин	5,6,7,8,4'-OCH ₃	цитрусові
Флаванон	Нарингін	5,4'-OH	цитрусові
	Нарингенін	5,7,4'-OH	шкірка апельсину
Флавонол	Кемпферол	3,5,7,4'-OH	броколі, чай
	Кверцетин	3,5,7,3',4'-OH	цибуля, броколі, яблука, ягоди
Флаванонол	Таксифолін	3,5,7,3',4'-OH	фрукти
	Геністеїн	5,7,4'-OH	соєві боби
Ізофлаворон	Даїдзеїн	4'-OH, 7-O-глюкоза	соєві боби
	Пуерарин	7,4'-OH, 8-C глюкоза	кудзу
	(-)-Епікатехін	3,5,7,3',4' – OH	чай
Катехін	(-)-Епігалокатехін	3,5,7,3',4',5' – OH	чай
	(-)-Епігалокатехінгаллат	5,7,3',4',5' – OH, 3-галлат	чай
Антоціанідин	Ціанідин	3,5,7,3',4' – OH	вишня, суниця
	Дельфінідин	3,5,7,3',4',5' – OH	темні фрукти

I. група – еуфлавоноїди, або власне флавоноїди, або справжні флавоноїди, в яких кільце В приєднане по С-3 положенню пропанового ланцюга.

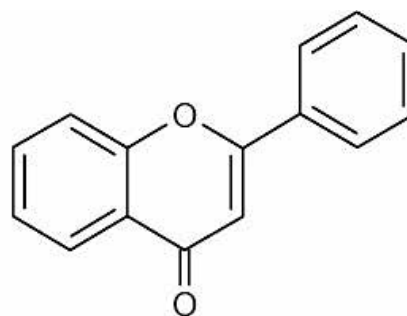


Якщо з кільцем А конденсується гетероцикл пірану, то утворюється флаван (фенілбензопіран). Окислений флаван має у складі молекули γ -пірон (рис. 2.28).



Флаван

(2-фенілхроман, 2-фенілбензопіран)



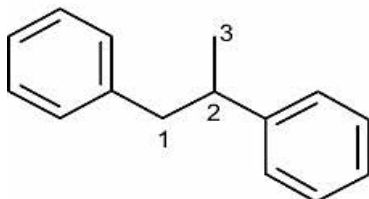
Флакон

(2-фенілхромон, 2-фенілбензо- γ -пірон)

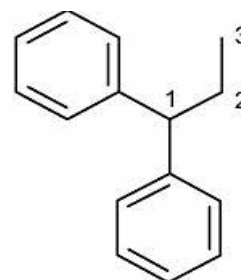
Рис. 2.28. Структурні формули еуфлавоноїдів

II. група – ізофлавоноїди, кільце В приєднане до другого вуглецевого атома пропанового фрагмента.

III. Група – неофлавоноїди, містять кільце В по С-1 положенню пропанового ланцюга (рис. 2.29).



Ізофлавоноїди



Неофлавоноїди

Рис. 2.29. Структурні формули груп димерних сполук

Класифікація еуфлавоноїдів

За ступенем окислення пропанового фрагмента та величиною гетероциклу еуфлавоноїди можна розділити на 10 класів (рис. 2.30).

Катехіни – безбарвні кристалічні речовини. На відміну від більшості інших флавоноїдів, вони глюкозидів не утворюють. Для них характерно

ацилювання гідроксильної групи (утворення галових ефірів при атомі C₃).

Катехіни – це найбільш відновлені флавоноїди, ідентифіковані у понад 200 видів рослин. Існує близько 18 їхніх ізомерів.

Загальне поняття походить від слова «катеху». Даним словом прийнято називати екстракт дерев акації, що широко використовується в якості харчової добавки, в'яжучого засобу, таніну та барвника. Його добувають із декількох видів акації, але особливо з дерева Сенегалія катеху шляхом кип'ятіння деревини в воді і випарюванням отриманого екстракту.

Похідні флавану

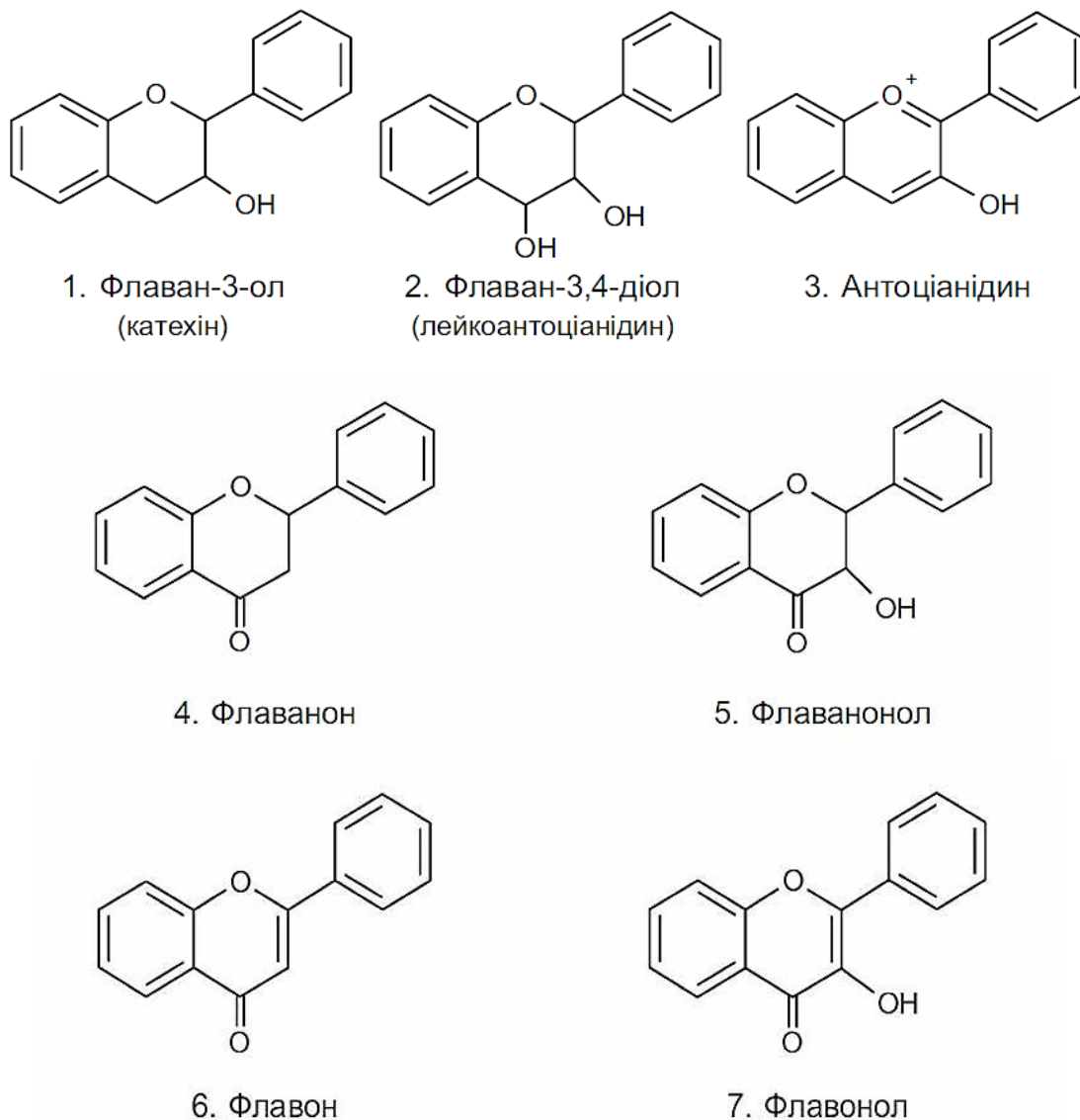


Рис. 2.30. Класи еуфлавоноїдів

Лідером за вмістом катехінів є листки і пагони чаю (до 30 % у перерахунку на масу сухої речовини), у яких виявлено епікатехін (ЕК), епікатехін-3-галат (ЕКГ), епігалокатехін (ЕГК), епігалокатехін-3-галат (ЕГКГ), катехін і галокатехін (ГК). Найбільший вміст (65 % від загального вмісту) складають ЕГКГ. Так, у склянці зеленого чаю міститься 100-200 мг ЕГКГ. Інші катехіни

присутні у незначній кількості. У чорному та оolong чаї катехинів міститься менше, ніж у зеленому, що пов'язано з особливостями обробки чайних листків після збору врожаю.

У великих кількостях катехіни виявлені в багатьох плодах і ягодах (яблука, айва, абрикоси, персики, сливи, вишні, суниця, смородина, малина, кінський біб та ін.). Вони також містяться в чорному шоколаді.

Танін – загальна назва ізомерів одного з катехинів, який присутній в білому, жовтому і зеленому чаї в більшій концентрації, ніж в чорному, що пов'язано з процесами окислення при ферментації чорного чаю.

Окислювальні перетворення катехинів відіграють важливу роль у виробництві какао, чаю, вина. Це пов'язано з тим, що продукти окислення катехинів мають характерний приємний, слабо терпкий смак і забарвлення. Катехіни володіють найбільш високою вітамінною активністю порівняно з усіма іншими групами флавоноїдних сполук.

Катехіни добре розчинні у воді, мають слабкий терпкий смак, легко окислюються на світлі, при нагріванні, особливо в лужному середовищі (рис. 2.31) під дією окислювальних ферментів (фенолоксидази і пероксидази).

Катехіни володіють високою біологічною активністю. Вони знищують вільні радикали, тим самим перешкоджаючи старінню організму і сприяючи профілактиці онкологічних захворювань. Також здатні абсорбувати холестерин, знижуючи ризик виникнення атеросклерозу, тромбозу, інфарктів та інсультів.

Катехіни сприяють профілактиці цукрового діабету, так як допомагають організму регулювати рівень цукру в крові. Вони регулюють проникність капілярів і збільшують пружність їхніх стінок, а також допомагають більш ефективному використанню організмом аскорбінової кислоти (вітаміну С). Тому катехіни використовують при лікуванні захворювань, пов'язаних з порушеннями функцій капілярів, набряках судинного походження і т. д.

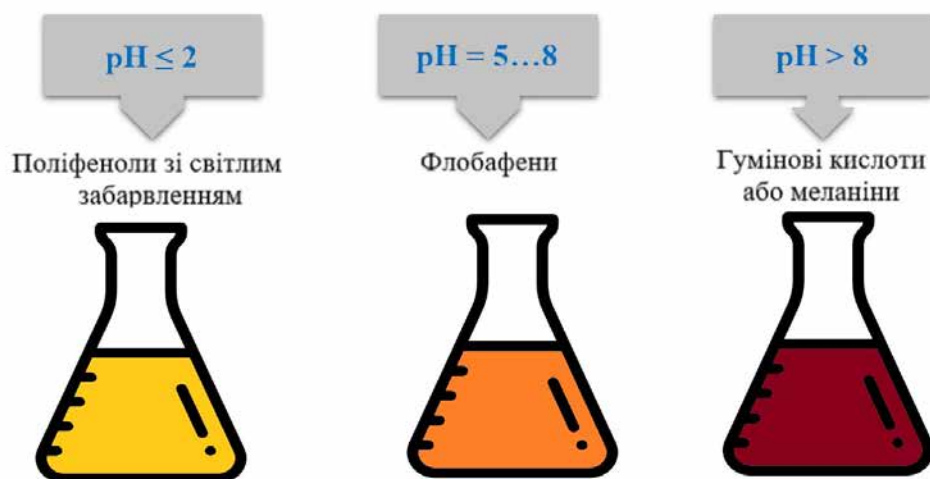


Рис. 2.31. Залежність забарвлення розчинів катехинів від pH середовища

Катехіни здатні з'єднувати такі метали, як свинець, хром, олово, кадмій і виводити їх з організму.

Будучи сильними антиоксидантами, катехіни сприяють прискоренню обміну речовин і збільшенню витрат енергії, а також перешкоджають поглинанню жирів організмом.

Лейкоантоціани – продукти подальшого окислення катехінів. Вони зустрічаються в плодах та овочах разом із катехінами, але їхній вміст значно вищий. На думку вчених, саме лейкоантоціани відповідають за небажану зміну забарвлення плодів у процесі консервування (рис. 2.32).

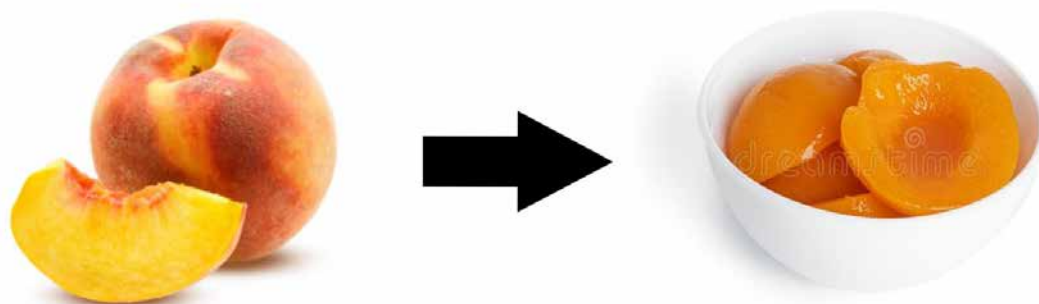


Рис. 2.32. Зміни в харчових продуктах при консервуванні під дією лейкоантоціанів

Як і катехіни, лейкоантоціани легко окислюються і утворюють продукти полімеризації у вигляді конденсованих дубильних речовин.

Лейкоантоціани змінюють забарвлення залежно від температури. Так, при 135 °C вони мають жовтий колір, при 165 °C – винно-червоний, вище 225 °C – синьо-сірий, при 260 °C – чорний. При нагріванні вони перетворюються в лейкоантоціанідини.

Лейкоантоціанідини – сполуки, що за структурою близькі до катехінів, часто їх супроводжують та є похідними флаван-3,4-діола. Вони містять три асиметричні атоми вуглецю (C_2 , C_3 і C_4) та, в зв'язку з цим, кожен із лейкоантоціанідинів може бути представлений 8 ізомерами і 4 рацематами.

Лейкоантоціанідини є лабільними сполуками, що легко окислюються до відповідних антоціанідинів при нагріванні з кислотами. Ця реакція використовується для виявлення лейкоантоціанідинів у рослинах. Подібно до катехінів, вони існують у вільному (не зв'язаному з цукрами) стані, але, на відміну від них, не утворюють галоїльних ефірів.

У природі найбільше відомі такі сполуки: лейкоціанідин ($R = OH$, $R_1 = H$), лейкопеларгонідин ($R = R_1 = H$) та лейкодельфінідин ($R = R_1 = OH$). Лейкоантоціанідини дуже широко поширені в рослинах. Зазвичай вони супроводжуються оліго- і полімерними формами, що також ускладнює їх виділення та ідентифікацію. Лейкоантоціанідини, як і катехіни, зменшують проникність стінок капілярів (Р-вітамінна дія).

Лейкоантоціанідинам відводиться важлива роль в утворенні забарвлення білих столових вин (коричневого).

Антоціани (від грецьк. «антос» (квітка) та «ціанос» (лазурний, блакитний) – найважливіші пігменти рослин (рис. 2.33, табл. 2.10).

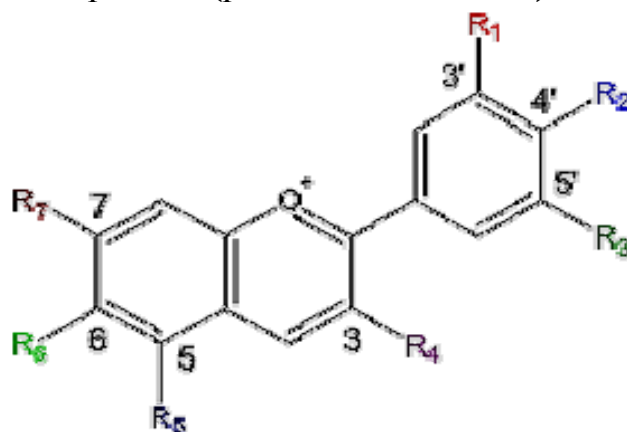


Рис. 2.33. Загальна структура антоціанів

Таблиця 2.10. Будова антоціанів

Аглікони	Замісники в положеннях						
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
Аурантинідин	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-OH	-OH
Ціанідин	-OH	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH
Дельфінідин	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-H	-OH
Европінідин	-OCH ₃	-OH	-OH	-OH	-OCH ₃	-H	-OH
Лютеолінідин	-OH	-OH	-H	-H	-OH	-H	-OH
Пеларгонідин	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH
Мальвідин	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OH
Пеонідин	-OCH ₃	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH
Петунідин	-OH	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OH
Розинідин	-OCH ₃	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OCH ₃

Антоціани забарвлюють пелюстки квітів, плоди, іноді листки в блакитний, синій, рожевий, червоний, фіолетовий кольори з різними відтінками і переходами. Їх також називають рослинними хамелеонами. Всі антоціани присутні в рослинах у вигляді глікозидів. При гідролізі антоціани розкладаються на глюкозу і забарвлений аглікон, який називається **антоціанідином**. Антоціани розчиняються у воді і містяться в клітинному соку.

Представниками антоціанів є енін, кераціанін, бетанін.

Енін міститься в соку червоного винограду. При гідролізі він розкладається на глюкозу та антоціанідин мальвідин (рис. 2.34). Енін є червоним харчовим барвником, який отримують із відходів первинних стадій виноробства та виробництва соків (виноградних вичавок). Його використовують у кондитерській галузі, у лікерогорілчаному виробництві, а також для фарбування безалкогольних напоїв.

Енін=глюкоза+мальвідин



Рис. 2.34. Енін як представник антоціанів

Кераціанін зустрічається у вишні. Він містить глюкозу, рамнозу і цианідин, який також є агліконом антоціанів чорної смородини, малини, брусниці, сливи (рис. 2.35).

Кераціанін =

глюкоза+рамноза
+цианідин



Рис. 2.35. Кераціанін як представник антоціанів

Бетанін міститься в коренеплодах столового буряку. Він складається із глюкози та азотвмісного аглікону бетацианіну (рис. 2.36).

Бетанін запобігає утворенню та росту ракових клітин, сприяє засвоєнню білків, поліпшує жировий обмін, попереджує розвиток атеросклерозу.

Бетанін =глюкоза + бетацианін



Рис. 2.36. Бетанін як представник антоціанів

Особливістю будови антоціанідинів є наявність у гетероциклічному кільці чотиривалентного кисню (оксонію) і вільної позитивної валентності.

У наш час відомо понад 20 антоціанідинів, серед яких найбільш поширені чотири: пеларгонідин, цианідин, дельфінідин і мальвідин (метильоване похідне дельфінідину).

Антоціанідини частіше глікозильовані біля С-3, рідше в інших положеннях. Якщо глікозиди утворюються приєднанням двох цукрів, то це відбувається біля С-3 і С-5.

Як моносахариди в антоціанах зустрічаються глюкоза, галактоза, рамноза, ксилоза, рідше арабіноза, а в якості дисахаридів – найчастіше рутиноза, софороза, самбубіоза. Іноді антоціани містять розгалужені трисахариди.

В який колір антоціани забарвлять рослину, залежить від багатьох чинників. В першу чергу забарвлення визначають структура і концентрація антоціанів (підвищується в умовах стресу). Концентрація антоціанів у клітинному соку може змінюватися в широкому діапазоні – від 0,01 до 15 %. Наприклад, у звичайній синій волощі міститься 0,05 % антоціану цианіну, а в темно-пурпуровій його 13-14 %, це ж стосується й інших рослин.

Також важливим чинником, що впливає на забарвлення антоціанів, є рН клітинного соку. Це пов'язано з тим, що в молекулах антоціану є вільна валентність. Зазвичай у кислому середовищі антоціани мають червоний колір різної інтенсивності і відтінків, а в лужному – синій.

Такі зміни в забарвленні антоціанів можна спостерігати, додаючи кислоту або луг до кольорового соку смородини, вишні, столового буряку або червонокочанної капусти. У природі різких змін рН клітинного соку не відбувається, тому цей чинник не відіграє великої ролі у забарвленні антоціанів. Але можна зауважити, що деякі рожеві і червоні квіти при в'яненні синіють, що вказує на зміну рН у клітинах, що відмирають.

В клітинах епідермісу червонокочанної капусти міститься пігмент рубробрасилхлорид. В окремих інтенсивно забарвлених клітинах вміст його буває настільки високим, що при низькій температурі пігмент виділяється у вигляді кристалів.

При значенні рН середовища 2,4...4 капуста має пурпурове забарвлення, 4...6 – фіолетове, 6...7 – синє, 7...8 – зелене.

Однак рН у вакуолях може варіюватися від 4 до 6 і, отже, появу синього забарвлення в більшості випадків не можна пояснити впливом рН середовища. Так, велике значення в забарвленні квітів і плодів має здатність антоціанів до хелатоутворення з іонами металів.

Комплекси антоціанів з іонами алюмінію, заліза, магнію, молібдену, вольфраму, стабілізовані копігментами (в основному флавонами і флавонолами), називаються металоантоціанінами (рис. 2.37).

Флаванони – сполуки, що мають нестійке дигідро- γ -піронове кільце, яке легко розкривається під дією кислот і лугів, у результаті чого утворюються халкони. Вони є оптично активними речовинами з асиметричним атомом карбону C_2 , тому мають два оптичних ізомери та рацемат. У рослинах зазвичай містяться у вигляді лівообертальних форм.

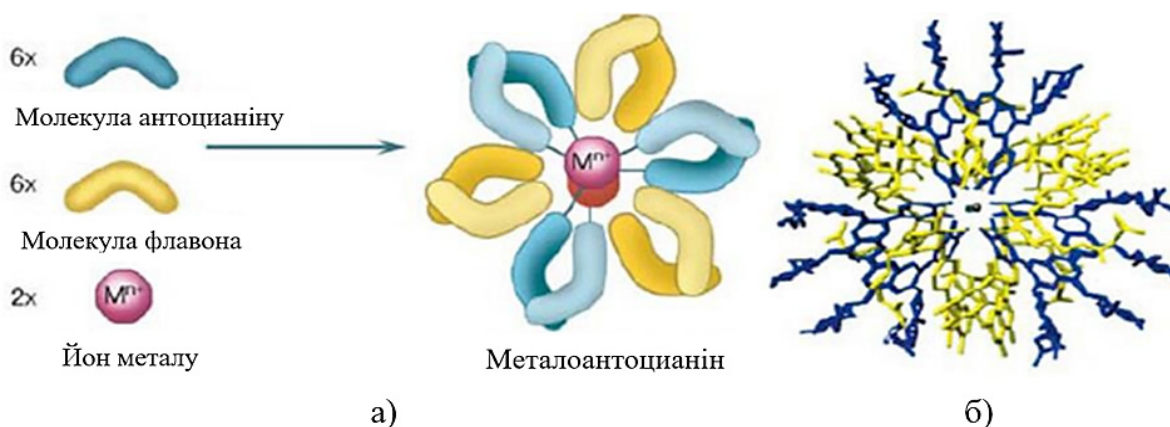


Рис. 2.37. Схема утворення металоантоціаніну з шести молекул антоціану, флавонолу і двох іонів металу (а). Просторова структура протоціаніну, виділеного з пелюсток волошки (б)

Флаванололи також нестійкі сполуки, саме тому вони не накопичуються у значній кількості в рослинах, відновлюючись до лейкоантоціанідинів, містять два асиметричних атоми карбону (C_2 та C_3), тому зустрічаються у вигляді чотирьох ізомерів та двох рацематів. Існують, як правило, у формі агліконів.

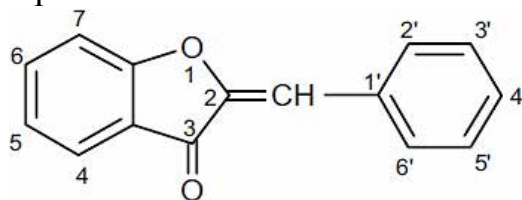
Флаванони і флаванололи – це безбарвні фенольні сполуки. Багаті ними цитрусові плоди, в яких містяться нарингенін, гесперидин і ерідиктол.

Флаволи – найпоширеніша група флавоноїдів, до якої входять як незаміщені та заміщені сполуки, так і конденсовані системи (наприклад, флаволігнани гепатопротекторної дії). Це пігменти, що мають жовте забарвлення та містяться у багатьох плодах і овочах. Флаволи є попередниками антоціанів.

Флаволи належать до численної групи сполук, причому у 50 % з них аглікони представлені кемферолом та кверцетином. Їх різноманітність обумовлена наявністю метокси- (1–8 метоксильних груп), моно-, диметилендіокси- та глікозильованих похідних.

Флаволи та флаванололи присутні у вигляді як О-, так і С-глікозидів. Флаванололи відрізняються від флавонів наявністю гідроксильної групи, також вони володіють сильними бактерицидними властивостями. Найчастіше в плодах і овочах із флаванололів міститься кверцетин, кемферол, рутин і мірицетин. Кверцетин – найпоширеніший флаванол, що надає золотистий колір шкірці цибулі, обліпсї.

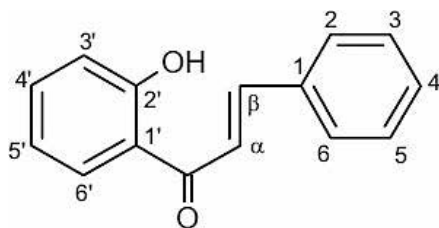
Клас **ауронів**, які мають п'ятичленний гетероцикл, можна розглядати як похідні 2-бензиліденкумарона.



8. Аурон

Аурони – сполуки яскраво-жовтого кольору, які можуть утворюватися із відповідних халконів під дією рослинного ферменту халконази. Ці сполуки

Флавоноїди з відкритим пропановим фрагментом називаються халкони та дигідрохалкони.



Chemical structure of 2-(2-phenyl-2-oxoethyl)-1-phenylethan-1-ol, showing a benzene ring attached to a carbon atom that is also bonded to a hydroxyl group and a carbonyl group, which is further connected to a phenyl ring.

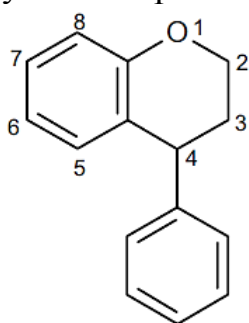
10. Дигідроалкон

Дигідрохалкони відносно рідко зустрічаються в рослинах, існують у вигляді агліконів, глікозидів, метокси- та піранопохідних.

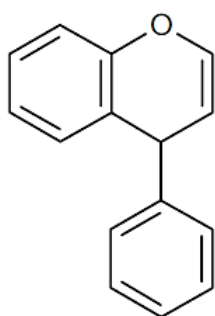
У кислому середовищі халкони та дигідрохалкони перетворюються на флаванони.

В основі класифікації ізофлавоноїдів лежить ступінь окислення пропанового фрагмента і характер гетероциклу. Ізофлавоноїди поділяють на прості й конденсовані. До простих ізофлавоноїдів належать ізофлавани, ізофлаванони, ізофлаволи, ізофлаволини; до конденсованих – куместани, птерокарпани, ротеноїди тощо.

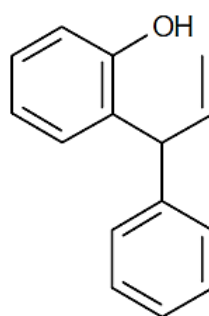
Серед неофлавоноїдів зустрічаються підкласи флавану, флавону, халкону. Внаслідок заміщення С-4 положення замість γ -пірону в групі трапляються сполуки з α -піроновим гетероциклом (рис. 2.38).



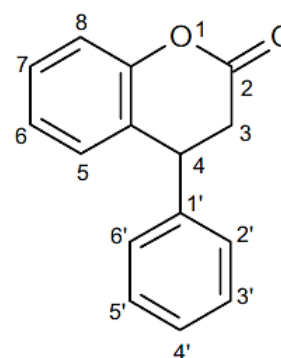
Неофлаван



Неофлаван



Неохалкон



4-Фенілбензо-
-α-пірон
(4-фенілкумарин)

189

Флавоноїди містять у молекулі реакційноздатні фенольні радикали та карбонільну групу. Завдяки цьому вони беруть участь у різноманітних метаболічних процесах, що зумовлює їхню біологічну активність.

Усі природні флавоноїди малотоксичні, вони виявляють широкий спектр фізіологічної дії на організм людини: беруть участь в окисно-відновних процесах, реакціях імунітету, зумовлюють протизапальну, сенсibiliзуючу, протипухлинну, радіозахисну дію. Більшість флавоноїдів, особливо катехіни, мають високий рівень антиоксидантної активності.

2.3.5. Полімерні сполуки

До полімерних фенольних сполук належать дубильні речовини (таніни), лігніни, меланіни, гумінові кислоти.

Дубильні речовини (таніни) – це полімерні фенольні сполуки, які накопичуються у корі та деревині дуба, евкаліпта, каштана, у кореневищах щавлю, багатьох плодах (айва, яблука, хурма, виноград), листках чаю тощо.

Дубильні речовини можуть викликати отруєння, однак їх гіркий смак запобігає поїданню рослин з високим вмістом танінів травоядними тваринами.

Природні дубильні речовини, як правило, погано ідентифікуються, вони є складною сумішшю близьких за складом сполук з молекулярною масою 500-5000, інколи до 20000. Більшість танінів – це поліфенольні сполуки з протейнозв'язуючими властивостями, що не характерно для більшості поліфенолів. Утворення танін-білкових комплексів пов'язано зі змінами рН середовища. У клітинах таніни локалізовані у вакуолях у розчиненому стані. При пошкодженні тонопласту таніни за дії ферментів цитоплазми окиснюються і перетворюються на нерозчинні флобафени – аморфні сполуки коричнево-червоного кольору.

За будовою таніни класифікують на дві групи: **гідролізовані** та **конденсовані (проантоціанідини)**.

Гідролізовані (галотаніни, елаготаніни) – розпадаються за умов кислотного чи ензиматичного гідролізу. Галотаніни та елаготаніни – складні ефіри галової та елагової кислоти і глюкози.

Конденсовані таніни не розпадаються за дії кислот, а утворюють нерозчинні у воді продукти полімеризації катехінів, лейкоантоціанідів та інших відновлених форм флавоноїдів. Продуктами деполімеризації конденсованих танінів є переважно цианідин або дельфінідин, саме тому їх можна класифікувати як процианідини або продельфінідини.

Таніни беруть участь в окиснювально-відновних реакціях, є переносниками кисню в рослинах. Здатність до легкої віддачі електронів і протонів робить їх активними нейтралізаторами вільних радикалів. Дубильні речовини запобігають розвитку неконтрольованого самоокиснення ліпідів та накопиченню токсичних ліпідних пероксидів, епоксидів.

Лігнін – міститься в здерев'янілих рослинних тканинах поряд з целюлозою і геміцелюлозою.

Лігнін не є індивідуальною сполукою суворо певного складу. Він інкрустує целюлозні фібрили і тим самим бере участь у створенні опорних елементів

рослинних тканин. Характер зв'язку між лігніном і вуглецевими компонентами деревини ще не встановлено.

За своєю хімічною природою лігнін – тривимірний полімер фенольної природи. При окисленні нітробензолу в лужному середовищі лігнін розщеплюється з утворенням ароматичних альдегідів: ваніліну, бузкового альдегіду і п-оксибензальдегіду.

Меланіни – фенольні полімери, будова яких до кінця не з'ясована. Вони пофарбовані в чорний або коричнево-чорний колір.

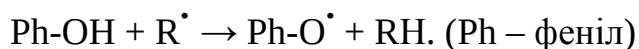
2.3.6. Хімічні та біотехнологічні властивості фенольних сполук

Хімічні властивості фенольних сполук в значній мірі визначаються наявністю в молекулі бензольних кілець, гідроксильних груп, а також вуглецевих бічних радикалів. Серед найважливіших хімічних властивостей: **ефіроутворення, окиснення, полімеризація, конденсація.**

Одна з найважливіших функцій цих речовин – участь в окисно- відновних процесах. Похідні фенольних сполук у вигляді убіхінонів є переносниками водню (електрона) у нормальному дихальному ланцюгу, локалізованому в мітохондріях. Вони вбудовані в неї на ділянці між флавопротеїдами і цитохромною системою.

Антиоксидантна активність флавоноїдів (як багатоатомних фенолів рослинного походження) полягає в швидкому перехопленні неспареного електрону радикалів, які утворюються в процесах окиснення ліпідів клітинних мембран (точніше ненасичених вищих карбонових кислот, які входять до їх складу). Утворений новий радикал фенокисьного типу має малу активність в подальшій передачі радикалів по ланцюгу (обрив ланцюгу).

Це обумовлено його делокалізацією в молекулі та стеричному екрануванні. Утворюються стабільні фенокисьні радикали. Таким чином ланцюг окиснення та псування жирів переривається. Молекула флавоноїду Ph-OH є відновником (донор електронів) по відношенню до радикалу R. і переходить в радикальну (окиснену) форму Ph-O:



Чим більша кількість OH груп в структурі флавоноїду, тим вище його здатність до окиснення (антиоксидантна активність). Крім цього, на антиоксидантну активність впливають наявність карбонільної групи та подвійні зв'язки. Так, дослідження антиоксидантної активності кверцетина показали: спочатку відбувається окиснення OH груп кільця В (послідовний відрив двох електронів від кожної OH групи), потім окиснення гідроксильної групи в кільці С, в кінці відбувається окиснення OH груп кільця А (рис. 2.39).

Дослідження антиоксидантної активності флавоноїдів проводять із залученням методів електрохімії (роблять вольтамперограми, кількість піків відповідає кількості активних центрів). Показано, що найбільше активними в окисно-відновних реакціях є флавоноїди, в складі яких містяться OH групи в кільцях В і С, а також подвійний зв'язок С₂-С₃. Перетворення пірокатехінового угруповання в кільці В (дві гідроксильні групи в *орто*-положенні) в

пірогалольне (три OH-групи) приводить до збільшення антиоксидантної активності, а зниження кількості OH-груп в кільці В до однієї – до зменшення.

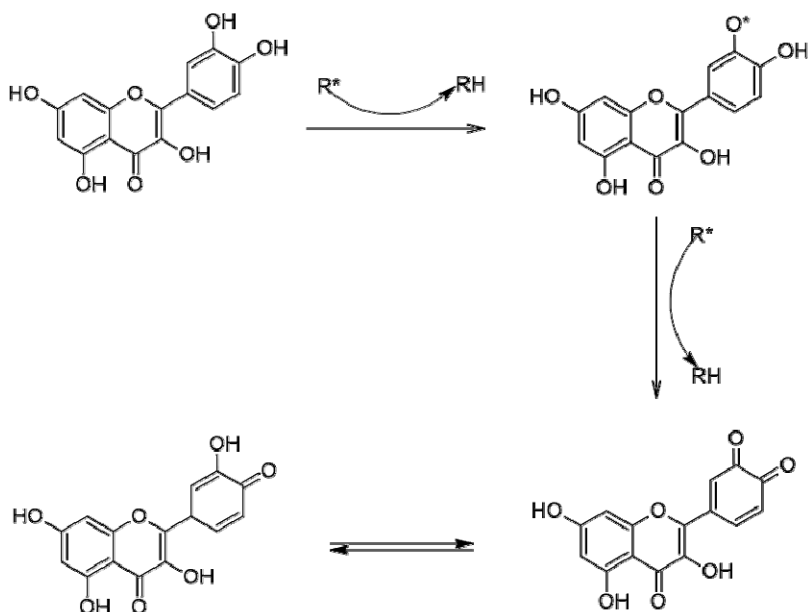


Рис. 2.39. Стабілізація радикалу кверцетину

Питання для самоперевірки

1. Дайте характеристику фенольним сполукам.
2. Назвіть основні класифікації фенольних сполук.
3. Охарактеризуйте мономерні сполуки C_6 -ряду.
4. Охарактеризуйте мономерні сполуки C_6-C_1 -ряду.
5. Охарактеризуйте мономерні сполуки C_6-C_3 -ряду.
6. Що таке димерні сполуки?
7. Дайте характеристику флавоноїдам.
8. Охарактеризуйте такі сполуки: катехіни, антоціани, флавони.
9. До яких сполук відносять дубильні речовини?
10. Дайте характеристику хімічним та біологічним властивостям фенольних сполук.

Тема 2.4. Харчові кислоти. Характеристика. Властивості

2.4.1. Харчові кислоти. Поняття

Харчові кислоти – це різноманітна за своїми властивостями група речовин органічної і неорганічної природи.

Склад і особливості будови харчових кислот різні і залежать від специфіки харчового об'єкта, а також від природи кислотоутворення.

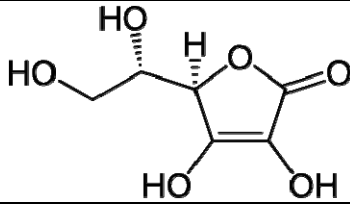
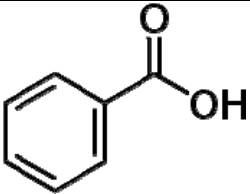
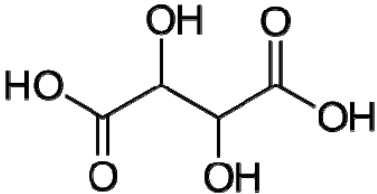
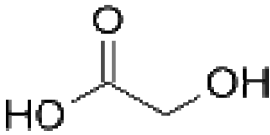
В більшості рослинних об'єктів знайдені нелеткі моно- і трикарбонові кислоти, насичені і ненасичені, в тому числі гідрокси- та оксокислоти.

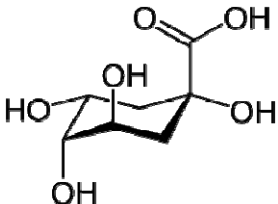
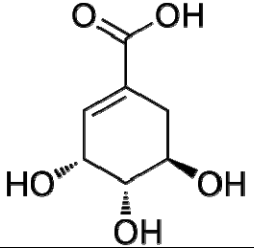
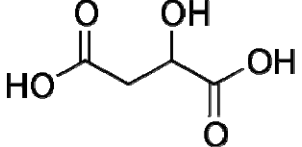
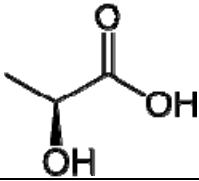
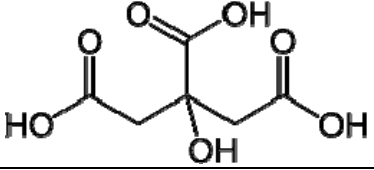
В продуктах переробки плодів можуть бути виділені леткі кислоти – мурашина і оцтова. Кислотність молока і молочних продуктів формується як за рахунок молочної кислоти, яка утворюється в результаті біохімічних перетворень лактози молока, так і за рахунок інших кислот та кислих солей, що містяться в молоці, а також кислотних груп казеїну.

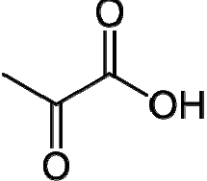
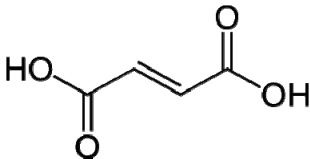
До групи органічних харчових кислот відносяться також амінокислоти, які входять до складу білків, і вищі карбонові кислоти, які є структурними компонентами ліпідів.

Назви і формули деяких кислот, які найчастіше зустрічаються в харчових продуктах, наведені в табл. 2.11.

Таблиця 2.11. Основні харчові кислоти

Назва кислоти	Назва солі	Формула
Аскорбінова	Аскорбат	
Аспарагінова	Аспартат	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Бензойна	Бензоат	
Винна	Тартрат	
Гліколева	Гліколят	

Назва кислоти	Назва солі	Формула
Хінна	Хінат	
Шикимова	Шикимат	
Яблучна	Малат	
Бурштинова	Сукцинат	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
Гліцеринова	Гліцерат	$\text{CH}_2\text{OHCHONCOOH}$
Молочна	Лактат	
Хлоридна	Хлорид	HCl
Сульфатна	Сульфат	H_2SO_4
Ортофосфатна	Ортофосфат	H_3PO_4
Лимонна	Цитрат	
Ізолимонна	Ізоцитрат	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{CH—COOH} \\ \\ \text{CH(OH)—COOH} \end{array}$
Мурашина	Форміат	HCOOH

Назва кислоти	Назва солі	Формула
Піровиноградна	Піруват	
Піроглутамінова	Піроглутамат	
Оцтова	Ацетат	$\text{CH}_3\text{--COOH}$
Фумарова	Фумарат	
Щавлева	Оксалат	HOOC--COOH

Основні джерела харчових кислот – рослинна сировина і продукти її переробки. Органічні харчові кислоти містяться в більшості рослин – ягодах, фруктах, овочах, в тому числі в коренеплодах, листяній зелені. Разом з вуглеводами і ароматичними сполуками вони формують смак і аромат плодів і, як наслідок, продуктів їх переробки.

Основні харчові кислоти фруктів, ягід та овочей представлено у табл. 2.12.

Таблиця 2.12. Основні харчові кислоти окремих фруктів, ягід та овочів

Рослинна сировина	Основні кислоти
Фрукти, ягоди	
Абрикоси	Яблучна, лимонна
Авокадо	Винна
Айва	Яблучна (без лимонної)
Ананаси	Лимонна, яблучна
Апельсини	Лимонна, яблучна, щавлева
Апельсинова шкірка	Яблучна, лимонна, щавлева
Банани	Яблучна, лимонна, винна, сліди оцтової та мурашиної
Виноград	Яблучна і винна (3:2), лимонна, щавлева
Вишня	Яблучна, лимонна, винна, бурштинова, хінна, шикимова, гліцеринова, гліколева
Грейпфрут	Лимонна, винна, яблучна, щавлева,
Груші	Яблучна, лимонна, винна, щавлева

Рослинна сировина	Основні кислоти
Ожина	Ізолимонна, яблучна, молочно-ізолимонна, шикимова, хінна, сліди лимонної і щавлевої
Полуниця (Суниця)	Лимонна, яблучна, шикимова, бурштинова, гліцерінова, гліколева, аспарагінова
Журавлина	Лимонна, яблучна, бензойна
Агрус	Лимонна, яблучна, шикимова, хінна
Лимони	Лимонна, яблучна, винна, щавлева
Лимони	Лимонна, яблучна, винна, щавлева (без ізолимонної)
Персики	Яблучна, лимонна
Сливи	Яблучна, винна, щавлева
Смородина	Лимонна, винна, яблучна, бурштинова
Фініки	Лимонна, яблучна, оцтова
Чорниці	Лимонна, яблучна, гліцерінова, лимоннояблучна, гліколева, бурштинова, глюкуронова, галактуринона, хінна, глутамінова, аспарагінова.
Яблука	Яблучна, хінна, α -кетоглутарова, щавлевооцтова, лимонна, піровиноградна, фумарова, молочна, бурштинова
Овочі	
Боби	Лимонна, яблучна, невеликі кількості бурштинової і фумарової
Брокколи	Яблучна і лимонна (3:2), щавлева, бурштинова
Гриби	Кетостеаринова, фумарова, алантоїнова
Горох	Яблучна
Картопля	Яблучна, лимонна, щавлева, фосфатна, піроглутамінова
Морква	Яблучна, лимонна, ізолимонна, бурштинова, фумарова
Помідори	Лимонна, яблучна, щавлева, бурштинова, гліколева, винна, фосфатна, соляна, сульфатна, фумарова, галактуринона
Ревінь	Яблучна, лимонна, щавлева

Концентрації окремих органічних кислот в різних плодах і ягодах неоднакові.

Цитрусові плоди містять переважно лимонну кислоту і невеликі кількості яблучної. Вміст останньої в апельсинах становить 10...25 %, в мандаринах – до 20 %, в грейпфрутах і лимонах – до 5 % за відношенням до загальної кислотності. На відміну від плодів, в шкірці апельсинів міститься значна (приблизно 0,1 %) кількість щавлевої кислоти.

Лимонна кислота є основною також в кислотному спектрі ананасів, де її вміст – 85 %. Частка яблучної кислоти в цих плодах становить близько 1 %.

Домінуючою кислотою у складі кісточкових плодів є яблучна, вміст якої в їх кислотному спектрі складає від 50 до 90 %.

В кислих сортах яблук яблучна кислота становить більше 90 % від загальної кислотності, в черешні та вишні її концентрація досягає 85...90 %, в сливах (в залежності від сорту) – від 35 до 90 %. В числі інших кислот в цих плодах – лимонна і хінна.

Понад 90 % кислотності припадає на яблучну, лимонну і хінну кислоти в таких плодах як персики і абрикоси, причому співвідношення яблучної і лимонної кислот може коливатись в широкому діапазоні, що в деяких випадках пов'язують зі зміною вмісту цих кислот в плодах в процесі дозрівання. Встановлено, наприклад, що при дозріванні персиків кількість яблучної кислоти в них значно збільшується, а лимонної – зменшується. На відміну від інших плодів, у винограді основною є винна кислота, яка становить 50...60 % від загальної кислотності. Залишок припадає на яблучну (25...30 %) та лимонну (до 10 %) кислоти. В процесі дозрівання винограду вміст яблучної кислоти зменшується інтенсивніше, ніж винної.

В більшості видів ягід, за винятком винограду, агрусу, чорниці та ожини, переважає лимонна кислота. Так, в полуниці її частка становить 70...90 %, в смородині – 85...90 %. Вміст яблучної кислоти в цих ягодах – 10...15 %. В ожині 65...85 % становить ізолимонна кислота, а у складі агрусу – 45 % яблучної і лимонної і 5...10 % шикимової кислот.

Деяка кількість кислот в плодах і ягодах може знаходитись у вигляді солей. Їх вміст, наприклад, в лимонах, становить до 3 %, а в окремих видах груш – 20...30 %.

На відміну від більшості органічних кислот у складі плодів і ягід, молочна кислота утворюється, очевидно, тільки мікробіологічним шляхом.

Кислотний спектр овочів представлений, переважно, тими ж органічними кислотами, співвідношення яких коливається в значних межах. Поряд з вже відомими, в овочах знайдені янтарна, фумарова, піроглутамінова і деякі інші кислоти різної будови.

Відмінною особливістю томатів є наявність в них неорганічних кислот – ортофосфатної, сульфатної та хлоридної.

У молоці і молочних продуктах основною органічною кислотою є молочна кислота, утворення якої пов'язане з біохімічним перетворенням молочного цукру – лактози під дією молочнокислих бактерій.

За участю в цьому процесі гомоферментативних молочнокислих бактерій молочна кислота є практично єдиним продуктом реакції. У випадку гетероферментативних ароматоутворюючих молочнокислих бактерій, поряд з молочною з'являється оцтова і пропіонова кислоти, а також інші продукти бродіння – етанол, етилетаноат.

Встановлено, що харчові кислоти характеризуються позитивною біологічною дією. Так, бензойна кислота проявляє антисептичну дію, уронові кислоти та їх похідні виводять з організму продукти обміну речовин, солі важких металів, радіонукліди, холестерин, лимонна та деякі інші кислоти знижують ризик синтезу в організмі канцерогенних нітрозамінів, а отже, і ризик розвитку онкологічних патологій.

Органічні кислоти ягід, фруктів, плодів стимулюють соковиділення в шлунково-кишковому тракті і таким чином покращують травлення, зменшують ризик розвитку багатьох шлунково-кишкових захворювань. Для різних кислот виявлені деякі інші ефекти дії.

У зв'язку з ефективною біологічною дією сформувався напрям використання органічних кислот як харчових добавок та під час виробництва функціональних харчових продуктів, в тому числі напоїв.

Крім цього, значення харчових кислот в харчуванні людини визначається їх енергетичною цінністю та участю в обміні речовин. Основна біологічна функція органічних кислот, що входять до складу їжі, пов'язана з участю їх у процесах травлення.

2.4.2. Властивості харчових кислот

Кислий смак харчового продукту зумовлюють йони Гідрогену, які утворюються в результаті електролітичної дисоціації кислот та кислих солей, що містяться в цьому продукті. Активність йонів Гідрогену (активна кислотність) характеризується показником рН (від'ємний десятковий логарифм концентрації йонів Гідрогену). Значення рН для деяких рідких харчових продуктів наведені у табл. 2.13.

Таблиця 2.13. Значення рН для деяких рідких харчових продуктів

Харчовий продукт	Значення рН
Апельсиновий сік	3,2...3,5
Ананасовий сік	3,6
Виноградний сік	3,2
Грейпфрутовий сік	3,1
Банановий нектар	3,66
Пиво	4,2...4,6
Молоко	6,6...6,8
Згущене молоко	6,1...6,4
Йогурт	4,0...4,3
Какао (напій)	6,3...6,4

Практично всі харчові кислоти – слабкі електроліти, у водних розчинах незначно дисоціюють. Крім того, у харчовій системі можуть знаходитися буферні речовини, у присутності яких активність йонів Гідрогену буде зберігатися приблизно однаковою у зв'язку з рівновагою дисоціації слабких електролітів. Прикладом такої системи є молоко.

У зв'язку з цим, сумарна концентрація у харчовому продукті речовин кислотного характеру визначається показником потенціальної, загальної або титрованої (лугом) кислотності.

Для різних продуктів ця величина виражається різними показниками. Наприклад, у соках визначають загальну кислотність в г на 1 л, у молоці – в градусах Тернера.

Харчові кислоти у складі продовольчої сировини та продуктів виконують різноманітні функції, пов'язані з якістю харчових об'єктів.

У складі комплексу смакоароматичних речовин вони беруть участь у формуванні смаку та аромату. Саме смак, разом з запахом та зовнішнім виглядом, здійснює основний вплив на вибір споживачем того чи іншого продукту в порівнянні з такими його показниками, як склад та харчова цінність. Зміна смаку та аромату часто є ознакою псування харчового продукту або наявності в його складі сторонніх речовин.

Головне смакове відчуття, що зумовлюється присутністю кислот в складі продукту, – кислий смак, який в загальному випадку пропорційний концентрації йонів H^+ (з урахуванням відмінностей в активності речовин, що викликають однакове смакове сприйняття). Наприклад, гранична концентрація (мінімальна концентрація смакового речовини, що сприймається органами почуттів), що дозволяє відчувати кислий смак, становить для лимонної кислоти 0,017 %, для оцтової – 0,03 %.

Для органічних кислот на сприйняття кислого смаку впливає й аніон молекули. Залежно від природи останнього можуть виникати комбіновані смакові відчуття, наприклад, лимонна кислота має кисло-солодкий смак, а пікринова – кисло-гіркий. Зміна смакових відчуттів відбувається і в присутності солей органічних кислот. Так, солі амонію надають продукту солоний смак.

Природно, що наявність у складі продукту декількох органічних кислот в поєднанні зі смаковими органічними речовинами інших класів обумовлюють формування оригінальних смакових відчуттів, часто властивих виключно одному, конкретному виду харчових продуктів.

Якість харчового продукту є інтегральною характеристикою, що включає, крім органолептичних властивостей (смак, колір, аромат), показники, що характеризують його колоїдну, хімічну і мікробіологічну стабільність.

Формування якості продукту здійснюється на всіх етапах технологічного процесу його отримання. При цьому багато технологічних показників, які забезпечують створення високоякісного продукту, залежать від активної кислотності (pH) харчової системи.

У загальному випадку величина pH впливає на наступні технологічні параметри:

- утворення компонентів смаку і аромату, характерних для конкретного виду продукту;
- колоїдну стабільність полідисперсної харчової системи (наприклад, колоїдний стан білків молока або комплексу білково-дубильних сполук в пиві);
- термічну стабільність харчової системи (наприклад, термостійкість білкових речовин молочних продуктів, що залежить від стану рівноваги між йонізованим і колоїдно розподіленим кальцій ортофосфатом);
- біологічну стійкість (наприклад, пива і соків);
- активність ферментів;
- умови росту корисної мікрофлори і її вплив на процеси дозрівання (наприклад, пива або сирів).

Наявність харчових кислот в продукті може бути наслідком навмисного введення кислоти в харчову систему в ході технологічного процесу для регулювання її рН.

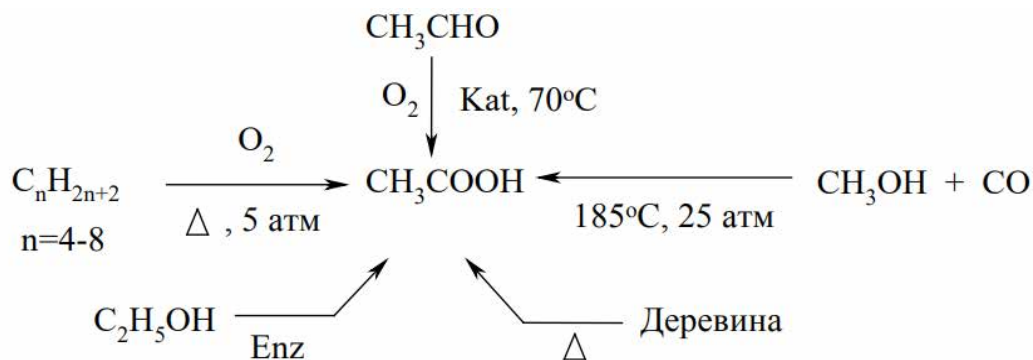
В цьому випадку харчові кислоти використовуються як технологічні харчові добавки.

Узагальнено можна виділити три основні мети додавання кислот в харчову систему:

- надання певних органолептичних властивостей (смаку, кольору, аромату), характерних для конкретного продукту;
- вплив на колоїдні властивості, що зумовлюють формування консистенції, властивою конкретному продукту;
- підвищення стабільності, що забезпечує збереження якості продукту протягом певного часу.

2.4.3. Характеристика харчових кислот

Оцтова кислота (крижана) Е460 є найбільш відомою харчовою кислотою і випускається у вигляді есенції, що містить 70...80 % кислоти. У побуті використовують розведену водою оцтову есенцію, що отримала назву столовий оцет. Використання оцту для консервування харчових продуктів – один з найбільш старих способів консервування. Залежно від сировини, з якого отримують оцтову кислоту, розрізняють винний, фруктовий, яблучний, спиртовий оцет і синтетичну оцтову кислоту. Оцтову кислоту отримують шляхом оцтовокислого бродіння спирту або синтетичним шляхом:

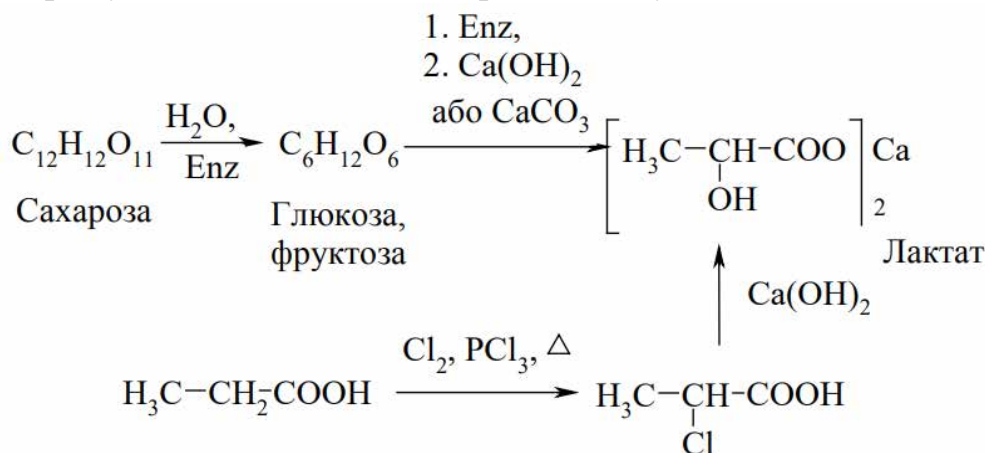


Солі та естери цієї кислоти мають назву ацетати. Як харчові добавки використовуються калій та натрій ацетати (Е461 і Е462).

Разом з оцтовою кислотою і ацетатами, застосовуються діацетати натрій і калій. Ці речовини складаються з оцтової кислоти і ацетатів в молярному співвідношенні 1:1. Оцтова кислота – безбарвна рідина, змішується з водою в усіх відношеннях. Діацетат натрію – білий кристалічний порошок, розчинний у воді, з сильним запахом оцтової кислоти.

Оцтова кислота не має законодавчих обмежень; її дія оснований, головним чином, на зниженні рН консервуючого продукту, проявляється при вмісті вище 0,5 % і направлена, головним чином, проти бактерій. Основна галузь використання – овочеві консерви і мариновані продукти. Застосовується в

Молочна кислота випускається в двох формах, що відрізняються концентрацією: 40 %-й розчин і концентрат, що містить не менше 70 % кислоти. Отримують молочнокислим бродінням вуглеводів:



Лимонна кислота – продукт лимоннокислого бродіння цукрів.

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O} \\
 \parallel \\
 \text{O}
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}}
 \begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O} \\
 \parallel \\
 \text{O}
 \end{array}
 \xrightarrow[\text{-NaOH}]{\text{H}_2\text{O}}
 \text{NaOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COONa})-\text{CH}_2-\text{COONa}
 \xrightarrow[\text{-NaCl}]{\text{HCl}}
 \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$$

Лимонна кислота

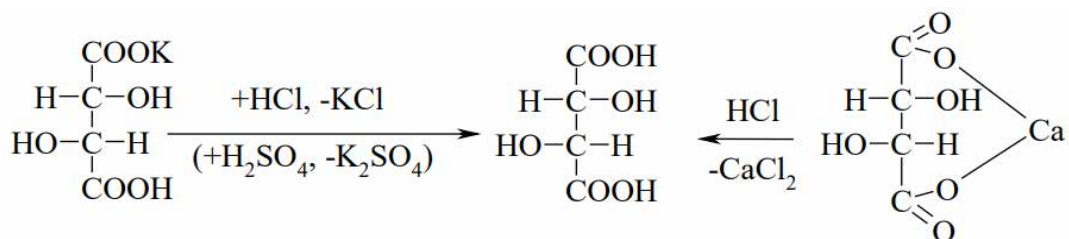
Але при цьому вона виводить з організму кальцій, погіршує згортання крові, тому рекомендовано її замінювати на бурштинову кислоту.

201

Солі та естери яблучної кислоти називаються малати. Яблучна кислота проявляє хімічні властивості оксикислот. Під час нагрівання до 100°C перетворюється в ангідрид. Застосовується в кондитерському виробництві і при отриманні безалкогольних напоїв (харчова добавка Е 296).

Винна кислота – продукт переробки відходів виноробства (винних дріжджів і винного каменю).

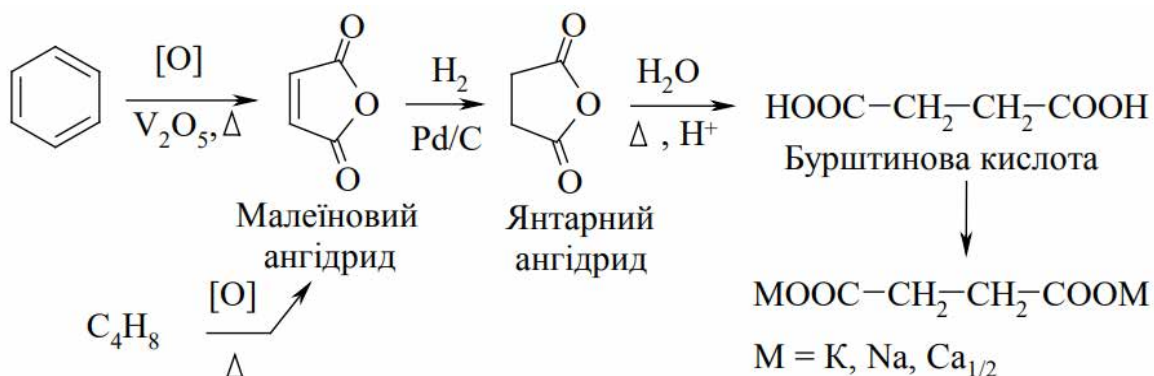
D-Винну кислоту як природну отримують обробкою мінеральними кислотами її кислої калієвої солі – відходу виноробства. Калієву сіль виділяють у великих кількостях із соків і виноматеріалів при їх охолодженні. Осад сирого винного каменю, який відкладається на внутрішній поверхні ємкостей, складається з 83% калієвої солі та на 5 – 6% з кальцієвої солі винної кислоти, яка також є цінною сировиною для добування вільної кислоти:



Не подразнює слизові оболонки шлунково-кишкового тракту і не піддається обмінним перетворенням в організмі людини. Основна частина (близько 80 %) руйнується в кишківнику під дією бактерій. Солі та естери винної кислоти називаються тартрати.

Застосовується в кондитерських výroбах і в безалкогольних напоях (харчова добавка Е334).

Бурштинова кислота – побічний продукт виробництва адипінової кислоти. Метод одержання бурштинової кислоти окисненням бензену:



Відомий також спосіб її виділення з відходів бурштину. Характерні хімічні властивості дикарбонових кислот, утворює солі і естери, які отримали назву сукцинати. За температури 235 °C бурштинова кислота відщеплює воду, перетворюючись в бурштиновий ангідрид. Використовується в харчовій промисловості для регулювання рН харчових систем (харчова добавка Е 363).

Бурштинова кислота розглядається не тільки як унікальний енергетичний субстрат, але і як регулятор функції та розвитку живих систем, що лягло в основу створення харчових добавок та продуктів профілактичної дії.

Встановлено, що бурштинова кислота, як продукт обміну речовин, володіє потужною захисною дією і є стимулятором вироблення імунітету до нових для організму шкідливих речовин.

Бурштинову кислоту додають до пива, соків, вина, для підвищення стійкості, прискорення репродуктивності дріжджів, покращення їх бродильної активності.

Адипінову кислоту отримують в промисловості, головним чином, двоохстадійним окисненням циклогексану. Характерні хімічні властивості карбонових кислот, зокрема, утворює солі, більшість з яких розчинні у воді. Легко відбувається естерифікування в моно- і дієстери. Солі та естери адипінової кислоти отримали назву адипінати. Харчова добавка (Е 355), що забезпечує кислий смак продуктів, зокрема, безалкогольних напоїв.

Фумарова кислота міститься в багатьох рослинах і грибах, утворюється при бродінні вуглеводів у присутності *Aspergillus fumaricus*. Промисловий спосіб отримання заснований на ізомеризації малеїнової кислоти під дією HCl, що містить бром. Солі та естери називаються фумарати. У харчовій промисловості фумарову кислоту використовують як замітник лимонної і винної кислот (харчова добавка Е 297). Токсична, в зв'язку з чим добове споживання з продуктами харчування лімітоване рівнем 6 мг на 1 кг маси тіла.

Глюконо-дельта-лактон – продукт ферментативного аеробного окиснення β ,D-глюкози. У водних розчинах глюконо-дельта-лактон гідролізується в глюконовою кислоту, що супроводжується зміною рН розчину. Використовується як регулятор кислотності і розпушувач (харчова добавка Е 575) в десертних сумішах і продуктах на основі м'ясних фаршів, наприклад, в сосисках.

Ортофосфатна кислота та її солі – ортофосфати (калію, натрію і кальцію) широко поширені в харчовій сировині та продуктах її переробки.

У високих концентраціях фосфати містяться в молочних, м'ясних і рибних продуктах, в деяких видах злаків і горіхів. Фосфати (харчові добавки Е 339-341) вводяться в безалкогольні напої та кондитерські вироби. Допустима добова доза, в перерахунку на ортофосфатну кислоту, відповідає 5...15 мг на 1 кг маси тіла (оскільки надмірна кількість її в організмі може стати причиною дисбалансу кальцію і фосфору).

2.4.4. Кислоти в харчових системах

Призначення органічних кислот у харчуванні визначається їх енергетичною цінністю: яблучна кислота – 2,4 ккал / г, лимонна – 2,5 ккал / г, молочна – 3,6 ккал / г, а також активною участю в обміні речовин.

Звичайно харчові кислоти не викликають додаткового навантаження в організмі, окиснюючись при обміні речовин з великою швидкістю. Основна функція органічних кислот, що входять до складу їжі, пов'язана з участю в процесах травлення.

Вони знижують рН середовища, сприяючи створенню певного складу мікрофлори, беруть активну участь в енергетичному обміні речовин, стимулюють соковиділення в шлунково-кишковому тракті, покращують

травлення, активізують перистальтику кишечника, сприяючи зниженню ризику розвитку багатьох шлунково-кишкових та інших захворювань, гальмують розвиток гнилісних процесів у товстому кишечнику. Наприклад, лимонна кислота перешкоджає утворенню в організмі канцерогенних нітрозамінів, сприяє зменшенню ризику виникнення і розвитку онкологічних патологій, сприяє засвоєнню організмом Кальцію, активує чи інгібує діяльність деяких ферментів. Органічні кислоти мають широкий спектр біологічної дії.

Бензенова і саліцилова кислоти (кори верби, чорної і червоної смородини, журавлина, брусниця) володіють антисептичною властивістю.

Похідні кавової та інших оксикоричних кислот, що містяться в листі подорожника і мати-й-мачухи, пагонах артишоку та інших рослинах, мають жовчогінну, протизапальну дію.

Галова кислота міститься в листі чаю і інших рослинах, її похідні (пропілгаллат та ін) надають противірусну дію, а також використовуються в якості антиокиснювачів в харчовій промисловості.

Тартронова кислота, у великих кількостях міститься в капусті, стримує перетворення вуглеводів в жири, запобігаючи тим самим ожиріння, атеросклероз.

Щавлева кислота здатна у вигляді кальцієвої солі (оксалат кальцію) відкладатися в суглобах або формувати камені в сечовивідних шляхах. Тому зловживати рослинами, що містять високу кількість цієї органічної кислоти, не слід. Багато щавлевої кислоти міститься не тільки в щавлі і шпинаті, але і в незрілому агрусі, листках кропиви.

Питання для самоперевірки

- 1. Охарактеризуйте харчові кислоти.*
- 2. Властивості харчових кислот.*
- 3. Шляхи отримання харчових кислот.*
- 4. Вплив харчових кислот на харчові продукти.*
- 5. Визначення “харчові кислоти”.*

Тема 2.5. Вітаміни. Значення в харчуванні. Характеристика

2.5.1. Значення вітамінів в харчуванні людини

Вітаміни – низькомолекулярні органічні речовини різноманітної хімічної структури, які є біологічними каталізаторами хімічних реакцій, що проходять у живій клітині, необхідні для нормального обміну речовин і життєдіяльності організму. Вітаміни відіграють дуже важливу роль у процесах засвоєння нутрієнтів. Велика частина вітамінів надходить до організму людини з харчовими продуктами, деякі з них синтезуються мікрофлорою кишечника і всмоктуються в кров.

Також можна виділити наступні характеристики вітамінів:

- низькомолекулярні сполуки, що не депонуються в організмі;
- майже не синтезуються в організмі, а надходять з харчовими продуктами;
- не мають енергетичних і пластичних властивостей;
- проявляють біологічну дію в дуже малих дозах;
- діють на організм самостійно або у складі коферментів, забезпечуючи важливі обмінні процеси.

Перша класифікація вітамінів полягала в емпіричному позначенні їх латинськими літерами за відповідними групами. Наприклад, вітамін А (група А), вітамін D (група D). З часом для вітамінів однієї групи, що зустрічаються у природі разом, але мають різну хімічну будову та біологічну дію, почали додавати цифрові індекси, наприклад, вітамін B₁, B₁₂ тощо. Крім того, в назвах інколи вказують хімічну природу вітамінів або їх біологічну дію з префіксом анти-, наприклад, вітамін B₃ – пантотенова кислота або антидерматичний, вітамін С – аскорбінова кислота або антицинговий (антискорбутний). Таким чином для багатьох вітамінів існує потрійна класифікація: за групою, хімічною структурою та біологічною дією.

Вітаміни поділяють на водо- і жиророзчинні:

- водорозчинні вітаміни: вітамін С, вітаміни групи В, РР і вітамін Н;
- жиророзчинні – вітаміни А, D, Е і К.

Водорозчинні вітаміни метаболізуються в організмі протягом 24...48 годин, жиророзчинні – запасуються в жирі.

Виділяють також групу вітаміноподібних сполук, до яких відносять:

- біологічно активні речовини, які синтезуються в організмі: ліпоева кислота (вітамін N), оротова кислота (вітамін B₁₃), карнітин (вітамін B₁₁);
- біологічно активні речовини їжі: біофлавоноїди (вітамін Р), вітамін U, пангамова кислота (вітамін B₁₅);
- незамінні нутрієнти переважно з пластичною і ліпотропною діями (холін, інозит).

Жиророзчинні вітаміни (А, D, Е, F, К) беруть участь у процесах згортання крові, фоторецепції. Деякі вітаміни, напр. вітамін D, виявляють гормоноподібну дію, сприяють засвоєнню кальцію, стимулюють процеси росту, розвитку організму імунні реакції, підвищують стійкість організму проти інфекційних захворювань.

Вітаміни А, D здатні накопичуватися в деяких органах – печінці, підшкірній жировій тканині. Ці вітаміни у рослинних і тваринних тканинах містяться у вигляді неактивних попередників, що перетворюються на активні форми під дією ферментів та сонячних променів.

Водорозчинні вітаміни (В₁, В₂, В₃, В₅, В₆, С, В₁₂, Р, Н) входять до складу ферментів переважно у вигляді кофакторів і забезпечують нормальне функціонування деяких органів і систем організму, регулюють обмін речовин, функціональний стан ЦНС, живлення тканин, проникність і стійкість кровоносних судин.

За фізіологічною дією вітаміни поділяють на кілька груп:

- вітаміни, що підвищують загальну реактивність організму (В₁, В₃, РР, А, С);
- антигеморагічні (С, К);
- антианемічні (В₁₂, В₆, С);
- антиінфекційні (С, А).

Згідно з хімічною класифікацією всі вітаміни ділять на такі групи:

- вітаміни аліфатичного ряду (кислота аскорбінова, пантотенова, пангамова, метилметіонінсульфонію хлорид);
- вітаміни аліциклічного ряду (ретиноли, кальцифероли);
- вітаміни ароматичного ряду (похідні нафтохінону);
- вітаміни гетероциклічного ряду (токофероли, біофлавоноїди, нікотинова кислота та її амід, піридоксини, тіамін, кислота фолієва, рибофлавін, кобаламіни).

Вітаміни одержують шляхом хімічного (А, С, В₆, В₁) та мікробіологічного (рибофлавін, В₁₂) синтезу або виділяють із природних джерел

Розрізняють три ступеня забезпеченості організму вітамінами:

- авітаміноз – коли вітаміни відсутні повністю;
- гіповітаміноз – нестача вітамінів, іноді відсутність якого-небудь одного або декількох вітамінів;
- гіпервітаміноз – надмірний їх вміст.

Частіше зустрічаються випадки гіповітамінозу, особливо в зимовий і весняний періоди. Авітамінози є причиною серйозних захворювань, часто з летальним наслідком.

Потенційна токсичність надлишку в організмі жиророзчинних і водорозчинних вітамінів є різною:

- жиророзчинні вітаміни здатні накопичуватися в жировій тканині організму, тому їх підвищена кількість в результаті надмірного споживання окремих продуктів або додаткового прийому вітамінних препаратів може призвести до появи симптомів токсичної дії;

- водорозчинні вітаміни не накопичуються в організмі, тому підвищений їх прийом призводить тільки до виділення їх надлишків з організму.

Проте за великого передозування і водорозчинні вітаміни можуть бути небезпечними для організму. Особливо це відноситься до ніацину, за надлишку якого можливе ураження печінки, і вітаміну В₆ – його передозування супроводжується порушенням функцій нервової системи.

2.5.2. Водорозчинні вітаміни

До водорозчинних вітамінів відносяться вітаміни групи В та вітаміни С, Р, Н, а також вітаміноподібні водорозчинні сполуки.

Вітамін В₁ (тіамін, аневрин, аневрин) – гідрохлорид 4-метил-5-β-гідроокіетил-N-(2'-метил-4'-аміно-5'-метилпіримідилтіазол) був відкритий Х. Ейкманом у 1906 р., а в кристалічному вигляді виділив А. Віндаус з дріжджів тільки в 1931 р. Структурна формула вітаміну В₁ наведена на рис. 2.40.

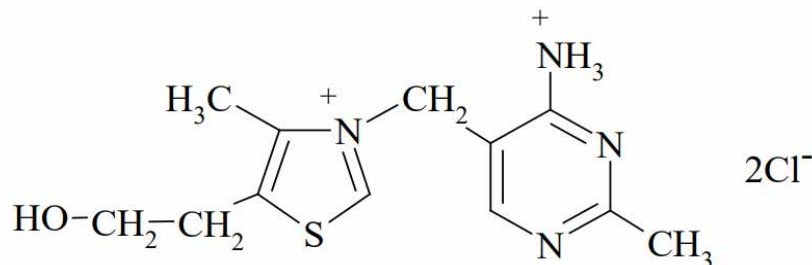


Рис. 2.40. Тіаміну хлорид

Вітамін В₁ складається з двох гетероциклічних кілець – амінопіридинового та тіазолового.

Тіамін добре зберігається у кислому середовищі та витримує нагрівання навіть при 140°C. У лужному або нейтральному середовищі він швидко руйнується та втрачає вітамінні властивості, наприклад, при випіканні тіста з додаванням соди чи карбонату амонію. Тіамін руйнується під час заморозки продуктів. Так в замороженому шпинаті втрачається 50% вітаміну В₁, в грінках – 30%.

Додавання солі до квасолі чи гороху під час їх варіння приводить до втрати більшої частини вітаміну В₁.

Під дією сонячного світла вітаміну В₁ стає біологічно неактивним.

Добова потреба людини в тіаміні складає 1...3 мг/добу. Тіамін в організмі людини та тварин не синтезується. Потреба організму у вітамінах для дітей та жінок, що годують груддю складає 1...2 мг/добу, а точніше 1 міліграм на 1000 ккал за умови безжирової дієти.

Багато вітаміну В₁ міститься у хлібі з борошна грубо помолу, в оболонці насіння хлібних злаків, в сої, квасолі, горосі, у дріжджах. З продуктів тваринного походження найбільш багаті на тіамін печінка, нежирна свинина, мозок, яєчний жовток (табл. 2.14).

Таблиця 2.14. Вміст вітаміну В₁ у харчових продуктах

Харчовий продукт	Вміст, мг %	Харчовий продукт	Вміст, мг %
Печінка яловича	0,4	Морква	0,15
Мозок	0,2	Сухі пивні дріжджі	15,6
Яйце куряче	0,3	Проростки пшениці	2,0
Злакові рослини	0,6	Горіхи (фундук)	0,4
Капуста	0,22	Хліб з борошна грубого помолу	0,3

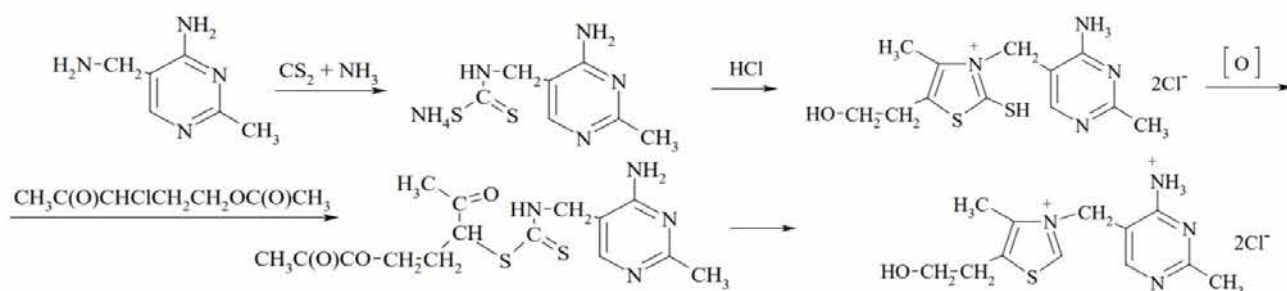
В наш час через високе споживання цукру, а також білого хліба та шліфованого рису значно посилюється споживання цього вітаміну організмом.

Тіамін відіграє важливу роль в процесі нормального окиснення вуглеводів в організмі, в утворенні коферменту кокарбоксілази, за відсутності якого не розщеплюється піровиноградна кислота і накопичується в крові та в тканинах.

Ранні симптоми дефіциту тіаміну в харчах полягають у втраті апетиту. При дефіциті цього вітаміну в організмі у людини розвивається поліневрит.

Передозування може призвести до порушення координації ферментних систем.

Для підвищення поживної цінності борошна та інших харчових продуктів до них додають синтетичний тіамін, який можна отримати за такою схемою:



Вітамін B₁ широко застосовується в медичній практиці для лікування різних захворювань. Для профілактики гіпо- і авітамінозу вітаміну B₁ використовується в комплексі з рибофлавіном (вітаміном B₂) і нікотиновою кислотою, наприклад, при вітамінізації хлібобулочних виробів. Вітамін B₁ використовують для збагачення продуктів дитячого харчування, молока та молочних продуктів, зернових продуктів швидкого приготування.

Розщеплюється і під впливом ферменту тіамінази, який міститься у сирій рибі, але руйнується при її варінні.

Вітамін B₂ (рибофлавін, вітамін росту) – 6,7-диметил-9-(1'-Дрибитил) ізоаллоксазин. Вперше рибофлавін було описано в 1879 р. як жовтий пігмент коров'ячого молока. Будову рибофлавіну встановили та підтвердили синтезом в 1935р. одночасно групи П. Каррера і Р. Куна. Рибофлавін має таку будову: гетероциклічне кільце ізоаллоксазина жовтого кольору сполучене із залишком п'ятиатомного спирту рибітолу N-глікозидним зв'язком (рис. 2.41). Звідси назва – рибофлавін.

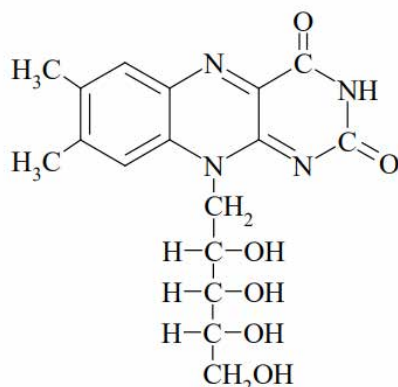


Рис. 2.41. Рибофлавін

За своєю біологічною дією рибофлавін подібний до тіаміну, бере участь в нормалізації різноманітних обмінних процесів, необхідний для дихання клітин (для забезпечення клітин киснем).

Основним джерелом рибофлавіну є молоко та молочні продукти, печінка, м'ясо, жовтки яєць, зелені овочі, хлібобулочні вироби з борошна грубого помолу, бобові, особливо пивні дріжджі (табл. 2.15).

Таблиця 2.15. Вміст вітаміну В₂ у харчових продуктах

Харчовий продукт	Вміст, мг %
Печінка (яловича)	1,5
Яйце куряче	0,6
Молоко коров'яче	0,2
Пшениця	0,3
Капуста	0,2
Морква	0,05

Рибофлавін зустрічається в природі у вільному стані, але частіше у вигляді фосфорильованої похідної по первинній гідроксильній групі. Добова потреба організму в рибофлавіні складає для дітей (залежно від віку) – 0,4...1,6 мг, для дорослих – 1,5 мг.

Рибофлавін мало руйнується при високій температурі, тому при технологічній обробці харчових продуктів втрачається не більше 20% його.

Дефіцит вітаміну В₂ у людини призводить до зупинки росту (у дітей), зниження апетиту, схуднення, слабкості, почервоніння, свербіння та запалення очей, підвищеній світлочутливості, порушенні зору унаслідок васкуляризації рогівки, некрозів, спостерігається осередкова не випадіння волосся (алопеція), себореї, лускатий дерматит біля носа, довкола рота і на тілі в цілому, свербіння та запалення шкіри зовнішніх статевих органів, депресія та деградація особи.

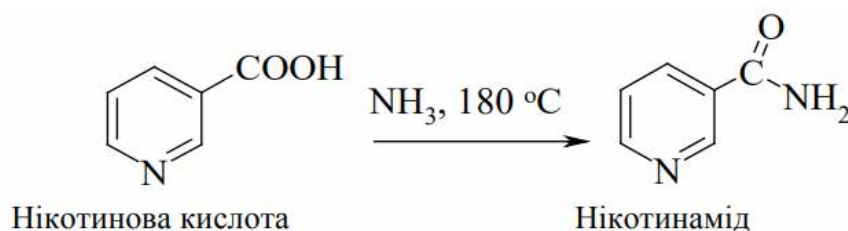
У медичній практиці застосовують вітамін В₂ при кон'юктивітах, виразках рогівки і катаракті, при різних захворюваннях шкіри (дерматози, нейродерміти, себорея), при отруєннях моно оксидом вуглецю, токсикозі, ураженні печінки, виснажливій м'язовій роботі.

У харчовій промисловості рибофлавін використовується для збагачення деяких продуктів харчування вітаміном В₂ (хлібобулочних) або як харчовий барвник (Е 101) – голчасті кристали жовто-помаранчового кольору.

В організмі людини рибофлавін може синтезуватися мікрофлорою кишечника. Він не накопичується в організмі, тому необхідно регулярно вживати продукти, що багаті на цей вітамін. Рибофлавін добре переносить нагрівання, стійкий до кислого середовища (зберігається при консервуванні). Під дією світла переходить у неактивну форму й втрачає свої вітамінні властивості.

За участі рибофлавіну вітаміни К, РР, В6 переходять в організмі людини в свої найбільш активні форми.

Ніацин (вітаміни В₅, РР) існує в двох формах – нікотинової кислоти (вітамін В₅) та нікотинамід (вітамін РР):



Відкриття ніацину пов'язане з вивченням захворювання шкіри – пелагри. В тваринних продуктах ніацин міститься у вигляді нікотинамід, а в рослинних – у вигляді нікотинової кислоти.

Ніацин (нікотинова кислота, нікотинамід) бере участь в синтезі жирних кислот, допомагає працювати травній системі, бере участь в перетворенні білків, жирів, вуглеводів на енергію.

Також він підтримує в хорошому стані шкіру та нервову систему. Нікотинова кислота, особливо її амід, виявляють властивості антипеларгічного вітаміну. Нікотинова кислота серед інших вітамінів найбільш стійка щодо дії зовнішніх чинників. Вона мало руйнується під час варіння (15...20%), добре виноситься автоклавування, не підпадає під руйнівний вплив сонячного світла, повітря, лужних розчинів. Такі властивості нікотинової кислоти забезпечують її збереження в продуктах харчування під час технологічної обробки.

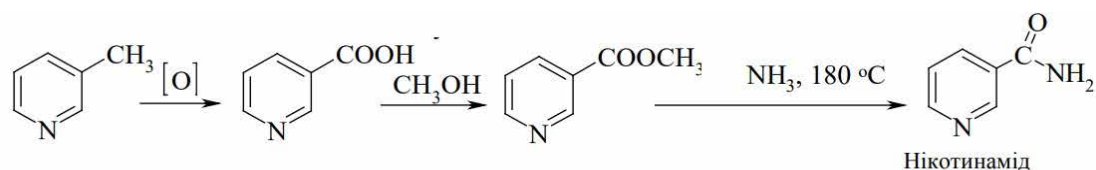
На відміну від інших вітамінів ніацин може синтезуватися в організмі людини з незамінної амінокислоти – триптофану, якого багато в білках тваринного походження, але практично немає в рослинних білках (на утворення 1мг нікотинамід потрібно 60 мг триптофану).

Добова потреба дорослої людини в цьому вітаміні 15...25 мг/добу, новонароджених – 3...8 мг/добу, дітей-підлітків – 10...15 мг/добу. Велика кількість вітаміну РР знаходиться в рисових і пшеничних висівках, печінці, дріжджах (табл. 2.16).

Таблиця 2.16. Вміст вітаміну РР у харчових продуктах

Харчові продукти	Вміст,мг %	Харчові продукти	Вміст,мг %
Печінка	1,5	Дріжджовий екстракт	58
Риба	0,6	М'ясо куряче	8
Молоко	0,2	Відбивна яловича	6
Пшениця	0,3	Соеві боби	2
Картопля	0,2	Родзинки	0,6
Морква	0,05	Хліб з цільнозернового борошна	4

В промисловості використовується декілька синтетичних способів добування нікотинової кислоти та нікотинаміду:



Ніацин, що надходить з їжею, транспортується з кров'ю до печінки та інших тканини, де проникає всередину клітин. Причому нікотинова кислота швидше надходить до клітин ніж нікотинамід. Здорова людина не відчуває дефіциту ніацину в продуктах харчування, оскільки провітаміном ніацину є триптофан, який в організмі людини перетворюється в нікотинамід-аденіндинуклеотид (НАД) через ряд проміжних стадій (рис. 2.42).

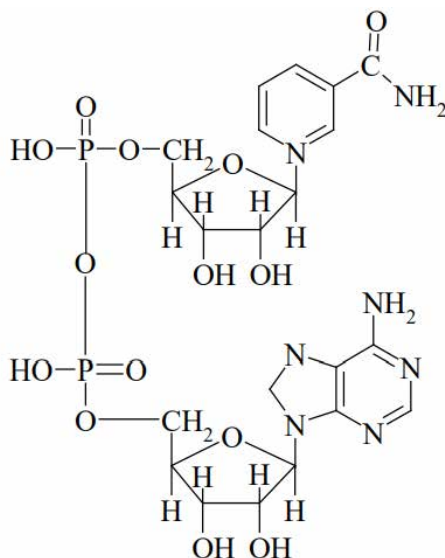
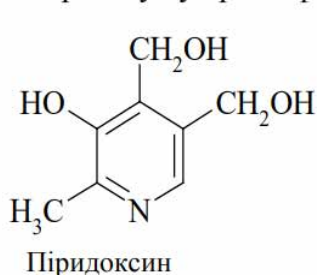


Рис. 2.42. НАД і НАДФ

Вітамін РР використовується для вітамінізації хлібобулочних виробів. Технологічна обробка не призводить до значних втрат ніацину. Однак, під час варіння м'яса чи овочів до 25% його може переходити у воду.

Вітамін В₆ (піридоксин, піридоксаль, піридоксамін) вперше виділено з полірованого рису в 1932 р., а його будова встановлена і підтверджена синтезом в 1939 р.

Існує у трьох формах, які в організмі переходять одна в одну:



Фосфорильовані похідні піридоксину є коферментами ферментів, що відіграють важливу роль у перетворенні амінокислот. Добова потреба дорослої людини в цьому вітаміні – 3...4 мг/добу.

Найбільша кількість вітаміну В₆ мститься у печінці, яйцях, дріжджах, моркві, молоці, фруктах (табл. 2.17).

Таблиця 2.17. Вміст вітаміну В₆ в деяких харчових продуктах

Харчові продукти	Вміст,мг %	Харчові продукти	Вміст,мг %
Яйце куряче	0,12	Пекарські дріжджі	2,0
Молоко коров'яче	1,5	Скумбрія	1,03
Печінка	0,64	Горіхи (фундук)	0,59
Морква	0,53	Соєві боби	0,38
Овес	3,3	Картопля	0,33
Пшениця	3,3	Банани	0,29

Вітамін В₃ (пантотенова кислота) вперше виділив Р. Вільямсон в 1933 р., а в 1940 році була розшифрована хімічна структура і здійснено його синтез.

За хімічною будовою пантотенова кислота є похідною β-аланіну або димером β-аланіну та 2,4-дигідрокси-3,3-диметилбутанової кислоти, сполучених амідним зв'язком (рис. 2.43)

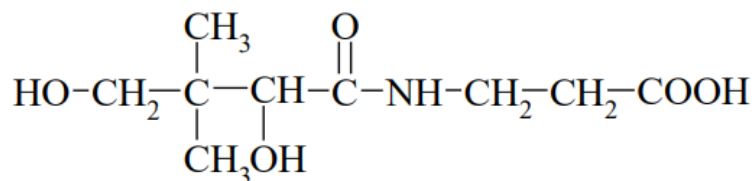


Рис. 2.43. Вітамін В₅ (пантотенова кислота)

Унаслідок наявності херального центру вона має оптичні властивості ([α]_{25 D} = +37,5° у воді). При цьому біологічну активність виявляє лише правообертаючий D-ізомер, а рацемат володіє 50% вітамінною активністю.

Добова потреба дорослої людини становить 3...5 мг/добу. Основними харчовими джерелами пантотенової кислоти для людини є пекарські дріжджі, печінка, волоські горіхи, риба, яєчний жовток, зелені частини рослин (табл. 2.18). Пантотенова кислота, крім того, синтезується мікрофлорою кишечника.

Таблиця 2.18. Вміст пантотенової кислоти у харчових продуктах

Харчові продукти	Вміст,мг %	Харчові продукти	Вміст,мг %
Пекарські дріжджі	11	Пшениця (проростки)	2,0
Куряче яйце	1,3	М'ясо куряче	1,2
Печінка	5,0	Овес	1,2
Риба	2,03	Соєві боби	0,8
Картопля	1,2	Горіхи (волоські)	2,0

Дефіцит пантотенової кислоти (авітаміноз) призводить до втрати ваги, пошкоджень шкіри, облісіння, порушення функцій шлунково-кишкового тракту.

Технологічна обробка не призводить до значного руйнування пантотенової кислоти, проте приблизно 30% її може переходити у воду під час варіння. Вона чутлива до дії кислот і лугів.

Вітамін Н (біотин) виділив з яєчного білка і отримав у кристалічному стані у 1936 році Р. Кегль. У 1939 – 1940 рр. вийшла серія робіт П. Гіоргі, присвячена харчовому чиннику, необхідному для захисту від токсичної дії сирого яєчного білка, а також від дерматиту.

Структура його була ідентифікована в 1942 р. А. Дю Віньо, який отримав цей вітамін у кристалічному стані. При цьому з'ясувалось, що біотин ідентичний вітаміну Н.

За хімічною будовою біотин є гетероциклічною сполукою. Молекула його складається з імідазольного і тіофенового циклів, а бічний ланцюг представлений залишком валеріанової кислоти (рис. 2.44).

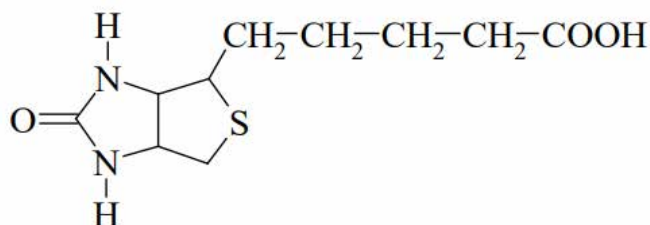


Рис. 2.44. Біотин

У продуктах тваринного походження біотин зв'язаний з білками, в рослинах – знаходиться у вільному стані.

Вільний біотин з глікопротеїном курячих яєць утворює нерозчинний комплекс, який не руйнується у кишково-шлунковому тракті. Тому при споживанні сирих яєць біотин не всмоктується, хоча і міститься в харчовому продукті.

Добова потреба дорослої людини в цьому вітаміні приблизно 250 мкг/добу. Причому частина його надходить з їжею, а частина синтезується мікрофлорою кишковика.

Основними харчовими джерелами біотину є пекарські дріжджі, яловича печінка, соєві боби, молоко, зелений горошок, жовток курячого яйця, зелена цибуля та ін. (табл. 2.19).

Таблиця 2.19. Вміст біотину у харчових продуктах

Харчові продукти	Вміст,мг %	Харчові продукти	Вміст,мг %
Пекарські дріжджі	200	Зелений горошокПечериці	35
Печінка яловича	200	Цибуля зелена	16
Яйця курячі (жовток)	30	Капуста кольорова	28
Молоко	40	Хліб з борошна грубого	17
Боби соєві	60	помолу	

Біотин називають антисеборейним, оскільки він запобігає розвитку специфічного порушення функції сальних залоз шкіри.

Біотин входить до складу полівітамінних препаратів. У процесі технологічної обробки продуктів харчування біотин практично не руйнується. Використовується як стимулятор для вирощування хлібопекарських дріжджів.

Вітамін В₉ (фолієва кислота, фолацин, антианемічний вітамін) – за хімічною будовою є похідною птеридину (1,3,5,8-тетразанафталену, молекулу якої можна уявити як поєднання піримідинового і піразинового циклів. Птеридиновий залишок входить до складу фолієвої кислоти у вигляді 2-аміно4-оксоптеридину у лактам ній формі (рис. 2.45).

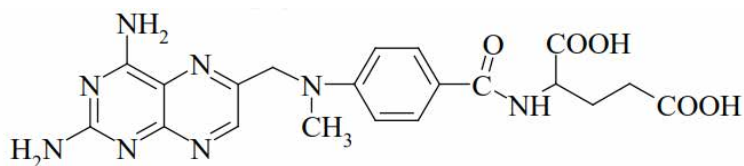


Рис. 2.45. Фолієва (птероїлглутамінова) кислота

Фолієва кислота оптично активна за рахунок асиметричного атому Карбону $[\alpha]_{20}^D = +16^\circ$. Добова потреба у вітаміні В₉ для дорослої людини становить 0,5...1,0 мг/добу.

Потреба організму в цьому вітаміні задовольняється за рахунок надходження з продуктами харчування та синтезу мікроорганізмами кишковика. Основними харчовими джерелами фолієвої кислоти є дріжджі, соєві боби, проростки пшениці, горох, квасоля, шпинат, салат, капуста, чорна смородина та ін. (табл. 2.20).

Вперше фолієву кислоту було виділено в 1938 р. з екстракту печінки. Синтетично фолієву кислоту можна отримати конденсацією 2,4,5- триаміно-6-оксипіримідину, 2,3-дібромпропіонового альдегіду і памінобензоїл-L-(+)-глутамінової кислоти.

Таблиця 2.20. Вміст фолацину у харчових продуктах

Харчові продукти	Вміст,мг %	Харчові продукти	Вміст,мг %
Дріжджі	400	Апельсин	31
Квасоля	150	Соєві боби	370
Петрушка	116	Проростки пшениці	331
Зелена цибуля	100	Горох	180
Чорна смородина	150	Шпинат	150
Сир	33	Горіхи	48
Банани	33		

Вітамін В₉ відіграє важливу роль в синтезі пуринових та піримідинових нуклеотидів, а отже, нуклеїнових кислот і білка.

Антивітаміном фолієвої кислоти є аміноптерин. Він відрізняється від фолієвої кислоти тим, що ОН-група в положенні 4 заміщена на NH-групу.

Аміноптерин та інші менш токсичні похідні фолієвої кислоти мають протилежну дію: гальмують біосинтез нуклеїнових кислот, білків, розмноження клітин, у тому числі й пухлинних.

Дефіцит фолієвої кислоти може привести до пригнічення біосинтезу ДНК, білків і розмноження кровотворних клітин з коротким періодом життя (еритроцити, тромбоцити) – це дуже небезпечно для плоду у вагітних.

Фолієва кислота руйнується при термообробці, дії світла. При пастеризації молока втрачається 75% фолієвої кислоти. Легко руйнується в овочах при їх технологічній переробці (до 90%). Проте в м'ясопродуктах і яйцях вона більш стійка, тому при технологічній обробці м'яса її втрати незначні.

Вітамін B₁₂ (ціанокобаламін, антианемічний вітамін). Вперше цей вітамін був отриманий в кристалічному вигляді в 1948 р. Е. Рікетсом і Е. Смітом, а в 1961 – 1971 рр. хімік-органік Р.Б. Вудворд здійснив синтез вітаміну B₁₂.

Його кристали темно-червоного кольору добре розчинні у воді і не розчиняються в органічних розчинниках. B₁₂ чутливий до дії світла – під дією світла ціанокобаламін переходить в оксикобаламін.

Кобаламін – єдиний з вітамінів містить у своєму складі метал – іон кобальту (Co²⁺). Хімічна будова вітаміну B₁₂ дуже складна (рис. 2.46).

Вітамін B₁₂ не синтезується ні рослинами, ні тваринами. Його синтезують лише деякі види мікроорганізмів.

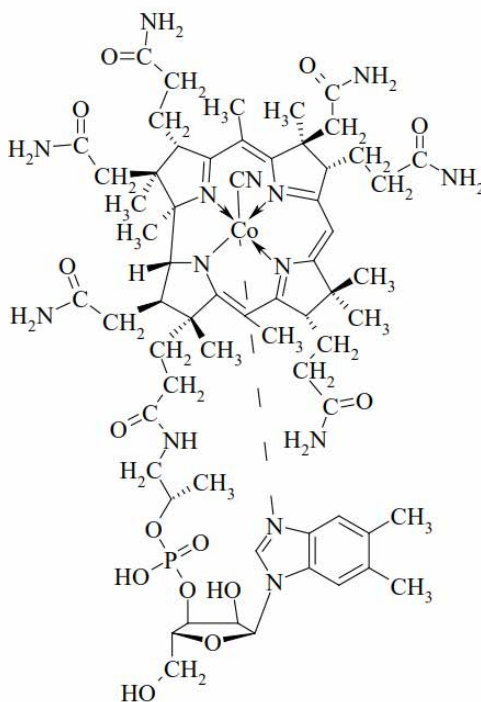


Рис. 2.46. Вітамін B₁₂

Вітамін B₁₂ бере участь у кровотворенні, регулює вуглеводний і жировий обмін в організмі. Добова потреба дорослих становить 2...4 мкг.

Підвищена потреба в вітаміні у вагітних та жінок, що кормлять дитину, у людей похилого віку та хворих на СНІД, у вегетаріанців та тих, хто зловживає алкоголем, палінням.

Вітамін В₁₂ – єдиний водорозчинний вітамін, що акумулюється в організмі (накопичується в печінці, нирках, легенях, селезінці).

Основними харчовими джерелами вітаміну є переважно продукти тваринного походження: печінка, нирки, серце, яловичина, свійська птиця, риба та морепродукти, яйця, молоко та молочні продукти. Серед рослинних джерел – це морська капуста, соя та соєві продукти, дріжджі, хміль (табл. 2.21).

При дефіциті вітаміну В₁₂ розвивається неокрів'я (анемія), виникає функціональний розлад центральної нервової системи (подрозливість, порушення сну, депресія) та навіть до незворотних порушень (параліч).

Таблиця 2. 21. Вміст вітаміну В₁₂ у деяких харчових продуктах

Харчові продукти	Вміст,мкг %	Харчові продукти	Вміст,мкг %
Печінка свиняча	26	Свинина	2
Нирки свинячі	15	Яловичина	2
Риба	2,0	Скумбрія	6
Баранина	2	Сир	1,1
Яйце куряче	1,1	Молоко коров'яче незбиране	0,4

Вітамін В₁₂ відносно стабільний за високих температур та при дії світла. При приготуванні їжі за звичайних умов втрати його мінімальні.

Руйнується вітаміну В₁₂ при тривалій дії світлових променів, в кислому та лужному середовищах.

Вітамін С (L-аскорбінова кислота) – структурно є внутрішнім циклічним етером (γ-лактоном) 2-кетогулонової кислоти).

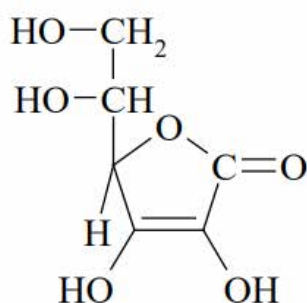
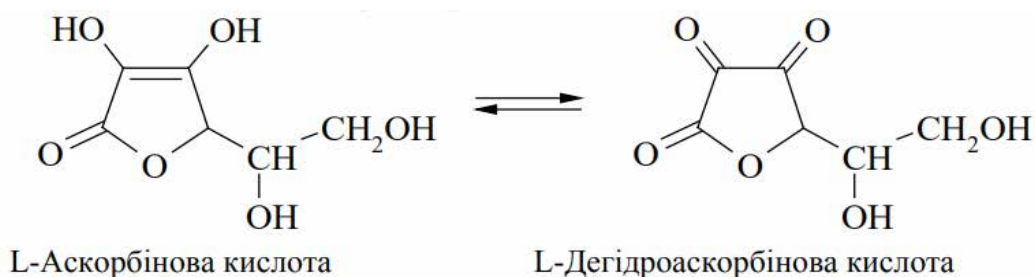


Рис. 2.47. Аскорбінова кислота

Аскорбінова кислота має два асиметричні атоми Карбону (C*) і є оптично активною сполукою, утворюючи чотири оптичні ізомери та два рацемати.

Найбільш активним стереоізомером є L-аскорбінова кислота. Одна з основних властивостей аскорбінової кислоти – це здатність до зворотних окисно-відновних перетворень:



Відкриття вітаміну С пов'язане з лікуванням цинги, захворюванням обумовленим дефіцитом свіжих овочів у харчовому раціоні.

Вперше аскорбінову кислоту в кристалічному стані виділив М. Безсонов (1922 р.) із соку капусти, а її хімічну будову встановили Р. Херберт, Е. Хорст, Г. Елер (1933 р.) завдяки синтезу її з L-ксилози.

Добова потреба у вітаміні С складає для дорослої людини 80...100 мг.

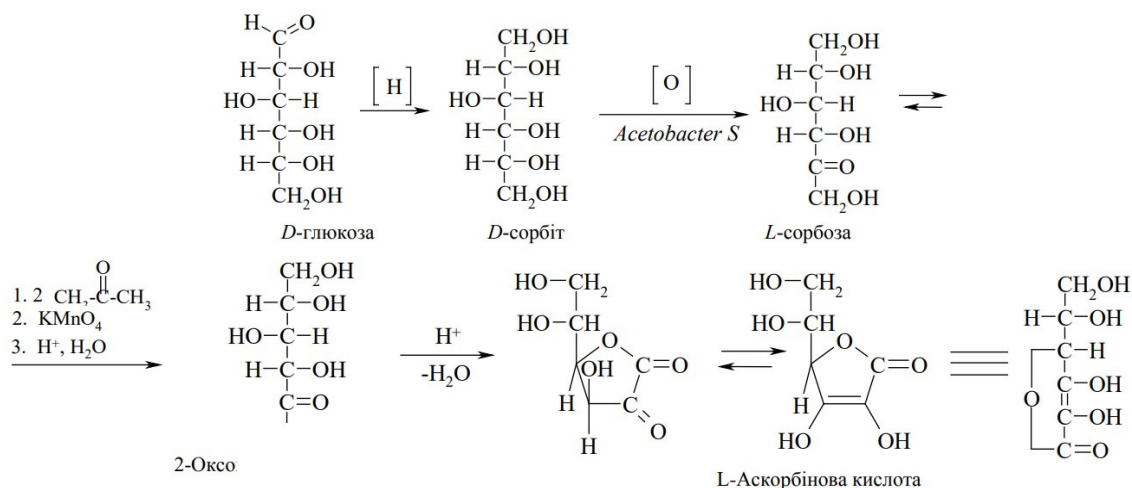
Головним природним джерелом вітаміну С є свіжі овочі та фрукти. Особливо багаті на цей вітамін плоди шипшини, чорної смородини, червоний перець, листя петрушки, плоди цитрусових – лимон, апельсини, грейпфрути.

Проте, найважливішими джерелами вітаміну С є картопля й капуста. Багато аскорбінової кислоти міститься в помідорах, свіжій капусті, полуницях. Бідні на вітамін С зернові, м'ясо, яйця, молоко (табл. 2.22).

Таблиця 2.22. Вміст вітаміну С у деяких харчових продуктах

Харчові продукти	Вміст,мкг /100г	Харчові продукти	Вміст,мкг/100г
Плоди шипшини	2000 – 4500	Капуста	30 – 40
Горіх грецький	До 3000	Картопля молода	20 – 40
Смородина чорна	100 – 400	Томати	20 – 40
Перець червоний	100 – 400	Яблука	5 – 40
Кріп	135	Цибуля зелена	16,5 – 33
Полуниця	60	Виноград	0,4 – 12
Цитрина	55	Цибуля	2 – 10
Печінка та селезінка	20 – 50	Молоко коров'яче	0,7 – 2,6
Мандарини	25 – 45	М'ясо	0,9

В промисловості L-аскорбінову кислоту одержують з D-глюкози:



Виділення L-аскорбінової кислоти у вигляді її концентратів із рослинної сировини практикується в меншій мірі. Аскорбінова кислота захищає організм від захворювання на цингу, бере участь в процесах окиснення-відновлення, у білковому та вуглеводному обміні, підвищує опірність інфекційним та іншим захворюванням, сприяє виведенню холестерину з організму, чим попереджує порушення ліпідного обміну (попереджає розвиток атеросклерозу).

Дефіцит вітаміну С спричиняє зниження секреції шлунка, порушення його кислотворної та моторної функцій, розвиток патологічних процесів в органах кишково-шлункового тракту (утворення ерозій на слизовій оболонці шлунку). Доведено, що вітамін С попереджає утворення в організмі нітрозамінів – речовин, що мають сильну канцерогенну дію.

Аскорбінова кислота є антидотом при отруєнні аніліном або оксидом вуглецю. Вітамін С застосовується індивідуально або у складі різних полівітамінних препаратів. Полегшує всмоктування в кишковику мікроелемента заліза. Вітамін С найменш стійкий з усіх вітамінів. Він легко руйнується від контакту з киснем повітря, тривалого нагрівання.

При контакті з залізом або міддю. Через нестійкість вміст вітаміну С в овочах і плодах при їх зберіганні швидко знижується. Під час зберігання картоплі у звичайних сховищах вміст вітаміну С у бульбах до весни знижується в середньому на 50...65%. При правильному зберіганні свіжої капусти цілими головками вітамін С зберігається в ній без значних втрат протягом 4 – 5 місяців.

Квашена капуста з розсолом багата на вітамін С, без розсолу і суха – майже не містить вітаміну С. В розсолі міститься до 40% вітаміну С. Промита в проточній воді квашена капуста втрачає 60% вітаміну С.

У процесі технологічної обробки овочів втрата вітаміну С складає:

- в капуснях, борщах 60 – 80%;
- у протертих супах 80% і більше;
- у картопляному пюре 70 – 90%.

Особливо багато вітаміну С втрачається при приготуванні овочевих страв. Під час варіння овочевих страв в чавунних казанах руйнується 50...70% вітаміну С, в автоклавах – 25...30%. У кислому середовищі вітамін С добре зберігається, в лужному – інактивується.

Крохмаль, борошно, різні крупи, сахароза, сіль, білки виявляють стабілізуючу дію на цей вітамін. Присутність крохмалю та кухонної солі гальмує окиснення аскорбінової кислоти солями міді та заліза.

Для максимального збереження вітаміну С в готових стравах необхідно суворо дотримуватись таких правил:

- відходи мають бути мінімальними (за сезоном);
- почищені та нашатковані овочі слід відразу піддавати тепловій обробці;
- овочі необхідно класти в киплячу воду або бульйон, які попередньо посолені;
- посуд треба заповнювати до верху (зменшується контакт вітаміну С з повітрям);
- готові овочеві страви слід негайно вживати;
- не допускається переварювання та вторинне підігрівання страви.

Вітамін С використовується для збагачення соків, водорозчинних напоїв, сухих сніданків, молока, як хлібопекарський поліпшувач, для збереження кольору м'ясних продуктів разом з нітратами та нітритами.

Аскорбінова кислота є антидотом при отруєнні аніліном або оксидом вуглецю.

2.5.3. Жиророзчинні вітаміни

Вітамін А став першим з відкритих вітамінів, тому його сполуку стали позначати буквою А у відповідності з алфавітною номенклатурою.

Вперше вітамін А був виділений з моркви, тому від англійського carrot (морква) пішла назва групи вітамінів А – каротиноїди.

Існує в двох формах:

- безпосередньо вітамін А (ретинол);
- провітамін А (каротин) – речовина, яка в організмі людини перетворюється на вітамін А.

За хімічною будовою вітамін А є циклічним ненасиченим спиртом, який складається з циклогексенового фрагменту β-іону та двох ланок ізопрену (рис. 2.48). Активна форма вітаміну міститься лише в тваринних продуктах – печінка, риба, жир, вершкове масло тощо.

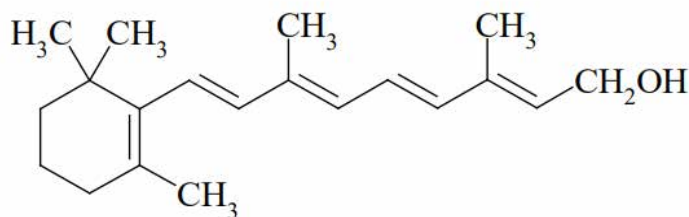


Рис. 2.48. Вітамін А

β-Каротин – димер ретинолу (неактивний провітамін, який надходить до організму з рослинних джерел і перетворюється за необхідності в активний вітамін А внаслідок ферментативного розщеплення переважно β-каротину) (рис. 2.49).

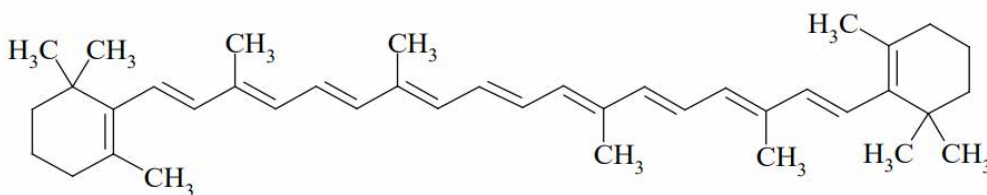


Рис. 2.49. β-Каротин

У рослинній їжі містяться каротиноїди – провітамін А (альфа- і бетакаротин, лютеїн, лікопен, зеаксантин тощо). Всього відомо близько 500 каротиноїдів. Найбільш відомим каротиноїдом є бета-каротин (у печінці він перетворюється на вітамін А в результаті окиснення).

Добова потреба у вітаміні А залежить від біологічної активності, тому перераховується на чистий ретиналь в міжнародних одиницях (МО). 1 МО = 0,3 мкг ретиналя. Добова потреба дорослої людини складає 1,5 мкг вітаміну А.

Вміст вітаміну А у деяких продуктах рослинного та тваринного походження наведено в табл. 2.23.

Таблиця 2.23. Вміст вітаміну А у деяких продуктах рослинного та тваринного походження

Рослинний продукт	Вміст, мг %	Тваринний продукт	Вміст, мг %
Шпинат	37	Печінка	254
Морква	11	Яйце куряче	10
Томат	7,2	Масло вершкове	7,5
Капуста	5-7	Молоко коров'яче	1
Диня	2,1...6,2	Сир	3,25
Перець червоний	1,75	Риб'ячий жир	19

Вітаміни групи А існують у вигляді оптичних ізомерів, але тільки сполуки з транс-конфігурацією виявляють фізіологічну активність, цис-ізомери таку активність не виявляють.

Біологічна роль вітаміну А полягає в тому, що він бере участь в окисновідновних процесах, в регуляції синтезу білків, грає важливу роль у формуванні кісток і зубів, а також жирових відкладень, сповільнює старіння.

Як і β -каротин він є потужним антиоксидантом.

Дефіцит вітаміну А проявляється в погіршенні зору (так звана «куряча» або «нічна» сліпота), сухості шкіри.

Найчастіше дефіцит вітаміну А спостерігається у немовлят, тому що в печінці новонароджених не має запасу вітаміну А. Крім того, у них цей вітамін не синтезується з каротину через відсутність ферменту каротинази.

Відсутність вітаміну А приводить також до затримки росту.

При гіпервітамінозі (у зв'язку з передозуванням вітаміну) порушується мінеральний обмін, спостерігається процес демінералізації кісток.

Вітамін А і каротин добре зберігаються при тепловій обробці.

Каротин розчиняється в жирах при пасерування овочів і краще засвоюється організмом.

Згубно діють на вітамін А сонячне світло, кисень повітря та кислоти. Він стійкий при нагріванні без доступу кисню і навіть при 120-130 °С не втрачає своїх хімічних і біологічних властивостей. Завдяки цьому він добре зберігається при консервуванні.

Загалом при технологічній обробці руйнується до 30% вітаміну А.

Вітамін D має кілька форм. Їх називають кальциферолами і представлені вони переважно у вигляді двох речовин: ергокальциферол (вітамін D₂) та холекальциферол (вітамін D₃) (рис. 2.50).

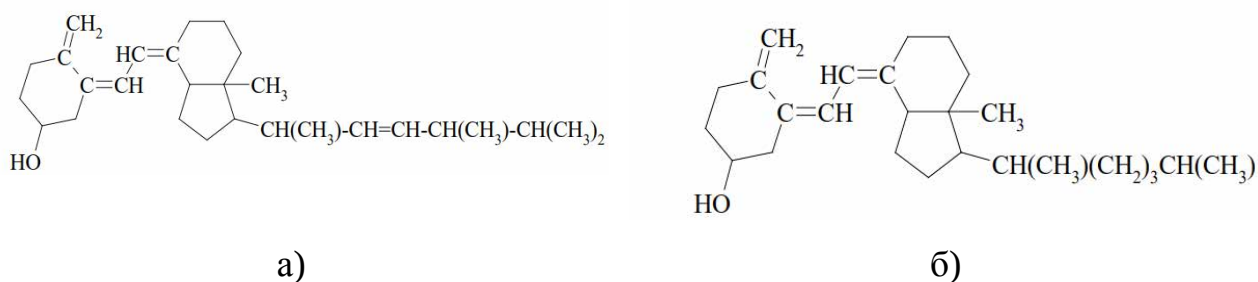
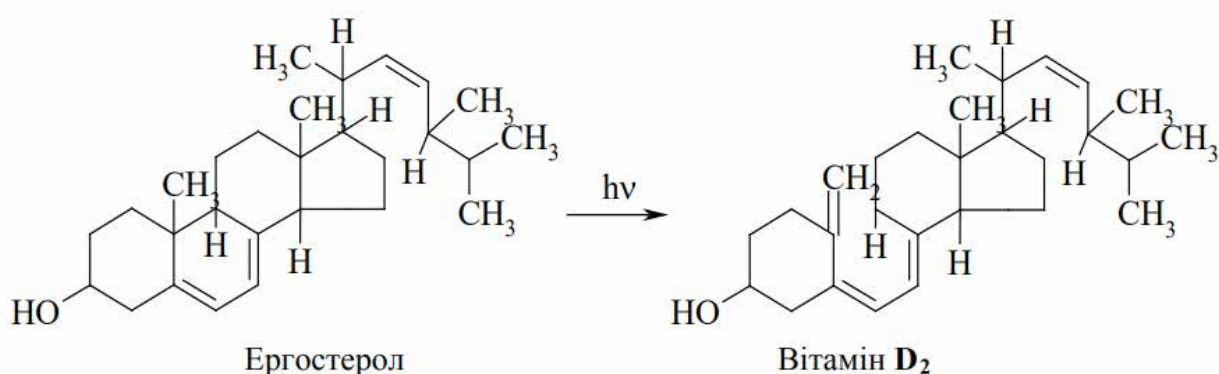


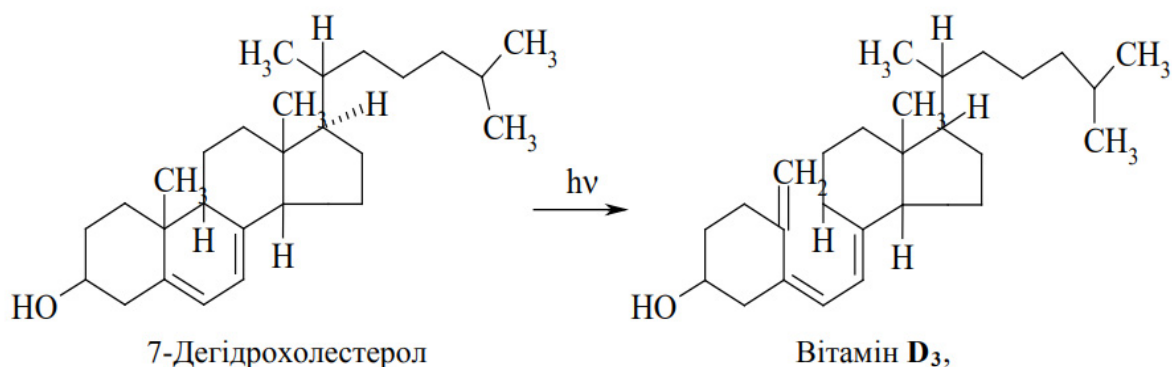
Рис. 2.50. Вітамін D₂ (ергокальциферол) (а) та вітамін D₃ (холекальциферол) (б)

Ергокальциферол вважається вітаміном рослинного походження, а холекальциферол – тваринного.

Для вітаміну D₂ провітаміном є виділений з дріжджів ергостерол:



Для вітаміну D₃, що міститься в шкірі провітаміном є 7-дегідрохолестерол:



Ще у XVII столітті було відоме захворювання рахіт, яке виліковувалося деякими продуктами харчування, у тому числі, риба'чим жиром. Пізніше вчені виявили вплив сонячного світла на це захворювання.

У 1924 р. було встановлено, що в їжі під дією ультрафіолетового поромінення відбувається активація якихось антирахітичних чинників. Суміші цих речовин ідентифікували як стерини. У 1932 р. А. Віндаус після опромінення ергостерину з дріжджів отримав речовину, що має антирахітичну дію і називається ергокальциферолом або вітаміном D₂. У 1936 р. з риба'чого жиру

був виділений препарат, названий вітаміном D₃, причому попередником його є не ергостерин, а холестерол.

Головною функцією вітаміну D вважається забезпечення нормального росту та розвитку кісток, попередження рахіту у дітей, попередження остеопорозу у людей зрілого віку. Також, вітамін D необхідний для функціонування щитовидної залози та нормального згортання крові. Він є ефективним у профілактиці та лікуванні онкологічних захворювань, посилює роботу імунної системи. Добова потреба в цьому вітаміні для дорослих складає 2,5 мкг (100 МО).

Джерела вітаміну D:

- рослинні продукти (цільні зерна злаків, люцерна, салат-латук, каштани, хвощ, кропива, петрушка, гриби, дріжджі);
- тваринні продукти (молоко та молочні продукти, вершкове масло, яйця, риб'ячий жир, ікра, печінка риб і тварин);
- синтез в організмі (утворюється в організмі під впливом УФ опромінення) (табл. 2.24).

Таблиця 2.24. Вміст вітаміну D в продуктах харчування

Харчовий продукт	Вміст, мкг/ г
Печінка скумбрії	1400
Печінка камбали	80
Печінка тріски	3,0
Печінка яловича	0,025
Яйце куряче	0,05
Масло вершкове	0,03

Промислове виробництво вітаміну D₂ полягає у фотоізомеризації ерго-стиролу, який добувають з дріжджів або міцелію грибів (відходів виробництва пеніциліну з вмістом стеролів 0,5%). Вітамін D не руйнується під час технологічної обробки, проте дуже чутливий до світла, дії кисню, іонів металів.

Вітамін Е (α-токоферол) був відкритий як антистерильний фактор. Токоферолі – група вітамінів, здатних запобігати розвитку безпліддя у тварин та підтримувати функцію розмноження (від грец. Tokos – потомство, phero – несу). Структурна формула вітаміну Е наведена на рис. 2.51.

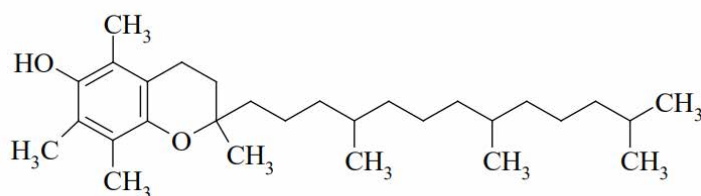
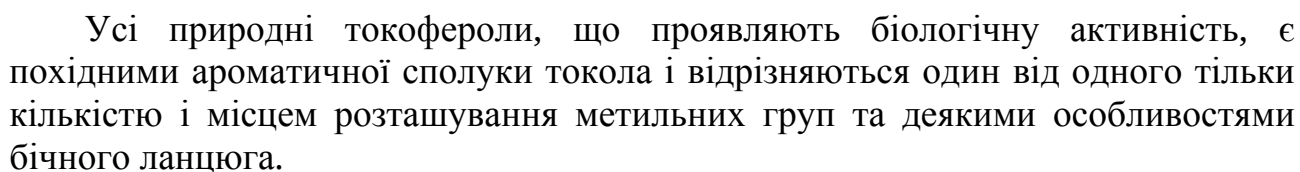


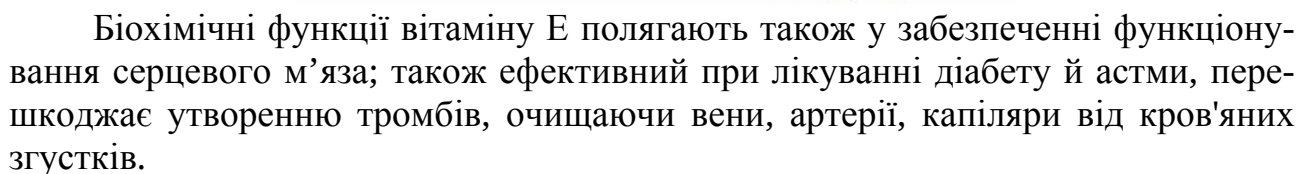
Рис. 2.51. α-Токоферол

Вперше вплив вітамінної активності речовини з листя салату на здатність деяких тварин відновлювати потомство помітили Г.Еванс і А.Бішо, які в 1922р.

За хімічною будовою токоферолі можна розглядати як метильні похідні токолу:



Головна біологічна роль вітамінів Е полягає в їхній антиоксидантній дії, особливо при пероксидному окисненні ліпідів клітинних мембран, точніше ненасичених вищих карбонових кислот, які входять до їх складу. При цьому токофероли здатні зв'язувати активні проміжні радикали в процесах окиснення внаслідок передачі радикального ланцюга на молекулу токоферолу з утворенням стабільних феноксильних радикалів:



Вітаміни групи Е містяться в рослинних оліях (соняшниковій, соєвій, арахісовій, кукурудзяній), салаті, капусті, насінні злаків, у меншій мірі в м'ясі, вершковому маслі, яєчному жовтку (рис. 2.25).

Вітамін Е слід вживати в комбінації з вітаміном А і С (вершковим маслом, вершками, кислим молоком, а також з овочами – картопля, капуста, салат,

морква, зелені частини рослин). Розроблено також декілька методів синтезу вітамінів групи Е.

Таблиця 2.25. Вміст вітаміну Е в харчових продуктах

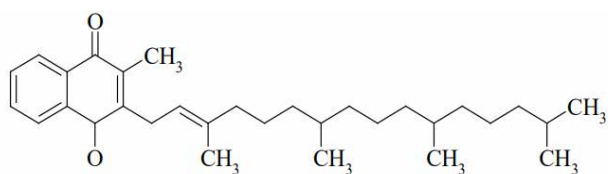
Харчовий продукт	Вітамін, мкг/г	Харчовий продукт	Вітамін, мкг/г
Олія із зародків пшениці	2620...2740	Зародки пшениці	158
Олія соєва	1150	Висівки дрібні	32
Олія бавовникова	830 ...1100	Борошно пшеничне І сорту	15
Олія соняшникова	510		
Олія арахісова	340	Зерна пшениці	9
Висівки великі	3		

При Е-вітамінній недостатності спостерігається м'язова дистрофія, безпліддя. Однак, авітаміноз у людини практично не зустрічається, добова потреба легко задовольняється при нормальному харчуванні. Необхідно пам'ятати, що в перші два роки життя (період посиленого росту) та в час, що передуює статевому дозріванню (12...14 років), дитина потребує додаткової кількості вітаміну Е. Вітамін Е відносно стійкий при нагріванні, руйнується під дією УФ променів і світла.

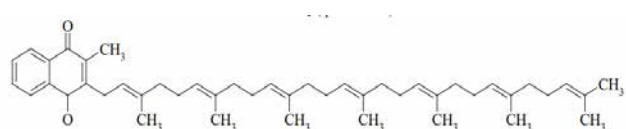
Вітамін К – це велика група вітамінів коагуляції, або антигеморрагічних вітамінів (філохінон, менахінони), Вітамін К (від англійського «коагуляція» - згортання), було відкрито в 1929 р. датським біохіміком Х. Дамом як антигеморрагічний фактор у курчат.

Геморрагія – захворювання, яке пов'язане з порушенням цілісності стінок кровоносних судин і підшкірною та внутрішньо м'язовою кровотечею, зумовленою низькою швидкістю згортання крові. Його рослинний різновид – К₁ (філохінон), виділений з люцерни в лабораторії П. Каррера в 1939 р. З рибного борошна було виділено та охарактеризовано групу вітамінів К₂ (менахінони), які відрізняються лише довжиною бічного ланцюга та класифікуються за числом ізопреноїдних залишків або за кількістю атомів карбону в ланцюзі.

На довершення Дойзи синтезував штучний вітамін К₃ – медіон. Вітамін К представлений, здебільшого, двома сполуками – вітамінами К₁ (філохінон) і К₂ (фарнохінон або менахінон) (рис. 2.52).



a)



б)

Рис. 2.52. Вітамін К₁ (філохінон) (а) та вітамін К₂ (менахінони) (б)

Активність вітаміну К знижується за умов дії радіації та рентгенівських променів, заморожування, прийманні аспірину.

Вітаміни K₁ і K₂ необхідні людині для нормалізації або прискорення процесу згортання крові. Вітамін К застосовують також при захворюваннях шлунково-кишкового тракту, перед великими оперативними втручаннями для зменшення крововтрат, у разі виражених явищ променевої хвороби.

Денна норма споживання вітаміну К для дорослих людей становить 0,1 мг.

На вітаміни К особливо багаті зелені частини рослин. Також він міститься в соєвій олії, печінці, волоських горіхах, в капусті (біла, синя, кольрабі) (табл. 2. 26). Крім того, він синтезується в достатній кількості бактеріями тонкого кишечнику (мікрофлорою шлунку). Тому дефіцит вітамінів К буває тільки у новонароджених; у дорослих дефіцит може бути зумовлений або знешкодженням шлункових мікроорганізмів сульфамідними препаратами, або антибіотиками.

Таблиця 2.26. Вміст вітаміну К в харчових продуктах

Харчовий продукт	Вміст, мг %	Харчовий продукт	Вміст, мг %
Олія соєва	542	Морква	3,2
Боби соєві (свіжі)	189	Шпинат	4,4
Капуста білокачанна (свіжа)	148	Печінка свиняча	0,8
Яєчний жовток	147	Томати	0,6
Брокколи (варена)	131		

Вітамін К стійкий до підвищених температур, руйнується під дією світла та в лужному середовищі.

Вітамін N (ліпоєва кислота) відкритий в 1951 р. як фактор росту дріжджів, як чинник зростання молочнокислих бактерій, ряду інших мікроорганізмів, міститься в багатьох рослинних і тваринних організмах.

Це кристалічний порошок світло-жовтого кольору, помірно розчинний у воді і значно краще в нижчих спиртах, бензені. Солі лужних металів ліпоєвої кислоти у воді розчиняються добре. За хімічною будовою ліпоєва кислота або 5-(1,2-ди-тіолан-3-іл)пентанова кислота є циклічним дисульфідом (рис. 2.53).

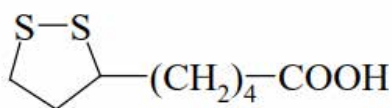


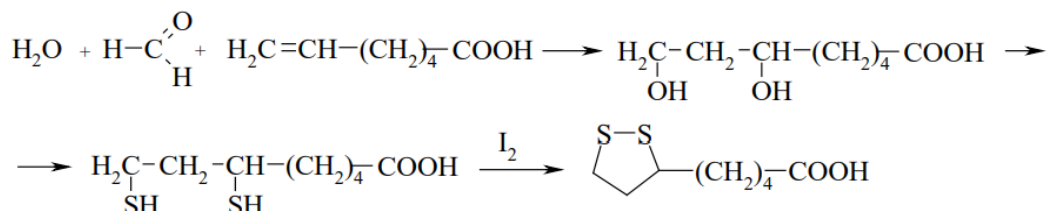
Рис. 2.53. Ліпоєва кислота

Завдяки здатності переходити з сульфідної форми (окисненого стану) до сульфгідрильної форми (відновленого стану) ліпоєва кислота бере участь в окисно-відновних реакціях, а також в процесах перенесення атомів гідрогену та ацильних груп.

Крім того ліпоєва кислота виявляє властивості антиоксиданта, бере участь в регулюванні вуглеводного, ліпідного та холестеролового обміну речовин, детоксикації при різних отруєннях тощо. За біохімічною дією наближається до вітамінів групи В.

(+)-Ліпоева кислота досить поширена в рослинах, тваринах, мікроорганізмах. В організмі міститься переважно в печінці, серці, нирках. Тому добувається з печінки великої рогатої худоби шляхом гідролізу розведеною сульфатною кислотою, наступною екстракцією органічним розчинником та кінцевим очищення на оксиді алюмінію.

Розроблений Е. Брауде і Р. Лінстедом в 1956 р. метод синтезу ліпоевої кислоти полягає в конденсації 6-гептенової кислоти з формальдегідом у кислому середовищі за реакцією Г. Прінса:



Ліпоева кислота

Для людини добова потреба в ліпоевій кислоті становить 1...2 мг. Ця кількість утворюється мікрофлорою кишкового.

Ліпоева кислота знаходить застосування в медицині для нормалізації ліпідного обміну, лікування деяких захворювань печінки (цироз, хвороба Боткіна), цукрового діабету, атеросклерозу, деяких отруєнь.

2.5.4 Характеристика вітамінних сполук та антивітамінів

Вітаміноподібні сполуки – це різноманітні хімічні сполуки, які виявляють властивості вітамінів, і які частково синтезуються в організмі та іноді входять до складу тканин. Це біологічно активні речовини, дефіцит яких не призводить до явно виражених порушень, і які за своїми функціями ближче до незамінних нутрієнтів. Їх можна розділити на декілька груп (таблиця 2.27).

Таблиця 2.27. Вітаміноподібні сполуки

Сполука	Технологічна функція
Холін; інозит (міоінозит, мезоінозит)	Незамінні харчові речовини з пластичною функцією
Ліпоева кислота; оротова кислота; карнітин	Біологічно активні речовини, що синтезуються в організмі людини
Біофлавоноїди; метилметіонінсульфоній (вітамін U); пангамова кислота (вітамін B15)	Фармакологічно активні речовини їжі
Параамінобензойна кислота	Фактори росту мікроорганізмів

Біофлавоноїди (Р) – вітаміноподібні речовини, протицинготний, капіляророзміцнюючий фактор:

– зміцнює кровоносні судини, захищає від крововиливів; – забезпечує тканинне дихання;

- сприяє нагромадженню вітаміну С;
- знижує артеріальний тиск; – сприяє жовчовиділенню.

Багато речовини Р в чаї (особливо зеленому), а також у шипшині, лимоні, хурмі, чорній смородині та горобині чорноплідній, винограді, сливах, стручковому перці та у гречаній крупі.

Метилметіонінсульфоній (вітамін U) – речовина, що сприяє загоєнню виразки шлунку і дванадцятипалої кишки, виявлено уперше в соку капусти Чінеєм в 1948...1950 рр.

Надалі встановлена протигістамінна і антисклеротична дія вітаміну U, має також ліпотропну дію.

Метилметіонінсульфоній (вітамін U) – вітаміноподібна речовина, антивиразковий фактор:

- стимулює процеси регенерації слизової оболонки шлунково-кишкового тракту;
- проявляє знеболюючу дію.

Застосовують при виразковій хворобі шлунка і дванадцятипалої кишки, хронічному гастриті. Діє позитивно на функцію шлунка, кишечника, печінки, жовчного міхура, оскільки сприяє зменшенню секреції. Вітамін U руйнується за теплової обробки тим більше, чим вона є довшою. Потреба у вітаміні U не встановлена.

Міститься в багатьох овочах: спаржі, білокачанній капусті, петрушці, цибулі, салаті, перці, моркві, томатах

Пангамова кислота (вітамін B₁₅) – вітаміноподібна речовина, ліпотропний, антисклеротичний, антитоксичний фактор:

- учасник біосинтезу холіну;
- запобігає жировому переродженню печінки;
- стимулює обмін ліпідів і білків;
- покращує тканинне дихання;
- підсилює регенеративні процеси в печінці;
- підвищує кількість креатину в міокарді.

Пангамова кислота входить до складу рисових висівок, дріжджів, крові, печінки

Холін – вітаміноподібна речовина приймає участь в основних обмінних процесах, передусім в обміні жирів.

Холін є необхідним для біосинтезу лецитину, попереджує жирове переродження печінки, тобто належить до ліпотропних речовин. Із холіну утворюється медіатор нервової системи – ацетилхолін, який є необхідним для передавання нервових імпульсів.

Таким чином, холін – ліпотропний, антисклеротичний фактор:

- регулює обмін жирів, білків;
- структурний елемент лецитину і ацетилхоліну; – запобігає жировому переродженню печінки;
- впливає на кровотворення.

Джерелом холіну є: печінка, нирки, сир, нерафіновані рослинні олії, бобові, сир, деякі овочі – капуста, шпинат та ін.

Нестача холіну часто супроводжує білкову нестачу, викликає жирове переродження печінки, що призводить до загибелі частини клітин і розвитку цирозу.

Дефіцит холіну також може призвести до збільшення вмісту холестерину в організмі, гіпертонії і діабету

Інозит – вітаміноподібна речовина, ліпотропний та антисклеротичний фактор:

- нормалізує обмін жирів, холестерину, знижує його рівень у крові;
- нормалізує стан нервової системи;
- стимулює рухову функцію травного тракту.

Інозит разом з параамінобензойною і пантотеновою кислотою вважається "вітаміном юності". Як і холін, він допомагає підтримувати в здоровому стані печінку, знижує вміст холестерину в крові, запобігає крихкості стінок кровоносних судин.

Особливо активна ліпотропна дія інозиту проявляється у присутності вітаміну Е.

Інозит міститься в м'ясі, серці, яйцях, зернових продуктах, зеленому горосі, цитрусових, капусті.

Ліпоєва кислота – вітаміноподібна речовина, ліпотропний, антисклеротичний фактор та фактор росту:

- учасник процесів окислення;
- виконує коферментні функції;
- регулює ліпідний обмін, знижує рівень холестерину в крові; – має ростові властивості;
- сприяє виведенню токсичних речовин;
- антиоксидант вітаміну С.

Ліпоєва кислота широко розповсюджена в природі, але в основному в зв'язаній формі. До харчових джерел відносяться м'ясо і субпродукти, молочні вироби і хлібопекарські дріжджі.

Нестача ліпоєвої кислоти у людини не виявлена.

Карнітин – вітаміноподібна речовина, є необхідним для нормальної функції м'язів і підтримки оптимального фізіологічного стану.

Карнітин є необхідним для перенесення жирних кислот в мітохондрії, де відбувається вивільнення із них енергії.

Карнітін:

- підсилює метаболізм протеїну, сприяє окисленню жирних кислот;
- транспортує жирні кислоти з довгими ланцюгами в мітохондрії;
- регулює концентрацію аміаку в крові.

За нестачі карнітину невикористані жирні кислоти накопичуються в цитоплазмі і виникає дефіцит енергії, який найбільш є відчутним для м'яза серця і скелетної мускулатури.

У організмі людини карнітин не синтезується, і потреба в ньому забезпечується за рахунок їжі.

Основними джерелами надходження карнітину в людському організмі є м'ясо і м'ясопродукти.

Вітамін В₁₃ (оротова кислота) чинить стимулюючий вплив на білковий обмін (на синтез білків) і процеси росту, сприятливо впливає на функціональний стан печінки.

Основними харчовими продуктами, що містять вітамін В₁₃, є дріжджі, печінка, молоко і молочні продукти.

Нестача оротової кислоти призводить до порушення білкового обміну, синтезу метіоніну, обміну фолацину і перетворень пантотенової кислоти.

Роль оротової кислоти в обміні речовин зумовила області її використання в медицині.

Так, вона застосовується у лікуванні гематологічних захворювань, гепатитів і подагри.

Здатність оротової кислоти стимулювати синтез білку використовується у вигодовуванні недоношених немовлят.

Параамінобензойна кислота (ПАБК) приймає участь в синтезі фолієвої кислоти. Вона оберігає від інтоксикації препаратами трьох- і п'ятивалентного Арсену і Стибію, а також від отруєнь борною кислотою, бісмутом і ртуттю.

Параамінобензойна кислота досить широко розповсюджена в природі.

Добова потреба в ПАБК не встановлена. За деякими даними складає 2...4 мг.

За збалансованого харчування ця потреба задовольняється повністю за рахунок природного вмісту ПАБК в харчових продуктах раціону.

Прояви авітамінозу і токсичності ПАБК не встановлені.

Антивітаміни – речовини, які зменшують активність вітамінів або повністю інактивують їх.

Антивітаміни поділяють на дві групи:

1. Подібні за структурою і конкурують з вітамінами за ферментні системи, хоч не можуть виконувати функції вітамінів:

- дезоксипіридоксин антивітамін піридоксину (В₆);
- піритіамін – тіаміну (В₁);
- глюкоаскорбінова кислота – аскорбінової кислоти (С);
- ніацитин – ніацину (РР).

2. Речовини, які спроможні модифікувати, зв'язувати або руйнувати вітаміни, зменшуючи їх біологічну активність:

- авідин антивітамін біотину (Н);
- аскорбатооксидаза, аскорбіназа;
- аскорбінової кислоти (С);
- тіаміназа (прісноводних риб);
- тіаміну (В₁).

На дію антивітамінів впливають:

- ступінь та тривалість порушення структури;
- режими технологічної обробки (температура, тривалість);
- присутність інгібіторів антивітамінної дії (біофлавоноїди, органічні кислоти).

Більшість антивітамінів втрачають свою антиаліментарну дію внаслідок теплової обробки. Так, 2...3 хвилини кип'ятіння інактивує аскорбатооксидазу.

Біофлавоноїди, органічні кислоти інгібують дію аскорбатоксидази (томати, лимони, апельсини, яблука, сливи, смородина).

На антиаліментарну дію аскорбатоксидази впливає ступінь порушення структури плоду (прискорюється руйнування аскорбінової кислоти).

2.5.5. Стабільність вітамінів до руйнування

Значна кількість вітамінів – досить нестійкі сполуки і легко руйнуються під дією світла, кисню повітря, високої температури, середовища (кисле, лужне, нейтральне), внаслідок контакту з металами, технологічної обробки. Вплив цих факторів на стабільність вітамінів представлений в табл. 2.28 (якісні характеристики, які лише приблизно описують стабільність вітамінів).

Таблиця 2.28. Вплив факторів на стабільність вітамінів

Вітамін	Нейтральне середовище	Кисле середовище	Лужне середовище	Кисень повітря	Дія світла	Нагрівання	Максимум втрат при технологічній обробці, %
A	+	-	+	-	-	-	40
C	-	+	-	-	-	-	100
H	+	+	+	+	+	+	60
B ₁₂	+	+	+	-	-	+	10
D	+	+	-	-	-	-	40
B ₉	-	-	-	-	-	-	100
K	+	-	-	+	-	+	5
B ₃	+	+	+	+	+	+	75
B ₅	+	-	-	+	+	-	50
B ₆	+	+	+	+	-	-	40
B ₂	+	+	-	+	-	-	75
B ₁	-	+	-	-	+	-	80
E	+	+	+	-	-	-	55

Примітка:

+ – стабільний (немає значних руйнувань)

- нестабільний (спостерігаються суттєві руйнування).

Питання для самоперевірки

1. Назвіть водорозчинні вітаміни.
2. У чому проявляється гіповітаміноз А?
3. Які функції вітаміну Е в організмі?
4. Назвіть функції вітаміну С.
5. До складу яких ферментів входять вітаміни В₁ і В₂?
6. Як проявляється гіповітаміноз В₁₂ і фолієвої кислоти?
7. Відмінності вітамінноподібних полук від вітамінів.

**Тема 2.6. Мінеральні речовини. Характеристика.
Роль в організмі людини.**

2.6.1. Роль мінеральних речовин в організмі людини

У раціональному харчуванні мінеральні речовини так само є незамінними, як і білки, ліпіди, вуглеводи і вітаміни.

За нестачі або надлишку мінеральних речовин в організмі людини виникають специфічні порушення, що призводять до різних серйозних захворювань. Мінеральні речовини виконують пластичну функцію в процесах життєдіяльності людини і в побудові кісткової тканини. Мінеральні речовини складають відносно значну частину людського тіла (приблизно 3 кг золи).

У кістках вони представлені у вигляді кристалів, в м'яких тканинах – у вигляді істинного або колоїдного розчину в сполученні головним чином з білками. Мінеральні речовини потрапляють в організм людини з харчовими продуктами і водою. Вміст мінеральних речовин в окремих продуктах харчування наведений у табл. 2.29, 2.30

Таблиця 2.29. Вміст макроелементів в окремих харчових продуктах

Харчові продукти	Макроелементи, мг/100г						
	К	Са	Mg	Na	S	P	Cl
Хліб							
житній	245	35	47	610	52	158	980
пшеничний	129	23	33	506	59	84	837
Молочні продукти							
Молоко коро́вче	146	120	14	50	29	90	110
сир к/м	112	150	23	41	–	216	–
М'ясо							
свинина	316	8	27	64,8	220	170	48
яловичина	355	10,2	22	73	230	188	59
баранина	329	9,8	25,1	101	165	168	83,6
Риба							
короп	265	35	25	55	180	210	55
тріска	340	25	30	100	200	210	165
Овочі							
капуста	185	48	16	13	37	31	37
картопля	568	10	23	28	32	58	58
морква	200	51	38	21	6	55	63
Фрукти							
слива	214	20	9	18	6	20	1
яблука	278	16	9	26	5	11	2

Таблиця 2.30. Вміст мікроелементів в окремих харчових продуктах

Харчові продукти	Мікроелементи, мг/100г							
	Fe	I	Co	Mn	Cu	F	Cr	Zn
Хліб								
житній	3900	5,6	–	1610	220	35	2,7	1210
пшеничний	1860	–	1,8	825	134	–	2,2	735
Молочні продукти								
молоко коров'яче	67	9	0,8	6	12	20	2	400
сир к/м	461	–	–	8	74	–	–	394
М'ясо								
свинина	1940	6,6	8	28,5	96	69	13,5	2070
яловичина	2900	7,2	7	35	182	63	8,2	3240
баранина	2090	2,7	6	35	238	120	8,7	2820
Риба								
короп	800	5	35	150	130	25	55	2080
тріска	650	135	30	80	150	700	55	1020
Овочі								
капуста	600	3	3	170	75	10	5	400
картопля	900	5	5	170	140	30	10	360
морква	700	5	2	200	80	55	3	400
Фрукти								
слива	500	4	1	110	87	2	4	100
яблука	2200	2	1	47	110	8	4	150

Концентрація мінеральних речовин в організмі є неоднаковою. Якщо вміст одних хімічних елементів в тканинах людини вимірюється грамами, то концентрація більшості інших елементів в тканинах організму складає 1:100000 і нижче. Хімічні елементи, вміст яких обчислюється в організмі людини грамами, прийнято називати **макроелементами**, а елементи, що зустрічаються в дуже малих концентраціях – **мікроелементами**.

За концентрацією в організмі мінерали класифікують на:

- макроелементи;
- міnorні елементи;
- мікроелементи;
- ультрамікроелементи.

Макроелементи – вміст яких обчислюється в організмі людини грамами і складає більше 10 г/на кг маси тіла (табл. 2.31), включають такі елементи:

- лужні метали: Натрій (Na) і Калій (K);
- лужноземельні метали: Магній (Mg) і Кальцію (Ca);
- неметали: Хлор (Cl), Фосфор (P) і Сірка (S).

**Таблиця 2.31. Вміст мінералів в організмі дорослої людини
(маса тіла 70 кг)**

Елемент	Вміст	Елемент	Вміст	Елемент	Вміст
Кальцій (Ca)	1000...1500 г	Натрій (Na)	70...100 г	Купрум (Cu)	100...180 мг
Фосфор (P)	420 ...840 г	Магній (Mg)	25...40 г	Манган (Mn)	10...20 мг
Калій (K)	140...180 г	Ферум (Fe)	3...5 г	Кобальт (Co)	1...1,5 мг
Сульфур (S)	близько 140 г	Цинк (Zn)	1,4...3 г	Хром (Cr)	5 мг
Хлор (Cl)	70 ...110 г	Флуор (F)	0,8...2,5 г	Молібден (Mo)	5...10 мг

Міnorні елементи – вміст яких обчислюється в організмі людини грамами і складає менше 10 г/на кг маси тіла – це проміжна група між макро- та мікроелементами, включають d-метали Ферум (Fe) і Цинк (Zn).

Мікроелементи – вміст яких обчислюється в організмі людини міліграмами на кг маси тіла людини і становить більше 1мг/кг маси тіла людини; важливими мікроелементами є:

- d-метали: Кобальт (Co), Хром (Cr), мідь (Cu), Манган (Mn), Молібден (Mo), Нікель (Ni), а іноді й Цинк (Zn);
- метал Алюміній (Al);
- неметали: Йод (I) і Селен (Se).

Ультрамiкроелементи – містяться в кількості менше 1 мкг/кг (менше 0,0001% за вагою); можливими ультрамікроелементами в організмі людини є:

- металоїдні Бор (B) і Кремній (Si);
- неметали: Флуор (F), Арсен (As);
- d-метали: Ванадій (V).

2.6.2. Роль окремих макроелементів в організмі людини та вміст в харчових продуктах

Макроелементи – хімічні елементи, що наявні в організмі у високих концентраціях, що перевищують 2...10 %.

Вміст макроелементів в організмі досить постійний, але навіть порівняно великі відхилення від норми сумісні з життєдіяльністю організму. Макроелементи, як правило, входять в організмі до складу органічних сполук.

Кальцій (Ca). Кальцій основний структурний компонент кісток та зубів; він входить до складу ядер клітин, рідин, що містяться у клітинах та тканинах, є необхідним для згортання крові.

Кальцій утворює сполуки з білками, фосфоліпідами, органічними кислотами; бере участь у регуляції проникності клітинних мембран, процесах передачі нервових імпульсів, молекулярному механізмі м'язових скорочень, контролює активність ряду ферментів. Таким чином, кальцій виконує не тільки

пластичні функції, але й впливає на велику кількість біохімічних та фізіологічних процесів в організмі.

Кальцій належить до погано засвоюваних елементів. Сполуки кальцію, які надходять в організм людини з їжею практично нерозчинні у воді.

Лужне середовище тонкого кишечника сприяє утворенню сполук кальцію, що погано розчинюються, і лише дія жовчних кислот забезпечує його всмоктування.

Асиміляція кальцію тканинами залежить не тільки від вмісту в продуктах, але й від його співвідношення з іншими компонентами їжі, в першу чергу, з жирами, магнієм, фосфором, білками.

За умови надлишку жирів виникає конкуренція за жовчні кислоти і значна частина кальцію виводиться з організму через товстий кишечник.

На всмоктування кальцію негативно впливає надлишок мангану – фахівці рекомендують, щоб співвідношення цих елементів становило 1:0,5.

Якщо кількість фосфору перевищує рівень кальцію в їжі більш ніж у 2 рази, то утворюються розчинні солі, які вилучаються кров'ю з кісткової тканини. Кальцій потрапляє до стінок кровоносних судин, що робить їх ламкими, а також у тканини нирок, що може сприяти виникненню нирковокам'яної хвороби.

Для дорослого населення рекомендоване співвідношення кальцію й фосфору в їжі 1:1,5.

Негативний вплив на засвоєння кальцію виявляють фітин і щавлева кислота, що містяться у ряді рослинних продуктів. Ці сполуки утворюють із кальцієм нерозчинні солі. Добова потреба у кальції дорослої людини становить 800 мг, а у дітей та підлітків – 1000 мг і більше.

За недостатнього споживання кальцію або порушенні усмоктування його в організмі (за умови недоліку вітаміну D) розвивається стан кальцієвого дефіциту.

Спостерігається підвищене виведення його з кісток та зубів. У дорослих розвивається остеопороз – демінералізація кісткової тканини, у дітей порушується формування скелету, розвивається рахіт.

У складі харчових продуктів кальцій знаходиться у вигляді погано розчинних або абсолютно нерозчинних у воді сполук. Тільки дія на них жовчних кислот, що супроводжується утворенням комплексних сполук, дозволяє перевести Кальцій в засвоюваний стан. В результаті потрапляння в організм людини з їжею всмоктується приблизно 10...40% кальцію.

Найкраще в раціонах харчування вивчено збалансованість кальцію, фосфору, магнію. Оптимальне співвідношення кальцію і магнію в продуктах 1:0,6.

В хлібі, м'ясі та картоплі відношення кальцію до магнію в середньому 1:2, в молоці – 1:0,1, в сирі – 1:0,15, трісці – 1:0,6, у багатьох овочах і фруктах – 1:4,5.

Оптимальним для засвоєння кальцію його співвідношення до фосфору має бути 1:1,5 для дорослих (за деякими даними 1:1), для дітей – 1,25:1, для грудних дітей – 1,5:1.

Кращими джерелами кальцію є молоко і молочні продукти (вершки, молоко, сир кисломолочний). Дещо менше його в городній зелені (зелена цибуля, петрушка, шпинат), овочах (боби, квасоля), горіхах, рибі. Найвищий вміст кальцію у кунжуті – всього 75г цього продукту забезпечують добову потребу в 1100 — 1200 мг кальцію для жінок і чоловіків відповідно.

В 100 г насіння соняшника міститься біля третини норми цього макроелементу. Серед лідерів за вмістом кальцію серед молочних продуктів є сухе молоко та сири тверді жирністю 45-50% (табл. 2.32).

Таблиця 2.32. Вміст кальцію в окремих продуктах харчування

Харчовий продукт	Вміст , мг/100г	% добової потреби	Харчовий продукт	Вміст, мг/100г	% добової потреби
Кунжут	1474	134	Сир «пармезан»	1184	107
Насіння соняшника	367	34	Сухе молоко знежирене	1155	105
Сир «Голандський»	1000	91	Шоколад молочний	352	32
Петрушка	245	23	Кріп	223	20
Фундук	188	17	Мигдаль	273	25
Жовток курячого яйця	136	13	Інжир	144	13
Гречана крупа	20	1,8	Курага	160	15
Кефір нежирний	126	12	Йогурт	122	11

Магній (Mg). Магній є необхідним для активності ряду ключових ферментів, що забезпечують метаболізм організму. Магній бере участь у:

- підтримці нормальної функції нервової системи й м'яза серця;
- виявляє судинорозширювальну дію; стимулює відділення жовчі;
- підвищує рухову активність кишечника, що у свою чергу сприяє виведенню шлаків з організму (у тому числі холестерину).

Засвоєнню магнію заважають наявність фітину й надлишок жирів і кальцію в їжі. Щоденна потреба в магнії точно не визначена, але вважається, що доза 200...300 мг/добу запобігає прояву дефіциту цього макроелементу (передбачається, що всмоктується близько 30% магнію).

За умови дефіциту магнію порушується засвоєння їжі, затримується ріст, у стінках судин відкладається кальцій, розвивається ряд інших патологічних явищ.

У людини дефіцит магнію, обумовлений характером харчування, у край малоймовірний.

Магній міститься в значних кількостях здебільшого в харчових продуктах рослинного походження (табл. 2.33). Велика кількість його міститься у пшеничних висівках, різних крупах (40...200 мг/100 г продукту), бобових, урюку, куразі,

чорносливі. У молочних продуктах, м'ясі, рибі, макаронних виробах, більшості овочів і фруктів міститься не велика кількість магнію (20...40 мг/100 г).

Таблиця 2.33. Вміст магнію в окремих харчових продуктах

Продукт	Вміст, мг/100 г	Продукт	Вміст, мг/100 г
Пшеничні висівки	490	Часник	36
Пророщена пшениця	336	Родзинки	35
Мигдаль	270	Зелений горошок	35
Горіхи кеш'ю	267	Картопля	34
Пивні дріжджі	231	Краби	34
Гречка	229	Банани	33
Фундук	184	Батат	31
Арахіс	175	Ожина	30
Просо	162	Буряк	25
Зерна пшениці	160	Броколі	24
Горіхи пекана	142	Цвітна капуста	24
Волоські горіхи	131	Морква	23
Зерна жита	115	Селера	22
Тофу	111	Яловичина	21
Сушені кокоси	90	Курчата	19
Соеві боби	88	Томати	14
Сушені абрикоси	62	Капуста білокачанна	13

Калій (К). Близько 90% калію перебуває у середині клітин. Він разом з іншими солями виконує наступні функції:

- осмотичний тиск;
- бере участь у передачі нервових імпульсів, регуляції водно-сольового обміну; сприяє виведенню води, а отже, і шлаків з організму;
- підтримує кислотно-лужну рівновагу внутрішнього середовища організму;
- бере участь у регуляції діяльності серця й інших органів;
- необхідний для функціонування ряду ферментів.

Калій добре всмоктується з кишечника, а його надлишок швидко виходить з організму із сечею. Добова потреба в калії дорослої людини становить 2000...4000 мг.

Симптомами прояву дефіциту калію в організмі є порушення функції нервово-м'язової й серцево-судинної систем, сонливість, зниження артеріального тиску, порушення ритму серцевої діяльності.

Більша частина калію надходить в організм із рослинними продуктами (табл. 2.34). Печена картопля є одним з найбільш значущих джерел і містить приблизно 900 мг на порцію.

Таблиця 2.34. Вміст калію в окремих продуктах харчування

Продукт	мг/100 г	Продукт	мг/100 г
Курага	1717	Імбир молотий	1343
Горох	870	Куркума	2625
Шпинат	774	Редис	255
Горіхи волоські	664	Яблука	278
Квасоля	1100	Виноград	255
Гриби	440...460	Молочні продукти	145
Капуста білокачанна, кольрабі, брюссельська	185...375	Яйце куряче	140
Картопля	570	Борошно пшеничне	122
Персики	363	Сир к/м	112
Буряк	288	Мигдаль	748
Морква	234	Томат	290

Натрій (Na). Натрій міститься в усіх тканинах і біологічних рідинах організму. Він бере участь:

- у підтримці осмотичного тиску в тканинних рідинах і крові;
- у передачі нервових імпульсів;
- регуляції кислотно-лужної рівноваги, водносольового обміну; підвищує активність травних ферментів.

Метаболізм натрію всебічно вивчений завдяки його фізіологічним властивостям і важливості для організму. Цей нутрієнт легко всмоктується з кишечника. Іони натрію викликають набрякання колоїдів тканин, що обумовлює затримку води в організмі й протидіє її виділенню.

Контроль над балансом натрію здійснюється за допомогою складної взаємозалежної системи, що включає нервову й гормональну системи. Зростання концентрації натрію у плазмі стимулює осморецептори в центрі гіпоталамуса незалежно від обсягу рідини, що призводить до відчуття спраги.

Зазвичай солі натрію не відрізняються високою токсичністю, оскільки повністю розвинені нирки ефективно виводять натрій з організму.

Здебільшого іони натрію надходять в організм за рахунок кухонної солі – NaCl.

За умови надлишкового споживання хлористого натрію погіршується видалення розчинних у воді кінцевих продуктів обміну речовин через нирки, шкіру й інші органи.

Затримка води в організмі ускладнює діяльність серцево-судинної системи, сприяє підвищенню кров'яного тиску.

Натрій природно наявний у всіх харчових продуктах. Спосіб одержання харчових продуктів значною мірою визначає кінцевий вміст у ньому натрію.

Наприклад, заморожений зелений горошок містить набагато більше натрію, ніж свіжий. Свіжі овочі й фрукти містять його в межах від 10 мг/кг до

1 г/кг, на відміну від круп і сиру кисломолочного та твердого, які можуть містити натрій у кількості 10...20 г/кг.

На виведення хлористого натрію з організму, а отже, і на потребу в ньому, впливає кількість солей калію, які одержуються організмом.

Фосфор (Р). Фосфор входить до складу всіх тканин організму, особливо м'язів і мозку.

Цей елемент бере участь:

- у всіх процесах життєдіяльності організму: синтезі й розщепленні речовин у клітинах;
- регуляції обміну речовин; входить до складу нуклеїнових кислот і ряду ферментів.

У тканинах організму й харчових продуктах фосфор міститься у вигляді фосфорної кислоти та її органічних сполук (фосфатів). Основна його маса перебуває в кістковій тканині у вигляді фосфорнокислого кальцію, інший фосфор входить до складу м'яких тканин і рідин.

Фосфорна кислота бере участь у створенні молекул багатьох ферментів, нуклеїнових кислот тощо. Вміст органічних сполук фосфору в крові змінюється у широких межах. Але кількість неорганічного фосфору є приблизно постійною.

Вміст неорганічного фосфору зростає під час споживання молочних продуктів, а також під час низки захворювань нирок, при переломах на стадії загоєння, цукровому діабеті тощо.

Концентрація неорганічного фосфору зменшується у сироватці крові при підвищенні функції щитоподібної залози і ряді інших захворювань.

При тривалому дефіциті фосфору в харчуванні, організм використовує власний фосфор з кісткової тканини. Це призводить до демінералізації кісток і порушення їх структури – розрідженню. При дефіциті фосфору в організмі знижується розумова й фізична активність, спостерігається втрата апетиту, апатія. Добова потреба у фосфорі для дорослих становить 1200 мг. Вона зростає під час великих фізичних або розумових навантажень та деяких захворювань.

Таблиця 2.35. Вміст фосфору в продуктах харчування

Продукт	Вміст, мг/100г	Продукт	Вміст, мг/100г
Гарбуз (насіння)	1233	Жовток яйця	524
Мак (насіння)	900	Волоські горіхи	560
Крупи	320...350	Квасоля	~ 480
Риба свіжа	~ 250	Горох	~ 330
Яловичина	~ 180	Молоко	90...180
Молоко коров'яче згущене	235	Плавлений сир	430...760
Сир твердий	500...600	Олія	13-18
Сир к/м	192	Кефір, сметана	85...150

Значна кількість фосфору міститься в продуктах тваринного походження, особливо в печінці, ікрі, а також у зернових і бобових. Його вміст у цих продуктах становить від 100 до 500 мг в 100 г продукту. Багатим джерелом

фосфору є крупи (вівсяна, перлова), у них міститься 300...350 мг фосфору/100 г (табл. 2.35). Але з рослинних продуктів сполуки фосфору засвоюються гірше, ніж під час вживання продуктів тваринного походження.

Сульфур (S). Сульфур – один із найпоширеніших елементів, що міститься в живих організмах і біосфері. Він входить до складу найрізноманітніших природних і синтетичних сполук, маючи ступені окиснення від $2^{(-)}$ до $6^{(+)}$, поряд з неорганічними формами.

Це леткі продукти анаеробного розщеплення органічних речовин, тіофен і його похідні, що входять до складу вугілля і нафти, сполуки карбону (тіоціанати, карбон (IV) оксид, метантіол), що утворюється в природі і технологічних циклах, тіоли, меркаптани амінокислоти, антибіотики та ксенобіотики, барвники тощо.

Загальний вміст сірки в організмі дорослої людини складає 140 г. Плазма крові містить 2,7 г сірки. Деякі автори вказують, що плазма містить 1527 мкг/мл сірки, а цілісна кров – 1784 мкг/мл.

В організм людини сульфур здебільшого надходить у вигляді амінокислот: цистеїну і метіоніну у кількості 8,5 мг/добу.

Кишечник має обмежену проникність для елементарної сірки. Потрапляючи в організм таким шляхом, вона погано всмоктується і важко виводиться, оскільки утворює в шлунково-кишковому тракті мукополісахарид – хондроїтин сірчаної кислоти, що має великий період виведення.

Краще сірка проникає через шкіру, де вона перетворюється на сульфіді і сульфати, які потім надходять в кров і виділяються нирками. Великою є роль сірки в запальних реакціях організму, яка виражається в уповільненні всіх трьох стадій цього процесу за рахунок пригнічення медіаторів запалення і зниження пероксидного окиснення ліпідів. Разом із цим, сульфурорганічні сполуки стимулюють процеси репаративної регенерації.

Надлишкові концентрації сірковмісних сполук здатні викликати ішемічну хворобу, порушення кровообігу, захворювання всіх відділів органів дихання, а також впливати на репродуктивну функцію.

Значення цього елемента у харчуванні визначається, у першу чергу, тим, що він входить до складу білків у вигляді сірковмісних амінокислот (метіоніну й цистеїну), а також є складовою частиною деяких гормонів і вітамінів.

Як компонент сірковмісних амінокислот сірка бере участь у процесах білкового обміну, причому потреба в ній різко зростає в період вагітності й росту організму, що супроводжуються активним включенням білків у тканини, які утворюються, а також при запальних процесах. Сульфурвмісні амінокислоти, особливо в комбінації з вітамінами С і Е, виявляють сильну антиоксидантну дію.

Поряд із цинком та кремнієм сірка визначає функціональний стан волосся та шкіри. Вміст сірки зазвичай є пропорційним вмісту білків у харчових продуктах, тому її більше у тваринних продуктах, ніж у рослинних.

Потреба в сірці (400...600 мг/добу) задовольняється звичайним добовим раціоном.

Хлор (Cl). Хлор – макроелемент, що є складовою частиною організму людини. У організмі він знаходиться переважно в іонізованому стані унаслідок дисоціації солей натрію, калію, кальцію, магнію тощо.

Основним депо мікроелементу є шкіра, яка концентрує в собі до 30...60% введеного хлору. Крім того, цей елемент міститься в кістковій тканині, крові і позаклітинній рідині.

В організм він надходить здебільшого разом із натрієм у вигляді кухонної солі. Хлор одночасно з натрієм бере участь в підтримці водно-електролітного балансу в організмі, а також входить до складу хлоридної кислоти – основного компонента шлункового соку.

Крім того, хлор:

- бере участь у формуванні плазми крові;
- активує ряд ферментів;
- сприяє виведенню шлаків з організму, покращуючи функцію печінки;
- допомагає травленню;
- бере участь в утворенні особливих речовин, сприяючих розщеплюванню жирів;
- стежить за тим, щоб вуглекислий газ вчасно виходив з організму;
- займається станом червоних кров'яних тілець (еритроцитів).

Добова потреба в хлорі становить приблизно 5000 мг. Природний вміст хлору в харчових продуктах трохи коливається в межах 2...160 мг/100 г продукту.

Багаті на хлор продукти тваринного походження, крупи і боби, менша кількість речовини міститься у фруктах і овочах. У людини потреба в хлорі задовольняється здебільшого за рахунок кухонної солі (до 90%).

Хлор у вигляді хлоридів металів міститься практично в усіх тваринних та рослинних організмах. Особливо багаті на хлор хліб, м'ясні та молочні продукти.

2.6.3. Роль окремих мікроелементів в організмі людини та вміст в харчових продуктах

Ферум (Fe). Ферум – широко розповсюджений в природі елемент, раніше його відносили до макроелементів у зв'язку із відносно високим вмістом в організмі (4,2 г в тілі середньої людини). Але якщо вилучити гемоглобінове залізо, яке складає 75...80% від його загальної кількості, то концентрація заліза в тканинах буде дорівнювати або навіть буде меншою за концентрацію такого типового мікроелементу як цинк.

Встановлено, що 20...25% заліза є резервними, від 5 до 10% входять до складу моноглобіну, близько 1% міститься в дихальних ферментах.

Цей елемент є необхідним для біосинтезу сполук, що забезпечують дихання, кровотворення; він бере участь в імунобіологічних і окисно-відновних реакціях; входить до складу цитоплазми, клітинних ядер і ряду ферментів.

Залізовмісні біомолекули виконують чотири основні функції:

- 1) транспорт електронів;
- 2) транспорт та депонування кисню;

- 3) участь у формуванні активних центрів окисно-відновних ферментів;
- 4) транспорт та депонування заліза.

Засвоєнню ферума сприяє аскорбінова кислота, яка утворює з ним хелатні комплекси. Іншим компонентом раціону, який поліпшує всмоктування заліза є «фактор тваринного білка».

Вважається, що відбувається за рахунок утворення комплексів заліза із амінокислотами (в першу чергу із вільним або пептиднопов'язаним цистеїном). Ці комплексні сполуки легко засвоюються організмом.

Покращують засвоєння заліза прості вуглеводні – лактоза, фруктоза, сорбіт, а також такі амінокислоти як гістидин, лізин. Асиміляції заліза перешкоджає щавлева кислота й фітин.

Всмоктування заліза пригнічується соєвим білком, фосфатами, клітчаткою. Такі напої як кава, чай, поліфенольні сполуки ускладнюють засвоєння заліза через міцне зв'язування заліза. Для засвоєння цього нутрієнта необхідний вітамін В₁₂. Засвоєнню заліза сприяє також аскорбінова кислота, оскільки залізо всмоктується у вигляді двовалентного іона. Дефіцит заліза в організмі може призвести до розвитку анемії, порушуються газообмін, клітинне дихання, тобто фундаментальні процеси, що забезпечують життя.

Потреба дорослої людини в залізі (14 мг/добу) повністю задовольняється звичайним раціоном. Але під час вживання хліба з борошна тонкого помелу, що містить недостатні кількості заліза досить часто спостерігається дефіцит заліза.

При цьому слід урахувати, що зернові продукти, багаті фосфатами й фітином, утворюють із залізом погано розчинні сполуки й знижують його асиміляцію організмом.

Вміст феруму в деяких харчових продуктах наведений в табл. 2.36.

Таблиця 2.36. Вміст феруму в окремих харчових продуктах

Продукт	Вміст, мг/100г	Продукт	Вміст, мг/100г
Пивні дріжджі	17,3	Яловичина	3,1
Пшеничні висівки	14,1	Легені ВРХ	10
Насіння гарбуза	11,2	Баранина	1,9
Насіння кабачка	11,2	Патока	19,5
Пророщена пшениця	9,4	Зелений горошок	1,9
Яловича печінка	8,8	Куряче серце	6,2
Насіння соняшнику	7,1	Лосось	1,5
Гречка	8,3	Броколі	1,1
Петрушка	6,2	Смородина	1,1
Морепродукти	6,1	Цвітна капуста	1,1
Родзинки	3,5	Кунжут	11,5
Чорниця	7,0	Червонокочана капуста	0,8
Фініки	3,0	Шоколад	2,3
Свинина	2,9	Гриби	0,8
Горіхи пекану	2,4	Банани	0,8
Яйця	2,3	Буряк	0,7

Купрум (Cu). Купрум є одним із найважливіших незамінних мікроелементів, необхідних для життєдіяльності людини. В організмі дорослої людини міститься 1,57...3,14 ммоль купруму, причому половина цієї кількості припадає на м'язи та кістки, 10% на тканини печінки.

Потрапляння купруму із продуктами харчування повинно складати 2...5мг (0,031...0,079 ммоль) на добу, причому добове вживання менше 2 мг є небезпечним у зв'язку із можливістю виникнення купрумдефіцитних станів.

Основні процеси всмоктування купруму відбуваються у шлунку та тонкій кишці, слизова оболонка якої містить металотіонеїн, який утворює із міддю комплексні сполуки. Ключову роль в обміні купруму відіграє печінка та її основні структурні елементи – гепатоцити.

Купрум бере участь у біохімічних процесах як складова частина білків, що переносять електрони та здійснюють реакції окиснення органічних субстратів молекулярним киснем. Цією роллю купрум зобов'язаний своєю особливою властивістю як перехідний метал. Маючи два валентних стани, він залежно від природи та розташування лігандів дозволяє купрумвмісним білкам охоплювати широкий інтервал окисно-відновних потенціалів, а також зворотно зв'язувати кисень і крбон (IV) оксид.

Купрум є необхідним елементом у метаболізмі людини, відіграючи роль в утворенні еритроцитів, вивільненні тканинного заліза й розвитку скелету, центральної нервової системи й сполучної тканини.

Звичайно мідь сполучена з білками: гемокупреном в еритроцитах і церулоплазміном у плазмі крові, в яких мідь є невід'ємною частиною їх структури; металотіонеїн являє собою білок, що відповідає за акумуляцію міді.

Виділено та вивчено ряд купрумвмісних ферментів, зокрема, цитохромоксидаза, оксидаза аскорбінової кислоти й уриказа. Мідь має виражену протизапальну дію, пом'якшує прояв автоімунних захворювань, таких як ревматоїдний артрит.

Крім того мідь необхідна для утворення ненасичених жирних кислот. Добова потреба в цьому елементі становить близько 2 мг. Джерелами міді є такі харчові продукти, як печінка, яєчний жовток, зелені овочі (табл. 2.37).

Таблиця 2.37. Вміст купруму в харчових продуктах

Продукт	Вміст, мг/100 г	Продукт	Вміст, мг/100г
Пивні дріжджі	3,2	Печінка тріски	12,5
Печінка минтая	10,0	Шоколад	1,2
Пшеничні висівки	1,4	Какао- порошок	3,9
Яловича печінка	3,8	Баранина	0,24
Свиняча печінка	3,7-7,5	Огірки	0,1
Кунжут	4,1	Шпинат	0,12
Шипшина плоди	1,8	Насіння соняшнику	1,8
Гриби	0,9	Арахіс	1,14
Кальмари	1,5	Горох	0,75

Продукт	Вміст, мг/100 г	Продукт	Вміст, мг/100г
Родзинки	0,36	Абрикос	0,14
Полуниця	0,13	Томати	0,12
Картопля	0,14	Кукурудза	0,29
Капуста	0,075	Морква	0,08
Яблука	0,110	Цибуля	0,085

Йод (I). Йод виконує свою біологічну функцію, як складова частина тиреоїдних гормонів, що певною мірою пояснюється його високою спорідненістю до тирозину.

Дефіцит йоду в людини є серйозною проблемою, не дивлячись на програми профілактики гіпйодозу, які у різних країнах проводяться на державному рівні.

Йод – справжній біомікроелемент. В організмі дорослої людини він міститься у кількості 20...30 мг, в тому числі у щитоподібній залозі близько 10 мг.

Добова потреба людини у йоді складає 50...60 мкг, що більшість дослідників визнає недостатньою, оскільки оптимальна діяльність всього організму потребує значно більших кількостей йоду, не менш ніж 300 мкг.

В харчових продуктах та воді йод наявний у вигляді йодидів, які всмоктуються у всьому травному тракті.

Найбагатші йодом – продукти моря. Так, у морській рибі вміст йоду складає близько 50 мкг/100 г, у печінці тріски до 800, у морській капусті залежно від виду й строків збору – від 50 до 70 000 мкг/100 г продукту. Але треба врахувати, що під час тривалого зберігання й теплової обробки харчової продукції значна частина йоду (від 20 до 60 %) втрачається.

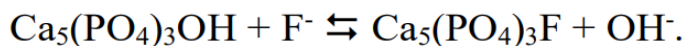
За даними ВООЗ, дефіцит йоду призводить до розумової відсталості, яку можна запобігти шляхом проведення масової йодної профілактики (біологічно-активні добавки, харчові продукти багаті йодом або збагачених ним). Для цього у питну воду і в кухонну сіль вводять йод. Найбільш ефективним способом попередження дефіцитних станів і оптимізації забезпеченості організму йодом є використання йодованої солі зі вмістом йодиду 25...55 мкг/г.

Фтор. В основі біологічної ролі фтору лежить його здатність ефективно заміщувати іон гідроксилу не тільки в апатиті кісткової тканини, але й у не мінералізованих тканинах. Крім того, вважають, що процес заміщення може відбуватися і в активних центрах ферментів.

Фторид-іон краще за всіх іонів може заміщувати гідроксид-іон, оскільки вони мають майже однакові іонні радіуси, однаковий заряд та ступінь гідратації, що дорівнює двом. Фтор долучається в апатит або в період формування первинного кристалу або шляхом заміщення гідроксид-іону у перетвореному мінералі.

Так, наприклад, мінеральну основу зубних тканин – дентину, складають гідроксилапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, хлорапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ і фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Флуорид-іон легко заміщує гідроксил-іон в гідроксил апатиті, утворюючи захисний шар емалі з більш твердого фторапатиту:



Основним джерелом фтору для людини є питна вода. Питанням контролю вмісту фтору у питній воді останнім часом приділяється все більше уваги.

Фтор, який людина вживає з водою, майже повністю всмоктується.

Застосування фторованої води на підприємствах харчової промисловості може нерідко подвоювати рівень вмісту фтору у готових продуктах.

Хром (Cr). Хрому належить важлива біологічна роль, основними проявами якої є його взаємодія із інсуліном у процесах вуглеводного обміну, участь в структурі та функції нуклеїнові кислот та щитоподібної залози.

Хром всмоктується головним чином у тонкому кишечнику. У нормі засвоєння цього елементу не перевищує 0,4...0,7 % від введеної дози, в той час як для хворих на діабет цей показник є більшим в 3 рази. Всмоктування хрому залежить від хелатуючих агентів. Так щавлева кислота підвищує, а фітинова значно знижує засвоєння цього елементу. Ліганди, що підвищують здатність хрому до всмоктування, попереджують його випадіння в осад у вигляді основних солей у близькому до нейтрального середовища кишкового тракту.

На всмоктування хрому також впливають залізо та цинк. За умови дефіциту цих мікроелементів здатність хрому до всмоктування зростає.

Вважається, що хром необхідний для глюкозного й ліпідного обміну та для утилізації амінокислот деякими системами організму. Він також має важливе значення для профілактики легких форм діабету та атеросклерозу в людини. Хром всмоктується як зі шлунково-кишкового тракту, так і з дихальних шляхів. Кількості, що поглинаються є різними для кожної з цих систем і залежать від форми хрому. Тривалентний хром є есенційною формою елементу для людини, шестивалентний хром – токсичний. Хром розподіляється по тканинах людського організму в неоднакових, але зазвичай низьких концентраціях.

Сьогодні прийнято вважати нормою вживання близько 150 мг хрому на добу.

Неорганічний хром засвоюється погано, набагато легше – в органічних сполуках, тобто в тій формі, в якій він перебуває в живих організмах.

Продукти харчування значно варіюються за рівнями вмісту хрому, які лежать у діапазоні від 20 до 550 мкг/кг. Багатими джерелами хрому є пивні дріжджі, печінка (10...80 мкг/100 г). У менших кількостях цей елемент міститься у неочищеній картоплі, яловичині, свіжих овочах, хлібі з борошна грубого помелу, сирі. Особливі бідними на хром є високо очищені продукти, такі як цукор-рафінад, пшеничне борошно тонкого помелу та випечений з нього хліб.

Манган (Mn). У нормі організм дорослої людини масою 70 кг містить 10...20 мг мангану.

Манган необхідний як кофактор у ряді ферментних систем; він сприяє правильному функціонуванню флавопротеїнів, у синтезі сульфованих мукополісахаридів, холестерину, гемоглобіну й у великій кількості інших процесів метаболізму. Основними шляхами всмоктування мангану є дихальний і

шлунково-кишковий тракти. Внаслідок слабкої розчинності мангану в шлунковому соку зі шлунково-кишкового тракту всмоктується лише 3...4% введеної кількості речовини. Всмоктування мангану тісно пов'язане із засвоєнням заліза.

Потреба в мангані становить 0,2...0,3 мг на 1 кг ваги людини на добу. Вміст мангану у продуктах харчування є достатнім для забезпечення потреб організму в цьому мікроелементі.

Його вміст у продуктах рослинного походження коливається в межах від 8 до 50 мг/кг, в продуктах тваринного походження значно менше – 0,1...2 мг/кг.

Найбільше мангану міститься в журавлині та чаї, не на багато менше в каштанах, какао, овочах, фруктах (100...200 мкг/100 г).

Нікель (Ni). Останнім часом біологічний ефект нікелю інтенсивно вивчається у зв'язку із глобальним забрудненням навколишнього середовища, щорічно в атмосферу та ґрунти планети викидається 15000 т нікелю.

Значна частина розчинних сполук нікелю поглинається як фотосинтезуючими організмами світового океану, так і морськими тваринами.

Вживання у їжу продуктів тваринного та рослинного походження призводить до підвищеного потрапляння в організм людини цього мікроелементу. Інше джерело проникнення нікелю в організм – локальні техногенні геохімічні аномалії, які формуються навколо підприємств, які переробляють нікель. Всмоктування нікелю навіть за умови його підвищеного вмісту у раціоні коливається у межах 1–10%, потребує енергозатрат та здійснюється загальною із залізом транспортною системою. Досліди на лабораторних тваринах довели, що за умови дефіциту заліза засвоєння нікелю відбувається значно більше.

Розглядаючи життєву необхідність нікелю для людини необхідно, як і у випадку з кобальтом, розглядати два головні аспекти – його посередню дію на організм через мікроорганізми та екзогенні ферменти травного тракту та його пряму участь у метаболізмі.

Мікрофлора шлунково-кишкового тракту містить цілий ряд ферментів, у складі яких знайдено нікель. Ці ферменти беруть участь у травленні їжі та можуть значно впливати на фізіологічний стан людини.

На цей час встановлено його роль як кофермента у процесах метаболізму заліза. Як кофактор не ідентифікованої біоліганди, що зв'язує залізо або бере участь у ферментному перетворенні Fe^{3+} на Fe^{2+} , нікель сприяє всмоктуванню заліза у шлунково-кишковому тракті. При цьому збільшення потрапляння в організм заліза супроводжується збільшенням потреби у харчовому нікелі.

Біологічна дія нікелю на організм пояснюється також і тим, що він бере участь у структурній організації та функціонуванні основних клітинних компонентів – ДНК, РНК та білка. Разом із цим є думка, що нікель бере участь у гормональному регулюванні організму.

Крім того, нікель сприяє засвоєнню міді – ще одного незамінного для кровотворення елементу. Під час експериментальних досліджень препаратів нікелю було показано значне прискорення регенерації еритроцитів і збільшення кількості гемоглобіну. Важливість харчового або виділеного з натуральних

продуктів нікелю підкреслюється тим, що синтетичні сполуки цього елементу належать до канцерогенних речовин.

Нікель є у більшості харчових продуктів, але у концентраціях нижче (і зазвичай набагато нижче) 1 мг/кг. Мало відомо про хімічну форму нікелю у харчових продуктах, хоча він, можливо, частково утворює комплекси з фітиною кислотою.

Надходження нікелю з їжею, за наявними даними, варіюється від 200 до 900 мкг/добу. Було визначено, що у винах і пиві вміст нікелю становить 100 і 50 мкг/л відповідно.

Цинк (Zn). Відомо, що із їжі, яка не є багатою на цинк засвоюється до 85% від загальної кількості цього елементу, а із звичайної їжі всього 10...30%.

Цинк як кофермент бере участь у широкому спектрі реакцій біосинтезу білка (більш 70) і метаболізму нуклеїнових кислот (включаючи процеси реплікації ДНК і транскрипції), що забезпечують, у першу чергу, зростання і статеву зрілість організму. При цьому цинк, разом із манганом, є специфічними мікроелементами, що впливають на стан статевої функції, а саме на активність деяких статевих гормонів, сперматогенез, розвиток чоловічих статевих залоз і вторинних статевих ознак.

Цинк разом із сіркою бере участь у процесах росту й відновлення шкіри й волосся. Разом із манганом і міддю цинк значною мірою забезпечує сприйняття запахів та смакових відчуттів. Цинк як незамінний компонент входить до складу молекули інсуліну, причому рівень його виявляється зниженим у хворих цукровим діабетом.

Дуже важливо, що даний мікроелемент є коферментом алкогольдегідрогенази, що забезпечує метаболізм етилового спирту. При цьому рівень засвоєння цинку при хронічному алкоголізмі різко знижується. Необхідно також урахувати участь цинку в порфіриновому обміні, тісно пов'язаному із процесами кровотворення. Крім того, цинк (поряд з вітаміном С) необхідний для активації фолієвої кислоти зі зв'язаної форми, після чого фолацин може проникати усередину кліток і включатися в процеси кровотворення.

Інший важливий взаємозв'язок цинку й вітамінів просліджується відносно вітаміну А.

По-перше, цинк як кофермент сприяє вивільненню вітаміну А із внутрішньо печінкового депо.

По-друге, цинк необхідний для трансформації ретинолу на ретиналь, який бере участь в утворенні зорового пігменту сітківки.

Таким чином, так звана «куряча сліпота» (тобто порушення нічного бачення) може розвиватися не тільки за відсутності вітаміну А, але й цинку.

Цинк разом із вітаміном В₆ забезпечує метаболізм ненасичених жирних кислот і синтез простагландинів.

Цинк дуже важливий для процесів травлення й засвоєння поживних речовин. Так, цинк забезпечує синтез найважливіших травних ферментів у підшлунковій залозі, а також бере участь в утворенні транспортних часток, у складі яких харчові жири можуть всмоктуватися у кров.

Цинк поряд з вітамінами групи В є важливим регулятором функцій нервової системи. У разі дефіциту цинку можуть виникати емоційні розлади, емоційна нестійкість, дратівливість, а в дуже важких випадках – порушення функцій мозочка.

Нарешті, усе більше даних накопичується на користь участі цинку в процесах дозрівання лімфоцитів і реакціях клітинного імунітету. Першорядна важливість даного мікроелементу для функцій організму підкреслюється тим фактом, що цинк є одним з деяких мінералів, для якого описані окремі й зовсім специфічні синдроми недостатності.

У випадку дефіциту цинку розвивається так званий ентеропатичний дерматит. Це захворювання є особливо характерним для окремих національних груп, що використовують як основну їжу бездріжджовий хліб.

Цей хліб містить великі кількості солей фітинової кислоти, які звичайно руйнуються дріжджовою фітазою. Фітати зв'язують харчовий цинк на нерозчинні сполуки.

Вміст цинку у харчових продуктах зазвичай коливається в межах 150...25000 мкг%. Але у печінці, м'ясі й бобових він досягає 3000...5000 мкг% (табл. 2. 38). Добова потреба в цинку цілком задовольняється звичайним раціоном. Середньодобове надходження цинку тільки з питною водою становить порядку 400 мкг.

Таблиця 2.38. Таблиця вміст цинку в харчових продуктах

Продукт	Вміст, мг/100 г	Продукт	Вміст, мг/100 г
Свіжі устриці	148,7	Зелений горошок	1,6
Імбирний корінь	6,8	Креветки	1,5
Біфштекс	5,6	Ріпа	1,2
Баранина	5,3	Петрушка	0,9
Горіхи пекана	4,5	Картопля	0,9
Горох	4,2	Часник	0,6
Яловича печінка	3,9	Морква	0,5
Яєчний жовток	3,5	Хліб цільнозерновий	0,5
Зерна пшениці	3,2	Молоко коров'яче	0,4
Зерна іржі	3,2	Свинина	0,4
Овес	3,2	Кукурудза	0,4
Арахіс	3,2	Виноградний сік	0,3
Мигдаль	3,1	Оливкова олія	0,3
Волоські горіхи	3,0	Цвітна капуста	0,3
Сардини	2,9	Шпинат	0,2
М'ясо курчат	2,6	Капуста білокачана	0,2
Гречка	2,5	Сочевиця	0,2

Селен (Se). У 70-х роках 19 ст. властивості селену було всебічно вивчено і виявилося, що цей елемент є необхідним для активації одного із ключових ферментів антиоксидантної системи організму – глутатіонпероксидази.

Цей фермент запобігає активації перекісного окиснення ліпідів мембран – процесу, який викликає порушення структурної й функціональної цілісності мембран клітин, сприяє підвищенню проникності й зниженню стійкості клітинних структур щодо ушкоджень.

Всмоктування селену може здійснюватися через травний тракт, шкіру та легені. Засвоєння розчинних форм селену у травному тракті здійснюється на 8...100%.

Доведено, що органічні сполуки селену засвоюються краще, ніж неорганічні. Особливо страждає від дефіциту селену серцево-судинна система. Це проявляється у вигляді прогресуючого атеросклерозу і слабкістю серцевого м'яза, а за умов хронічного дефіциту селену може розвиватися практично невиліковна кардіоміопатія.

Крім того, було доведено, що селен є необхідним коферментом йодпероксидази – основного ферменту синтезу гормонів щитоподібної залози, тобто дефіцит селену може значною мірою збільшувати прояви йодної недостатності, а призначення препаратів одного тільки йоду може бути малоефективним.

Останнім часом на рівні сучасних досліджень знаходить підтвердження одне з важливих спостережень давньокитайської медицини, яке вказує на те, що адекватне забезпечення організму селеном сприяє уповільненню процесу старіння й веде до довголіття.

Встановлено, що вітамін Е і селен діють на різні ланки одного процесу і є суворо взаємодоповнюючими одне одного, тобто їхня антиокислювальна активність за умов спільного застосування різко зростає. Синергізм обох антиоксидантів особливо цікавий у контексті антиракової активності. Так, було показано, що призначення препаратів селену одночасно з вітаміном Е значно підсилювало антиканцерогенний ефект відносно експериментальних пухлин. У зв'язку із цим цікаво відзначити, що насіння рослин поряд з вітаміном Е також містять значні кількості селену. Потрапляння селену з їжею залежить від умов і характеру споживання та рівню вмісту селену у харчових продуктах.

Овочі та фрукти є «бідним» джерелом селену на відміну від зерна, зернових продуктів, м'яса (особливо субпродуктів), продуктів моря, які містять істотні кількості селену, що звичайно набагато перевищують 0,2 мг/кг у перерахунку на сиру масу.

Молібден (Mo). Молібден – це єдиний елемент другої серії перехідних елементів, біологічна функція якого на цей час є зрозумілою.

Молібден добре всмоктується як з продуктів харчування так і з більшості своїх неорганічних сполук. Загальна кількість молібдену в організмі дорослої людини становить приблизно 7 мг. Вміст молібдену в крові становить близько 0,5 мкг на 100 мл.

Більш високі концентрації цього елемента було виявлено в людей, що проживають у регіонах, де ґрунт найбільш багатий сполуками цього металу.

Так, у деяких районах Вірменії відзначено часті випадки захворювання подагрою в мешканців, що харчуються, здебільшого, місцевими продуктами, у яких були виявлені надзвичайно високі концентрації молібдену. Його вміст у раціоні харчування жителів цього району становить 10–15 мг. В інших районах, де випадки подагри зустрічалися рідше, люди з їжею одержували всього 1–2 мг молібдену в день.

Молібден є складовою частиною ряду ферментів, таких як ксантиноксидаза, альдегідоксидаза, сульфатоксидаза. Відомо, що молібден гальмує розвиток карієсу. Денна потреба в молібдені становить 2 мкг на 1 кг маси тіла.

Найбільш багаті молібденом різні види овочів (наприклад, бобові) і внутрішні органи тварин.

Кобальт Усі дані, які накопичені на сьогоднішній день свідчать, що основною біологічною функцією кобальту в організмі є його наявність у молекулі вітаміну В₁₂. Деякі автори вважають, що дефіцит кобальту є недостатністю вітаміну В₁₂.

Кобальт засвоюється організмом людини краще інших мікроелементів. Максимальна концентрація кобальту в тканинах становить приблизно 100 мкг/кг. Загальний вміст кобальту в організмі дорослої людини становить 5 мг.

Людина з харчовими продуктами щодня отримує 5,63...7,94 мкг кобальту, з яких 73...97% засвоюється.

Середня добова потреба в кобальті становить 60 мкг на 1 кг маси тіла.

Вважають, що людина потребує кобальт тільки у вигляді ціанокобаламіну (вітамін В₁₂). Надходження кобальту з питною водою може доходити до 10 мкг на добу. 90% всієї кількості кобальту, який споживає людина припадає на продукти рослинного походження. У молоці коров'ячому рівень цього мікроелементу низький та знаходиться у межах 0,4...1,1 мкг/л.

Печінка та нирки тварин зазвичай містять 0,15...0,25% сухої речовини.

Здатність всмоктуватися у кобальту та заліза значно зростає за умови дефіциту останнього.

2.6.4. Вплив технологічної обробки на мінеральний склад харчових продуктів

Мінеральні речовини, на відміну від вітамінів та амінокислот, не можуть розкладатись під впливом термообробки, світла, окислювачів, екстремальних значень рН або інших факторів, що впливають на органічні поживні речовини. По суті, мінеральні речовини незнищенні. Однак їх можна видалити з продуктів харчування шляхом вилуговування або фізичного розділення.

Під час переробки харчової сировини, як правило, відбувається зниження вмісту мінеральних речовин (окрім додавання кухонної солі). У продуктах рослинного походження вони втрачаються з відходами. Так, вміст ряду макро- і особливо мікроелементів при виробництві крупи та борошна після обробки зерна знижується, оскільки в оболонках, що видаляються, і зародках цих компонентів знаходиться більше, ніж в цілому зерні.

Наприклад, в середньому, у зерні пшениці і іржі зольних елементів міститься близько 1,7%, в борошні ж залежно від сорту від 0,5 (у вищому

гатунку) до 1,5% (у першому та другому). Порівняльний аналіз мінерального складу в пшеничному борошні вищого гатунку і в борошні з цільнозмеленого зерна наведений в таблиці 2.39.

Таблиця 2.39. Вміст мікро- і макроелементів в пшениці, мг/100 г

Елемент	Пшениця	
	Цільнозернова	Високоочищена
Ca	41	16
P	372	87
Fe	3,3	0,8
K	370	95
Mg	60	16
Zn	3,50	0,07
Cu	1,00	0,32
Mo	0,14	0,02
Mn	3,2	0,83
Cr	0,014	0,002

При очищенні овочів і картоплі втрачається від 10 до 30% мінеральних речовин. Якщо їх піддають тепловій технологічній обробці, то залежно від технології втрачається ще від 8 до 48% (табл. 2.40).

Таблиця 2.40. Вплив теплової обробки на вміст мінеральних речовин у окремих харчовій сировині

Харчова сировина	Втрати мінеральних речовин після термічної обробки, % (перерахунок на золу)		
	варіння	варіння гострою парою	смаження, пасерування, запікання
Цілі очищені бульби картоплі	19...38	8...19	незначні
Корінь буряка	26...42	13...21	незначні
Корінь моркви	18...48	9...24	незначні

М'ясні, рибні продукти і птиця головним чином втрачають такі макроелементи, як кальцій і фосфор, під час відділення м'якоті від кісток.

Під час проведення теплової технологічної обробки (варіння, смаження, тушкування) м'ясо втрачає від 5 до 50% мінеральних речовин. Проте якщо обробку проводити за наявності кісток, що містять багато кальцію, то можливе збільшення вмісту кальцію в технологічно оброблених м'ясних продуктах до 20%.

Деяка кількість мікроелементів може переходити у кінцевий продукт у технологічному процесі за рахунок недостатньо якісного устаткування. Так,

при виготовленні хліба в результаті контакту тіста з устаткуванням вміст заліза може збільшуватися на 30%. Цей процес небажаний, оскільки разом із залізом у продукт можуть переходити і токсичні елементи, що містяться у вигляді домішок в металі. Під час зберігання консервів у бляшанках, що не відповідають санітарно-гігієнічним вимогам або за умов порушення захисного лакового шару в продукт можуть переходити такі високотоксичні елементи як свинець, кадмій, а також олово.

Слід врахувати, що ряд металів, таких як залізо і мідь, навіть в невеликих концентраціях можуть викликати небажане окиснення продуктів. Їх каталітичні окислювальні здатності особливо яскраво виявляються відносно жирів і жировмісних продуктів.

Так, наприклад, за концентрації заліза вище 1,5 мг/кг і міді 0,4 мг/кг при тривалому зберіганні вершкового масла і маргаринів ці метали викликають згіркнення продуктів. Під час зберігання напоїв за наявності заліза вище 5 мг/л і міді 1 мг/л за певних умов часто може спостерігатися помутніння напоїв.

Питання для самоперевірки

1. *Які хімічні елементи називають макроелементами? Назвіть їх.*
2. *Які хімічні елементи називають мікроелементами?*
3. *Назвіть есенціальні мікроелементи.*
4. *Назвіть умовно токсичні і токсичні елементи.*
5. *Які функції виконує Кальцій в організмі?*
6. *Які норми споживання Кальцію для дорослих і дітей?*
7. *Яка біологічна роль фосфатів в організмі?*
8. *Яка роль Магнію в організмі?*

Тема 2.7. Ферменти. Ферментні препарати

2.7.1. Загальна характеристика та класифікація ферментів

Ферменти (ензими) – біологічні каталізатори білкової природи, які значно підвищують швидкість хімічних реакцій без утворення побічних продуктів. Свою назву ферменти отримали від латинського слова fermentum – закваска. Ферменти виробляються лише у клітинах тварин, рослин та мікроорганізмах.

До складу деяких ферментів може входити небілкова складова (**кофермент** або **коензим**), яка зв'язана з ферментом та приймає участь у каталітичних реакціях. Кофермент як правило зв'язується з білковою складовою ферменту – **апоферментом**, та разом з ним утворює каталітично активний комплекс **холофермент**.

Особливості ферментів наступні:

1) велика сила каталітичної дії (в 108...1020 разів підвищують швидкість реакцій);

2) специфічність дії, тобто каталізують чітко конкретні реакції; основні типи специфічності:

– абсолютна специфічність – фермент каталізує перетворення тільки одного субстрату (відомі також ферменти широкої субстратної специфічності, такі як ліпази, естерази, фосфатази);

– групова специфічність – фермент діє на групу споріднених субстратів, що мають певні структурні особливості; наприклад, на певний тип зв'язку: α -амілаза гідролізує полімери α -1,4-зв'язаної глюкози;

– специфічність по відношенню до певних типів реакцій – такі ферменти виявляють найменшу специфічність, вони діють незалежно від того, які групи є присутніми поблизу того зв'язку, на який спрямована дія ферменту;

– стереохімічна специфічність – фермент каталізує перетворення тільки однієї стереохімічної форми субстрату (перетворює тільки L- або тільки D-форму субстрату);

3) лабільність, тобто змінюють свою активність під дією рН, температури, присутності активаторів і інгібіторів та ін.

Біологічна роль ферментів є вагомою, оскільки вони приймають активну участь у більшості перетворень, що відбуваються в організмах:

- процеси перетравлювання та всмоктування;
- реакції синтезу та розпаду речовин;
- забезпечують проходження біохімічних реакцій.

Дія ферментів. Ферментативна реакція складається з двох стадій:

1) утворюється фермент – субстратний комплекс, для чого потрібна значно нижча енергія активації (порівняно з протіканням реакції без ферменту);

2) цей комплекс розпадається на продукти реакції і вільний фермент, який може взаємодіяти з новою молекулою субстрату. Ферментативну реакцію можна представити схемою наведеною на рис. 2.54.

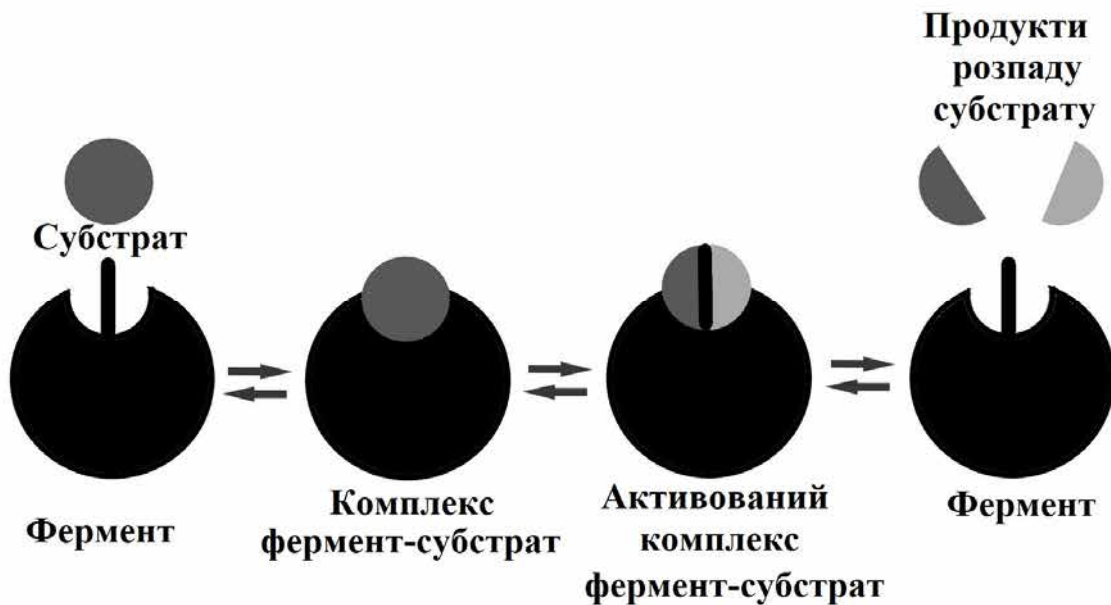


Рис. 2.54. Схема взаємодії ферменту і субстрату

Вже відомо близько 3 тис. ферментів. Згідно з класифікацією міжнародної комісії по ферментах усі ферменти поділяють на окремі класи (рис. 2.55), відповідно до тих реакцій, які вони каталізують:



Рис. 2.55. Класифікація ферментів за їх походженням

Враховуючи, що ферменти є речовинами білкової природи, велику роль у прояві їх активності відіграють рН і температура. Слід пам'ятати, що при зміні рН середовища відбувається зміна заряду білка, іноді викликає істотну зміну конформації поліпептидного ланцюга. Вплив температури на дію ферментів проявляється в тій же мірі, що і на всі хімічні реакції, тобто підвищення температури на 10°C збільшує швидкість реакції в 2-3 рази (правило Ван-Гоффа).

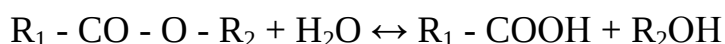
2.7.2. Гідролази. Механізм їх дії і значення харчових технологій

Гідролази як 3 клас каталізують розщеплення складних сполук на більш прості з приєднанням води. Гідролази розподіляються на 11 підкласів (рис. 2.56).



Рис. 2.56. Класифікація гідролаз

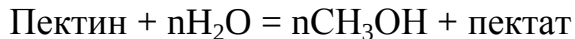
Підклас 3.1. Естерази. Розщеплюють складноефірний зв'язок.



Можуть каталізувати реакції розщеплення і синтезу. З ферментів цього класу велике значення мають ліпази, пектинестерази, фосфатази.

Ліпази каталізують розщеплення жирів. Їм належить важлива роль у молоці - ліпаза сприяє утворенню ароматичних речовин; ліпаза пшениці веде до згіркнення борошна; у крупах - до підвищення кислотності і зниження якості.

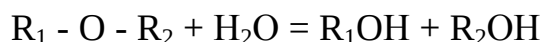
Пектинестераза каталізує реакцію відщеплення метанолу від пектину:



Високоактивний фермент, що міститься в помідорах, апельсинах, люцерні, плісневих грибах. Фосфатази гідролізують складні ефіри фосфорної кислоти (нуклеотиди, фосфатиди). Джерела цих ферментів - молоко, картоплю, дріжджі.

Фосфатази призводять до погіршення якості макаронних виробів, приготованих на яйцях.

Підклас 3.2. Карбогідрази. Каталізують гідроліз вуглеводів по рівнянню:



Розрізняють глікозидази, що каталізують розщеплення олігосахаридів (до 10 мономерн. од.) і глікозидів, і гліконази, що діють на субстрати з великим ступенем полімеризації.

Протеази. Ферменти, що діють на пептидні зв'язки і здійснюють гідролітичне розщеплення білків і пептидів. Вони гідролізують білки і поліпептиди по рівнянню:



У зв'язку з тим, що ці ферменти каталізують розщеплення пептидного зв'язку, їх називають пептидгідролазами.

Протеази поділяють на протеїнази і пептидази (рис. 2.57). Перші здійснюють гідроліз білків, другі - поліпептидів і дипептидів.



Рис. 2.57. Класифікація протеаз

Протеїнази: пепсин, трипсин, хімотрипсин, папаїн, катепсин, ренін, бромелін та ін.

Пепсин гідролізує зв'язки, утворені ароматичними амінокислотами – тирозином, фенілаланіном. Це травний фермент. У промисловості він використовується для осадження казеїну при виготовленні сирів, замінюючи іноді ренін, в пивоварінні - для стабілізації пива, як медичний препарат.

Ренін по специфічності близький пепсину. Використовується при виробництві сиру.

Трипсин і хімотрипсин. Перший гідролізує зв'язки, утворені аргініном і лізином, другий – ароматичними амінокислотами.

Папаїн, бромелін, фіцин – рослинні протеїнази, гідролізують пептидні зв'язки, утворені за участю лейцину і гліцину.

Пептидази: амінопептидази (або N-кінцеві) та карбопептидази (C-кінцеві). Дипептидази розщеплюють дипептиди на вільні амінокислоти.

2.7.3. Оксидоредуктази.

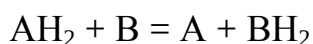
Механізм їх дії та роль у харчових технологіях

Як виявляється з самої назви, ферменти, що входять в клас оксидоредуктаз, каталізують окислювально-відновні реакції. Окислювальний субстрат розглядається як донор водню або електронів. Оксидоредуктази діляться на 17 підкласів (рис. 2.58).

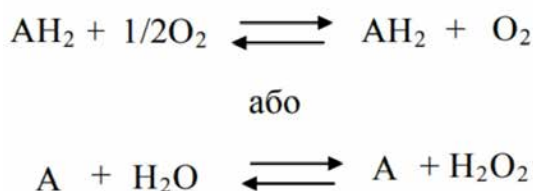


Рис. 2.58. Класи оксидоредуктаз

Провідне місце в класі розглядуваних ферментів посідають дегідрогенази, які здійснюють реакцію дегідрування:



За механізмом переносу водню на акцептор дегідрогенази поділяють на аеробні та анаеробні. Аеробні дегідрогенази здатні передавати водень субстрату кисню повітря (з утворенням води і перекису водню):



Серед представників аеробних дегідрогеназ:

Глюкозооксидаза, переносить H_2 від глюкози на O_2 з утворенням H_2O_2 . Цей фермент використовують для видалення O_2 з продуктів, забарвлення або аромат яких погіршується в результаті окислювальних процесів (пиво, напої, соки, жировмісні продукти). Для пакування жировмісних продуктів використовують синтетичні плівки, просочені глюкозооксидазою, глюкозою і буфером. Видалення невеликих кількостей глюкози бажано для запобігання реакції меланоїдиноутворення при отриманні яєчного та молочного порошку.

о-Дифенолоксидаза – (тривіальні назви тирозиназа, катехолаза, фенолаза, поліфенолоксидаза), фермент каталізує окислення моно-, ди- і трифенолів. При окисленні монофенола фермент діє біфункціонально:

По-перше, відбувається зв'язування O_2 з ароматичним кільцем з утворенням о-дифенолу, а потім H_2 віднімається від дифенолу і переноситься на кисень з утворенням води.

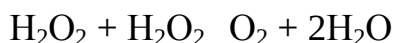
Дифеноли окислюються без сполучення з окисленням монофенолів. Темні продукти (флобафени, меланіни) виникають як наслідок дії ферменту при чисто хімічній реакції конденсації двох утворених хінонів.

Фермент знаходиться в картоплі, фруктах, листях рослин. У ряді випадків дія о-дифенолоксидази призводить до появи бажаного забарвлення і аромату харчових продуктів, наприклад, при ферментації чаю. У той же час, великий інтерес представляє уповільнення або запобігання побуріння рослинних матеріалів, фруктів, овочів, соків. Для цих цілей застосовують інгібітори ферменту. Застосовують речовини, комплексуючі з о-хінонами, наприклад, мета- і тетраборати. Аскорбінова кислота сприяє відновленню о-хінонів, але потрібні її високі концентрації. Найчастіше при переробці рослинного матеріалу для запобігання побуріння використовують в якості відновників сульфід натрію і двоокис сірки.

У ряді випадків слід враховувати, що фермент термолабільний, тому теплова обробка дозволяє виключити дію даного ферменту.

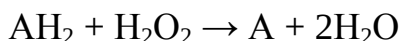
Аскорбатоксидаза каталізує окислення аскорбінової кислоти. Цей фермент міститься в багатьох рослинах, відповідальний за руйнування вітаміну С. Є природні інгібітори цього ферменту: щавлева, лимонна, винна кислоти, пектини, флавоноїди, деякі білки.

Каталаза дегідрує молекулу пероксиду водню:



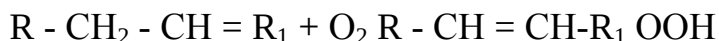
Відібраний від субстрату водень переноситься на другу молекулу пероксиду водню. Препарати каталази з печінки або мікроорганізмів застосовують при пастеризації і стерилізації молока.

Пероксидаза каталізує реакцію:



При ферментації чаю пероксидаза поряд з фенолоксидазами сприяє утворенню забарвлених і ароматичних компонентів.

Ліпоксигеназа каталізує реакцію: ненасичена жирна кислота + O_2 = перекис ненасиченої жирної кислоти



Даний фермент міститься у пшениці, насінні олійних культур, бобових, особливо великий його вміст соєвому борошні. Дія ферменту необхідно обмежувати, оскільки його активність призводить до згіркнення жирів у продуктах, руйнування каротину. Інгібітором цього ферменту є токоферол. У той же час окислення жирів пшеничного борошна в процесі замісу тіста призводить до зміцнення клейковини.

2.7.4. Характеристика ферментних препаратів

Ферментні препарати є композиціями ферментів з різними функціональними властивостями або окремих ферментів.

У харчових технологіях ферментні препарати застосовують з метою інтенсифікації біохімічних процесів, отримання нових продуктів, прискорення технологічних процесів.

Ферментні препарати одержують переважно шляхом мікробіологічного синтезу за культивування мікроорганізмів-продуцентів: грибів, бактерій, дріжджів. Залежно від виду продуцентів ферментні препарати відрізняються за механізмом дії на субстрат, кінцевими продуктами, оптимальними умовами для їх максимальної активності.

Так, бактеріальний ферментний препарат амілосубтилін порівняно з грибним амілоризином має кращу термостабільність.

На активність ферментів впливає низка факторів, а саме:

- концентрація і доступність субстрату;
- концентрація ферменту;
- температура реакції;
- рН середовища;
- тривалість ферментації;
- наявність у середовищі активаторів або інгібіторів.

У харчовій промисловості найширше застосовують ферментні препарати з різною активністю (рис. 2.59).

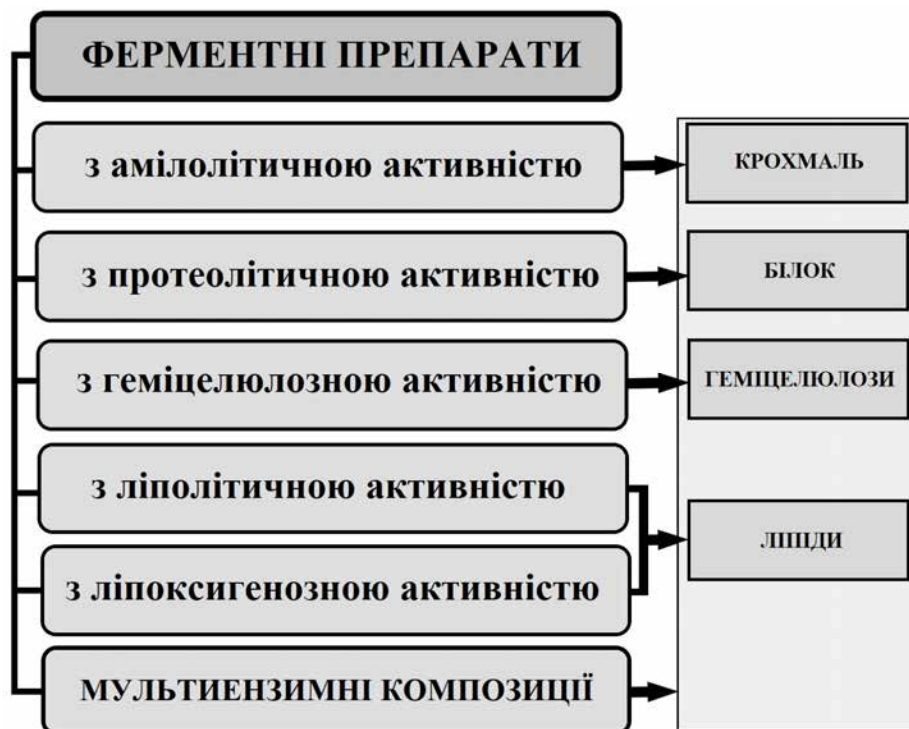


Рис. 2.59. Класифікація ферментних препаратів

Амілолітичні ферментні препарати. Основним ферментом, який міститься в амілолітичних ферментних препаратах є амілаза.

Під дією амілаз крохмаль гідролізується з утворенням цукрів і декстринів, що сприяє інтенсифікації спиртового та молочнокислого бродіння, активації меланоїдиноутворення за підвищених температур.

Основними продуцентами цих ферментів є гриби *Aspergillus oryzae* і бактерії *Bacillus Subtilis*. Превалюючим ферментом у амілолітичних ферментних препаратах є альфа-амілаза.

Амілолітичні ферментні препарати використовують у хлібопекарському, виноробному, пивоварному, консервному виробництві, а також з метою конверсії глюкози у фруктозу (глюкоізомераза).

У хлібопекарському виробництві амілолітичні ферментні препарати використовують у разі перероблення борошна з низькою цукро- та газоутворюючою здатністю; з метою інтенсифікації процесів бродіння; для покращання об'єму виробів, забарвлення скоринки, запаху та смаку; подовження терміну збереження свіжості.

Ферментні препарати, які застосовують у хлібопеченні, наведено в табл. 2.41.

Таблиця 2.41. Характеристика ферментних препаратів амілолітичної дії

Препарат	Продуцент	Ферменти, які містить	Оптимальні умови дії	Дозування г/100 кг борошна
Амілоризин П10х	Плісєневийгриб <i>Aspergillus oryzae</i>	а-амілаза, протеаза	pH = 4,5-5,4 t = 40-45 °C	1,5-2,5
Амілссубтилін	Бактерії <i>Bacillus Subtilis</i>	а-амілаза. протеаза. Р-глюконаза	pH = 5.6. t = 50-65 °C	0,06-0,10
Глюкоамілаза очищена	Плісєневий гриб <i>Aspergillus awamori</i>	Глюкоамілаза	pH = 3,0-5,5 t = 55-60 °C	0,0003-0,001
Фунгаміл БГ (Fyngamil BG)	Плісєневийгриб <i>Aspergillus oryzae</i>	Очищена а-амілаза (аналог амілоризину)	pH = 4.5-5,0 t = 53-55 °C	0,2-1,0
Фунгаміл Супер (Fyngamil Super)	Плісєневий гриб <i>Aspergillus oryzae</i>	а-амілаза, лентозаназа	pH = 5,0-6,0 t = 53-55 °C	5,0-15,0
АМГ (AMG)	Плісєневийгриб <i>Aspergillus niger</i>	Глюкоамілаза	pH = 3.0-5.0 t = 55-70 °C	3,0-30,0
Продуцент	Бактерії <i>Bacillus Subtilis</i>	Мальтогенна а-амілаза	pH = 4.8-6.0 t = 54-76 °C	50,0-60,0

Амілолітичні ферментні препарати застосовують для прискорення дозрівання оселедців (Амілоризин П10х), для оцукрення заторів у виробництві пива, для освітлення соків, у виробництві спирту.

Ферментні препарати протеолітичної дії – протеази. Протеази каталізують гідролітичне розщеплення білків по пептидних зв'язках з утворенням пептонів, поліпептидів, пептидів і амінокислот. Вони здатні послаблювати або руйнувати структуру білкової молекули, залежно від глибини її гідролізу. Це дозволяє одержати бажаний технологічний ефект у виготовленні харчових продуктів.

Так, у хлібопекарському виробництві у разі перероблення борошна з надмірно сильною або короткорваною клейковиною використання протеолітичних ферментів зумовлює її послаблення, підвищення еластичності, що сприяє збільшенню об'єму і поліпшенню формостійкості виробів.

Продукти протеолітичного гідролізу використовуються мікроорганізмами тістових систем для живлення, що сприяє підвищенню інтенсивності спиртового бродіння.

Окрім цього, пептиди та амінокислоти беруть участь у реакції меланоїдиноутворення. У кондитерському виробництві їх застосовують у виготовленні галет, крекерів, зтяжного печива для надання тісту реологічних властивостей, необхідних за його оброблення, розкачування, формування.

Характеристика окремих ферментних препаратів, які використовують у виготовленні борошняних виробів, наведена в табл. 2.42.

Таблиця 2.42. Характеристика ферментних препаратів протеолітичної дії

Препарат	Продуцент	Ферменти, які містить	Оптимальні умови дії	Дозування, г/кг борошна
Протосубтилін П10х	Бактерії <i>Bacillus Subtilis</i>	Протеаза	pH = 7,0-7,5 t = 50 °C	0,002-0,01
Проторизин П10х	Плісневий гриб <i>Aspergillus oryzae</i>	Протеаза	pH = 5,0-7,0 t = 45-50 °C	0,002-0,01
Нейтраз 5.0БГ (Neutrasa 5.0 BG)	Селективний штам бактерій <i>Bacillus Subtilis</i>	Протеаза	pH = 5,5-7.5 t = 45-55 °C	0,1-0,2

На цей час досить широке визнання знайшов ферментний препарат Нейтраз 5,0 БГ у разі перероблення борошна з короткорваною клейковиною. Протосубтилін П10х використовують у виробництві оселедців солених, пива, а Проторизин П10х – як розм'якшувач напівфабрикатів з грубоволокнистих сортів м'яса, у виробництві спирту тощо.

Ліполітичні ферментні препарати. Ці ферментні препарати каталізують гідроліз триацилгліцеринів з утворенням жирних кислот і гліцерину.

Проміжні продукти гідролізу моно- і дигліцериди є поверхнево активними речовинами. Їх використовують у різних галузях харчової промисловості. Так, ферментний препарат ліпазу (E1104) застосовують для регулювання відповідного смаку та аромату жировмісних продуктів. Ліопан 50 ВГ – для покращання структурно-механічних властивостей тіста. Цей препарат є очищеною 1,3

специфічною ліпазою, продукованою штамом *Aspergillus oryzae*. Він сприяє збільшенню об'єму і пористості хлібобулочних виробів, покращанню формостійкості. Діє у широкому інтервалі рН – 5,0-8,0 дозування його становить 0,5-5,0 г/100 кг борошна.

Целюлоліти та інші ферментні препарати. Ферментні препарати, які мають геміцелюлазну активність, каталізують розщеплення високомолекулярних вуглеводів – целюлози, геміцелюлози, пентозанів, пектинів з утворенням низькомолекулярних сполук. Це целюлази, геміцелюлази, пентозанази, пектинази. Так, ферментний препарат

Циторозелін ПХ використовують у пивоварному виробництві, Циторозелін П10х у виноробстві, Пектофоеиди П10х – у виготовленні вина, соків. У хлібопекарському виробництві застосовують целюлолітичні препарати з метою поліпшення структурно-механічних властивостей тіста, підвищення його водопоглинальної здатності. Відомими у хлібопеченні є такі ферментні препарати, як цитороземін П10х, Пентопан БГ, Пентопан Моно БГ (табл. 2.43).

Таблиця 2.43. Ферментні препарати з геміцелюлазною активністю

Препарат	Продуцент	Ферменти, які містить	Оптимальні умови дії	Дозування, г/100кг борошна
Цитороземін П10х	<i>Trihothecium rozeum</i>	Геміцелюлаза, целобіаза, пентозаназа	pH = 7,0-7,5 t = 50 °C	10,0-100,0
Пентопан Моно БГ (Pentopan Mono BG)	Генетично модифікований штам <i>Aspergillus oryzae</i>	Пентозаназа	pH = 4,0-6,0 t = 40-75 °C	0,6-1,0
Пентопан БГ (Pentopan BG)		Геміцелюлаза, пентозаназа	pH = 4,0-6,0 t = 40-75 °C	2,0-29,0

Ферментний препарат Пентопан Моно має пентозаназну активність, активність, гідролізує розчинні та нерозчинні пентозани борошна, а препарат Pentopan BG, окрім пентозанази, містить також геміцелюлозу.

Ці препарати обумовлюють модифікацію фракцій некрохмальних полісахаридів порошка, покращують гнучкість глютенної сітки. Внаслідок їх дії збільшується водопоглинальна здатність борошна, поліпшуються структурно-механічні властивості тіста, збільшується об'єм хліба. Деякі ферментні препарати є ефективними окиснювачами, вони каналізують окисно-відновні перетворення компонентів харчових продуктів.

Глюкооксидазу використовують як фермент і антиоксидант у виробництві безалкогольних напоїв на основі води та фруктових соків. У хлібопеченні її доцільно застосовувати в суміші з каталазою у співвідношенні 1:1.

У кондитерській та безалкогольній промисловості для інверсії сахарози використовують ферментний препарат **Інвертазу**. Він діє як фермент і

стабілізатор. Так, у виробництві помадних цукерок його застосовують для запобігання кристалізації сахарози і збереження структури.

Ферментний препарат **Каталазу** використовують у виготовленні інвертного сиропу. Ферментні препарати зручно дозувати у вигляді розчинів у воді температурою 25-30 °С за гідромодуля 1:10 або 1:20. Розчин ферментних препаратів можна зберігати за температури 5 °С протягом 24 год.

Ферментні препарати інактивуються у процесі випікання. Для досягнення комплексної дії ферментних препаратів на компоненти харчової системи ефективно використовувати мультиензимні композиції. До їх складу входять ферменти з різними функціональними властивостями, при цьому спостерігається синергічний ефект їх дії.

Перевагою мультиензимних композицій є комплексна дія на компоненти харчової системи, що позитивно діє на перебіг процесів виготовлення виробів та їх якість

Питання для самоперевірки

- 1. Роль ферментів у технології харчових продуктів.*
- 2. Класифікація ферментів.*
- 3. Ферменти продуктів рослинного та тваринного походження.*
- 4. Класифікація ферментних препаратів.*
- 5. Застосування ферментних препаратів у харчових виробництвах.*

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Основна література

1. Боечко Ф. Ф., Назаренко Н. В. Харчова хімія: навчальний посібник. Черкаси, 2017. 236 с.
2. Хацевич О. М., Складанюк М. Б. Хімія та аналіз харчових продуктів: Лабораторний практикум. Навчально-методичний посібник. Івано-Франківськ: вид. Супрун В. П., 2019. 105 с.
3. Хімія смаку, кольору і запаху: навч. посібник / Борук С. Д., Дійчук В. В., Воробець М. М., Сема О. В. Чернівці: Чернівецький нац. ун-т ім. Юрія Федьковича, 2020. 80 с.
4. Хацевич О. М., Складанюк М. Б. Хімія та аналіз харчових продуктів: Лабораторний практикум. Навчально-методичний посібник. Івано-Франківськ: вид. Супрун В. П., 2019. 105 с.

Додаткова література

5. Belitz H.-D., Grosch W., Schieberle P. Food Chemistry. Berlin: Springer Berlin, Heidelberg, 2009. 1113 p.
6. Харчова хімія: навч. посіб. / Євлаш В. В., Торяник О. І., Коваленко В. О. та ін. Харків: Світ книг, 2012. 504 с.
7. Харчова хімія: навч. посіб. / Дуленко Л. В., Горяйнова Ю. А., Полякова А. В. Київ: Кондор, 2011. 248 с.
8. Харчова хімія. Мінеральні речовини: навч. посібник / Аксьонова О. Ф., Пілюгіна І. С., Мурликіна Н. В., Кононенко Л. В. Харків: ХДУХТ, 2021. 1 електрон. опт. диск (CD-ROM).
9. Теоретичні основи харчових технологій: навчальний посібник / Пивоваров П. П. та ін. Харків: ХДУХТ, 2010. 363 с.
10. Афанасьєва К. К., Стойчик Т. І. Термінологічний довідник кулінара. Дніпропетровськ: Журфонд, 2015. 114 с.
11. Гуменюк О. Л. Харчова хімія: тексти лекцій частина перша для студентів напряму підготовки 181 Харчові технології. Чернігів: ЧНТУ, 2018. 129 с.
12. Гуменюк О. Л. Харчова хімія: тексти лекцій частина друга для студентів напряму підготовки 181 Харчові технології. Чернігів: ЧНТУ, 2018. 155 с.
13. Харчова хімія: методичні вказівки до виконання лабораторних робіт для студентів напряму підготовки 6.051701 "Харчові технології та інженерія" / Гуменюк О. Л. Чернігів: ЧДТУ, 2013. 151 с.
14. Ластухін Ю. О. Хімія природних органічних сполук: навч. посіб. Львів: «Інтелект-Захід», 2005. 560 с.
15. Харчова хімія: навч. посібник / Дуленко Л. В., Горяйнова Ю. А., Полякова А. В. та ін. Київ: Кондор, 2012. 248 с.
16. Смоляр В. І. Фізіологія та гігієна харчування. Київ: Здоров'я, 2000. 336 с.
17. Пересічний М. І., Кравченко М. Ф., Карпенко П. О. Технологія продуктів громадського харчування з використанням біологічно активних добавок: монографія. Київ: КНТЕУ, 2003. 322 с.
18. Nielsen S. S. Food analysis. New York: Springer, 2010. 602 p.
19. FoodData Central. Режим доступу: <https://fdc.nal.usda.gov/>
20. Myfooddata. Режим доступу: <https://www.myfooddata.com/>

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

І.М. УСТИМЕНКО, кандидат технічних наук, доцент;
Л.В. БАЛЬ-ПРИЛИПКО, доктор технічних наук, професор;
М.С. НІКОЛАЄНКО, доктор філософії, доцент;
А.А. МЕНЧИНСЬКА, кандидат технічних наук, доцент;
Н.М. СЛОБОДЯНЮК, кандидат сільськогосподарських наук, професор;
І.М. БАЛЬ, доктор філософії;
В.М. ІСРАЕЛЯН, кандидат технічних наук, доцент;
Н.В. ГОЛЕМБОВСЬКА, кандидат технічних наук, доцент;
А.О. ІВАНЮТА, кандидат технічних наук, доцент

ХАРЧОВА ХІМІЯ

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Підписано до друку 19.03.26 Формат 60x84\16
Ум. друк. арк. 15,4 Наклад 100 прим. Зам. № 260134

Видавець і виготовлювач Національний університет біоресурсів
і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ, 03041.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 4097 від 17.06.2011