

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРНІГІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ**



ХАРЧОВА ХІМІЯ

**тексти лекцій частина друга
для студентів напряму підготовки
181 Харчові технології**

**Затверджено на засіданні
кафедри харчових технологій
протокол № 1 від 27.08.18 р.**

Чернігів ЧНТУ 2018

Харчова хімія: тексти лекцій частина друга для студентів напряму підготовки 181
Харчові технології / Уклад.: Гуменюк О.Л. – Чернігів: ЧНТУ, 2018. – 155 с.

Укладачі: **Гуменюк Оксана Леонідівна**, кандидат хімічних наук, доцент

Відповідальний за Сиза Ольга Іллівна, завідувач кафедри
випуск: харчових технологій, доктор технічних наук,
професор

Рецензент: Буяльська Н.П., кандидат технічних наук, доцент кафедри харчових технологій, Чернігівського національного технологічного університету

Зміст

Лекція 6 Вуглеводи	4
6.1 Визначення вуглеводів. Класифікація	4
6.2 Вміст вуглеводів у харчових продуктах. Глікемічний індекс	6
6.3 Моносахариди: основні представники, властивості, реакції перетворення.....	7
6.4 Олігосахариди	17
6.5 Полісахариди	21
6.6 Перетворення вуглеводів під час переробки та зберігання сировини.....	48
6.7 Функції вуглеводів в харчових продуктах	71
Лекція 7 Ферменти.....	74
7.1 Загальні відомості про ферменти	74
7.2 Класифікація та номенклатура ферментів.....	74
7.3 Характеристика основних класів ферментів	75
7.4 Ферментні препарати.....	97
7.5 Застосування ферментів в харчових технологіях	100
Лекція 8. Мінеральні речовини.....	113
8.1 Роль мінеральних речовин в організмі людини.....	113
8.2 Макроелементи	114
8.3 Мікроелементи	117
8.4 Вплив технологічної обробки на мінеральний склад харчових продуктів	125
Тема 9. Вітаміни.....	127
9.1 Значення вітамінів в харчуванні людини	127
9.2 Жиророзчинні вітаміни	129
9.3 Водорозчинні вітаміни	131
9.4 Вітаміноподібні сполуки.....	138
9.5 Фактори, що впливають на засвоюваність вітамінів організмом людини.....	142
9.5 Стійкість вітамінів до руйнування	143
Тема 10. Органічні кислоти.....	145
10.1 Значення органічних кислот в харчуванні	145
10.2 Загальна характеристика харчових кислот.....	147
10.3 Хімічна природа і фізико-хімічні властивості найважливіших харчових кислот.....	149
10.4 Вплив харчових кислот на якість продуктів. Застосування кислот в харчовій технології.	151
Список рекомендованої літератури.....	155

ЛЕКЦІЯ 6 ВУГЛЕВОДИ

План

- 6.1 Визначення вуглеводів. Класифікація
- 6.2 Вміст вуглеводів у харчових продуктах. Глікемічний індекс
- 6.3 Моносахариди: основні представники, властивості, реакції перетворення
- 6.4 Олігосахариди
- 6.5 Полісахариди
- 6.6 Перетворення вуглеводів під час переробки та зберігання сировини
- 6.7 Функції вуглеводів в харчових продуктах

6.1 Визначення вуглеводів. Класифікація

Вуглеводи – це альдегідні або кетонні похідні поліспиртів, молекули яких містять три або більше атомів карбону.

Термін сахариди (цукри) походить від грец. "zahari" означає солодкий. Цей термін часто застосовується в хімії щодо полігидроксиальдегідів $H-[CHON]_n-CH=O$ і полігидроксикетонів $H-[CHON]_n-C(=O)-[CHON]_m-H$, які містять три або більше аліфатичних атомів карбону в молекулі. Цей термін також включає похідні цих карбонвмісних сполук, утворених в результаті реакції конденсації з формуванням ацетального зв'язку і включає моно-, оліго- і полісахариди, а також речовини, одержані від сахаридів шляхом скорочення карбонільних груп, окиснення або заміни ОН-груп (на аміно- або тіольну групи або подібні гетероатомні групи і т.д.).

Термін "вуглеводи" походить з тих часів, коли вважали, що всі сполуки цього класу є гідратами Карбону, на основі їх емпіричної формули, наприклад, глюкози $C_6H_{12}O_6 \rightarrow (6C+6H_2O)$. описує склад цих речовин. Спочатку застосовувався по відношенню до моносахаридів, емпіричний склад яких можна описати формулою $C_n(H_2O)_n$. В подальшому цей термін став використовуватись по відношенню до більш широкої групи цих речовин, включаючи їх похідні. Термін вуглеводи використовується в біохімії, медицині і нутріціології.

Попередній термін "глюциди" використовується рідко.

Класифікують вуглеводи на основі їх хімічної структури (рисунок 6.1) або їх поживних властивостей.

Класифікація на основі поживної цінності:

- доступні вуглеводи або засвоювані (прості вуглеводи, крохмаль);
- недоступні або незасвоювані вуглеводи (харчові волокна)

В нутріціології під терміном **Цукри (SUGARS)** розуміють дисахариди, моносахариди Glc, Fru, Gal та похідні від них поліспирти згідно з FAO (Food & Agriculture OrganizaGon) і WHO (World Health OrganizaGon).



Рисунок 6.1 – Схема класифікації вуглеводів на основі хімічної будови

Додаток до схеми:

Моносахариди – мономерні структури: глюкоза, галактоза, фруктоза, маноза

Дисахариди (3...10 мономерних одиниць): лактоза (молочний цукор); сахароза (тростинний цукор); мальтоза (фрагмент розщеплення крохмалю); целобіоза (фрагмент розщеплення целюлози)

Олігосахариди (> 10 мономерних одиниць) можуть бути лінійними або розгалуженими

Крохмаль (амілопектин розгалужений + амілоза лінійна) – харчовий продукт

Глікоген (розгалужений) – запас глюкози у людини

Целюлоза (лінійна) – структурний елемент в рослинних організмах

Гіалуронова кислота (лінійна) структурний елемент в організмі людини

6.2 Вміст вуглеводів у харчових продуктах. Глікемічний індекс

Таблиця 6.1 – Вміст доступних вуглеводів в деяких харчових продуктах

Продукт	Вміст, г/100 г продукту
Хліб, хлібні палички, крекери	65-80
Борошно, макаронні вироби, рис	78-87
Горох зелений, свіжі боби	10-20
Бобові (квасоля, горох, сочевиця)	45-50
Картопля	18
Несолодкі фрукти (полуниця, кавун, грейпфрут, диня, смородина)	5-7
Помірно солодкі фрукти (апельсини, вишня, абрикоси, яблука, груші)	8-12
Фрукти з високим вмістом цукрів (банани, хурма, інжир, виноград)	13-20
Овочі, зелень	2-8

Вміст цукрів у деяких овочах та фруктах наведений на рисунку 6.2.

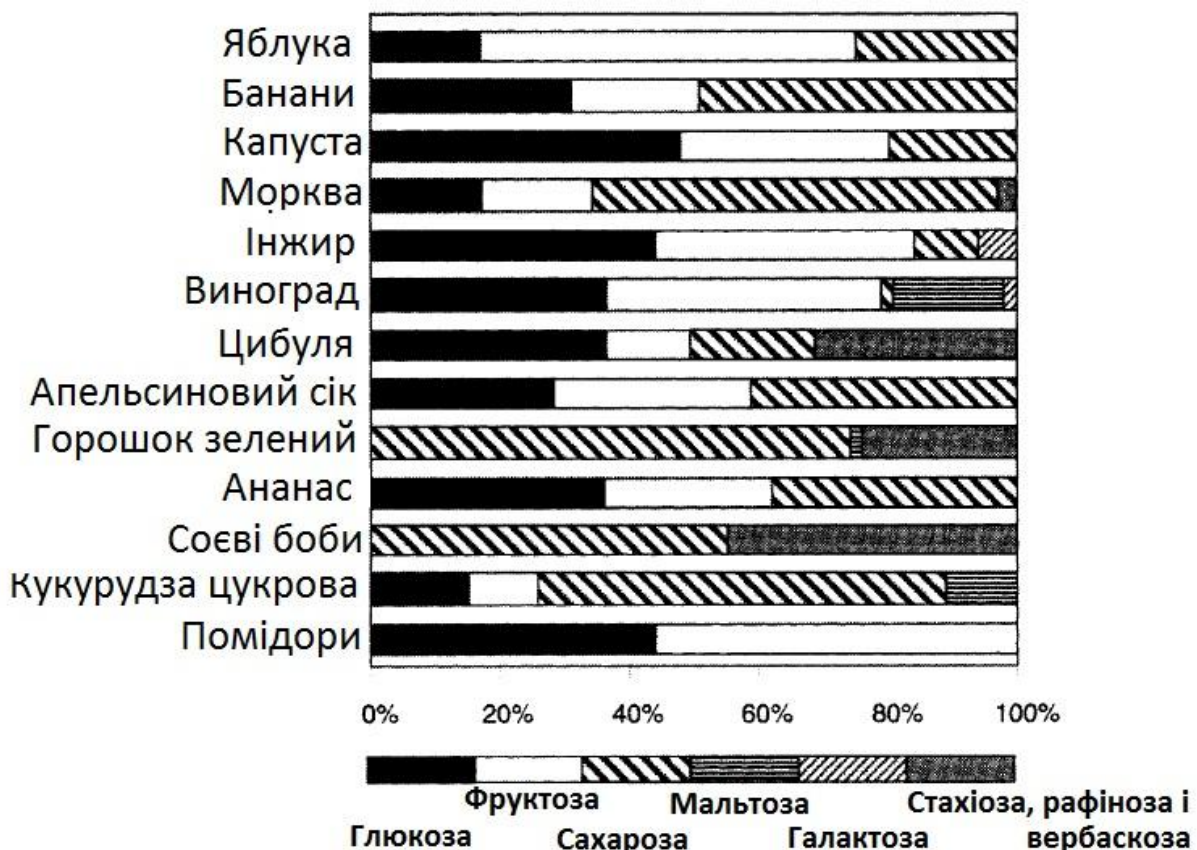


Рисунок 6.2 – Схематичне зображення вмісту цукрів в овочах і фруктах

Швидкість, з якою продукт харчування підвищує рівень цукру в крові називається **глікемічним індексом (ГІ)**. Шкала глікемічного індексу складається з 100 одиниць, де 0 – мінімум, 100 – максимум. Чим вище цей індекс, тим швидше продукт засвоюється (таблиця 6.2).

Глікемічний індекс (IG), % – це відношення концентрації глюкози в крові через 3...4 год після вживання 100 г досліджуваного продукту до концентрації глюкози в крові після вживання 100 г білого хліба

Продукти з високим глікемічним індексом $GI > 70$

Продукти з середнім глікемічним індексом $40 < GI < 70$

Продукти з низьким глікемічним індексом $1 < GI < 40$

До продуктів з низьким GI відноситься переважна кількість овочів, свіжих фруктів, різні бобові, а також коричневий рис і макарони твердих сортів (el dente, тобто злегка недоварені).

Таблиця 6.2 – Продукти з високим глікемічним індексом:

Продукт	GI	Продукт	GI
Білий хліб	100	Кавун	75
Здобні булочки	95	Диня	75
Картопля (запечений)	95	Рисова каша на молоці	75
Консервовані абрикоси	95	Пшоно	70
Рис швидкого приготування	90	Шоколадний батончик (Mars, Snickers)	70
Мед	90	Молочний шоколад	70
Каші швидкого готування	85	Солодкі газовані напої (Pepsi, Coca-Cola)	70
Морква (варена або тушкована)	85	Ананас	70
Кукурудзяні пластівці	85	Пельмені	70
Картопляне пюре, варена картопля	85	Білий рис	70
Спортивні напої (PowerAde, Gatorade)	80	Картопляні чіпси	70
Мюслі з горіхами і родзинками	80	Цукор (білий або бурий)	70
Солодка випічка (вафлі, пончики)	75	Кускус	70
Гарбуз	75	Манка	70

Теорія глікемічного індексу має ряд мінусів (реальна цифра буде змінюватись в залежності від способу приготування продукту, його кількості, поєднання з іншою їжею і навіть температури вживання їжі)

6.3 Моносахариди: основні представники, властивості, реакції перетворення.

Моносахариди: білого кольору, з солодкі на смак, легко розчинні у воді і нерозчинні в органічних розчинниках. *Водні розчини* деяких моносахаридів є *оптично активними* – обертають площину поляризованого променя світла (наприклад, фруктоза – вліво (-); глюкоза – вправо (+)).

Поляриметр (рисунок 6.3) – прилад для вимірювання кута повороту поляризованого променя світла, що пройшов через досліджуваний розчин.

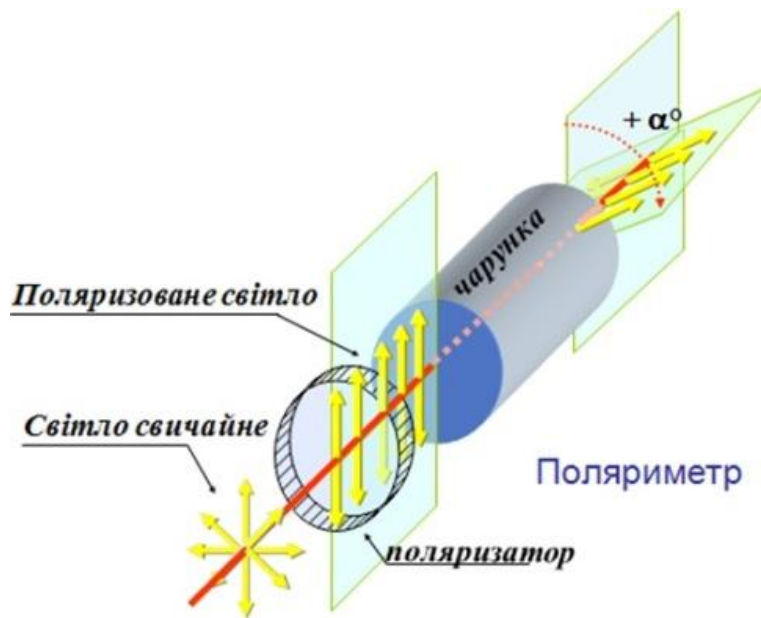


Рисунок 6.3 – Поляриметр

Оскільки в молекулах моносахаридів є два типи функціональних груп (карбонільна і спиртова групи), то можливою є їх внутрішньо молекулярна взаємодія, що призводить до утворення циклічної форми (піранозні – шестичленні і фуранозні – п'ятичленні цикли) і до появи нового *гідроксилу* – *напівацетального або глікозидного* (рисунок 6.4).

Меж відкритою і циклічною формою молекули моносахариду існує динамічна рівновага. В твердому стані моносахариди мають циклічну будову. У водному розчині можливе існування 5 таутомерних форм. Так, для глюкози, можливі такі форми (*глікозидний гідроксил* обведений в кружечок).

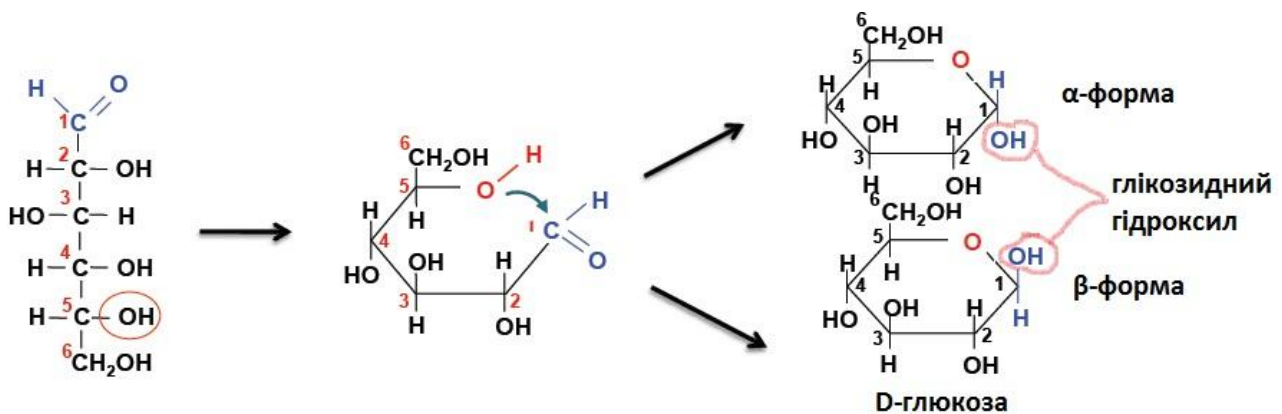


Рисунок 6.4 – Утворення циклічних форм глюкози з появою глікозидного гідроксилу

Класифікація моносахаридів харчових продуктів наведена на рисунку 6.5

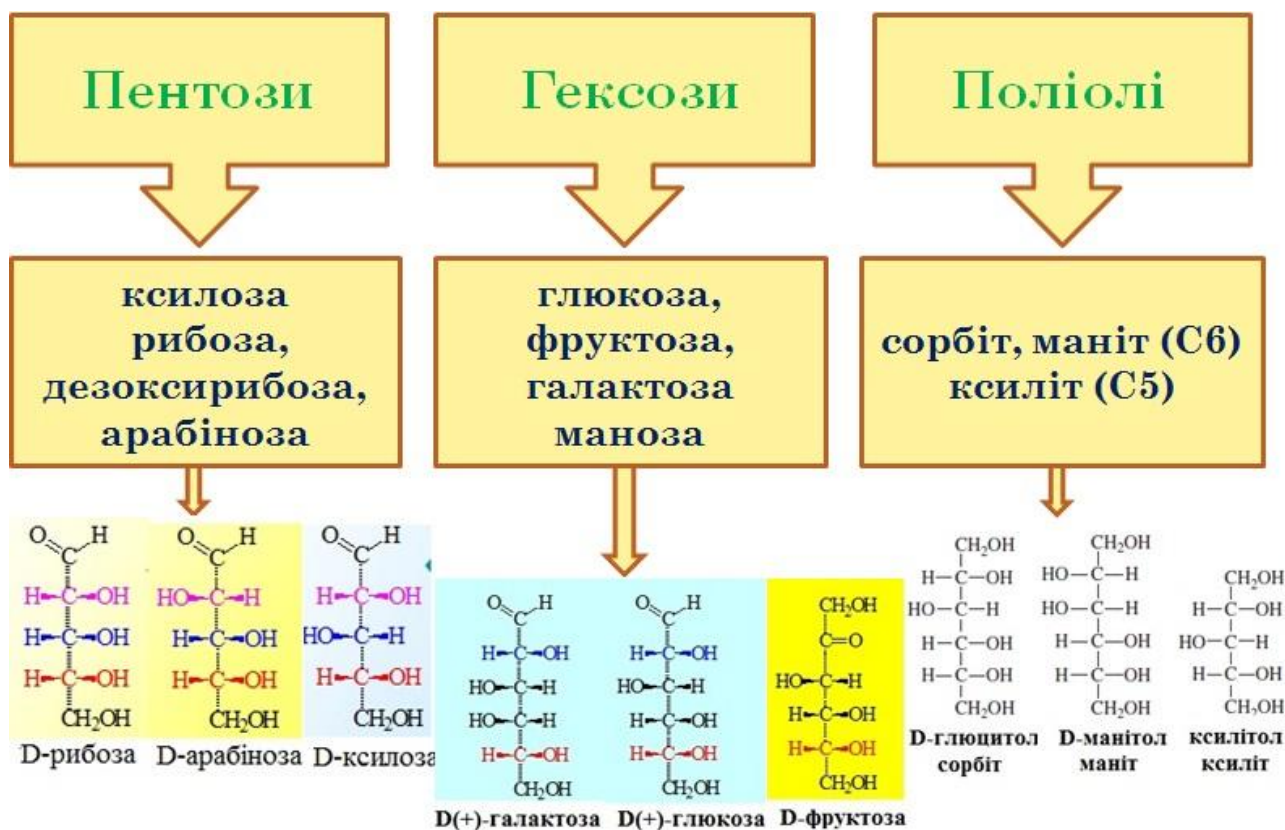


Рисунок 6.5 – Моносахариди харчових продуктів

В природі найбільш поширеними і важливими для життєдіяльності є пентози $C_5H_{10}O_5$ і гексози $C_6H_{12}O_6$ (тріози і тетрози утворюються як проміжні продукти метаболізму).

Поліолі мають солодкий смак і використовуються в великій кількості низькокалорійних продуктів харчування або у антикарієсних продуктах (цукерки, жувальна гумка), де вони замінюють в цілому або в частині цукор.

Пентози

Пентози, загальною формулою $C_5H_{10}O_5$, (рисунок 6.6):

- містяться у рослинних тканинах у складі високомолекулярних полісахаридів - пентозанів (будівельний матеріал стінок клітин);
- входять до складу природних глікозидів;
- організмом не засвоюються і не піддаються бродінню під дією дріжджів;
- у ході технологічного процесу можуть перетворюватись на фурфурол

Ксилоза або деревний цукор (міститься в бавовняному лущинні, кукурудзяних початках)

Рибоза і дезоксирибоза (компоненти РНК і ДНК, що відповідають за передачу спадкової інформації, а також входять до складу АТФ і АДФ – відповідають за запас і перенесення хімічної енергії, НАДФ – бере участь в перебігу життєво важливих окиснювально-відновних процесів);

Аарабіноза (у хвойних рослинах, у буряковому жомі, входить до складу пектинових речовини, слизу, гуми (камедь), геміцелюлози)

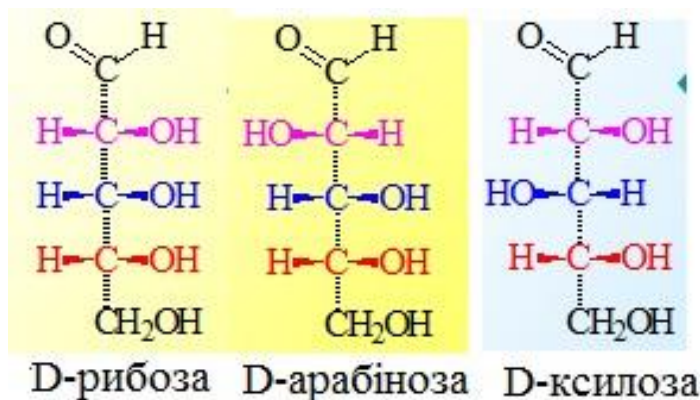


Рисунок 6.6 – Пентози харчових продуктів

Гексози

Гексози (рисунок 6.7): глюкоза, фруктоза, галактоза і маноза (тільки фруктоза є кетозою, решта – альдози):

Гексози – глюкоза і фруктоза, природно, присутні в невеликих кількостях в меді і фруктах, вільні маноза, галактоза та їх похідні в дуже малих кількостях зустрічаються у різноманітних харчових продуктах

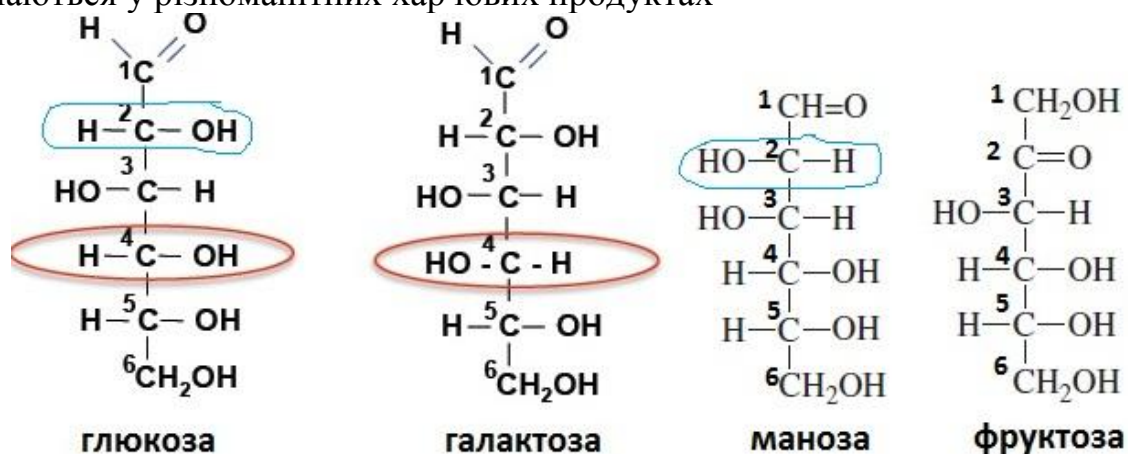


Рисунок 6.7 – Гексози харчових продуктів

Глюкоза (виноградний цукор) у вільному стані міститься в ягодах і фруктах у кількостях 0,1...7,7 г/100г (у винограді до 7,7 г; у сливі, черешні – 5...6 г; у меді – 34,5 г). 3 молекул глюкози побудовані крохмаль, глікоген, мальтоза; глюкоза є складовою частиною сахарози, лактози.



Фруктоза (плодовий цукор) міститься в чистому вигляді у бджолиному меді (до 42%), винограді (7,4 г), яблуках (5,5 г); є складовою частиною сахарози, входить до складу інуліну.

Галактоза – складова частина молочного цукру (лактози), рослинних полісахаридів: пектози, рафінози, агар-агару, геміцелюлози, пектинових сполук. З 1970 р. в харчовій промисловості США замінили рафінований цукор (сахарозу, з тростини або буряку) на моносахаридами більш низької вартості, вироблені з кукурудзяного крохмалю (2005 р. ці замінники становили 50% підсолоджувачів).

Застосування гексоз



Сахариди навмисно додають до різних продуктів харчування, щоб поліпшити їх органолептичні властивості (смак, текстура). Моносахариди зазвичай додають як інвертний цукор, у вигляді сиропів глюкози або фруктози.

Кукурудзяний сироп 100% глюкози

Високо-фруктозний кукурудзяний сироп (High-fructose corn syrup (HFCS)) – сироп глюкози-фруктози (HFCS, як правило, містить приблизно 50% глюкози і 50% фруктози, як і сахароза. Різні типи HFCS з вмістом фруктози 40-90%).

HFCS-55 (55% фруктози) – в напоях (безалкогольні напої)

HFCS-42 (42% фруктози) – торти, морозиво, йогурт, соки

Фруктозний сироп HFCS

Одержання: крохмаль гідролізують до глюкози, додають ферменти – глюкоізомерази, в результаті чого глюкоза частково перетворюється на фруктозу шляхом ферментативної ізомеризації. Низька вартість, висока солодкість, гарна розчинність.

Глюкозний сироп

Глюкозний сироп – безбарвний, в'язкий продукт, липкий, нагадує рідкий свіжий мед, приємний на смак мед, розчинний у воді, має низьку гігроскопічність

Використання: в хлібобулочних та кондитерських виробках.

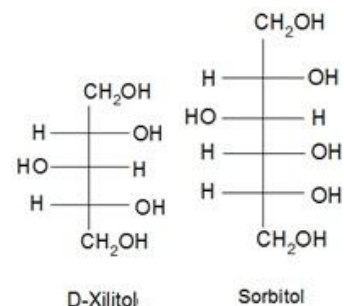
Основна мета використання – запобігати кристалізації цукрів і сповільнює зацукрення крохмалю в м'якушці випічки, таким чином запобігає старінню хлібобулочних виробів, черствінню і висиханню м'якушки

Використовується також у виробництві морозива, цукерок, шоколаду.

Похідні моносахаридів

В результаті відновлення моносахаридів

утворюються *поліспирти або поліолі*: сорбітол (з глюкози); ксилітол (з ксилози, одержаної шляхом гідролізу ксилеми); рибітол (компонент рибофлавіну або вітаміну В₂)

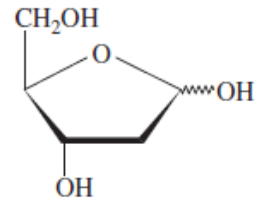


глюкуронова кислота

В результаті окиснення моносахаридів

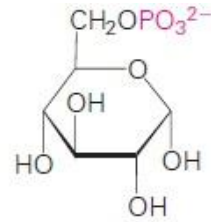
утворюються альдонові (монокарбонові), альдарові (дикарбонові) та уронові кислоти

Дезоксицукри: 2-деокси-рибоза



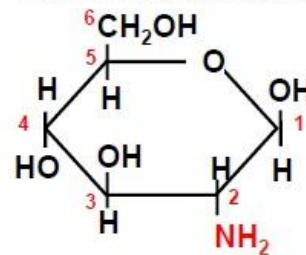
4-95, 2-deoxy-D-ribose

Фосфатні естери



глюкоза 6-фосфат

Глікозиди: O-, N-, S-глікозиди (амигдалін, глюкозамін, синігрин)



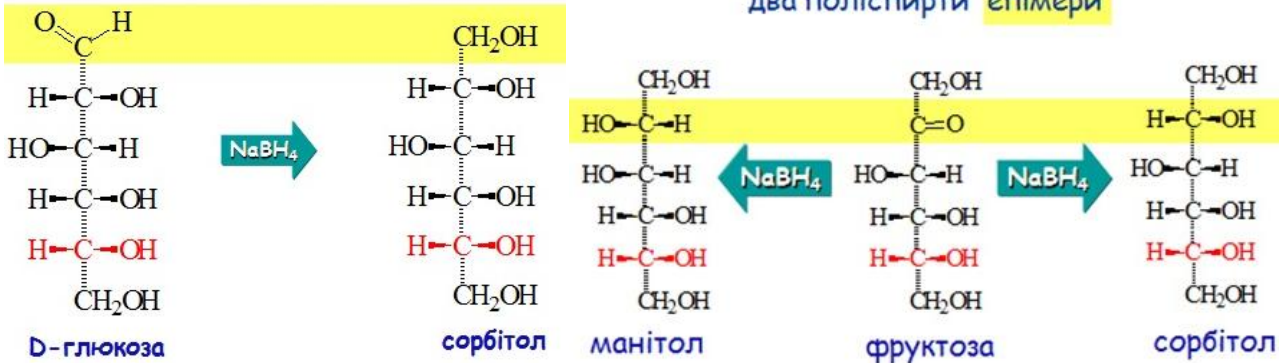
глюкозамін

Поліспирти

Поліолі (або поліспирти) утворюються в результаті відновлення моносахаридів: з глюкози і фруктози – сорбіт; з ксилози – ксиліт; з фруктози – маніт і т.д.

В результаті відновлення альдогексози одержують поліспирт

В результаті відновлення кетогексози одержують два поліспирти епімери



Використання поліолів

- підсолоджувачі в харчових продуктах для діабетиків (ксиліт, D-сорбіт і D-маніт);
- для зниження активності води у багатьох продуктах хлібобулочної та кондитерської промисловості (головним чином ксилітол та D-сорбітол)
- пригнічують кристалізацію сахарози;
- вологоутримувачі, запобігають втратам вологи у сухих продуктах.

Поліолі-цукрозамінники

Солодкість поліолів дорівнює, менше або трохи більша ніж сахарози (1), але, як правило, не викликає карієс і тому використовуються в таких продуктах, як цукерки

, жувальні гумки з позначкою “sugar free”. Метаболізм цукрових спиртів, не залежить від інсуліну, тому вони показані в діабетичному харчуванні. Поліолі мають послаблюючу дію за рахунок осмотичного ефекту в кишечнику.

Серед поліспиртів, найбільш широко використовується в харчовій промисловості: маніт (0,7), сорбіт (0,6) і ксиліт (1,02).

Ксиліт: не піддається ферментації мікрофлорою ротової порожнини, антикаріогенний, має антибактеріальну дію, проносний.

Сорбіт: використовується в якості підсолоджувача а також вологоутримувача; діуретик; викликає метеоризм, здуття, спазми кишківника, діарею.

Маніт: низька солодкість (0,7), енергетичний (2,4 ккал проти 4 ккал сахарози), має протинабрякову дію та послаблюючий ефект, менш каріогенний ніж глюкоза.

Цукрові кислоти

Цукрові кислоти – це сахариди з карбоксильними групами, зустрічаються у харчових продуктах як у вільному стані, так і у складі багатьох олігосахаридів, полісахаридів, гетероглікозидів та інших харчових складових.

Як утворюються?

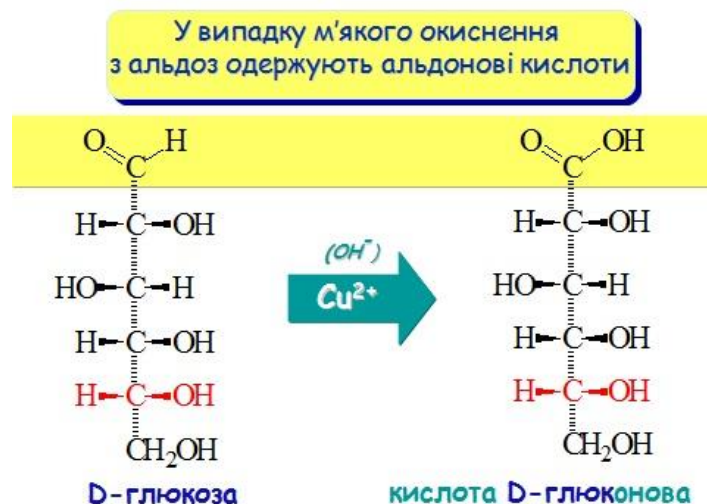
– цукрові кислоти одержують з моносахаридів шляхом окиснення альдегідних груп або спиртових груп;

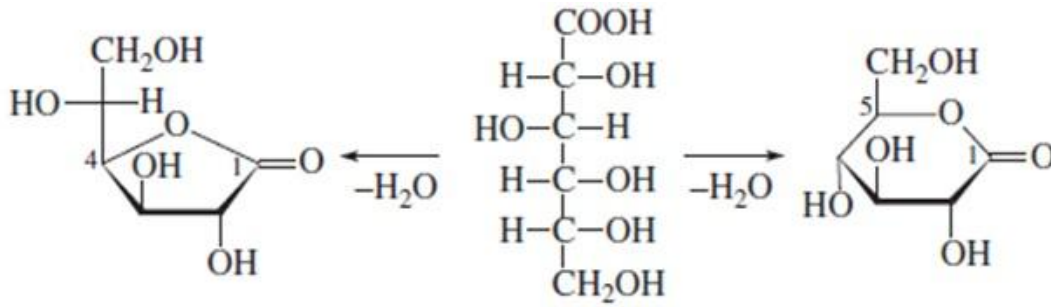
– цукрові кислоти утворюються під час ферментативних реакцій;

– деякі цукрові кислоти, похідні гексоз (таких як сахаринові кислоти) та нижчих цукрів, утворюються в результаті хімічних реакцій під час зберігання та обробки продуктів (реакція Майяра).

В результаті окиснення моносахаридів, в залежності від сили окисника та умов реакції, можуть утворюватись:

Слабкий окисник: утворюються *альдонові кислоти* (окиснення C1), їх циклічні форми – лактони (рисунок 6.8):

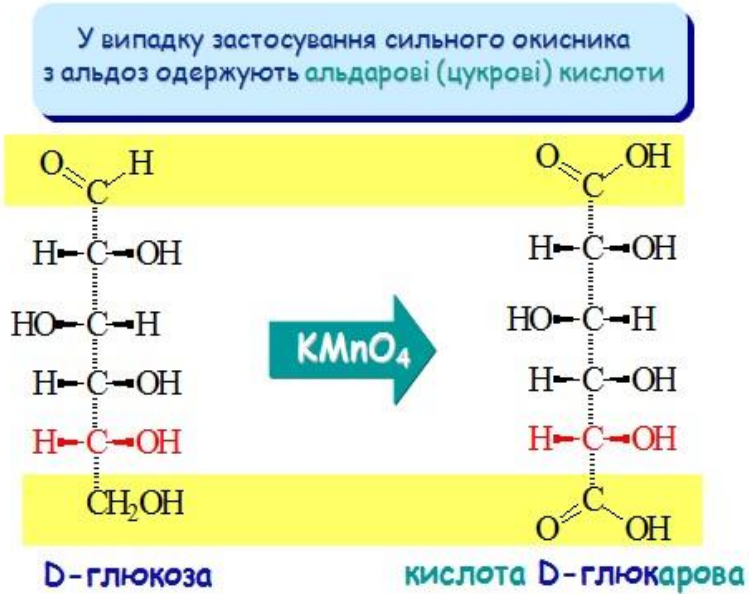




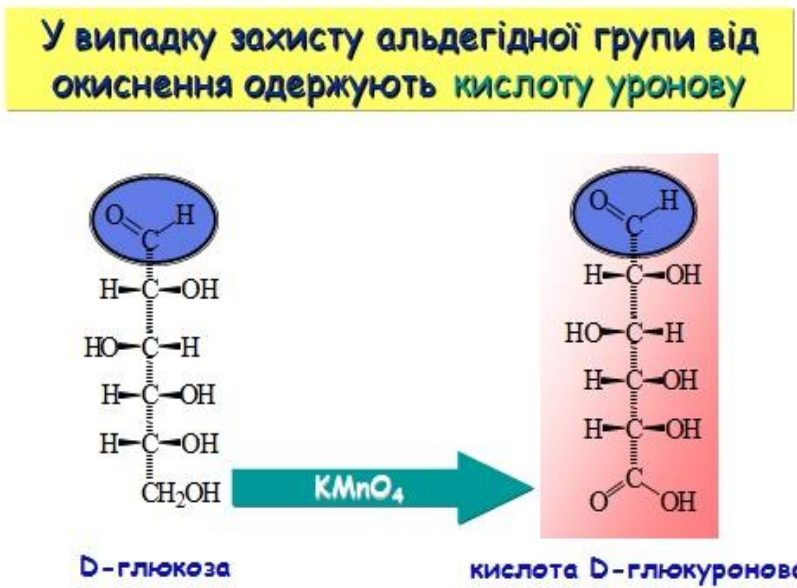
D-глюконо-1,4-лактон D-глюконова кислота D-глюконо-1,5-лактон

Рисунок 6.8 – Окиснення альдонових кислот слабким окисником

Сильний окисник – утворюються альдарові кислоти (окиснення C1 і C6),
наприклад, глюкова:



Окиснення з захищеною альдегідною групою: утворюються уронові кислоти (окиснення C6), наприклад, глюконова:



Приклад уронових кислот: С 6 – L-аскорбінова кислота, С 5 – 2-оксоглутарова, С 4 – винна та яблучна, С 3 – гліцерінова, молочна та піровиноградна, С2 – гліоксильна кислота

Глюконова та манонова кислоти (а також гліколева, гліцерінова, молочна та піровиноградна кислота) присутні у порівняно великих кількостях як природні компоненти у багатьох рослинних матеріалах, а також у тих продуктах, в яких відбуваються реакції неферментативного потемніння.

Альдуронові (уронові) кислоти, особливо d-глюкуронова, d-галактуоронова, d-мануронова та L-гулуоронова кислоти, виникають головним чином як будівельні блоки деяких полісахаридів.

Використання

– До деяких копчених м'ясних продуктів, таких як ферментовані ковбаски та саями, додають δ -D-глюконолактон (приблизно 0,1%).

Поступово гідролізований лактон продукує вільну глюконову кислоту, яка пригнічує ріст небажаної гнійної мікрофлори, особливо на початку дозрівання продукту разом з молочною та оцтовою кислотами, що утворюються під час бродіння глюконової кислоти під дією деяких бактерій роду *Lactobacillus*.

– У дерматології глюконолактон здатний хелатувати метали, а також може функціонувати шляхом зв'язування вільних радикалів, тим самим захищаючи шкіру від деяких згубних ефектів УФ-випромінювання.

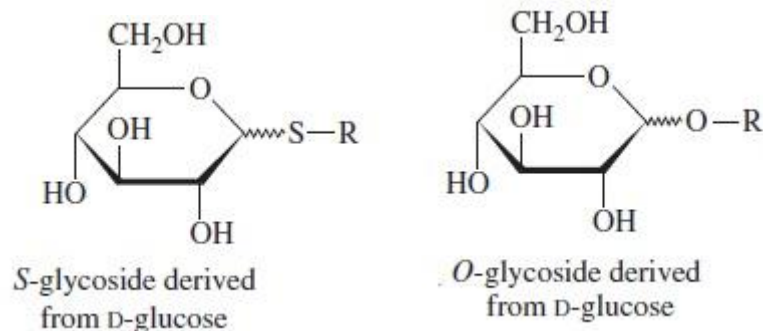
Глікозиди

Молекула глікозиду складається з двох частин: глікозидної (*моносахариду*), яка з'єднана через атом O, S чи N з радикалом органічної сполуки, що не є цукром – **агліконом**.

Аглікони глікозидів за хімічною будовою бувають алифатичними, ароматичними і гетероциклічними сполуками.

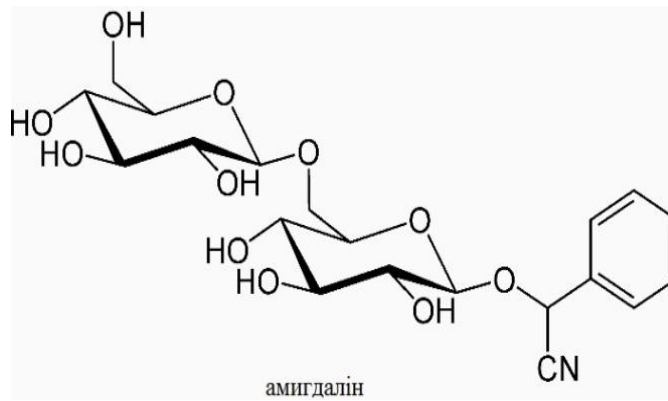
Аглікон визначає специфічні особливості глікозиду, зокрема його лікувальні властивості.

Розрізняють O-глікозиди, S-глікозиди (тіоглікозиди) та N-глікозиди:



Значення глікозидів:

- є гарними піноутворювачами і стабілізаторами
- зумовлюють колір плодів (фенольні глікозиди): енін – у синьому винограді; кверцетин – у лушпинні цибулі
- надають смаку: синігрин – у гірчиці, хріні та ін. хрестоцвітих (S-глікозид); лимонін – у цитрусових; амігдалін – у кісточкових (O-глікозид):



У рослинах найчастіше зустрічаються такі глікозиди:

- амигдалін – у листках і кісточках рослин родини розоцвітих (гіркий мигдаль, абрикос, персик, слива), амигдалін гідролізується з виділенням синильної кислоти
- лінамарин – льон (також містить синільну кислоту)
- синігрин – гірчиця, хрін
- соланін – картопля
- антраглікозиди – ревінь
- вібрулін – калина звичайна
- строфантин – у рослинах родини кутрових – строфанту, олеандра

До групи глікозидів в організмі тварин і людини належать цереброзиди мозку і нуклеозиди. Деякі глікозиди (стрептоміцин, азонін, строфантин) застосовують у медицині.

Олігосахариди

Найбільш поширеними природними олігосахаридами є дисахариди, що складаються із двох моносахаридних ланок однакової або різної природи. Загальна формула дисахаридів $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Поділ олігосахаридів на відновлюючі і невідновлюючі залежить від будови молекули і від наявності вільного глікозидного (напівацетального) гідроксилу.

Відновлюючі цукри легко окиснюються за рахунок наявності вільних карбонільних груп і відновлюють при цьому катіони металів.

Два типи зв'язку моносахаридних залишків в молекулі дисахариду:

1. *Моноглікозидний*: глікозидний (напівацетальний) гідроксил однієї молекули і спиртовий гідроксил іншої молекули (**1,4-зв'язок**). Так утворюються *відновлюючі дисахариди*: лактоза, мальтоза, целобіоза

2. *Диглікозидний зв'язок*: глікозидні гідроксильні групи обох моносахаридів (**1,6-; 1,2-зв'язок**). Такі дисахариди – *невідновлюючі*: сахароза, трегалоза.

В пешому випадку в молекулі дисахариду з моноглікозидним зв'язком залишається вільним напівацетальний (глікозидний) гідроксил і зберігається здатність до розкриття циклу (рисунок 6.9). У відкритій формі з'являється карбонільна група (альдегідна) та її відновні властивості. Тому такі дисахариди називаються відновлюючими. До них належить мальтоза, целобіоза і лактоза.

В дисахаридах з диглікозидним зв'язком відсутній глікозидний гідроксил і неможливим є перехід дисахариду до таутомерної відкритої (альдегідної форми (рисунок 6.9). Такі дисахариди є невідновлюючими. До них належать сахароза і трегалоза.

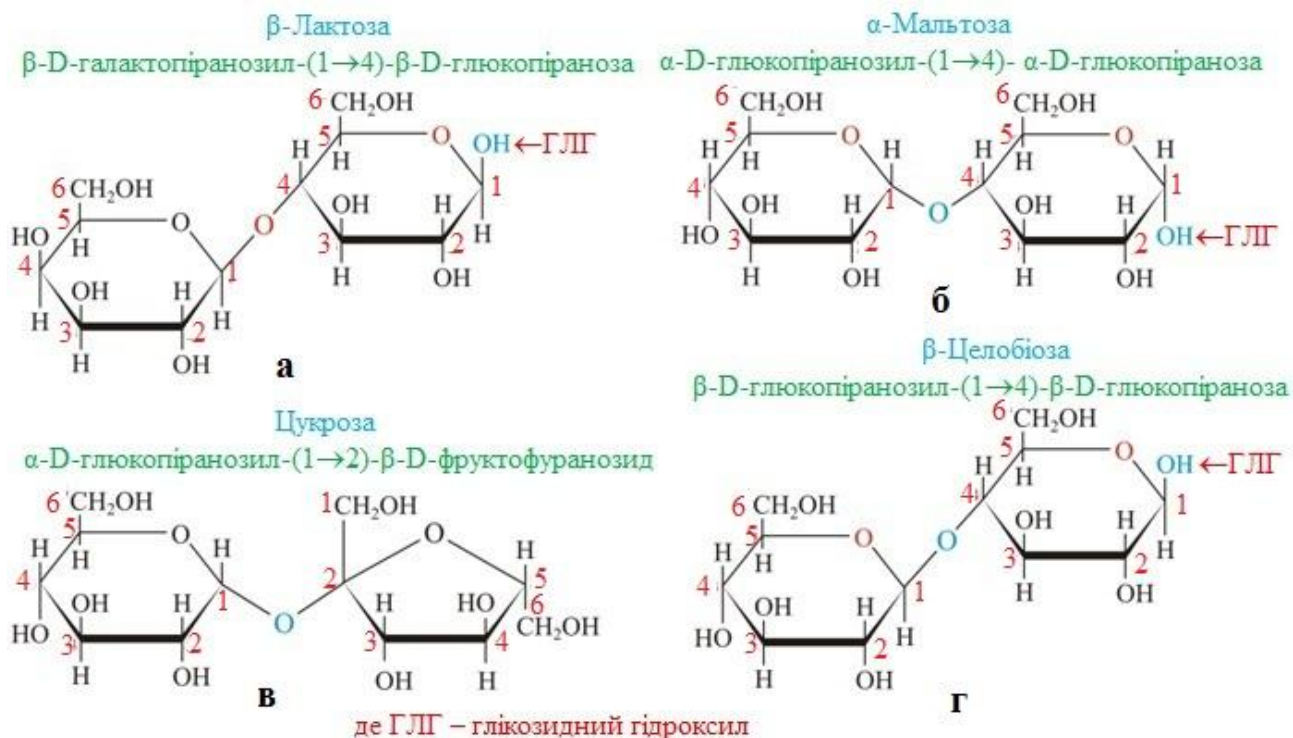


Рисунок 6.9 – Моноглікозидний (а, б, г) і диглікозидний (в) зв'язки в дисахаридах

6.4 Олігосахариди

Дисахариди

За фізичними властивостями схожі до моносахаридів:

- розчинні у воді, ступінь розчинності різна – найменша у лактози
- водні розчини дисахаридів є оптично активними
- дисахариди солодкі на смак: солодкість та інтенсивність смаку різна.

Сахароза відрізняється від інших цукрів приємним смаком навіть у високих концентраціях. Інтенсивність смаку олігосахаридів знижується зі збільшенням довжини ланцюга (таблиця 6.3).

Таблиця 6.3 – Відносна солодкість цукрів та цукрових спиртів до сахарози*

Цукор/цукровий спирт	Відносна солодкість	Цукор/цукровий спирт	Відносна солодкість
Сахароза	100	D-манітол (маніт)	69
Галактітол	41	D-манноза	59
D-фруктоза	114	Рафіноза	22
D-галактоза	63	D-Рамноза	33
D-глюкоза	69	D-Сорбітол (сорбіт)	51
Інвертований цукор	95	Ксиліт	102
Лактоза	39	D-Ксилоза	67
Мальтоза	46		

*Примітка. 10% водний розчин

Інтенсивність смаку може вимірюватися шляхом визначення порогу відчуття цукру (найнижча концентрація, за якої розчин все ще сприймається як солодкий) або порівняння з еталонною речовиною (сахароза є еталонною речовиною).

Порогове значення пов'язане з відчуттям солодкої речовини хеморецепторами солодкого.

Якість і інтенсивність смаку залежать не тільки від структури сполуки, але і від інших параметрів сприйняття смаку: температури, рН та наявності додаткових солодких чи несолодких сполук.

Температурна залежність інтенсивності смаку особливо виражена у випадку D-фруктози. Вона базується на різній інтенсивності солодкості різних ізомерів.

Джерела харчових олігосахаридів

Лактоза (β -D-галактоза + β -D-глюкоза, зв'язок β 1 \rightarrow 4)

Молочний цукор. Синтезується молочними залозами ссавців, через це молоко і молокопродукти є основним джерелом лактози, вміст якої в материнському молоці \approx 6,5 г/100 мл, в коров'ячому \approx 4,5 г/100 мл.

Водні розчини лактози з часом темніють. За високих температур карамелізується. Легко ферментується кишковою бактеріальною флорою.

Лактоза використовується як солодка речовина, а також служить сировиною для виробництва олігосахаридів та деяких альдитолів: лактулози, лактосахарози, галакто-олігосахаридів, лактитолу, галактози.

Так, лактулозу одержують із лактози шляхом її ізомеризації в лужних розчинах (рисунок 6.10), під час якої основна структура β -піраноза перетворюється в α -фуранозу (лактулоза) та β -фураноза (епілактоза, утворюється в незначних кількостях, як побічний продукт). Лактулоза є неперетравлюваним дисахаридом, який є дещо солодшим, ніж лактоза (близько 60% солодкості сахарози) і слабкий проносний ефект, вона стимулює ріст біфідогенної мікрофлори.

Лактіол, O- β -D-галактопіранозил- (1 \rightarrow 4) – D-глюцітол (галактоза+сорбіт) – алкогольний цукор, одержаний шляхом гідрування лактози на відновному кінці (рисунок 6.10). Гідрогенізація лактулози дає суміш лактитолу та 4-O- β -D-галактопіранозил-(1 \rightarrow 4)-D-манітолу (галактоза+маніт). Лактит в даний час використовується як основний підсолоджувач в дієтичних продуктах. Він має солодкість 0,30...0,4. Як неперетравлювана та некаріогенна сполука з незначними проносними властивостями, лактит не впливає на рівень глюкози в крові та секрецію інсуліну.

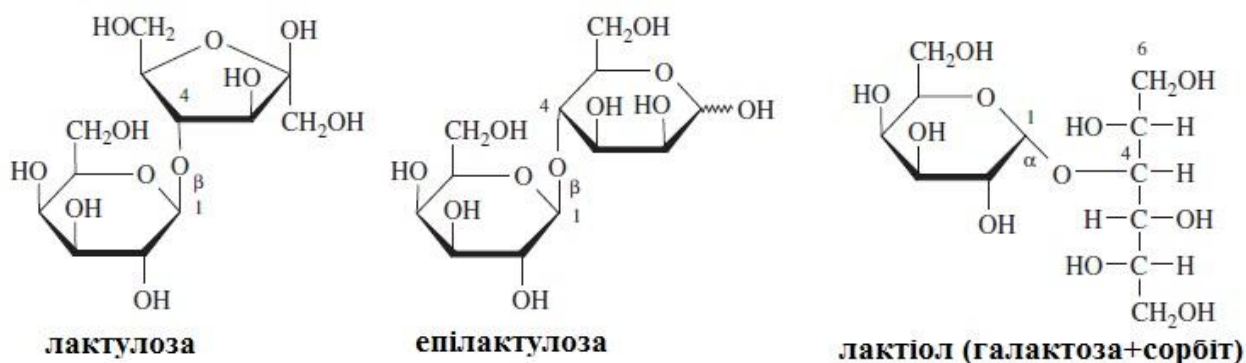


Рисунок 6.10 – Продукти, одержані з лактози шляхом ізомеризації (лактулоза і епілактулоза) та гідрування (лакціол)

Сахароза (α -D-глюкоза + β -D-фруктоза, зв'язок Glc α 1 \rightarrow β 2 Fru)

Буряковий або тростинний цукор. Невідновлюючий. Вміст у рослинах: цукровий буряк – до 27%; цукрова тростина – 14...26%;, сорго – 9...19%, диня –

8,5%; морква – 6,5 %. Використовується в якості підсолоджувача та консерванту. На етикетках, коли вказується цукор, мається на увазі сахароза

Сахароза переважно використовується як універсальний підсолоджувач і також у виробництві: інвертного цукру, фруктоолігосахаридів (також виготовлених з інуліну), палатинози та палатинітолу, глікозилсахарози, лактозахароза (також виготовленої з лактози).

Інвертний цукор утворюється в результаті кислотного або ферментативного гідролізу сахарози (інверсії), і представляє собою еквімолярну суміш D-глюкози та D-фруктози. Інвертований цукор використовується як харчова добавка, зазвичай у формі сиропу (відносна солодкість 0,95...1,05). Він також служить вихідним матеріалом для одержання глюкози та D-фруктози, підсолоджувачів манітолу та глюцітолу (сорбіту) та інших речовин. –

Назва інвертний пов'язана з тим, розчин гідролізованої сахарози обертає площину поляризованого світла вліво, а негідролізований розчин сахарози – вправо (після гідролізу утворюється фруктоза, яка сильніше обертає поляризоване світло вліво, ніж глюкоза вправо).

Інвертний цукор – дуже гігроскопічна речовина, солодша за сахарозу, менш здатна до кристалізації, тому вводиться до складу кондитерських виробів (варення, повидла, мармеладу) для запобігання зацукренню, а в тісто – для запобігання черствінню.

Інвертований цукор, одержаний кислотним гідролізом сахарози, містить незначні кількості продуктів реверсії глюкози (особливо ізомальтози та гентіобіози) та фруктози (діангідриди або лавулозани).

Інвертований цукор, одержаний ферментативним гідролізом (через деяку трансглюкозидазну або трансфруктозидазну активність інвертази), також містить незначні кількості деяких менш поширених олігосахаридів.

Фруктоолігосахариди (рисунок 6.11) отримують із сахарози під дією мікробної та рослинної фруктозилтрансферази (трансфруктозилування) або за допомогою трансфруктозилазної активності інвертази. Ця суміш фруктоолігосахаридів відома як neosugar – неоцукор (GF_n , де G – глюкоза, F – фруктоза, n – ступінь полімеризації).

Фруктоолігосахариди – це водорозчинні солодкі речовини, солодкість 0,4...0,6. Вони не гідролізуються сахаразидами і тому класифікуються як розчинні волокна. Однак у товстій кишці фруктоолігосахариди ферментуються анаеробними бактеріями до нижчих жирних кислот (переважно оцтова, пропіонова та масляна кислоти), молочної кислоти та газів (двоокис вуглецю, метан та водень). Тому вони також називаються кишковою їжею.

Ізомеризація сахарози з використанням іммобілізованих мікроорганізмів *Leuconostoc mesenteroides* або *Protaminobacter rubrum* дає **палатинозу** (рисунок 6.11), також відому як **ізомальтулоза**. Палатиноза – це некаріогенний цукор, який стимулює ріст біфідогенної мікрофлори. Підсолоджуюча сила палатинози становить $\approx 0,4$.

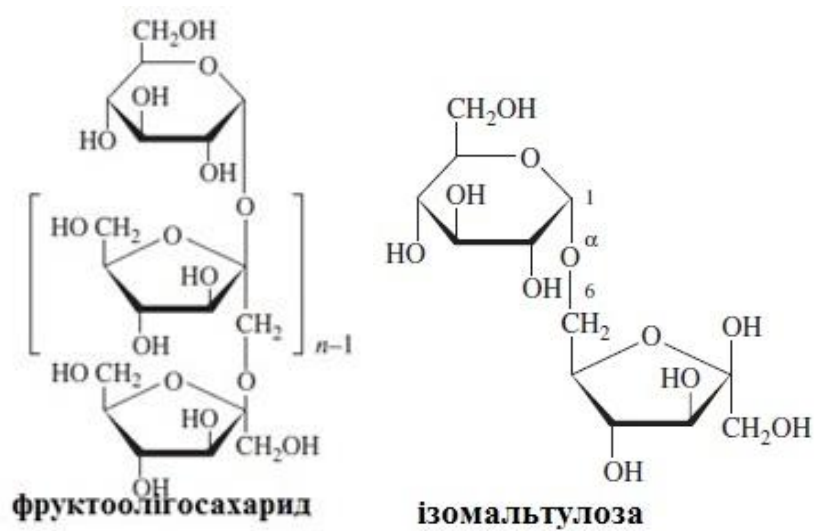


Рисунок 6.11 – Продукти одержані із сахарози мікробіологічним способом

У невеликих кількостях

Мальтоза (α -D-глюкоза + β -D-глюкоза, зв'язок α 1 \rightarrow 4)

Солодовий цукор. Утворюється як проміжний продукт гідролізу крохмалю під час проростання зерна, картоплі (тому весняна картопля є солодшою). В невеликих кількостях міститься в пшениці і ячмені, і в оброблених харчових продуктах в результаті гідролізу крохмалю.

Мальтоза та різні продукти, що містять мальтозу та мальтоолігосахариди (такі як мальтодекстрини, сиропи з глюкози або мальтози) одержують із крохмалю, під дією комбінованого впливу мінеральних кислот та амілолітичних ферментів. Чисту мальтозу одержують з мальтозних сиропів. Продуктом гідрогенізації мальтози (на відновному кінці молекули глюкози) є малтитол (підсолоджувач), його підсолоджуюча здатність – 0,9. Малтитол дуже мало впливає на рівень цукру в крові і має слабкий проносний ефект.

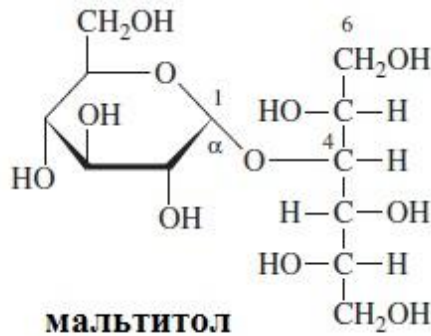


Рисунок 6.12 – Мальтитол – продукт гідрогенізації мальтози

Трегалоза (α -D-глюкоза + α -D-глюкоза, зв'язок α 1 \rightarrow α 1)

Грибний цукор або мікоза. Присутня у дріжджах, грибах, морських ракоподібних. α, α -Трегалоза є важливим невідновлюючим дисахаридом, синтезується в організмах багатьох рослин та безхребетних (бактерій, грибків, черв'яків, ракоподібних), де вона служить джерелом енергії та має захисну функцію під час стресу, викликаному спекою та посухою. У фруктах і овочах трегалоза зустрічається в дуже невеликих кількостях (0,99 г/кг), але більші її кількості знаходяться в грибах. У культивованому звичайному грибі (*Agaricus isporus*) вміст α, α -трегалози становить 0,5% у дуже молодих плодових тілах та 0,09% в плодових

тілах в кінці їхнього розвитку, але він становить 21% сухої речовини в грибі рядовка сіра (*Tricholoma portentosum*).

Трегалоза широко використовується в косметиці (креми, гелі)

Інші олігосіхариди, що представлені на рисунку 6.13 містяться у насінні бобових. Утворені сахарозою, з'єднаною з α -галактозою.

Рафіноза (галактоза+глюкоза+фруктоза) входить до складу цукрового буряка, сої гороху, ядра бавовнику. Під час зберігання буряків кількість рафінози зростає, що призводить до зменшення виходу цукру.

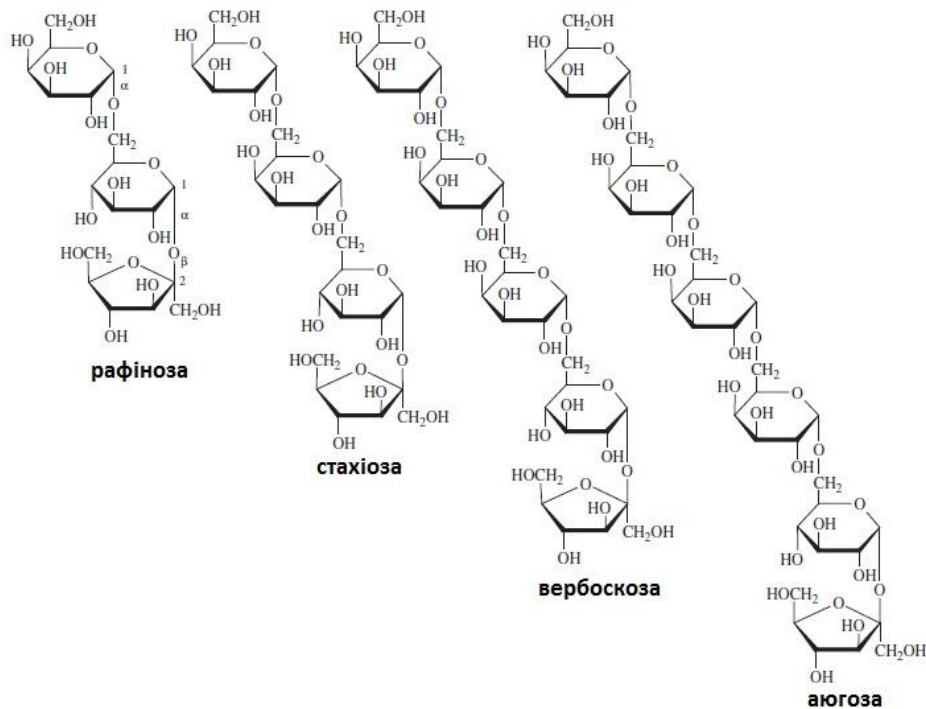


Рисунок 6.13 – Олігосахариди з кількістю мономерних одиниць $n > 2$

6.5 Полісахариди

Полісахариди харчової сировини та харчових продуктів поділяють на:

- полісахариди з високою поживною цінністю (крохмаль);
- полісахариди з низькою поживною цінністю.

Харчові продукти рослинного походження (фрукти, зелень, овочі, зернові та ін.) містять оліго- і полісахариди, що не мають поживної цінності так як є резистентними до процесів травлення через відсутність в організмі ферментів, здатних гідролізувати глікозидні зв'язки між мономерами.

Деякі з цих полісахаридів використовуються в харчовій промисловості як добавки, що регулюють консистенцію продуктів (стабілізатори, гелеутворювачі, загущувачі, емульгатори).

Деякі з них можуть позитивно впливати на організм людини: харчові волокна, пектини та ін.

Полісахариди або глікани складаються з більш ніж десяти моносахаридних одиниць і можуть містити до декількох тисяч, сотні тисяч або навіть близько мільйона структурних одиниць, з'єднаних один з одним глікозидними зв'язками (рисунок 6.14).

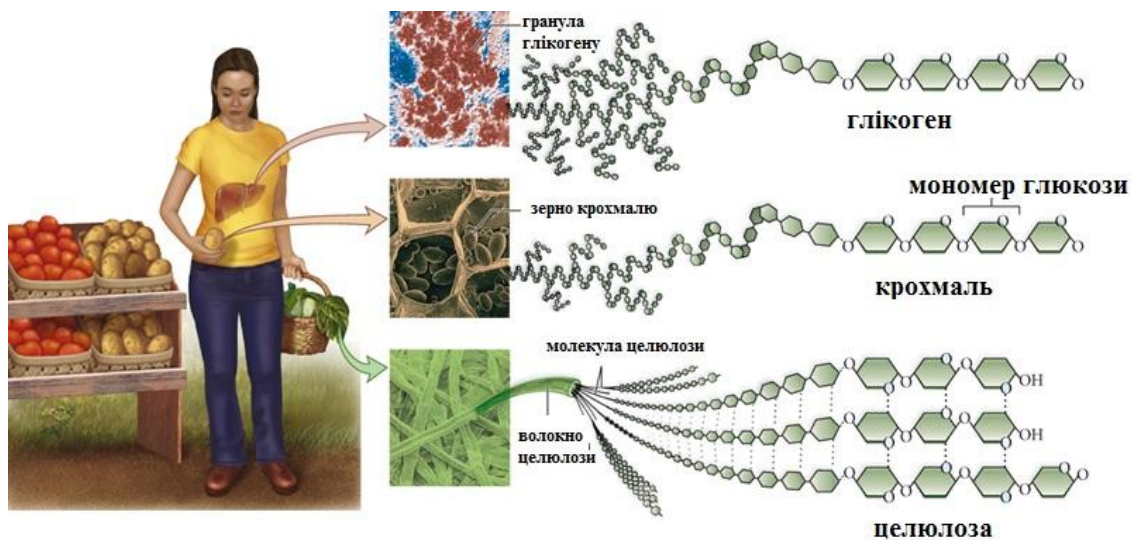


Рисунок 6.14 – Глікоген, крохмаль і целюлоза

Полісахариди: слабо розчинні або не розчинні у воді, позбавлені солодкого смаку.

Класифікація полісахаридів наведена в таблиці 6.4.

Таблиця 6.4 – Класифікація полісахаридів

Ознака класифікації	Класифікація	Приклади	Назва/Джерела харчових продуктів
Тип структурних одиниць	Гомополісахариди (гомоглікани)	Глюкани,	Крохмаль, целюлоза
		Фруктани, галактани, манани,	
		Галактурани	Пектин
	Гетерополісахариди (гетероглікани)	Глюкофруктани	Інулін
		Галактоманани	Камідь гуара
		Глюкоманани	Коньячна смола
Просторова будова ланцюга	Лінійні	Розгалужені	Амілоза, целюлоза
		Нерозгалужені	Амілопектин
		Заміщені	Камідь гуара
	Циклічні	Циклодекстрини	
Походження	Рослинні	Крохмаль, целюлоза	Бульби, насіння
	Тваринні	Глікоген	Печінка
	Мікробні	Ксантан	
Основні функції	Запасні (резервні)	Крохмальні	Крохмаль
		Некрохмальні: – глюкофруктани – глюкоманани – галактоманани	Інулін (цикорій) Бульби коньяку Насіннєві камеді (гуара, ріжкового дерева)
		Целюлозні	Целюлоза
	Структурні	Нецелюлозні	Геміцелюлози Пектини
		З іншими функціями (захисними)	Ексудати Слизи

Полісахариди можуть бути утвореними (таблиця 6.4):

– з ідентичних мономерів (моносахаридів та їх похідних) – пентозани, глюкозани, глюкурони;

– з молекул двох або більше різних моносахаридів;

Найбільш поширеною пентозою, пов'язаною з пентозанами, є D-ксилоза,. Найпоширенішими будівельними блоками гексозанів є D-глюкоза, D-манноза, D-галактоза та D-фруктоза.

За типом структурних одиниць полісахариди класифікують на:

– *гомopolісахариди* (гомоглікани) є компонентами крохмалю, амілози та амілопектину, глікогену та целюлози, які складаються виключно з молекул D-глюкози

– *гетерopolісахариди* (гетероглікани) – більшість полісахаридів.

За просторовою будовою ланцюга (рисунок 6.15) полісахариди класифікують на:

– *лінійні* (наприклад, амілоза та целюлоза): нерозгалужені (як у амілозі та целюлозі) і розгалужений (розгалужені один раз (декстран), заміщені (гуарова камідь), декілька раз розгалужені (амілопектин)

– *циклічні* (наприклад, вищі циклодекстрини).



Рисунок 6.15 – Просторова будова полісахаридів

Як утворюються назви гомopolісахаридів і гетерopolісахаридів наведено в таблиці 6.5.

Назви гомopolісахаридів (гомогліканів): назва моносахариду + заміна закінчення на "-ан":

– *глюкани*, складаються цілком з одиниць *глюкози* (амілоза, амілопектин і целюлоза)

Якщо глікозидні зв'язки зв'язують виключно α -аномери мономеру, глюкани називаються α -глюканами (амілозами); целюлоза є β -глюкан або, точніше, β -(1→4)-глюкан

– *фруктани* складаються виключно з *фруктозних одиниць*

– *манани* – з одиниць *манози*

– галактани – з галактозних одиниць

– галактурани – з одиниць D-галактуронової кислоти (в пектині)

Використовуються деякі старі тривіальні назви (декстрин, пектин і інулін, крохмаль і целюлоза).

Таблиця 6.5 – Утворення назв полісахаридів

Полісахарид	Назва	Приклад
Гомополісахариди (гомоглікани)	Назва моносахариду із заміною закінчення на "-ан"	Глюкани, фруктани; манани; галактани, галактурани
Гетерополісахариди (гетероглікани)		
– основний ланцюг, складений з одного типу моносахариду	Назва залишків цукру, які присутні в бічних ланцюгах в алфавітному порядку+ назва моносахариду із заміною закінчення на "-ан"	Арабіноксилан – основний ланцюг складається з одиниць D-ксилози, а бічний ланцюг містить L-арабінозу
– основний ланцюг полісахаридів не є гомополімерним	всі залишки моносахаридів, що містяться в ланцюгу, вказуються в алфавітному порядку	Арабіноглюкуроноксилан

Назви гетерогліканів:

1. Якщо основний ланцюг, складений з одного типу моносахариду: назва залишків цукру, які присутні в бічних ланцюжках в алфавітному порядку+ назва моносахариду, що утворює основний ланцюг.

Наприклад: арабіноксилан – основний ланцюг складається з одиниць D-ксилози, а бічний ланцюг містить L-арабінозу; ксилоглюкан – основний ланцюг складається з одиниць D-глюкози, бічний ланцюг містить D-ксилозу.

2. Якщо основний ланцюг полісахаридів не є гомополімерним, всі залишки моносахаридів, що містяться в ланцюгу, вказуються в алфавітному порядку (наприклад, арабіноглюкуроноксилани)

Гексози D-глюкоза, D-фруктоза, D-маноза та D-галактоза є загальними складовими гетерополісахаридів, відомі як глюкофруктани (інуліни та флейни), глюкоманани (коньячна смола) та галактоманани (гуарова камедь).

Класифікація за походженням: тваринні, рослинні, полісахариди мікроорганізмів

Природні полісахариди рослин мають найбільше значення в харчуванні людини, тоді як полісахариди тварин відіграють незначну роль. Багато полісахаридів рослин (гуарова камедь або камеді сакура), водорості (такі як агар, каррагенани та альгінати) та мікроорганізмів (наприклад, ксантанова камедь) стають частиною продуктів харчування як добавки у природних або модифікованих формах (модифіковані крохмалі та целюлози та модифікований хітин, названий хітозаном).

Відповідно до основних функцій, які виконуються в тканинах тварин, тканин і клітин рослин, водоростей, вищих грибів та мікроорганізмів, полісахариди поділяються на:

– *запасні або резервні* полісахариди (крохмаль, глікоген, некрохмальні полісахариди)

– *структурні* полісахариди

– *полісахариди з іншими функціями.*

Резервні полісахариди рослин у насінні, бульбах, кореневищах, цибулі та корінні:

– *крохмали*, що раніше також включали амілоїди (наприклад, у зернових, бобових та картопляних бульбах)

– *некрохмальні* полісахариди: *глюкофруктани* і *фруктани* – інουλін (корінь цикорію, цибуля, артишоки), *галактоманани* – насінневі камеді або гуми (резервні полісахариди деяких бобових культур, таких як гуарова камедь і камедь плодів ріжкового дерева), *глюкоманнани* (бульби кон'яку konjak tubers) та *ксилоглюкани* (насіння ріпаку та тамаринду – дерево в Індії з великими плоскими стручками).

Структурні полісахариди у стінках рослинних клітин:

– целюлоза

– нецелюлозні полісахариди, з'єднані з целюлозою.

Нецелюлозні полісахариди включають:

– *геміцелюлози* (*ксилоглюкани* – в плодах, більшості овочів, коренеплодів і бобових культур; *арабіноксилани* і бета-глюкани – в зернових; галактоманани – в деяких бобових культур)

– *пектини* (у фруктах і овочах).

Конструкційним матеріалом клітинних стінок рослин є також полімер *лігнін*, побудований з фенілпропаноїдних одиниць (ароматичні спирти, напр., кумаровий), він не є цукром, але з'єднаний з целюлозою, а також з нецелюлозними структурними полісахаридами. Лігнін супроводжується іншими фенольними сполуками (танінами), білками та полімерами ліпідів.

Полісахариди з іншими функціями, пов'язаними з регуляцією водного балансу та захистом пошкоджених тканин.

Ці полісахариди включають:

– екsudати рослин або насіння деяких рослин (таких як гумі арабик і трагакант)

– слизи (наприклад, окра).

Деякі структурні полісахариди з водоростей використовуються для споживання як харчові добавки, особливо агари, карагенани та альгінати. Деякі міжклітинні полісахариди мікроорганізмів також мають значення як харчові добавки (такі як ксантанова камедь).

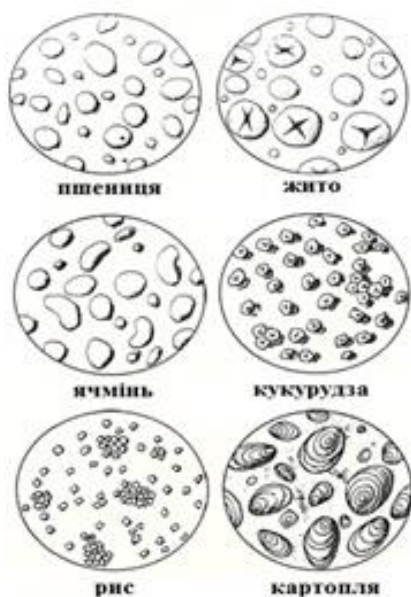


Рисунок 6.16 – Зерна крохмалю

У тварин структурні функції виконуються хітином, що утворює екзоскелети ракоподібних, молюсків і комах, а також мукополісахаридами в сполучній тканині.

Крохмаль

Крохмаль: синтезується рослинами, виконує резервну функцію; накопичується в насінні, бульбах, корінні і деяких фруктах у вигляді зерен, форма і розмір яких залежить від виду рослини (рисунок 6.16)

Вживається людиною з харчовими продуктами, такими як зернові (кукурудза, пшениця, рис, ячмінь), бобові, картопля, морква, деякі фрукти (зелений банан).

Сформований з двох полімерів в різних

пропорціях в залежності від джерел: 20...30% амілози (внутрішня частина крохмального зерна); 70...80% амілопектину (оболонка крохмального зерна).

Амілоза

Будова – нерозгалужені довгі ланцюги (рисунок 6.17), які побудовані з 1000...1600 залишків глюкози.

Розчинна у гарячій воді, $t = 70...80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Утворює в'язкі розчини з низькою в'язкістю і високою здатністю до ретроградації

За присутності йоду забарвлення стає синім

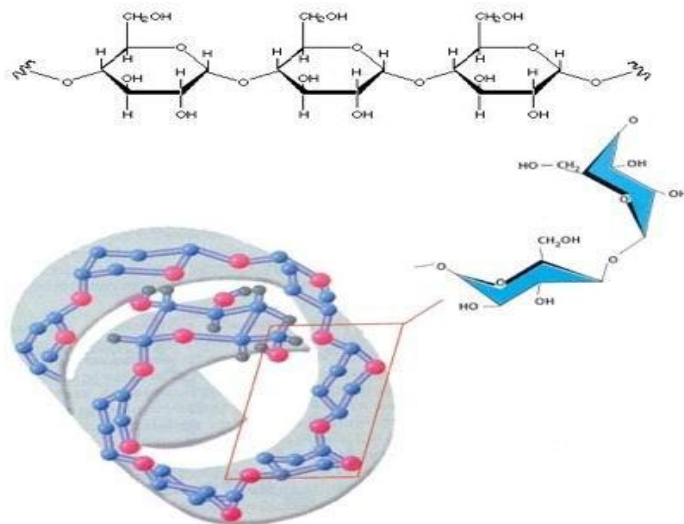


Рисунок – 6.17 – Просторова будова амілози

Амілопектин

Амілопектин побудований із розгалужених довгих ланцюгів з 3000 залишків глюкози; у воді не розчиняється, а тільки набухає. У гарячій воді утворює в'язкий клейстер, який має низьку здатність до ретроградації.

За присутності йоду забарвлення амілопектину стає червоно-буре.

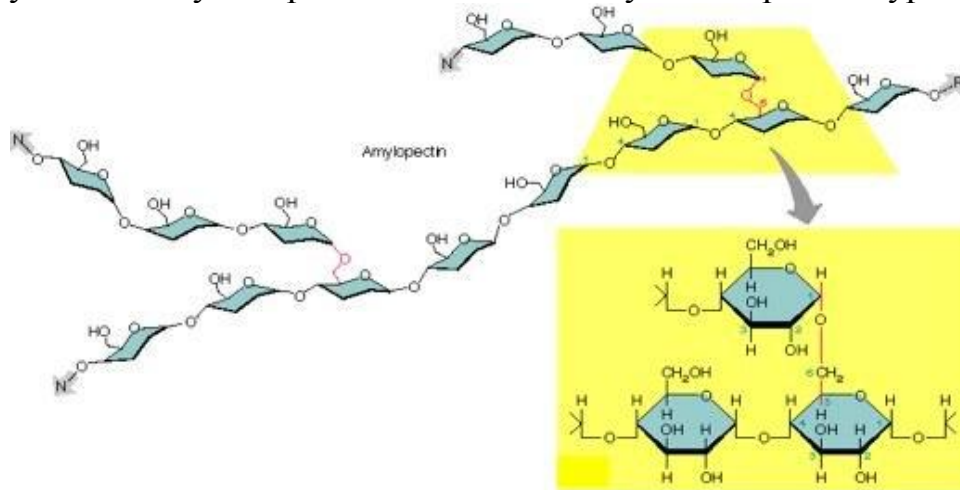
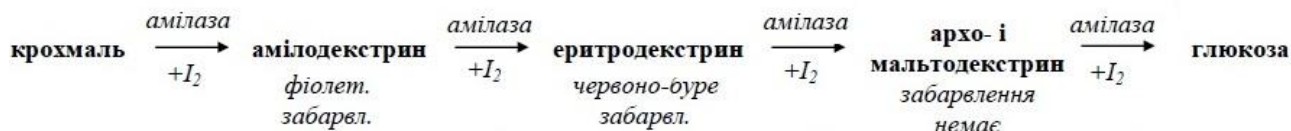


Рисунок – 6.18 – Просторова будова амілопектину

Під дією амілази гідролізується до декстринів (проміжні продукти гідролізу)



Найважливішими функціями полісахаридів у харчових продуктах є в'язкість, гелеутворююча здатність, клейкість.

Клейстеризація крохмалю

Клейстеризація крохмалю – це руйнування нативної структури крохмального зерна під час нагрівання, що супроводжується набуханням (рисунок 6.19).

Крохмальний клейстер – дисперсія із набухлих крохмальних зерен і розієкних у воді полісахаридів.

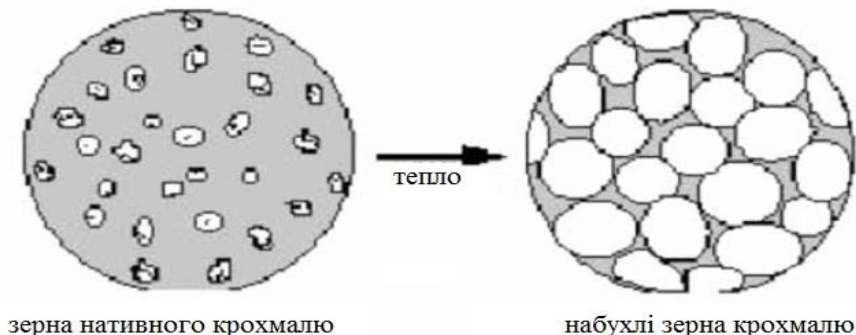


Рисунок 6.19 – Зміна крохмальних зерен під час набухання

Клейстеризація крохмалю проявляється в процесі його нагрівання у воді і проходить три фази:

– перша фаза – обернене набухання крохмалю: під час нагрівання крохмалю з водою до певної температури T_0 (початкова температура клейстеризації, 50...70°C), крохмальні зерна повільно і оборотно вбирають воду (до 50 % своєї маси) і обмежено набухають (рисунок 6.20), в'язкість суспензії при цьому не підвищується, крохмальні зерна не руйнуються

– друга фаза – зерна швидко набухають, у багато разів збільшуючись, поглинаючи велику кількість вологи і швидко втрачаючи свою кристалічну структуру; в'язкість крохмальної суспензії зростає, і збільшується кількість розчинної у воді амілози;

– третя фаза: руйнується структура зерен (рисунок 6.20), які стають майже безформними мішечками, за рахунок вимивання найбільш розчинна частина крохмалю. Температура, за якої структура більшості зерен є зруйнованою називається кінцевою температурою клейстеризації – T_k .

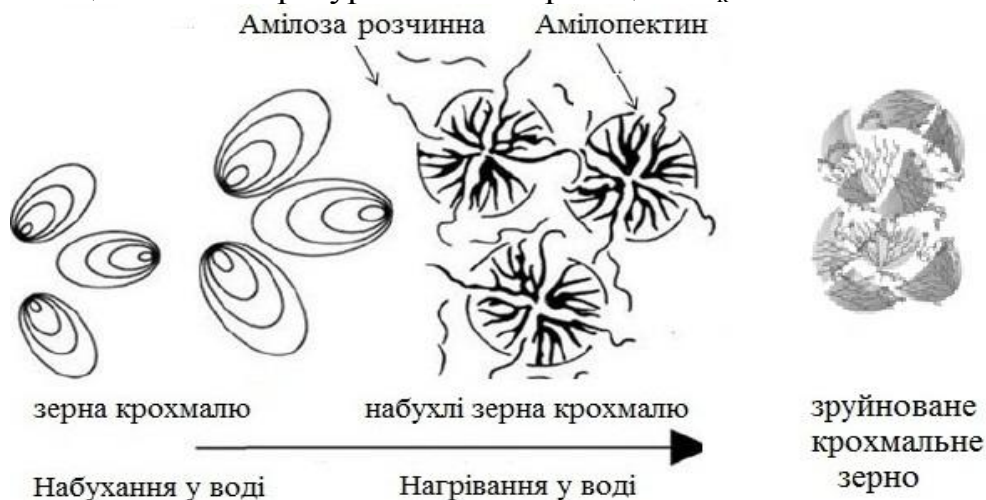


Рисунок 6.20 – Зміна крохмальних зерен під час клейстеризації крохмалю

Температура клейстеризації (Т) – температура, за якої руйнується структура крохмальних зерен і визначається як різниця між початковою і кінцевою температурою: $T = T_k - T_0$

Температура клейстеризації різних видів крохмалю є неоднаковою:

- картопляний крохмаль – $T = 50...68^{\circ}\text{C}$
- кукурудзяний крохмаль – $T = 62...72^{\circ}\text{C}$
- пшеничний крохмаль – $T = 52...64^{\circ}\text{C}$
- рисовий крохмаль – $T = 66...78^{\circ}\text{C}$

За тривалого нагрівання в'язкість клейстеру знижується.

Клейстеризація крохмалю, в'язкість крохмальних розчинів та характеристика крохмальних гелів залежать:

– від природи крохмалю (співвідношення амілопектину і амілози, амілопектинова фракція має більшу в'язкість). Крохмаль бульбових рослин дає прозорі клейстери гелеподібної консистенції, а зернових – непрозорі, молочно-білі, пастоподібної консистенції.

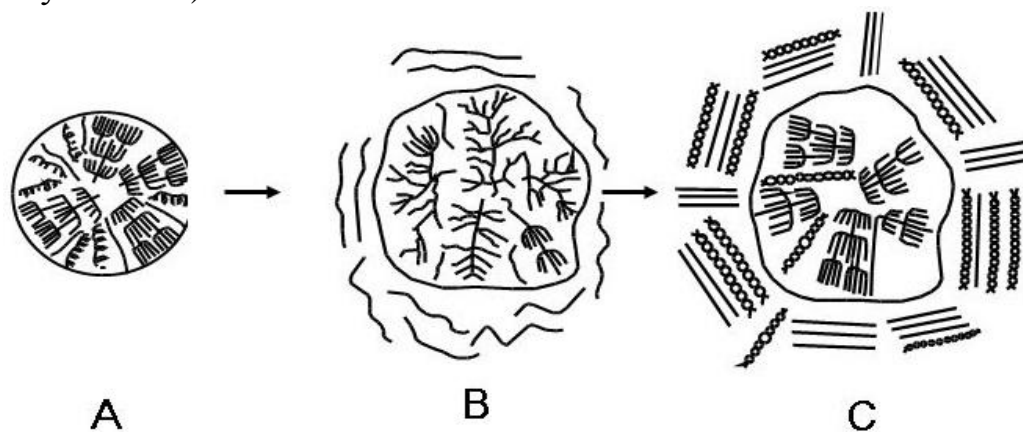
– від концентрації крохмалю: 2..5 % – рідкий клейстер; 6..8 % – густий (найбільш густий клейстер утворюється всередині клітин картоплі, в кашах, в макаронних виробках);

– від температури: з підвищенням температури в'язкість різко зростає, а потім знижується – набряклі крохмальні зерна розриваються і дезінтегрують, викликаючи падіння в'язкості; під час охолодження відбувається ретроградація клейстеру.

– від рН: низькі значення рН знижують пік в'язкості, що пов'язано з гідролізом крохмалю і утворенням незагусаючих декстринів (тому за низьких рН використовують модифіковані крохмалі)

– присутності інших компонентів (солей, цукрів, ліпідів і білків): сахароза підвищує в'язкість клейстеру; сіль – знижує; білки – стабілізують.

Під час охолодження крохмалевмісних продуктів кількість розчинної в ній амілози знижується за рахунок ретроградації амілози – перехід із розчинної в нерозчинну за рахунок виникнення водневих зв'язків між вирівняними ланцюгами амілози (рисунок 6.21).



Клейстеризація і ретроградація крохмалю:
А – нативний крохмаль, В – клейстеризований крохмаль,
С – ретроградований крохмальний клейстер

Рисунок 6.21 – Зміна крохмальних зерен під час клейстеризації і ретроградації

Ретроградація – перехід розчинних крохмалевмісних полісахаридів (амілози) в нерозчинну форму в результаті їх агрегації під час охолодження і зберігання продуктів.

Синерезис – відділення води в крохмальних клейстерах.

Крохмальний клейстер втрачає еластичність, стає більш щільним, твердим, відділяється вода.

В хлібобулочних виробках це призводить до черствіння, а в кашах та макаронних виробках – до розшарування.

Швидкість і ступінь ретроградації залежать від багатьох факторів

– *походження крохмалю* (кількість і ступінь полімеризації амілози); так, наприклад, кукурудзяний крохмаль піддається ретроградації легше, ніж картопляний крохмаль;

– *температури*:

– за $T < -5^{\circ}\text{C}$ – ретроградація крохмальних гелів, що містять 45...50% води сильно інгібується;

– за T в межах $-5^{\circ}\text{C} \dots +13^{\circ}\text{C}$ – швидкість ретроградації є вищою, ніж її швидкість за кімнатної температури;

– за T в межах $32 \dots 40^{\circ}\text{C}$ ретроградація сповільнюється;

– за $T \approx 65^{\circ}\text{C}$ і вище, ретроградація не відбувається взагалі;

– *вмісту води*: ретроградація зростає зі збільшенням вмісту води і досягає максимуму за вмісту води 45...50%, так як зростає рухливість молекул. За більш високого вмісту води ретроградація знижується за рахунок розведення макромолекул; таким чином, чим більша вологість блюда, кулінарного чи хлібобулочного виробу тим швидше знижується кількість розчинної амілози (найбільше старіння у пшоняній каші, повільніше – в манній і гречаній);

– *наявності інших компонентів*: за наявності солей (хлориду натрію), цукрів, ліпідів (які утворюють сполуки включення з амілозою) ступінь ретроградації є нижчою.

Зміни в зернах (гранулах) набряклого крохмалю в процесі клейстеризації є незворотними. Тепловий рух молекул розриває існуючі водневі зв'язки; молекули води проникають в аморфні ділянки зерен і взаємодіють з вільними структурними одиницями полімеру. Гідратовані полімерні ланцюги відходять один від одного, роблячи доступними нові структурні одиниці, які також взаємодіють з водою; подвійні спіралі бічних ланцюгів амілопектину ламаються, що призводить до зникнення кристалічних зон і вся структура стає аморфною і неорганізованою. Зерна розбухають, їх об'єм збільшується.

За подальшого нагрівання деякі молекул амілози і амілопектину досягають поверхні. Лінійні молекули амілози (менш громіздкі, ніж амілопектину) проникають в екстразернове середовище (частково також розбите на більш короткі молекули), де вони повністю зволожуються. Невелика частина молекул амілопектину також проникає в міжгранулярний простір. В результаті гідратації за підвищених температур (наприклад, 70°C), гранули поглинають воду приблизно в 25 разів більше від їх ваги.

Так, наприклад, 1 г сухого картопляного крохмалю може досягти об'єму 200 мл після набухання. Вихід амілози з гранули збільшує в'язкість і за достатньої концентрації (приблизно в 1%-ої суспензії), дає в'язкі клейстери.

Крохмальні зерна зруйновані, але збільшені у багато разів. Вони містять в основному молекули амілопектину і все решта молекули амілози (наприклад, пшеничний крохмаль містить близько 8% початкової кількості амілози після нагрівання до 90°C). Розгалужені молекули амілопектину дають в'язкість клейстеру.

Поживна цінність крохмалю

Крохмаль, з фізіологічної точки зору, є поживним полісахаридом, який легко перетравлюється в тонкому кишечнику.

Під час перетравлення крохмалю ферменти α -амілази (в слині), α -амілази підшлункової залози та ізоамілази (ізомплантаза або глікоген-6-глюканогідролаза) відокремлюють α -(1→6) амілопектин та глікоген.

Більшість крохмалів належать до категорії швидко або повільно засвоюваних крохмалів і в нормальних умовах повністю гідролізуються в тонкому кишечнику.

Деякі крохмалі є частково стійкими до ферментативного гідролізу або взагалі не піддаються дії амілолітичних ензимів організму і стають компонентом харчових волокон (наприклад, цільне зерно, захищене стінками клітин для доступу до амілаз).

Стійкість до перетравлювання в тонкій кишці може знижуватись залежно від методу приготування і зберігання їжі (наприклад, ретроградація крохмалю підвищує стійкість до амілолітичних ферментів приблизно на 1%).

Стійкі крохмалі складають близько 1% від загальної кількості споживаних крохмалів. Вони проходять до товстої кишки, де частково метаболізуються (також у апендиксі) і використовуються мікрофлорою кишечника.

Стійкий крохмаль є низькокалорійним – 8...12 кДж/г (2...3 ккал/г) проти 17 кДж/г (4 ккал/г) засвоюваного крохмалю.

Таблиця 6.6 – Типи крохмалів за перетравлюваністю та засвоюваністю

Тип крохмалю	Характеристика	Перетравлюваність в тонкому кишечнику	Джерела
Швидко засвоюється	Перетравлюваний	Повна	Свіжі варені крохмалевмісні продукти
Повільно засвоюється	Перетравлюваний	Повільна, але повна	Більшість зернових культур
Стійкий крохмаль I	Фізично недоступний	Неперетравлюваний	Цільне зерно, насіння та бобові
Стійкий крохмаль II	Природні зерна	Повільна, часткова	Сира картопля та банани, високо амілозна кукурудза
Стійкий крохмаль III	Ретроградований	Часткова або стійкий до перетравлювання	Картопля, що зберігається у вареному вигляді, старий хліб, хлібна скоринка, бобові, кукурудзяні пластівці
Стійкий крохмаль IV	Хімічно модифікований	Стійкий	Не знайдено в природі

Ферментативний гідроліз крохмалю

Крохмаль гідролізується під дією амілолітичних ферментів. α - і β -амілази, глюкоамілази й деяких інших ферментів:

– α -амілаза (ендоамілаза: розриває внутрішньомолекулярні α -1,4-зв'язки) – гідролізує амілозу з утворенням глюкози і мальтози (рисунок 6.22):



Рисунок 6.22 – Гідроліз крохмалю під дією α -амілази

β -амілаза (екзоамілаза: атакує субстрат з нередукуючого кінця) – гідролізує амілозу (рисунок 6.23) з утворенням декстрину і мальтози (β -амілаза гідролізує клейстеризований крохмаль):

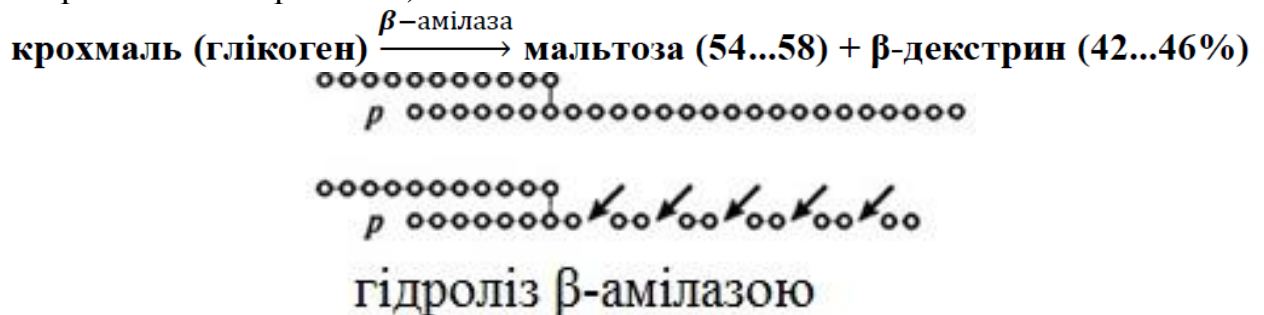


Рисунок 6.23 – Гідроліз крохмалю під дією β -амілази

Амілопектин гідролізується α - і β -амілазами (з розривом α -1,4-зв'язків) і α -1,6-глюкозидами (з розривом α -1,6-зв'язків). Кінцеві продукти гідролізу амілопектину – мальтоза і глюкоза.

Ферментативний гідроліз крохмалю є одним із необхідних процесів у багатьох технологіях виробництва харчових продуктів:

- в хлібопеченні (процес тістоприготування і випічки хліба);
- у виробництві пива (одержання пивного сусла, сушка солоду);
- у виробництві квасу (одержання квасних хлібців);
- у виробництві спирту (підготовка сировини для бродіння);
- у виготовленні крохмальних сиропів

Крохмальні сиропи

Крохмаль (нативний, рідше модифікований, наприклад, попередньо желатинизований) гідролізується:

– кислотами: 40%-на суспензія крохмалю, що містить HCl у концентрації 0,02...0,03 моль/л за температури 135...150°C протягом 5...8 хв.

– ферментами (зазвичай декількома різними ферментами): біотехнологічні методи використовуються для отримання продуктів, які неможливо забезпечити хімічним гідролізом (наприклад, фруктози та циклодекстринів)

– комбінованими методами (частково кислотно гідролізований крохмаль гідролізується ферментативно).

За ступенем гідролізу, так званими *еквівалентом дектрози (ДЕ)*, що вказує на відсоток вмісту вільної глюкози крохмальні сиропи поділяються на:

I (ДЕ = 20...38);

II (DE = 38...58) та III (DE = 58...73) – мальтозні сиропи;

IV (DE > 73) – сиропи глюкози

Патока використовуються для виготовлення цукерок, безалкогольних напоїв, фруктових сиропів, джемів, вони служать стабілізаторами консистенції (у морозивах), використовуються як замітники жиру і як сировина для виробництва карамелі та інших продуктів; у біотехнологічному виробництві – для одержання етанолу, лимонної кислоти.

Використання мальтозних сиропів: для виділення мальтози; для одержання мальтулози (підсолоджувача) шляхом ізомеризації мальтози в мальтозних сиропах в лужних середовищах; для одержання мальтитолу шляхом гідрогенізації.

Використання глюкозних сиропів: для виділення чистої глюкози, для виробництва сиропів фруктози; для одержання D-глюцітолу (сорбіту) шляхом гідрогенізації.

Сиропи фруктози одержують дією бактеріального ферменту глюкозоізомеразу (від *Bacillus circulans*) на сиропи глюкози.

Одержані сиропи містять 55% фруктози (40% глюкози, 5% вищих цукрів) і мають аналогічний склад та аналогічну підсилюючу здатність що й інвертний цукор (солодкість ≈ 100). Використовуючи різні фізико-хімічні методи, ці сиропи використовують для виготовлення сиропів з високим вмістом фруктози, що містять приблизно 90% фруктози (9% глюкози, 1% вищих цукрів). Їх підсолоджуюча здатність становить 160...180. Сиропи фруктози використовуються аналогічно інвертованому цукру та сахарозі і є особливо придатними для підсилення безалкогольних напоїв та кондитерських виробів. Високофруктозні сиропи до продуктів харчування як підсолоджувач для діабетиків.

Модифіковані крохмалі

Модифікований крохмаль – це речовина, отримана в результаті однієї або кількох хімічних обробок їстівного крохмалю, який міг бути підданий механічній або ферментативній обробці та міг бути розріджений або відбілений кислотною або лужною обробкою

Чому модифікують нативні крохмалі?

Використання натуральних крохмалів обмежується їх фізичними та хімічними властивостями:

- зерна нативного крохмалю є нерозчинними у холодній воді, а для отримання дисперсії крохмалю необхідна його попередня клейстеризація у гарячій воді
- в'язкість крохмалю часто є високою, що надає продуктам густої консистенції;
- амілоза, що міститься в крохмалі, утворює тверді, мутні, схильні до ретроградації гелі;
- амілопектин (восковий¹ крохмаль) утворює прозорі, але м'які гелі, які стають мутними в процесі зберігання за низьких температур;
- нативні крохмалі легко гідролізуються в кислих розчинах, наприклад, у кислих соусах за тривалого нагрівання.

¹ Деякі культивовані сорти рослин мають чистий амілопектиновий крохмаль без амілози, відомий як восковий крохмаль. Найбільш часто використовується воскова кукурудза, інші – клейовий рис і восковий крохмаль картоплі. Воскові крохмалі мають меншу ретроградацію, в результаті чого гель є більш стабільним.

Тому, нативні крохмалі модифікуються різними способами (таблиця 6.7), з метою істотно змінити їх будову, що відбивається на розчинності і властивостях клейстеру, наприклад, їх стійкості до нагрівання, дії кислот і т.п.

Таблиця 6.7 – Типи модифікацій крохмалю

Тип модифікації	Основні групи	Основні підгрупи
Набрякання	Набухаючі крохмалі	Розчинні в холодній воді (інстант-крохмалі), одержані: – вальцьовим висушуванням; – екструзією
Деполімеризація	Розщеплені крохмалі	Декстрини Гідролізовані кислотами Окиснені
Стабілізація	Стабілізовані крохмалі	З естерним зв'язком: – ацетильовані; – фосфатні З етерним зв'язком – гідроксиалкільні
Поперечне зшивання полімерних ланцюгів	Зшиті крохмалі	Зшиті: – хлороокисом фосфору; – адипіною кислотою

Класифікація модифікованих крохмалів за основними групами і підгрупами модифікації наведена на схемі рисунку 6.24.

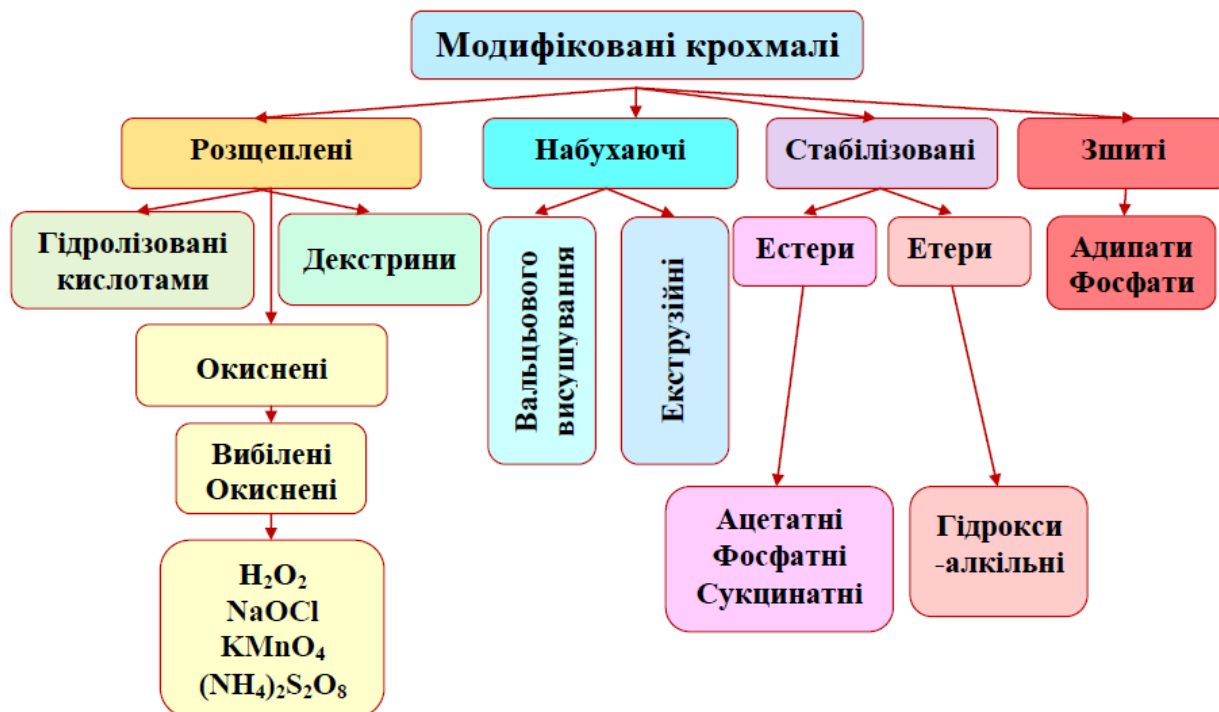


Рисунок 6.24 – Класифікація модифікованих крохмалів

Модифіковані крохмалі поділяються на:

- набухаючі крохмалі (вальцьового висушування і екструзійні);
- розщеплені крохмалі (transformed (converted, degraded) starches)
- зшиті крохмалі (cross-linked starches)
- стабілізовані крохмалі
- інакше модифіковані крохмалі.

Набухаючі крохмалі

Набухаючі крохмалі або інстант-крохмалі, тобто крохмалі, здатні розчинятися в холодній воді, одержують нагріванням крохмальної суспензії в умовах, що забезпечують швидку клейстеризацію і подальше висушування клейстеру (рисунок 6.25). Такі умови досягаються за вальцьового висушування або екструзії (рисунок 6.26).

Інстант-крохмалі використовуються, наприклад, в пудингах швидкого приготування.



Рисунок – 6.25 – Схема одержання набухаючих крохмалів



Вальцьова сушарка:
а - без сировини; б - з клейстеризованим крохмалем

Рисунок 6.26 – Вальцьове висушування крохмалю

Розщеплені крохмалі

Розщеплені крохмалі одержують з нативного крохмалю за допомогою:

- кислотного гідролізу (модифіковані кислотами крохмалі);
- окиснення (вибілені та окиснені крохмалі);
- нагрівання (декстрини).

Крохмалі, модифіковані кислотами

Кислотний гідроліз здійснюють шляхом нагрівання концентрованих водних дисперсій крохмалю (36...40%) з розведеними мінеральними кислотами (зазвичай з

<7% HCl або 2% H₂SO₄) протягом декількох годин за температури 40...60°C, що нижчою за початкову температуру желатинізації.

Суспензію крохмалю потім нейтралізують, промивають водою, а крохмаль відділяють фільтрацією та сушать. У цих умовах амілоза та амілопектин частково гідролізуються в аморфних ділянках гранул, і продукт є так званим розчинним крохмалем, оскільки пошкоджені гранули набухають у холодній воді і колапсують за нагрівання вище температури желатинізації (вище, ніж у вихідного крохмалю).

Властивості гідролізованих крохмалів

Модифіковані кислотами крохмалі:

– утворюють дисперсії меншої в'язкості, а тому можуть бути дисперговані у більш високих концентраціях і використовуватись як наповнювачі в дієтичних продуктах для зменшення кількості сахарози або як замітники жиру;

– гелі гідролізованих крохмалів є мутними, але більш стійкими, ніж гелі нативних крохмалів.

Використання гідролізованих крохмалів

Крохмалі, модифіковані кислотами, використовуються:

– в основному у виробництві кондитерських виробів (льодяників й карамелі).

– у суміші з натуральним крохмалем використовують для приготування пудингових порошків.

Окиснені крохмалі (E1404)

Окиснення використовується для виготовлення двох типів крохмалю:

– вибілений крохмаль – одержують в м'яких умовах, окиснення крохмалю є мінімальним;

– окиснений крохмаль – окиснений до глюкуронових, дикарбонових і глюконових кислот.

Відбілювання проводять у водній суспензії шляхом м'якого окиснення невеликими кількостями надоцтової кислоти², перекису водню, гіпохлориту натрію (NaOCl), перманганату калію (KMnO₄), пероксосульфату амонію (NH₄)₂S₂O₈, хлору або інших окиснювальних агентів. За цих умов окиснення крохмалю є мінімальним, але супутні барвникові речовини (особливо каротиноїди) видаляються.

Окиснення проводять у водних суспензіях, використовуючи ті ж окиснювачі в слабко лужному середовищі (рисунок 6.27):

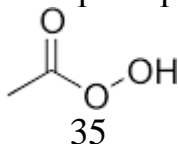
– гіпохлорит натрію окиснює гідроксильну групу в С-6 положенні до альдегідної, а потім – до карбоксильної групи з утворенням глюкуронової кислоти;

– ОН- групи в С-2 і С-3 положеннях окиснюються до альдегідних груп, через відкриття кільця між С-2 і С-3 атомами вуглецю, а наступне окиснення дає дикарбонову кислоту;

– відкриття кільця та окиснення альдегідної групи С-1 в відновному кінці молекули дає глюконову кислоту.

До певної міри вторинні гідроксильні групи окислюються до кетогруп.

² Надоцтова кислота (СН₃СО₃Н) – безбарвна рідина з різким запахом:



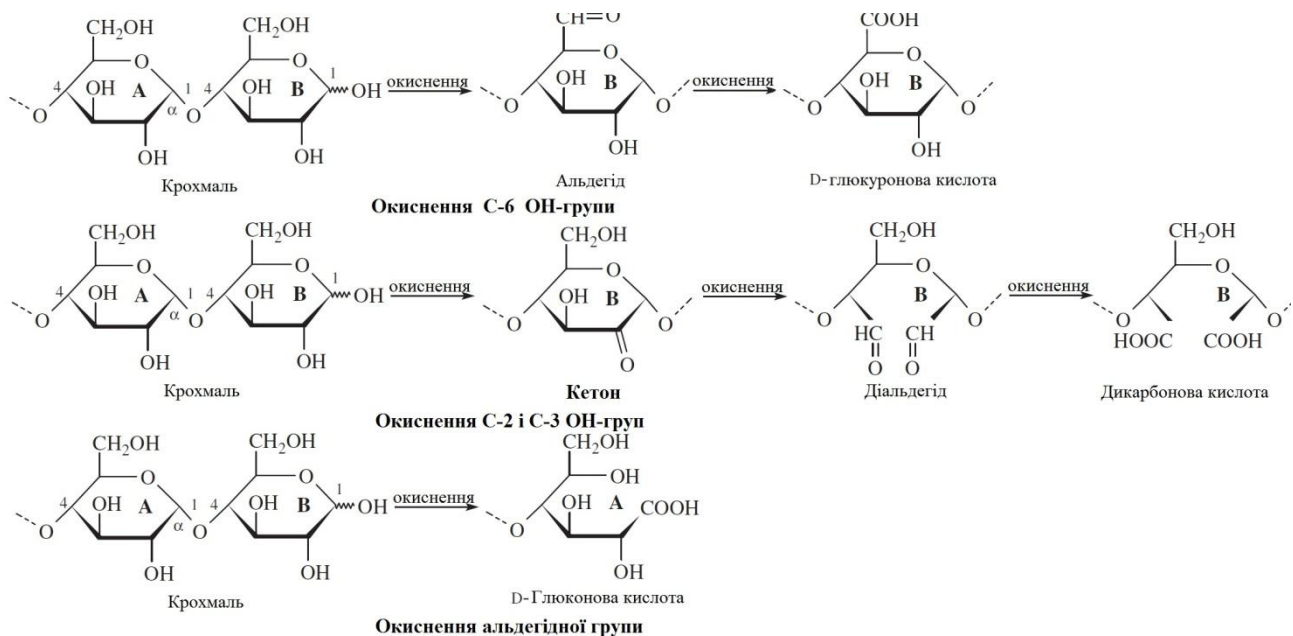


Рисунок 6.27 – Реакції окиснення крохмалю

Окиснені крохмалі утворюють прозорі рідкі гелі з меншою в'язкістю, ніж натуральні крохмалі і з зменшеною тенденцією до ретроградації.

Карбоксильні групи з електричними зарядами одного і того ж знаку відштовхують один одного, тому тенденція до зв'язування молекул є нижчою.

Використання окиснених крохмалів

Окиснені крохмалі (E1404) використовуються як і гідролізовані крохмалі у виробництві:

- льодяників та цукерок;
- пудингових сумішей;
- для покриття м'яса та риби (адгезія такої упаковки є значно більшою порівняно з немодифікованими крохмалями).

Декстрини

Декстрини одержують шляхом нагрівання натурального сухого крохмалю або крохмалю, підкисленого розведеною мінеральною кислотою ($\approx 0,2\%$ HCl, H₃PO₄ або H₂SO₄) за температури 100...200°C, протягом декількох хвилин до години.

В залежності від умов декстринування та виду крохмалів одержують три основних типи продуктів:

- білі декстрини – найменш розчинні, утворюють в'язкі дисперсії, мають найбільшу схильність до ретроградації;
- жовті декстрини – розчинні у холодній воді, утворюють менш в'язкі гелі;
- британська камедь – утворює найбільш стабільні та найменш в'язкі дисперсії.

Механізм процесу

Основними реакціями є гідроліз (переважно лінійні молекули, розгалужені на 2-3% одиниць глюкози) і трансглюкозидація (одержання розгалужених декстринів, стійких до амілазної атаки). На більш пізніх стадіях реакції утворюються високомолекулярні декстрини шляхом повторної полімеризації утворених продуктів.

Білі декстрини утворюються у більш кислих середовищах за короткого нагрівання за більш низьких температур. Дисперсії білих декстринів (переважає гідроліз) в'язкі і мають найбільшу тенденцію до ретроградації.

Жовті декстрини (гідроліз переважає на початку процесу, пізніше трансглюкозилування і, нарешті, відбувається полімеризація) містять близько 20% розгалужених молекул.

Британська смола утворюється у менш кислих середовищах (головна реакція – трансглюкозилування) дає найбільш стабільні та найменш в'язкі дисперсії, що містять 20...25% розгалужених молекул.

Жовті декстрини та Британська камедь розчинні у холодній воді (дисперсії крохмалю потрібно готувати в гарячій воді); найменш розчинні продукти – білі декстрини.

Використання декстринів

Декстрини використовують як адгезивні (клейові) речовини для виготовлення:

- блискучих поверхонь цукерок та таблеток;
- носіїв ароматичних сполук, спецій, барвників;
- оболонки для інкапсуляції олій та водорозчинних ароматизаторів.

Зшиті крохмалі

Випускаються два основних типи зшитих крохмалів:

- адипати (в результаті реакції з адипіновою ктслотою);
- фосфати (в результаті реакції з POCl_3 або $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$).

Адипати одержують реакцією крохмалю з ангідридом адипінової кислоти (змішаної з оцтовим ангідридом) у слабколужному середовищі (рисунок 6.28). Крім кросових зв'язків, модифікований крохмаль містить невелику кількість ацетильованих гідроксильних груп (особливо на С-6).

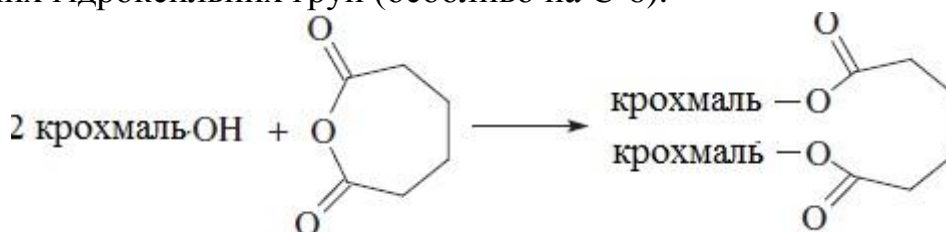


Рисунок 6.28 – Утворення адипату

Реакція з оксихлоридом фосфору (POCl_3) або натрійтриметафосфатом ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) в лужному середовищі використовується для одержання дикрохмальних фосфатів (рисунок 6.29):

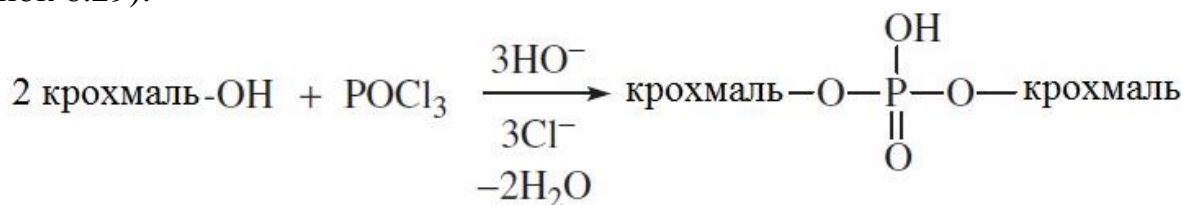


Рисунок 6.29 – Утворення зшитого фосфатного крохмалю

Ступінь крохмального зшивання є порівняно низькою (зазвичай одне зшивання на 1000...2000 одиниць глюкози), але це значно модифікує реологічні властивості крохмалю.

Властивості зшитих крохмалів

Набряклі гранули зберігають цілісність і значну в'язкість дисперсій, що практично не змінюється.

Застосування зшитих крохмалів

Зшиті крохмалі використовуються як загусники, стабілізатори та для регулювання текстури продуктів (кондитерські начинки, глазури, загущення супів та соусів), але вони не підходять для продуктів, що зберігаються за низьких температур.

Стабілізовані крохмалі

Модифікація полягає у заміні деякого гідроксогрупи полісахаридів.

Стабілізовані крохмалі поділяються на:

- естери крохмалю (наприклад, ацетати, фосфати та сукцинати)
- етери крохмалю (наприклад, етери гідроксиалкілу).

Стабілізовані крохмалі, як правило, виготовляються з натуральних крохмалів, але також з крохмалю, модифікованого іншими способами (кислотний гідроліз, декстринування та перехресне зшивання).

Ацетильовані крохмалі одержують шляхом реакції суспензій крохмалю з оцтовим ангідридом (також з вінілацетатом) у слабколужному середовищі (рисунок 6.30). Вони містять до 2,5% ацетильних груп. Ступінь заміщення, що виражає середню кількість заміщених гідроксильних груп на кожен одиницю глюкози становить 0,1. Максимальне число 3.

Естерифікація відбувається в основному в гідроксильних групах С-6, менш С-3 і частково в гідроксильних групах С-2.

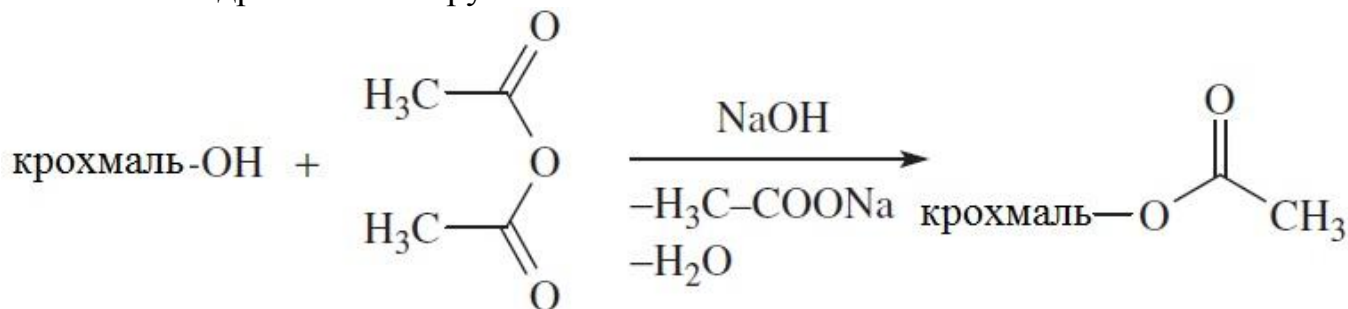


Рисунок 6.30 – Утворення ацетильованого крохмалю

Властивості ацетильованих крохмалів:

- мають нижчу температуру желатинізації (особливо високих амілазних крохмалів);
- вищу стабільність в кислих середовищах;
- більш висока стійкість до ретроградації під час зберігання продуктів за низьких температур.

Збільшення ступеня ацетилування зменшує здатність утворювати гелі за охолодження. Дисперсії залишаються рідкими навіть за більш високих концентрацій крохмалю, за низьких температур і в нейтральних та лужних розчинах є нестійкими (ацетильні групи гідролізуються).

Застосування: ацетильовані крохмалі (особливо попередньо зшиті крохмалі) використовуються так само, як і зшиті крохмалі: як загусники, стабілізатори та для регулювання текстури продуктів (кондитерські начинки, глазури, загущення супів та соусів), але вони не підходять для продуктів, що зберігаються за низьких температур.

Фосфорильовані крохмалі

Фосфорильовані (фосфатні) крохмалі одержують шляхом реакції водної суспензії крохмалю з орто- (Na_3PO_4), піро- ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) та триполіфосфатами ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) у слабколужному середовищі за температури 120...170°C (рисунок 6.31).

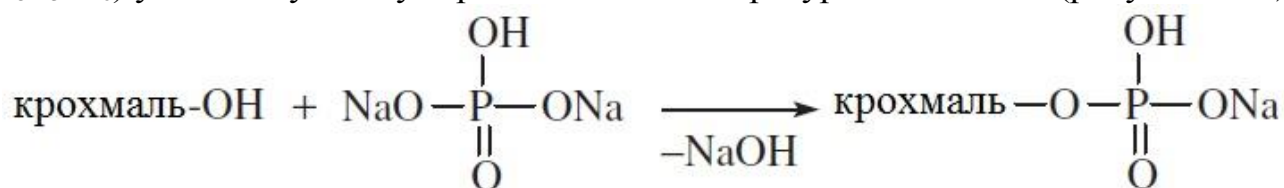


Рисунок 6.31 – Утворення фосфорильованого крохмалю

Ступінь заміщення зазвичай $<0,25$. Зниження температури желатинізації порівняно з неестерифікованим крохмалем настільки значне, що навіть фосфорильовані крохмалі із ступенем заміщення 0,07 набухають у холодній воді.

Властивості фосфорильованих крохмалів

Фосфорильовані крохмалі забезпечують нежелатиновані дисперсії з більшою прозорістю, в'язкістю та стабільністю за низьких температур.

Як й інші поліелектроліти, вони взаємодіють з полівалентними катіонами (наприклад, у твердій воді) з утворенням пластівців.

Застосування: фосфорильовані крохмалі застосовуються для загущення та стабілізації несолоних і некислих заморожених продуктів, а також для виробництва порошків пудингу, розчинних у холодному молоці.

Сукцинатні крохмалі

Сукцинатні крохмалі отримують шляхом реакції водної суспензії крохмалю з янтарним ангідридом або в нейтральному або злегка лужному середовищі (рисунок 6.32).

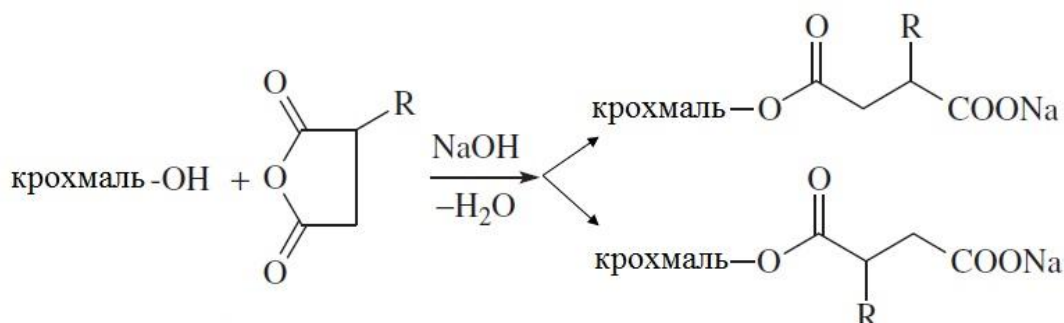


Рисунок 6.32 – Утворення сукцинатного крохмалю

Ступінь заміщення становить 0,02 (один замісник до 50 одиниць глюкози).

Застосування: сукцинатні крохмалі використовуються як загусники.

Етери крохмалю

Використовуються також такі модифікації крохмалю як етери крохмалю: 2-гідроксиетил та 2-гідроксипропіловий крохмалі, одержані реакцією крохмалю з етиленоксидом та пропілен-1,2-оксидом (рисунок 6.33). Реакція відбувається переважно на вторинних гідроксильних групах у С-2, при цьому менше на гідроксильні групи С-3 і С-6.

Відповідно до умов реакції, можна також одержати поліоксикалільні крохмалі, заміщені в позиціях О-2, О-3 та О-6 (4-140).



Реакція крохмалю з оксиранами з утворенням гідроксиалкільного етеру крохмалю

Рисунок 6.33 – Утворення етеру крохмалю

Застосування: у харчовій промисловості використовуються в основному гідроксипропіленові дикрохмальні фосфати: вони мають більшу стійкість за низьких температур, тому використовується в основному для заморожених продуктів. Вони придатні для виробів з низькою кислотністю (з рН 5..6), і для кислих салатних заправок.

Застосування крохмалю в харчовій промисловості

Нативний та модифіковані крохмалі використовуються:

- як добавки в багатьох продуктах як наповнювачі
- загусники, гелеутворювачі;
- вологоутримувачі;
- замінники жиру;
- носії ароматичних речовин;– стабілізатори піни або емульсії.

Нативний крохмаль також є основною сировиною для виготовлення модифікованих крохмалів, цукрів та деяких цукрових похідних.

Близько половини виготовлених крохмалів використовуються як натуральні або модифіковані крохмалі в продуктах харчування та фуражу, решта використовуються у багатьох інших галузях (фармацевтична, паперова, текстильна, будівельна промисловість, косметика тощо).

Харчові волокна

Харчові волокна – це фракція харчових продуктів рослинного походження, резистентна до гідролізу травними ферментами (таблиця 6.8).

Таблиця 6.8 – Класифікація харчових волокон:

Харчові волокна			
Природа волокна	Гідрофільні нерозчинні волокна	Розчинні волокна або гелеутворюючі	Приклад
Целюлозні	Целюлоза		Стінки рослинних клітин
Нецелюлозні	Геміцелюлози	Пектини	Яблука цитрусові
		Гуми	Насіння деяких бобових, екsudати
		Слизи	Окра (бамія), насіння льону
		Полісахариди водоростей	Альгінати, карагенани, агар-агар, агароїд

Целюлоза – основний будівельний матеріал рослинних тканин (вміст від 2% - у зернових до 98% - у волокнах насіння бавовнику).

Будова: нерозгалужений полісахарид, побудований із залишків β-глюкопіранози (рисунок 6.34).

Молекули мають витягнуту, ниткоподібну форму, з'єднані в пучки, які за допомогою водневих зв'язків утворюють волокна

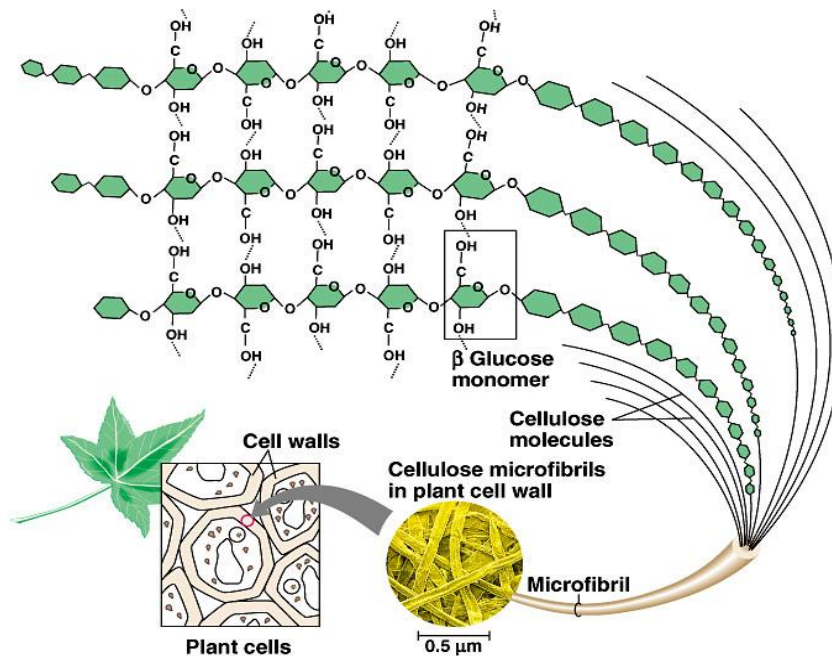


Рисунок 6.34 – Будова волокон целюлози

Целюлоза не розчиняється у воді і в більшості розчинників

Травними соками людини гідролізується лише частково (тільки ніжна незадерев'яніла клітковина картоплі і капусти)

Задерев'яніла клітковина просякнута лігніном (полімер ароматичних спиртів), мінеральними солями, рутином (глікозид кверцетину) не гідролізується травними соками, але покращує перистальтику кишечника, має властивість виводити холестерин з організму

Целюлоза нерозчинна у воді, розбавлених кислотах, основах та більшості розчинників. Розчинники, однак, проникають у більш доступні аморфні ділянки мікрофібрил, що призводить до набухання, ступінь якого завжди нижчий, ніж у крохмалю. Целюлоза може бути розчинена у концентрованих кислотах, так як, залежно від умов (концентрація кислоти, температура), вона гідролізується до розчинних фрагментів з коротшими ланцюгами, наприклад, до целобіози (дисахариду), або до глюкози. У розчинах гідроксидів набухає більше, ніж у воді або в кислих розчинах. За підвищених температур целюлоза гідролізується або окиснюється.

Натуральна целюлоза додається до деяких харчових продуктів як некалорійний загусник (її додають до продуктів, оброблених екструзією).

Модифіковані целюлози мають більше застосування в харчовій промисловості (таблиця 6.9). Целюлоза може бути модифікована як фізичними, так і хімічними шляхами.

Фізична модифікація (вплив високого тиску та тертя) призводить до розщеплення волокон целюлози з утворенням мікрофібрилярної целюлози, яка має високу здатність зв'язувати воду.

Використовується в харчових продуктах як некалорійний загусник та фіксатор аромату, у кремах для шкіри, фарбах і як наповнювач для ліків.

Дві основні групи хімічно модифікованих целюлоз:

- гідролізована целюлоза
- похідні целюлози.

Таблиця 6.9 – Властивості та застосування модифікованої целюлози

Вид целюлози	Властивості	Застосування
<i>Натуральна целюлоза</i>	Некалорійний загусник	Продукти, оброблені екструзією
Модифікована целюлоза:		
<i>Мікрофібрилярна целюлоза (фізична модифікація)</i>	Висока здатність зв'язувати воду	Некалорійний загусник та фіксатор аромату, у фарбах і як наповнювач для ліків
<i>Гідролізована целюлоза – мікрокристалічна (хімічна модифікація)</i>	В'язкість не залежить від Т, та рН	Дієтичне волокно, низькокалорійний наповнювач, носій ароматизаторів, стабілізатор піни; в екструзійних технологіях
Похідні целюлози:		
<i>Карбоксиметилцелюлоза (КМЦ)</i>	За наявності 3+-йонів (Al та Fe) утворює гелі та осади. Дисперсії – неньютонівські рідини (псевдопластичні матеріали)	Загусник (сир та сирний спрей), емульсійний стабілізатор (соуси, супи та желе), розчинник протеїнів (желатин, казеїн) і сповільнювач кристалізації води (морозиво)
<i>Етери целюлози (метил-, етил-, гідроксипропілцелюлоза)</i>	За концентрації > 1,5% (за масою) і темп. 50...85°C утворюють гелі. У випадку охолодження гелі розплавляються до в'язких колоїдних розчинів – неньютонівські рідини	Загусники, стабілізатори емульсії (у желе); піноутворюючі речовини (гідроксипропілцелюлоза); у хлібобул. виробках – для збільшення здатності зв'язувати воду та зменшити всмоктування жиру продуктом (наприклад, пончики під час смаження), щоб сповільнити ретроградацію напівфабрикатів

Гідролізовану – мікрокристалічну целюлозу одержують частковим гідролізом целюлози з соляною кислотою, яка розчиняє аморфні зони, але кристалічні зони залишаються незмінними. В'язкість не залежить від температури та рН. Функціональні властивості залишаються незмінними навіть за високих температур та в кислих середовищах (під час випікання, мікрохвильового нагрівання та процесів УВЧ). Мікрокристалічна целюлоза використовується як дієтичне волокно, наповнювач низькокалорійний, носій ароматизаторів, стабілізатор піни та в екструзійних технологіях.

З багатьох похідних целюлози в харчових технологіях використовуються лише деякі етери целюлози. Найпоширенішою похідною є карбоксиметилцелюлоза (її натрієва сіль), потім метилцелюлоза та гідроксипропілцелюлоза.

Карбоксиметилцелюлозу (натрієва сіль) одержують шляхом реакції целюлози з хлорооцтовою кислотою в лужному розчині (NaOH). Ступінь заміщення коливається від 0,4 до 1,5.

У розчинах рН <4 карбоксиметилцелюлоза присутня в основному як вільна кислота з низькою розчинністю, яка дає мутні розчини з двовалентними катіонами, такими як Fe і Zn (солі погано розчинні). За наявності тривалентних іонів (Al та Fe) карбоксиметилцелюлоза утворює гелі та осади. Дисперсії є неньютонівськими рідинами, які ведуть себе як псевдопластичні або тиксотропні системи відповідно до ступеня заміщення.

Карбоксиметилцелюлоза використовується як загусник (сир та сирний спрей), емульсійний стабілізатор (соуси, супи та желе), розчинник протеїнів (желатин, казеїн) і сповільнювач кристалізації води (морозиво).

Метилцелюлозу одержують метилуванням целюлози метилйодидом в лужних розсинах. Реакція з пропіленоксидом дає гідроксипропілцелюлозу. Звичайним етером целюлози є також гідроксипропілметилцелюлоза (гіпомеллоза), яка містить дві функціональні групи. Вона використовується у виготовленні фармацевтичних таблеток. Рідше це етилметилцелюлоза, яка містить метоксильні та етоксильні функціональні групи. Колоїдні розчини етерів целюлози (при концентрації > 1,5% за масою) утворюють гелі за нагрівання до 50...85°C. у випадку охолодження ці гелі розплавляються до в'язких колоїдних розчинів, які є неньютонівськими, псевдопластичними системами. Гелі утворюються в присутності неорганічних солей (фосфатів і сульфатів).

Етери целюлози використовуються в якості загусників, стабілізаторів емульсій (у желе) та піноутворюючих речовин (гідроксипропілцелюлоза).

Вони можуть бути додані до хліба, щоб збільшити його здатність зв'язувати воду та зменшити всмоктування жиру продуктом (наприклад, пончики під час смаження), щоб сповільнити ретроградацію заморожених продуктів і виробляти їстівні плівки (гелі), які захищають, наприклад, заморожені продукти проти зневоднення (осушування).

ГЕМИЦЕЛЮЛОЗИ

Клітинні стінки рослин є комплексною матрицею, що складається з целюлози, лігніну і геміцелюлоз (рисунок 6.35, 6.36).

Геміцелюлози – полісахариди клітинних стінок рослин, складається із мономерів гексоз і пентоз. Поділяються на ксилани, арабінани, манани, галактани, фруктани.

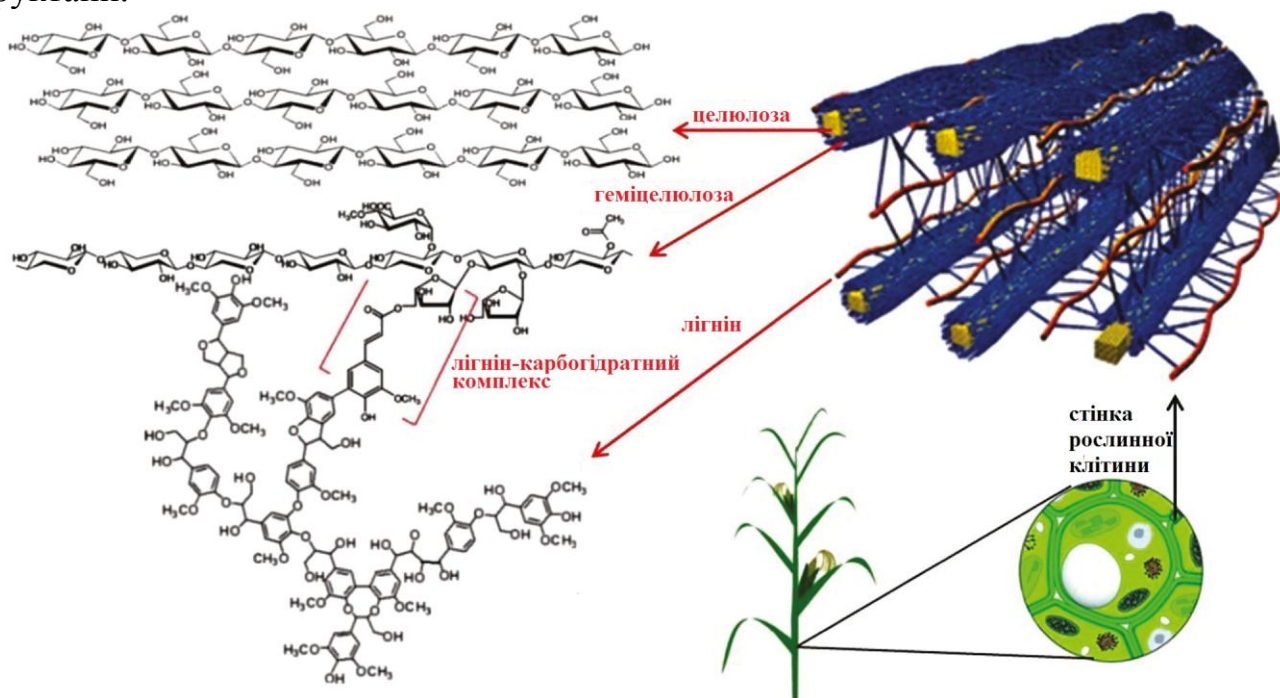


Рисунок 6.35 – Будова геміцелюлози

Геміцелюлози – клас полісахаридів, що не засвоюються людським організмом.

Основна геміцелюлоза в харчових продуктах – ксилан. Цей полімер складається в основному з β -D-(1,4)-ксилопіранозильних одиниць, часто містить β -L-арабінофуранозильні бічні ланцюги від третьої позиції декількох D-ксилозних кілець. Інші типові складові – метильні етери D-глюкуронової кислоти, D- і L-

галактоза, ацетилові етерні групи.

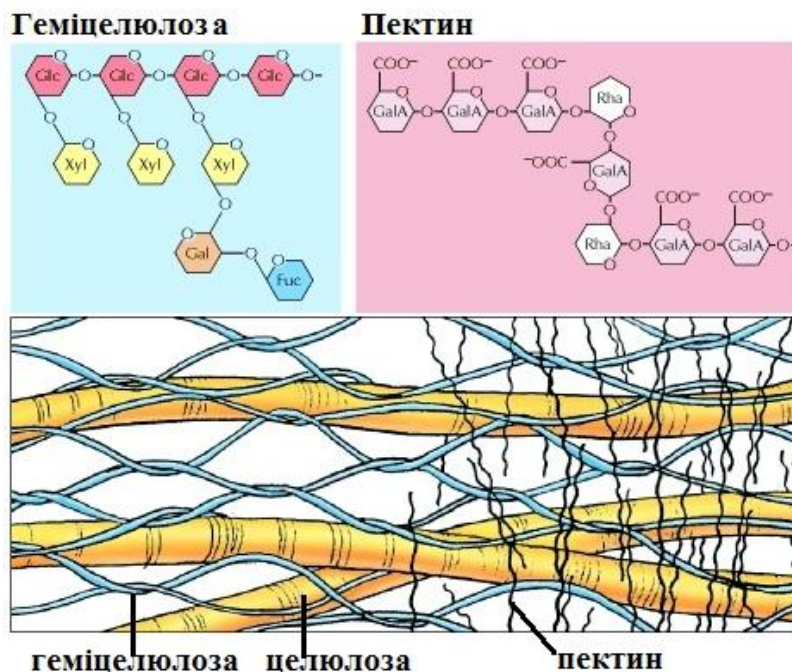


Рисунок 6.36 – Розміщення волокон геміцелюлози і пектину і целюлози

Значення для хлібопекарських виробів:

– зв'язують воду, покращують якість замісу, зменшують енергію перемішування, приймають участь у формуванні структури тіста, зокрема у формуванні клейковини, що у результаті сприяє отриманню гарного об'єму хліба;

– гальмують черствіння хліба

Як харчові волокна, утворюють частину неперетравлюваного комплексу, що покращує перистальтику кишечника.

Пектини

Назва "пектин" походить від грецького слова "пектос", що означає "жельований", "застиглий"

Пектини – це група складних, кислотних полісахаридів змінного хімічного складу. Загальний термін пектин(-и) або пектинові речовини відноситься до декількох типів сполук:

- *пектинові кислоти* – полімери галактуронової кислоти (полігалактуронати) з великою кількістю метоксильних груп;
- *солі пектинових кислот* – пектинати;
- *пектові кислоти* – неестерифіковані полігалактуронати;
- *пектати* – солі пектових кислот;
- супутні нейтральні полісахариди (арабінани та арабіногалактани різних структур)

Пектинові речовини у харчових продуктах знаходяться у вигляді протопектину, пектину, пектинової і пектової кислоти та їх солей.

Протопектин – сполука пектину з геміцелюлозою, яка входить до складу стінок рослинних клітин.

Протопектин не розчиняється у воді, надає надмірної твердості рослинним клітинам і тканинам. Міститься переважно у незрілих плодах, надає їм додаткової

твердості і терпкості. У міру дозрівання протопектин переходить у пектин під дією ферменту протопектинази.

Пектин має меншу молекулярну масу ніж протопектин, коротші ланцюги, розчинний у воді і клітинному соку.

Пектини знаходяться практично у всіх фруктах і овочах. Вміст пектину деяких фруктів та овочів наведено в таблиці 6.10.

Таблиця – 6.10 – Вміст пектину в деяких фруктах та овочах

Джерело пектину	Вміст пектину, %	Джерело пектину	Вміст пектину, %
Яблука	0,5...1,6	Виноград	0,1...0,9
Груші	0,4...1,3	Банани	0,7...1,2
Персики	0,1...0,9	Ананас	0,04...0,13
Полуниця	0,6...0,7	Морква	0,2...0,5
Агрус	0,3...1,4	Помідори	0,2...0,6
Червона і чорна смородина	0,1...1,8	Квасоля	0,5
Апельсини	0,6	Цибуля	0,5
Очистки з апельсин	3,5...5,5	Картопля	0,4

Його вміст не високий; у плодових він коливається приблизно до 1%. Більш великі кількості пектину зустрічаються, наприклад, у яблуках, сливах, смородині, агрусі, айві та журавлині, тоді як менші кількості зустрічаються у вишні, черешні, чорниці та амвоні ($\leq 0,5\%$). Овочі звичайно містять низький рівень пектину; більші кількості знаходяться в помідорах та моркві, цукрових буряках.

Пектин вперше був видобутий французьким хіміком Анрі Бракондо в 1825 р.

Пектин добувають із яблук або з фіброзних клітин очисток цитрусових.

Форми випуску: порошок, рідина та змішаний з іншими гелеутворювачами.

Будова:

Молекула пектину складається з таких ділянок (рисунок 6.37):

– *лінійної* – полімер з одиниць D-галактуранової кислоти (гомогалактуранан);

– *розгалужені ділянки*: геміцелюлози (рамногалактуранан I і рамногалактуранан II).

Основний ланцюг складається з одиниць D-галактуранової кислоти, з'єднаних між собою α -(1→4) зв'язками (цей полімер часто називають *полігалактурановою кислотою*).

В основному ланцюгу залишки молекул ГК чергуються з молекулами моносахариду – рамнози (6-дезоксиманоза). Рамноза викликає зигзагоподібні вигини, що впливає на асоціацію пектинових молекул і, отже, на утворення гелів.

Головний ланцюг має розгалуження – бічні ланцюги, які складаються із геміцелюлоз (арабінани і арабіногалактани).

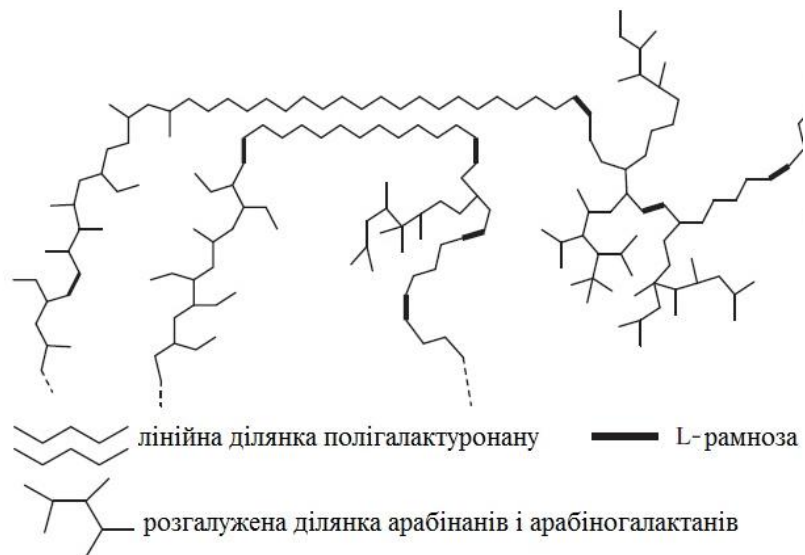


Рисунок 6.37 – Просторова будова молекули пектину

Метоксильовані та ацетильовані групи в мономерах ГК

Мономери галактуронової кислоти можуть містити (рисунок 6.38):

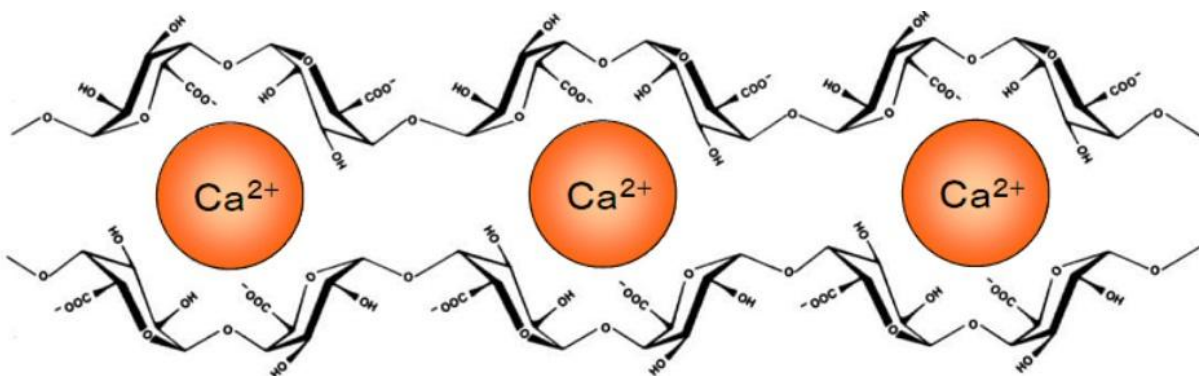
– вільні COO^- -групи з негативним зарядом, завдяки яким лінійні ділянки пектину можуть зшиватись між собою – з'єднуватись за допомогою сольових мостиків – йонів Ca^{2+} (рисунок 6.39).

– COO^- -групи естерифіковані метанолом – метоксильовані, до 70% в середньому, які не несуть ніяких зарядів (в такому випадку лінійні ланцюги пектину не можуть зшиватись)

– ацетильовані в позиціях С-2 або С-3 ОН-групи, що збільшує полісахаридну гідрофобність.



Рисунок 6.38 Метоксильовані та ацетильовані групи в мономерах галактуронової кислоти



Ланцюги ГК з'єднані між собою за рахунок вільних COO^- -груп сольовими мостиками - йонами Ca^{2+}

Рисунок 6.39 – Зшивання лінійних ділянок пектину за допомогою сольових мостиків

HM Pectin та LM Pectin

Ступінь естерифікації (метилування), DM визначається як відсоток естерифікованих карбоксильних груп:

$$DM \text{ (degree of methylation)} = \frac{[-COOCH_3]}{[-COOH] \times [-COOCH_3]} \times 100\%$$

Залежно від DM розрізняють:

- високоестерифіковані (HM Pectin – high-methoxyl pectin) або високомолекулярні пектини DM > 50%
- низькоестерифіковані (LM Pectin – low-methoxyl pectin) або низькомолекулярні пектини DM < 50%

Формування гелів

Утворення гелів зумовлене асоціацією пектинових ланцюгів з утворенням тривимірної просторової структури, в якій дві або більше ділянок ланцюга зближуються одна з одною з регулярною частотою.

Механізм утворення гелю залежить від ступеня естерифікації пектину.

Високоестерифіковані пектини утворюють гелі за "цукрово-кислотним" механізмом желювання, тобто за таких умов:

- за присутності цукру, який викликає дегідратацію пектинових молекул, сприяючи тим самим їх зближенню;
- у кислих розчинах, рН ≈ 2,8...3,3 – кисле середовище пригнічує дисоціацію вільних –COOH-груп, зменшуючи тим самим електростатичне відштовхування ланцюгів;

Гелі HM Pectins є термооборотними; традиційно використовуються у консервному виробництві.

Низькоестерифіковані пектини можуть утворювати гелі за відсутності цукрів, але тільки за присутності бівалентних йонів, напр., Ca²⁺; вони не є чутливим до кислотності, рН 2,5...5,5; дають крихкий гель, термооборотний; використовується в харчовій промисловості для створення джемів з низьким вмістом цукру, для молекулярної кухні.

Гель низькоестерифікованих пектинів крихкий (до дуже крихкого) гель, але з трохи більшою "липкістю", ніж желатин; прозорий; стійкий до заморожування/відтавання і до нагрівання; здатний до синерезису (можна зменшити за рахунок додавання більшої концентрації солей кальцію); діапазон становить рН 2,5-5,5; високі концентрації цукру гальмують утворення гелю; не толерантний до алкоголю; необхідна концентрація – 0,15-3,1% для більшості гелів (за менших концентрацій загущує рідини, подібно до желатину; за більш високих – утворює більш сильний гель).

На гелеутворюючі властивості пектину впливають також:

- а) молекулярна маса пектину – з її збільшенням зростає сила гелю;
- б) розподіл рамнози – наявність в ланцюзі пектинової молекули рамнози викликає зигзагоподібні вигини, що впливає на асоціацію пектинових молекул і, отже, на утворення гелів;
- в) ацетилові групи – у високоестерифікованих пектинах ацетилові групи є стеричною перешкодою утворенню пектинових асоціацій, а в

низькоестерифікованих – взаємодії між йонами кальцію і вільними карбоксильними групами.

Молекули пектину можуть утворювати зв'язки з білковими молекулами за рахунок наявності електричного заряду у кислому середовищі, а тому використовуються для стабілізації казеїну у кисломолочних продуктах, а також для стабілізації морозива.

Молекули пектину мають негативний електричний заряд у нейтральному середовищі ($pK \sim 3.5$), а тому реагують з полімерами, що містять позитивні заряди, такі як білки (у розчинах $pH < pI$).

6.6 Перетворення вуглеводів під час переробки та зберігання сировини

Під час переробки і зберігання харчової сировини і продуктів вуглеводи зазнають складних і різноманітних перетворень, в залежності від складу вуглеводного комплексу, температури і pH середовища, вологості, наявності ферментів, присутності в продуктах інших компонентів, що взаємодіють з вуглеводами (білків, ліпідів, органічних кислот та ін.).

Основними процесами, що відбуваються у вуглеводах за різних видів технологічної обробки і зберігання харчових продуктів, є наступні:

- кислотний і ферментативний гідроліз ди- і полісахаридів;
- реакції дегідратації вуглеводів;
- меланоїдиноутворення;
- карамелізація.

Гідроліз ди- і полісахаридів

Гідроліз ди- і полісахаридів – найбільш поширений процес, що відбувається в харчових продуктах за теплової і холодильної обробки, а також під час зберігання картоплі, плодів і овочів в замороженому і охолодженому стані.

В процесі нагрівання дисахариди (сахароза, мальтоза, лактоза) під дією кислот або у присутності ферментів розпадаються на моносахариди. Сахароза у водних розчинах під впливом кислот приєднує молекулу води і гідролізується на рівну кількість глюкози і фруктози, що обертають площину поляризації вліво, а не управо, як сахароза. Таке перетворення називається інверсією, а еквімолекулярна суміш глюкози і фруктози (*інвертним* цукром, який має солодший смак, ніж сахароза).

Полісахариди за нагрівання під дією кислот або у присутності ферментів також піддаються гідролізу з утворенням низькомолекулярних сполук, що беруть участь в обмінних процесах.

З високомолекулярних полісахаридів істотним змінам піддаються крохмаль і пектинові речовини.

Неферментативний гідроліз крохмалю

Кислотний гідроліз крохмалю. Під час гідролізу крохмалю під дією кислот спочатку має місце послаблення і розрив асоціативних зв'язків між макромолекулами амілози і амілопектину. Це супроводжується порушенням структури крохмальних зерен і утворенням гомогенної маси. Далі відбувається розрив α -D-(1,4)- і α -D-(1,6)-зв'язків з приєднанням за місцем розриву молекули води. В процесі гідролізу наростає число вільних альдегідних груп, зменшується ступінь полімеризації. У міру проходження гідролізу і наростання редукуючих

(відновних) речовин вміст декстрину³ зменшується, глюкози – збільшується, концентрація мальтози, три- і тетрацукрів спочатку збільшується, потім їх кількість знижується. Разом з основним процесом – гідролізом крохмалю – відбуваються побічні реакції реверсії і розкладання глюкози.

Найбільш вивченими реакціями, що відбуваються під дією кислоти на крохмаль, є реакції, наведені на схемі рисунку 6.40.

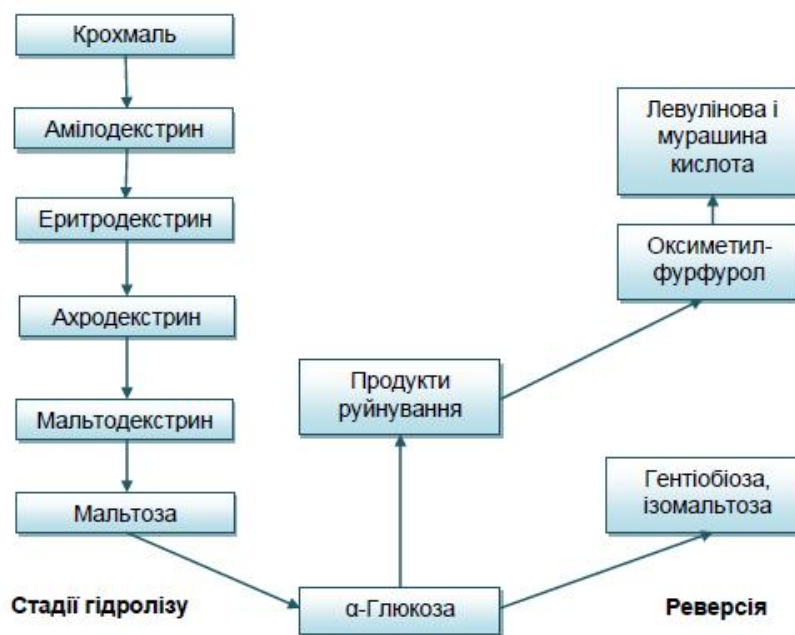


Рисунок 6.40 – Процеси, що відбуваються за кислотного гідролізу крохмалю

³ Декстрини – це полісахариди різної молекулярної маси – проміжні продукти кислотного або ферментативного гідролізу крохмалю. Вони розчинні у воді, оптично активні: обертають площину поляризації вправо. Декстрини, які отримують на перших стадіях гідролізу крохмалю, мало чим від нього відрізняються за розмірами молекули і властивостями. В міру подальшого гідролізу молекулярна маса декстринів зменшується, збільшується їхня здатність відновлювати Фелінгову рідину.

Амілодекстрини – білі порошки, розчинні в 25% етиловому спирті, осаджуються 40% етанолом. З розчином йоду утворюють комплексні сполуки синьо-фіолетового кольору.

Еритродекстрини – розчинні в 55% етанолі, осаджуються в 65%; з розчином йоду утворюють комплексні сполуки червоно-бурого кольору.

Ахродекстрини розчинні в 70% етанолі, з розчином йоду комплексних сполук не утворюють.

Мальтодекстрини не осаджуються спиртом, комплексних сполук з розчином йоду не утворюють. Декстрини впливають як на технологічні процеси виробництва харчових продуктів, так і на їх якість. Наприклад, для підвищення в'язкості розчинів в кондитерській промисловості використовують низькозацукрену карамельну патоку, що містить до 55...60% декстринів, які виконують роль антикристалізаторів сахарози і сприяють отриманню карамельної маси високої якості.

У виробництві цукру декстрини відіграють негативну роль, так як гальмують кристалізацію сахарози, підвищують її втрати з патокою.

В хлібопекарному виробництві підвищений вміст декстринів в пшеничному борошні або тісті призводить до різкого зниження якості готових продуктів: хліб виходить з липким, глевким м'якушем. Вміст декстринів в крохмалевмісних продуктах є важливим показником, що характеризує глибину пошкодження нативної структури крохмалю в процесі переробки сировини: в борошномельній промисловості – ступінь механічного пошкодження крохмалю в процесі розмелу зерна; в круп'яній і комбікормовій – ступінь деструкції крохмалю в процесі гідротермічної обробки зерна; в крохмалопатоковій – глибину гідролізу крохмалю.

Реверсія глюкози – процес, що є зворотнім процесу полімеризації, з утворенням в основному інших дисахаридів – гентіобіоза, ізомальтози та ін., а також трисахаридів і складніших олігосахаридів.

У гідролізаті крохмалю, в залежності від інтенсивності кислотного гідролізу і вмісту вільної води, продукти реверсії можуть складати до 5% і більше.

Реакція реверсії глюкози є оборотною, тому продукти реакції схильні знову гідролізу і дають знову глюкозу. У зв'язку з цим рівновага в розчинах, що містять глюкозу і продукти її реверсії, настає за порівняно малих концентрацій продуктів реверсії. В патоці – продукті неповного гідролізу крохмалю – кількість ревертоз є порівняно меншою, ніж в продуктах повного гідролізу крохмалю.

В той же час відбувається і безповоротна інтрамолекулярна дегідратація глюкози як вторинна реакція в кислому середовищі з утворенням оксиметилфурфуролу, з якого потім утворюється леулінова і мурашина кислоти. За звичайних умов гідролізу крохмалю реакції цього типу займають незначне місце, а продуктів цих реакцій утворюється до 1%.

Оксиметилфурфурол – нестійка сполука, з якої можуть утворюватися, окрім вказаних вище, й інші сполуки. Його присутність пов'язана з появою барвникових речовин: під час полімеризації оксиметилфурфуролу утворюються барвникові речовини жовто-коричневого кольору.

Продукти розкладання глюкози, що накопичуються в патоці погіршують її склад, колір, підвищують гігроскопічність. Домішки, що присутні в крохмалі, сприяють перебігу й інших побічних реакцій з утворенням темних барвникових сполук.

Кислотний гідроліз довгий час був головним в отриманні глюкози з крохмалю. Цей спосіб має ряд істотних недоліків, які пов'язані з використанням високих концентрацій кислот і високої температури, що призводить до утворення продуктів термічної деградації і дегідратації вуглеводів й реакції трансглікозильовання.

Ферментативний гідроліз некрохмалистих полісахаридів.

Цей гідроліз має місце під дією ферментів целюлітичного, геміцелюлазного і пектолітичного комплексу. Використовується в харчовій технології для повнішої переробки сировини і поліпшення якості продукції. Наприклад, гідроліз некрохмалистих полісахаридів (пентозанів та ін.) під час вирощуванні солоду має значення в подальшому для утворення барвникових і ароматичних продуктів (в процесі висушування солоду і створенні певних органолептичних властивостей пива). У виробництві соків і у виноробстві – для освітлення, збільшення виходу соку, поліпшення умов фільтрації.

Гідроліз целюлози відбувається під дією комплексу целюлітичних ферментів.

Геміцелюлози разом з пектиновими речовинами утворюють основну речовину клітинних оболонок рослин. Гідроліз геміцелюлоз має місце під дією великого комплексу геміцелюлазних ферментів. Ця група полісахаридів, різнорідна за будовою, молекулярною масою і складом, під час гідролізу дає досить різноманітний набір сполук: глюкозу, фруктозу, манозу, галактозу, ксилозу, арабінозу, глюкуронову і галактуронову кислоти.

Гідроліз пектинових речовин має місце під дією пектолітичних ферментів.

Пектинестераза гідролізує естерні зв'язки в пектиновій кислоті і пектині і відщеплює метиловий спирт.

Полігалактуроназа здійснює гідролітичне розщеплення α -1,4-глікозидних зв'язків в ланцюзі пектинових речовин і за своєю дією на пектинові речовини поділяється на ендо- і екзоферменти.

Протопектиназа – це фермент, що діє на протопектин.

Реакції дегідратації і термічної деградації вуглеводів

Під час переробки харчової сировини в харчові продукти реакції дегідратації і термічної деградації вуглеводів займають важливе місце. Вони каталізуються кислотами і лугами, і багато з них відбуваються за типом β -елімінації. Пентози, як головний продукт дегідратації, дають фурфурол, гексози – оксиметилфурфурол й інші продукти, такі як 2-гідроксиацетилфуран, ізомальтол і мальтол. Фрагментація вуглецевих ланцюгів цих продуктів дегідратації призводить до утворення левулінової, мурашиної, молочної, оцтової кислот і ряду інших сполук. Деякі з продуктів, що утворюються, мають певний запах і тому можуть надавати харчовому продукту бажаний або, навпаки, небажаний аромат. Ці реакції вимагають високої температури. Фурфурол і оксиметилфурфурол утворюються за теплової обробки фруктових соків. Токсичність цих продуктів вивчалася на щурах, і було відмічено, що фурфурол є більш токсичним ніж оксиметилфурфурол.

Реакції неферментативного потемніння

До реакцій неферментативного потемніння належать:

- реакція Майяра;
- реакція карамелізації;
- реакції білків з окисненими ліпідами

Зміни в результаті реакцій неферментативного потемніння

- Зміна кольору
- Зміна аромату
- Зниження поживної цінності за рахунок зменшення вмісту деяких нутрієнтів (напр., незамінних амінокислот, вітаміну С, тіаміну і т.д.)
- Утворення сполук, що мають антиоксидантні властивості
- Утворення мутагенних сполук (напр., гліюксаль, метилгліюксаль, гідроксиметилфурфурол)

Карамелізація. Визначення

Карамелізація – процес, що відбувається під час нагрівання харчових продуктів з високим вмістом цукрів, зокрема сахарози та редукуючих цукрів, без азотвмісних сполук і призводить до зміни кольору і аромату продукту.

Карамелізація є неферментативним процесом.

Карамелізація є процесом термічного розкладання (піролізу) і окиснення цукрів, що призводить:

- до утворення летких речовин, які надають типового аромату;
- до утворення типових коричневих сполук карамелі.

Під час процесу відбувається виділення води у вигляді пари з цукру з подальшою складною серією хімічних реакцій не до кінця ще вивчених, які включають ізомеризації і полімеризації.

Оскільки процес карамелізації починається з плавлення цукру то температура, за якої він відбувається, залежить від типу цукру (таблиця 6.11):

Таблиця 6.11 – Температура карамелізації деяких цукрів

Цукор	Температура °С
фруктоза	110
галактоза	160
глюкоза	160
мальтоза	180
сахароза	160

Карамелізація

В харчових продуктах часто присутні декілька цукрів, крім того інші компоненти, які можуть вплинути на температуру карамелізації.

Фруктоза має найнижчу температуру карамелізації тому мед, який її містить дуже швидко карамелізується.

Типовий аромат карамелі пов'язаний з утворенням низькомолекулярних летких сполук в результаті фрагментації цукрів за нагрівання.

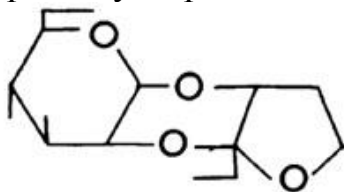
Коричневий колір виникає в результаті дегідратації цукрів з утворенням ангідрокілець, або включення в кільця подвійних зв'язків. Спряжені подвійні зв'язки адсорбують світло певних довжин хвиль, надаючи продуктам коричневого кольору.

Карамелізація сахарози

За 160°C сахароза розплавляється і утворює глюкозу та ангідрид фруктози (левулозан).

Процес карамелізації сахарози починається за 200°C і проходить в три етапи, які відокремлені в часі:

Перший етап (час нагрівання $\tau = 35$ хв) характеризується втратою однієї молекули води на молекулу сахарози з утворенням сполук типу ізосахрозану:



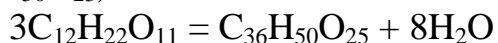
Ізосахрозан

Другий етап (час додаткового нагрівання $\tau = 55$ хв) характеризується втратою чотирьох молекул води з двох молекул сахарози з утворенням сполуки – карамелану ($C_{24}H_{36}O_{18}$):



Карамелан – тверда речовина коричневого кольору, гігроскопічний, гіркий на смак, розчиняється у воді та етанолі, з температурою плавлення між 136 і 144°C

Третій етап (час додаткового нагрівання $\tau = 55$ хв) характеризується втратою восьми молекул води з трьох молекул сахарози з утворенням сполуки – карамелену ($C_{36}H_{50}O_{25}$):



Карамелен – речовина, з більш темним забарвленням ніж карамелан, розчинний лише у воді, з температурою плавлення 153,5...-154,0°C

Додаткове нагрівання призводить до утворення дуже темного, майже нерозчинного пігменту середньої молекулярної композиції $C_{125}H_{188}O_{80}$ – карамеліну або гуміну. За подальшої дегідратації утворюється оксиметилфурфурол, за подальших перетворень якого руйнується вуглецевий скелет і накопичуються продукти деструкції – мурашина і левулінова кислоти (рисунок 6.41).

Ступінь полімеризації продуктів, що утворилися, може бути різною. Якщо концентрація вуглеводів невисока – 10...30%, то легше відбувається утворення оксиметилфурфуролу, за підвищених концентрацій – 70...80% активніше проходять процеси конденсації.

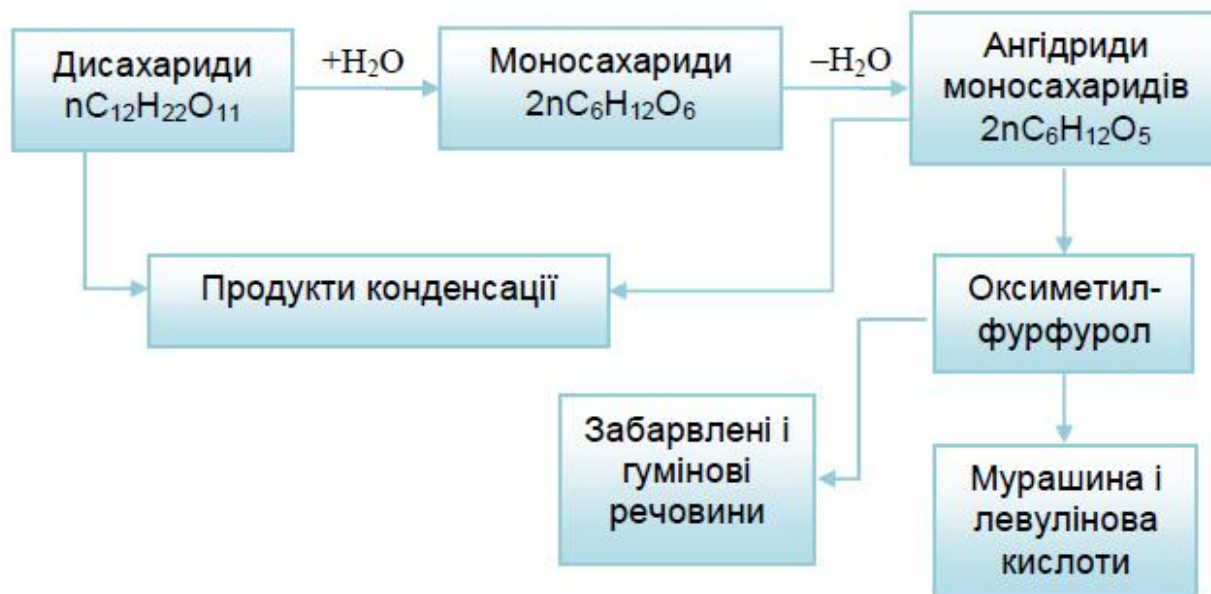


Рисунок 6.41 – Схема перетворення цукрів за нагрівання

Фактори, що впливають на швидкість карамелізації

Швидкість карамелізації залежить від рН середовища і, як правило, найнижча за майже нейтральної кислотності (рН близько 7) і прискорюється у кислих (особливо рН нижче 3) та основних (особливо рН вище 9) середовищах

В залежності від рН може переважати один із процесів карамелізації:

- нагрівання в буферному розчині підвищує фрагментацію молекул цукрів, а отже, утворення ароматичних речовин;
- нагрівання глюкозного сиропу з сірчаною кислотою в присутності аміаку забезпечує утворення кольорових полімерів.

Карамелізація в кислих і лужних середовищах

Типовий карамельний аромат є наслідком ряду продуктів фрагментації та дегідратації цукру, включаючи діацетил (запах пряженого молока), оцтову кислоту, мурашину кислоту та продукти розкладання, які мають типовий аромат карамелі, а саме: ацетилфуран та гідроксиметилфурфурол, мальтол – смак хлібної скоринки.

Нагрівання моносахаридів у *кислих середовищах*, наприклад, під час пастеризації фруктових соків та випікання житнього хліба, призводить до виникнення великої кількості *фуранових та піранових* сполук

У харчовій технології є процеси, які відбуваються у лужних середовищах, наприклад, виділення сахарози з цукрових буряків і у випічці із застосуванням лужних розпушувачів.

В лужних умовах, окрім реакцій, які відбуватися і в кислих умовах, проходять реакції, що супроводжуються вкороченням вуглеводневого ланцюга

У такій реакції з глюкозою головними продуктами є D-арабінонова та мурашина кислоти на додаток до формальдегіду та D-арабінози.

Механізм реакції карамелізації та основні хімічні реакції.

Енолізація моносахаридів

Реакційний шлях у кислоті починається повільно з енолізації (рисунок 6.42) до важливих проміжних сполук, що називаються ендіолами: глюкоза дає початок 1,2-ендіолу, а фруктоза – 2,3-ендіолу.

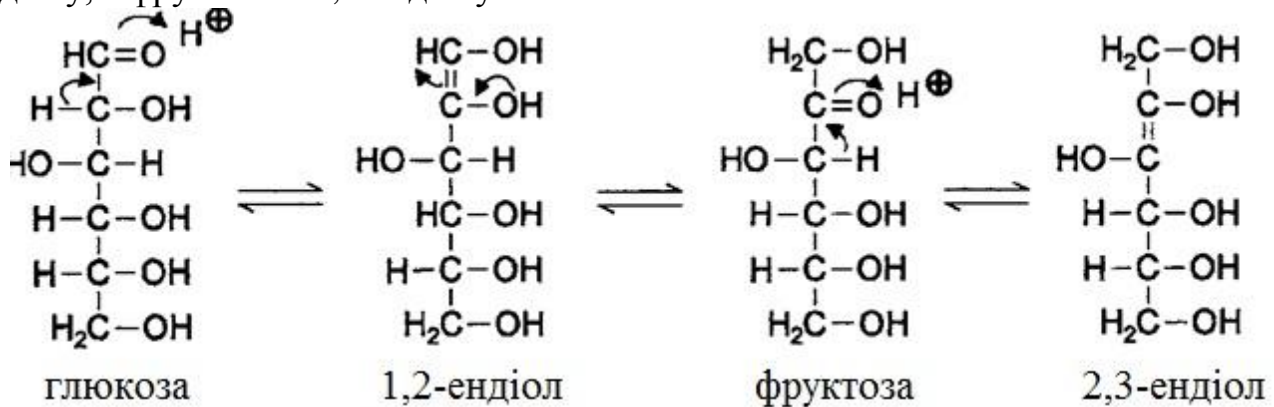


Рисунок 6.42 – Енолізація моносахаридів

Енольні сполуки піддаються процесам дегідратації з утворенням альдокетоз і дикетоз (рисунок 6.43).

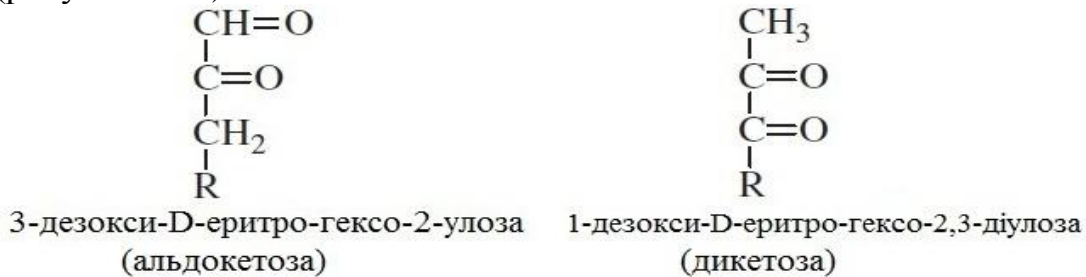


Рисунок 6.43 – Дегідратація енольних сполук

В результаті дегідратації 1,2-ендіолу (відокремлення води у С-3) утворюється альдокетоза (рисунок 6.44)

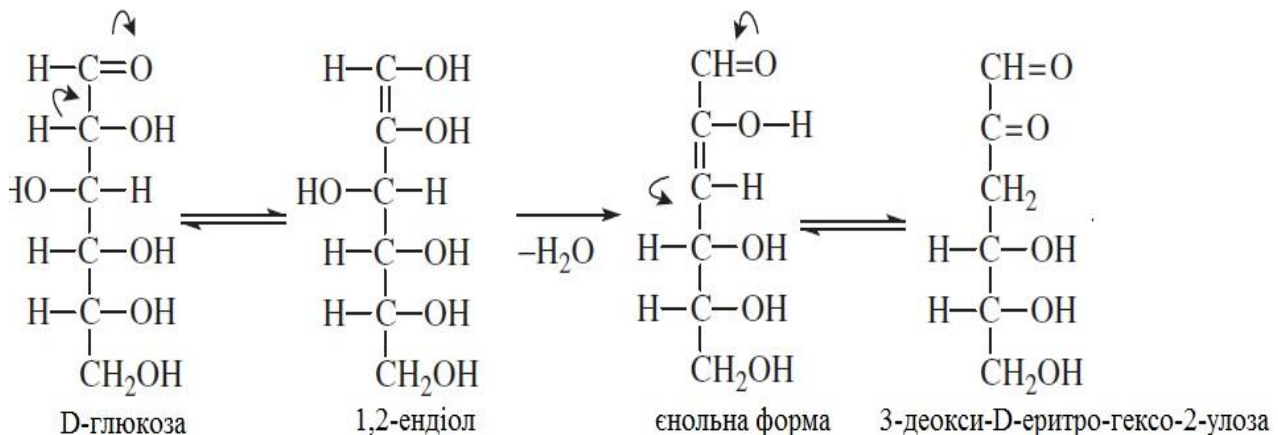


Рисунок 6.44 – Дегідратація 1,2-ендіолу

В результаті дегідратації 2,3-ендіолу (відокремлення води у– відокремлення води у С-3 і С-4) утворюється дикетоза (рисунок 6.45)

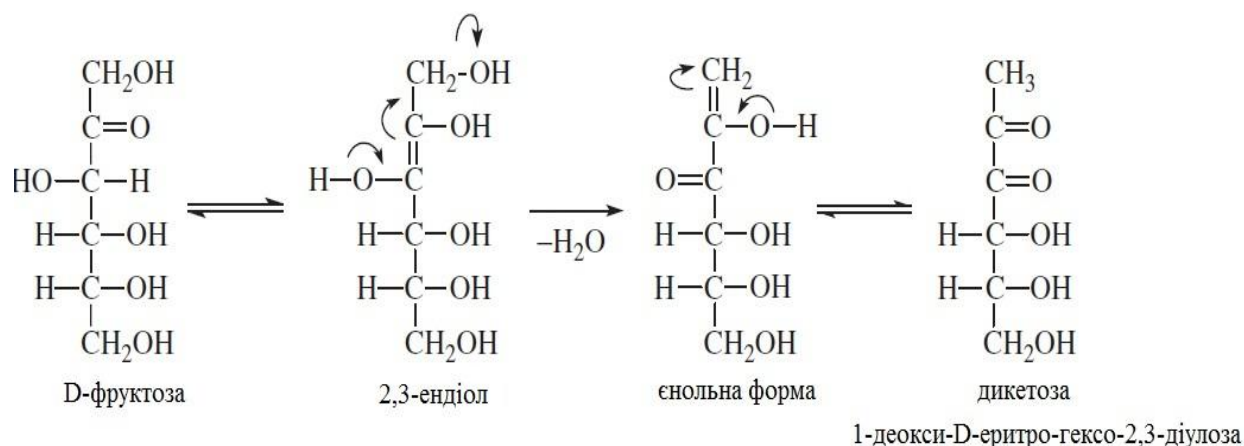


Рисунок 6.45 – Дегідратація 2,3-ендіолу

Дегідратація та розпад дикарбонільних сполук

Дегідратація альдокетоз і дикетоз призводить до утворення летких ароматичних сполук (рисунок 6.46) – похідних фурану (фурфурол, гідроксиметилфурфурол, мальтол, ізомальтол та ін.)

Розпад дикарбонільних сполуктакож сприяє аромату продуктів харчування шляхом утворення таких речовин, як, наприклад, діацетил (бутандіон) та ацетол (гідроксипропанон)

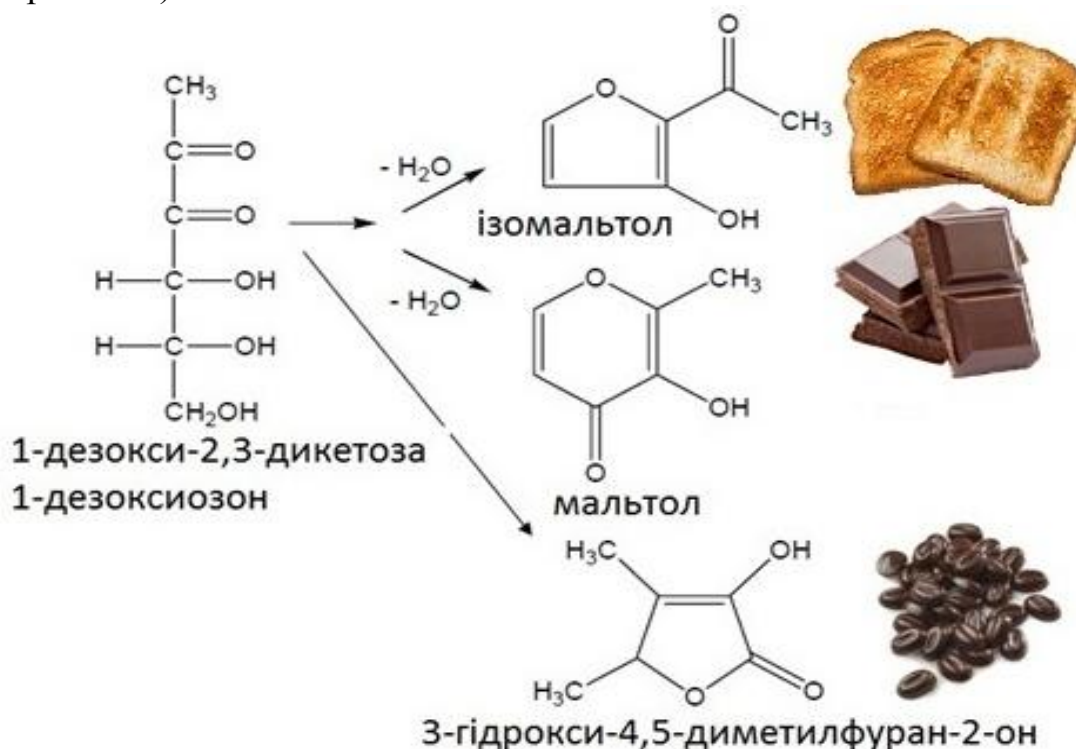
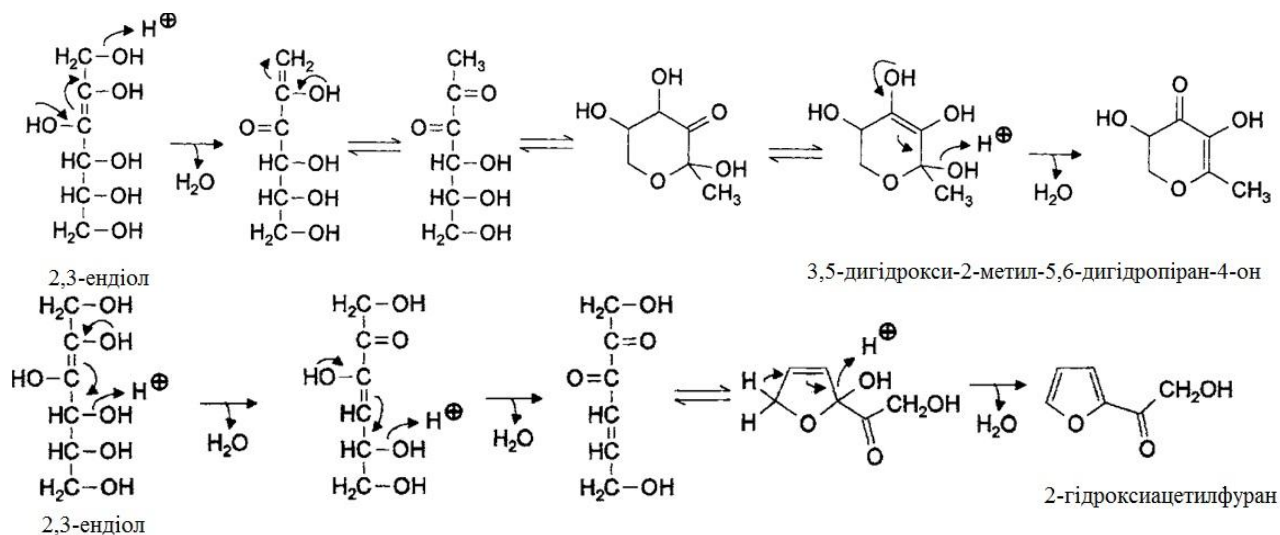


Рисунок 6.46 – Дегідратація дикетози з утворенням ароматичних сполук

Утворення інших ароматичних речовин

З 2,3-ендіолом можливе не тільки видалення води при С-4, але також виключення гідроксильної групи при С-1:



Ця реакційна дає, серед інших сполук, 3,5-дигідрокси-2-метил-5,6-дигідропіран-4-ону, який використовується як індикатор для нагрівання їжі.

У харчовій технології є процеси, які відбуваються у лужних середовищах, наприклад, виділення сахарози з цукрових буряків і у випічці із застосуванням лужних розпушувачів.

В лужних умовах, окрім реакцій, які відбуватися і в кислих умовах, проходять реакції, що супроводжуються вкороченням вуглеводневого ланцюга

У такій реакції з глюкозою головними продуктами є D-арабінонова та мурашина кислоти на додаток до формальдегіду та D-арабінози

Реакція Майяра

Реакція Майяра – взаємодія відновлюючих цукрів, таких, що містяться в продукті і таких, що утворюються під час гідролізу більш складних вуглеводів з амінокислотами, пептидами і білками.

Реакція Майяра включає в себе ряд складних перетворень і складається з декількох пов'язаних між собою реакцій, що призводять до утворення темнозабарвлених сполук і за характерного аромату "смаженого".

Назва реакції походить від прізвища відомого французького вченого і лікаря *Луї Каміль Майяра* (1878 – 1936), який в 1912 р. вперше описав процес формування коричневих пігментів під час нагрівання глюкози і гліцину.

Інша назва реакції – реакція меланоїдиноутворення, пов'язана з назвою темнозабарвлених продуктів – меланоїдинів (від грец. "меланос" – темний).

Джон Ходж дав схематичний опис реакції в 1953 році, запропонував механізм хімічних реакцій, що відбуваються під час неферментативного потемніння (в значній мірі не змінювався вже 64 роки).

Майяр (Maillard)



Луї Каміль Майяр (1878 - 1936) — відомий французький вчений і лікар

В 1912 р. вперше описав процес меланоїдиноутворення: « нагрівання водного розчину цукрів і амінокислот, призводить до появи жовто-коричневого забарвлення »

Maillard, L. C. Action des acides amines sur les sucres: formation des melanoidines par voie methodique. *Compt. Rend.* 1912, 154: 66-68.



- Хімік в USDA в Штаті Іллінойс
- Запропонував механізм хімічних реакцій, що відбуваються під час неферментативного потемніння (в значній мірі не змінювався вже 64 роки)
- Hodge, J. E. Chemistry of browning reactions in model systems. *J. Agric. Food Chem.* 1953, 1: 928-943.



Джон Ходж (1941 - 1980) — відомий американській хімік

Реакція Майяра: що, де, коли?

В яких продуктах відбувається: може мати місце у всіх харчових продуктах, в яких присутні відновлюючі цукри і вільні аміногрупи (рисунок 6.47).

Ознаки реакції:

- утворення темнозабарвлених сполук
- утворення сполук, що надають характерного аромату продуктам (аромат скоринки свіжовипеченого хліба, смаженого м'яса, підсмаженої кави і т.д.)

Коли відбувається:

- під час зберігання продуктів (сухий яєчний порошок, сухе молоко і т.д.)
- в процесі висушування сухофруктів;
- під час термічної обробки харчових продуктів: смаженні, випіканні, варінні і т.д.
- під час виробництва вина, пива, соків



Скоринка на біфштексі є коричневатого кольору, завдяки реакції Майяра



Скоринка більшості хлібобулочних виробів є золотисто-коричневою внаслідок реакції Майяра.



Золотистий колір смаженої картоплі, котлет, пасерованої цибулі і т.д.

Рисунок 6.47 – Приклади реакції Майяра

Реакція Майяра: бажана чи ні?

Коли реакція Майяра є бажаною:

- під час технологічних процесів, пов'язаних з приготуванням (смаження, обсмажування, тостування, пасерування, випікання і т.д.)

Коли реакція Майяра є небажаною:

- під час технологічних процесів, пов'язаних зі стабілізацією харчових продуктів (пасторизація, стерилізація), концентруванням, висушуванням

Контролювати реакцію Майяра означає: контролювати зберігання продуктів, смак, зовнішній вигляд, всі критерії, що визначають вибір продукту

Продукти реакції меланоїдиноутворення по різному впливають на

органолептичні властивості готових виробів: помітно покращують зовнішній вигляд смаженого або тушкованого м'яса, котлет, але погіршують смак, колір і запах м'ясних екстрактів, бульйонних кубиків й інших концентратів.

Реакція Майяра відбувається під час випіканні хліба, висушуванні фруктів і овочів, одержанні сухого молока, у виробництві солоду. Утворення смачної, хрусткої, золотисто-коричневої скоринки хліба, його смак і аромат багато в чому пов'язані з меланоїдиноутворенням.

В процесі одержання вина, виготовлення коньяку і шампанського утворюються продукти реакції Майяра, які впливають на колір, смак і аромат. За дуже тривалої витримки вина відбуваються глибокі зміни в результаті реакції Майяра, що призводить до зміни первинних властивостей вина.

Потемніння фруктових соків в процесі зберігання, зміна зовнішнього вигляду, смаку і запаху готових м'ясних продуктів також пов'язані з реакцією Майяра.

За меланоїдиноутворення знижується харчова цінність одержуваних продуктів в результаті сполучення білків, вітамінів, амінокислот в комплексні сполуки. Чим вищою є інтенсивність утворення коричневого забарвлення, тим нижчою є харчова цінність білкових продуктів. В результаті чого втрачається 20...50% вільних амінокислот; зі збільшенням температури і тривалості нагрівання ці втрати зростають. Втрати амінокислот і цукрів найбільш значні під час обсмажування м'яса.

Швидкість і глибина реакцій Майяра залежать від складу взаємодіючих продуктів, співвідношення окремих компонентів, рН середовища, температури і вологості.

Вихідні речовини реакції Майяра. Відновлюючі цукри

Відновлюючий цукор – це цукор, який у розчині існує у відкритій ланцюговій формі з альдегідною групою (рисунок 6.48).

Багато цукрів існує у циклічній формі і у розчині встановлюється рівновага, під час якої ланцюг розкривається.

Відновлюючі моносахариди

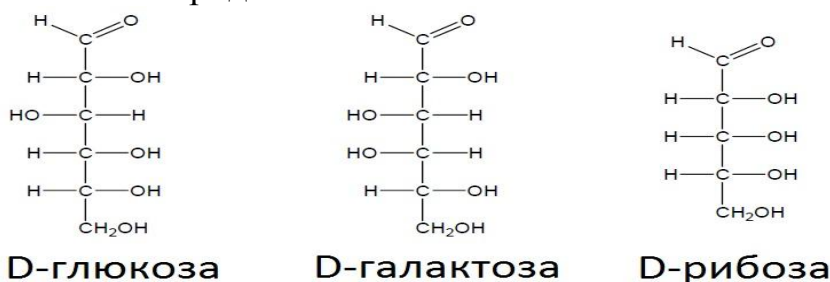


Рисунок 6.48 – Відновлюючі моносахариди – вихідні речовини реакції Майяра

Вуглеводи в реакції Майяра

Найбільш важливими харчовими вуглеводами, що входять до реакції Майяра, є:
– *моносахариди*: **глюкоза** та **фруктоза**, в деяких випадках і **рибоза** (наприклад, у м'ясі та м'ясних продуктах);
– *дисахариди*: **лактоза** (у молоці та молочних продуктах) та **мальтоза** (у продуктах з переробки злаків, наприклад, у солоді);

– *сахариди*, зв'язані глікозидними зв'язками в глікопротеїнах, гліколіпідах, гетероглікозидах та нередукуючі цукри (такі як сахароза), можуть брати участь у реакції Майяра після гідролізу до вихідних моносахаридів;

Продукти розпаду цукрів: карбонільні сполуки, які вже присутні в харчових продуктах як основні речовини (наприклад, альдегіди та кетони, що утворюються у ефірних маслах), аскорбінова кислота.

Інші вихідні речовини реакції Майяра

Білки та амінокислоти

Білки реагують із редукуючими цукрами переважно через ε-аміногрупу лізину.

– У меншій мірі – через α-аміногрупи N-кінцевих амінокислот та інших амінокислотних функціональних груп, таких як меркаптогрупи цистеїну та гуанідилової групи аргініну, які також беруть участь у реакції Майяра

– Біогенні аміни також значно впливають на реакцію Майяра в деяких харчових продуктах (наприклад, в сирах).

– Продукти розпаду амінокислот (амінів, аміаку та альдегідів).

Джон Ходж дав схематичний опис реакції Майяра, розділивши її на 3 фази:

1. *Початкова фаза з утворенням продуктів Амадорі* (відсутність потемніння продукту і аромату).

2. *Проміжна фаза з розвитком проміжних продуктів реакції* (які дають перший світлий колір) і приємний аромат.

3. *Заключний фаза – конденсація проміжних продуктів з утворенням меланоїдинів*, які визначають формування кольору між темно-коричневим і чорним.

Коротка характеристика основних фаз реакції Майяра

I. Початкова фаза – утворення продуктів Амадорі та Хейнса, *зовнішні прояви відсутні: продукти безбарвні, без запаху*

Реакція А: конденсація цукру-амінів з утворенням глікозиламіну.

Реакція В: перегрупування Амадорі (у випадку альдоз);
перегрупування Хейнса (у випадку кетоз).

II. Проміжна фаза – розпад продуктів Амадорі та Хейнса, *утворення проміжних продуктів реакції; зовнішні прояви: продукти безбарвні або жовті, з'являється приємний аромат.*

Основні продукти цієї фази – *оксиметилфурфурол (НМФ), альдегіди Штреккера, які є ароматичними сполуками і попередниками багатьох ароматичних речовин*; карбонільні сполуки, які утворюються в результаті фрагментації цукрів.

Реакція С: зневоднення цукрів.

Реакція D: фрагментація цукрів.

Реакція E: деградація амінокислот (деградація Штреккера).

III Заключна фаза – конденсація проміжних продуктів з утворенням меланоїдинів, які визначають формування кольору між темно-коричневим і чорним, *з'являється також неприємний аромат.*

Реакція F: альдольна конденсація

Реакція G: Альдегід-амінна конденсація та утворення гетероциклічних сполук Нітрогену

На кожному етапі продукти реакцій взаємодіють між собою і з продуктами попередніх стадій, в результаті номенклатура їх величезна.

Реакції першої фази

Реакція А (рисунок 6.49 – 6.52): в результаті взаємодії аміногруп з відновлюючими цукрами (конденсація) утворюється карбіноламін (нестабільний), який в результаті дегідратації перетворюється в основу Шиффа (дуже реакційну сполуку), яка, в свою чергу стабілізується, перетворюючись в циклічну форму – N-заміщений глікозиламін. Реакція А є оборотною:

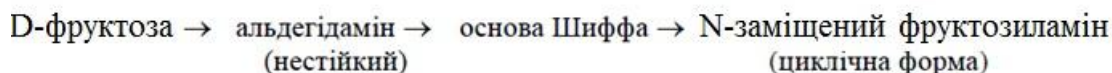
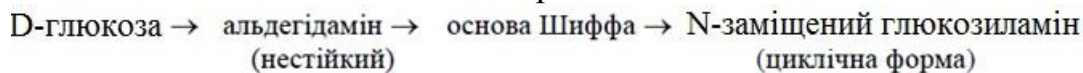


Рисунок 6.49 – Схематичне зображення реакції А у випадку вихідних речовин глюкози і фруктози

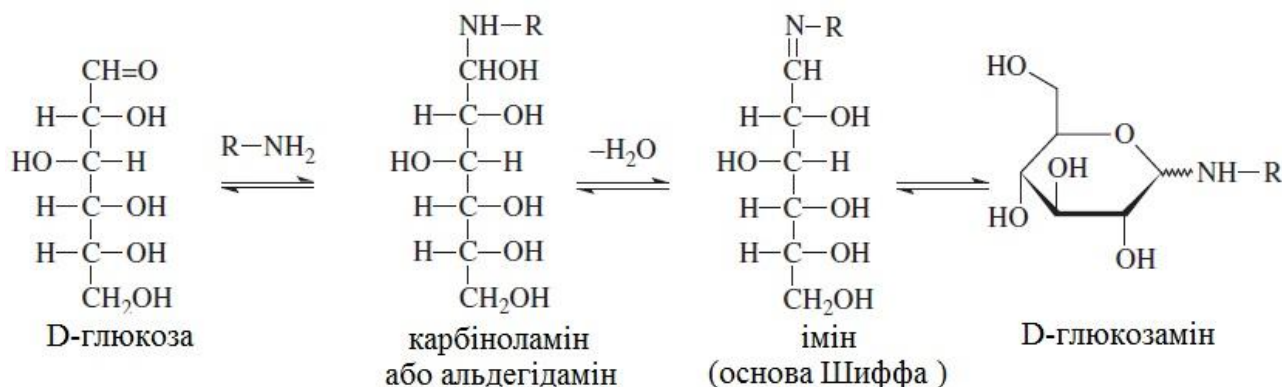


Рисунок 6.50 – Схема реакції А для глюкози

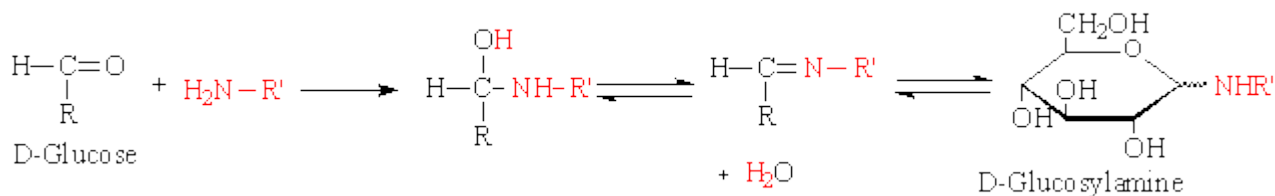


Рисунок 6.51 – Реакція А в загальному вигляді для глюкози

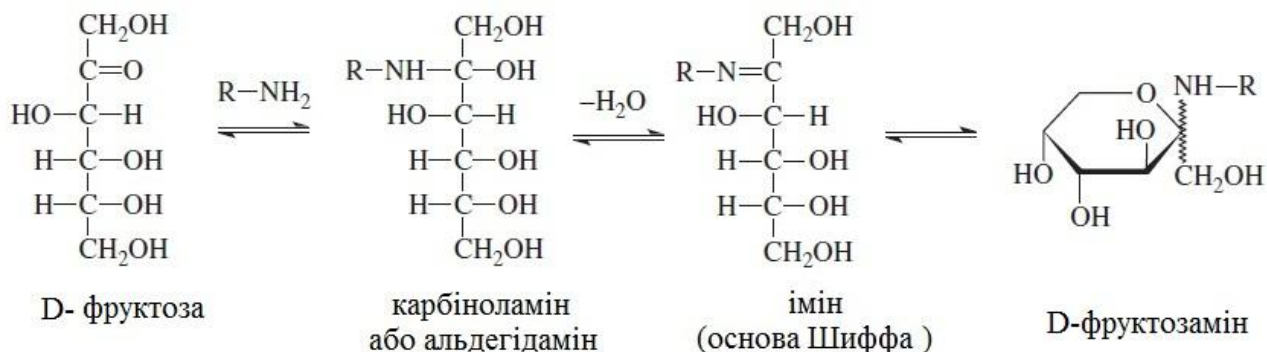


Рисунок 6.52 – Схема реакції А для фруктози

Реакція В: Перегрупування Аматорі (у випадку альдоз) та Хейнса (у випадку кетоз)

Основи Шиффа зазнають внутрішньомолекулярного перегрупування подвійних зв'язків (єнолізації) і перетворюється на більш стабільні сполуки – продукти

Амадорі або **Хейнса** в залежності від того, який цукор реагує: альдоза чи кетоза
 Альдозиламіни перетворюються в кетозаміни – продукти Амадорі, а кетозиламіни – у альдозаміни – Продукти Хейнса (рисунки 5.3 – 5.6).

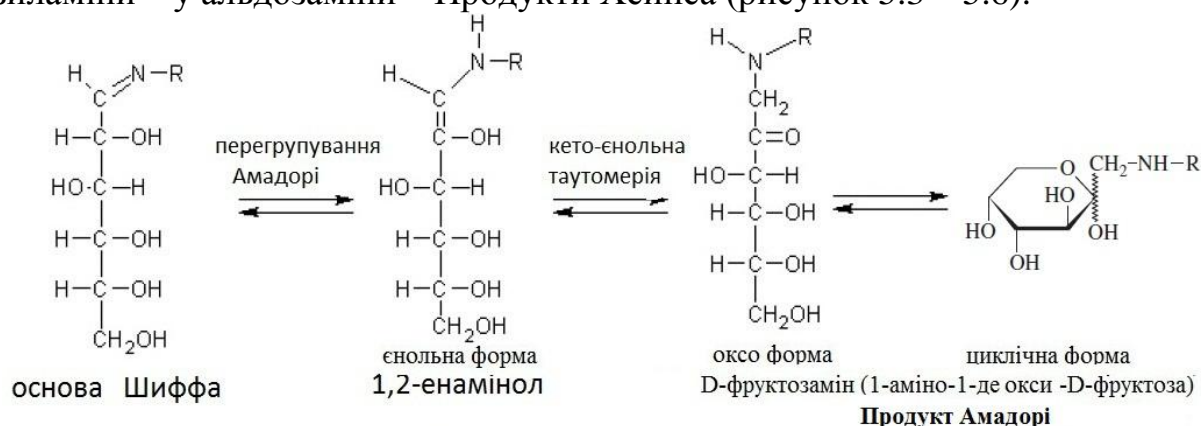


Рисунок 6.53 – Перегрупування Амадорі



Рисунок 6.54 – Перегрупування Хейнса

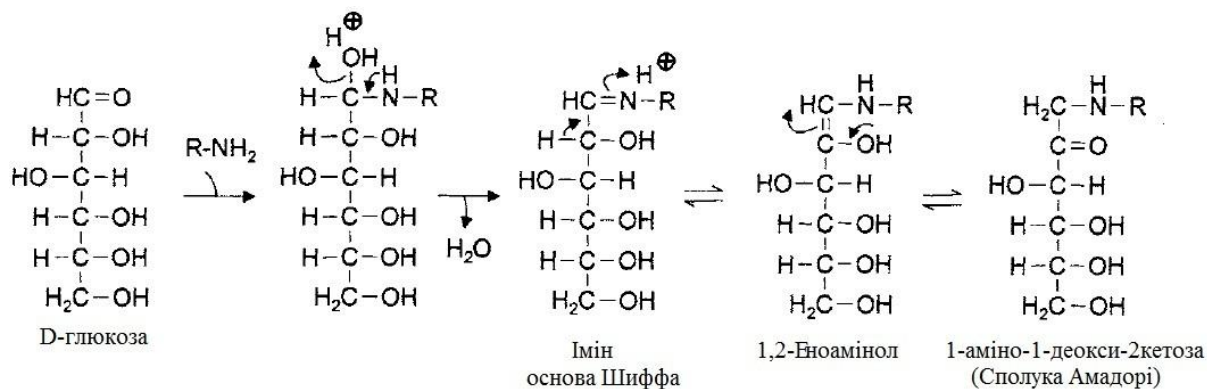


Рисунок 6.55 – Реакція В: Механізм перегрупування Амадорі

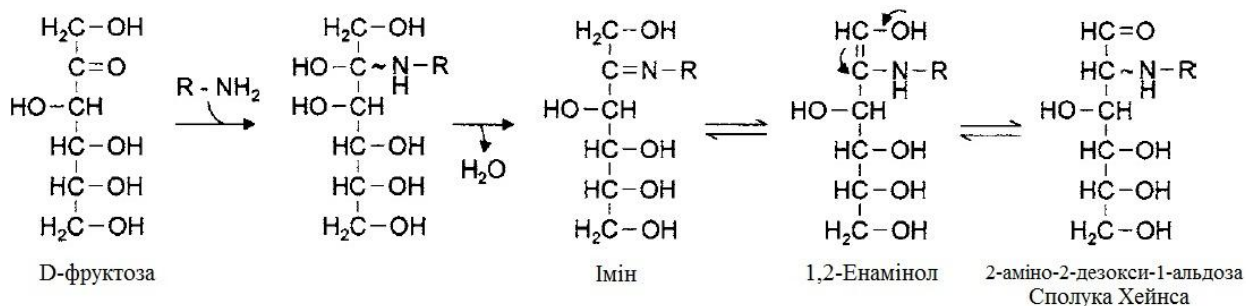


Рисунок 6.56 – Реакція В: Перегрупування Хейнса (у випадку кетоз)

Результат 1 етапу реакції Майяра

Видимих змін у продукті не спостерігається – колір не змінюється, нові запахи і аромати не з'являються

– зменшується кількість незамінних амінокислот: випікання хліба призводить до 10...15% втрат загального лізину та до 70% лізину з хлібної скоринки; сушіння молока – до 30% втрат залежно від технології сушіння

– утворюються антиоксидатні сполуки: 2,3-ендіоли або редуکتони є сильними відновниками – захищають від окиснення інші компоненти, що присутні в продукті (так, в процесі приготування багато харчових продуктів стають більш стабільними в часі до псування та до зміни смакових якостей). Серед таких антиоксидантів відомі:

- проніл-1-лізін (піролінон-редуктонілізін) істотно впливає на антиоксидантні властивості хлібної скоринки, де він знаходиться в концентраціях близько 60 мг/кг
- аскорбінова кислота (вітамін С) редуктон, має антиоксидантні властивості

Друга фаза.

1,2-, та 2,3-Енолізація продуктів Амадорі

Відносно стабільні сполуки Амадорі зазнають подальших перетворень двома шляхами, в залежності від рН середовища (рисунок 6.57):

Відносно стабільні сполуки Амадорі зазнають подальших перетворень двома шляхами, в залежності від рН середовища:

- у кислих середовищах відбувається 1,2-єнолізація,
- у лужних та нейтральних середовищах відбувається 2,3-єнолізація

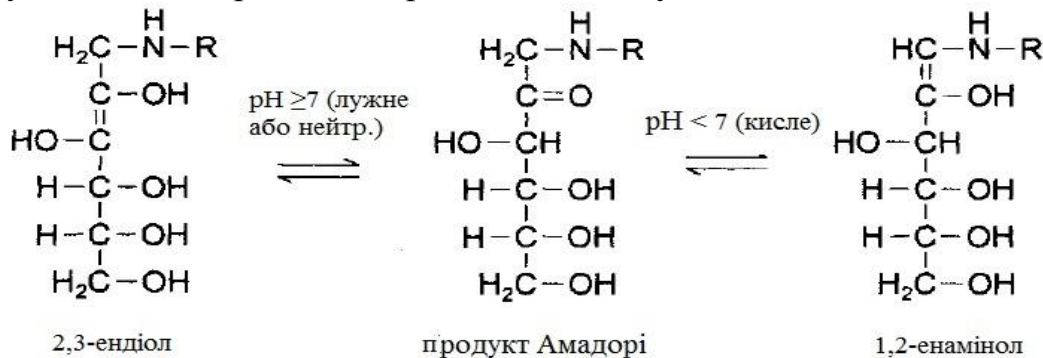


Рисунок 6.57 – 1,2-, та 2,3-Енолізація продуктів Амадорі залежно від рН середовища

В результаті 1,2-єнолізації утворюються дикарбонільні сполуки – 3-дезоксидикарбоніли – альдокетози (рисунок 6.58).

В результаті 2,3-єнолізації утворюються дикарбонільні сполуки – 1-дезоксидикарбоніли – дикетози (рисунок 6.58).

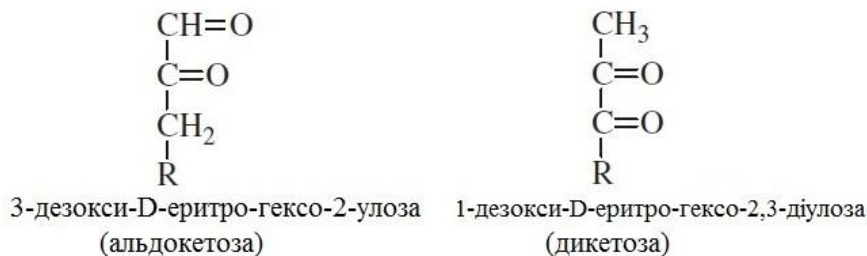


Рисунок 6.58 – Альдокетози і дикетози – продукти 1,2-, та 2,3-єнолізації сполук Амадорі

3-дезоксид-гексозулози і 3-дезоксид-гексодіулози в деяких джерелах називаються 3-дезоксидозони (у третьому положенні відщеплюється ОН-група)

Утворення дикарбонільних сполук:

Альдокетози і дикетози є проміжними сполуками, дуже реакційними, вони піддаються таким процесам:

- енолізації
- гідратації
- розпаду Штрекера
- циклізації

в результаті чого утворюються циклічні або гетероциклічні сполуки, що надають продуктам відповідного аромату

Реакції утворення дикарбонільних сполук

Дикарбонільні сполуки утворюються внаслідок відщеплення від молекули цукру амінного радикалу (рисунок 6.59).

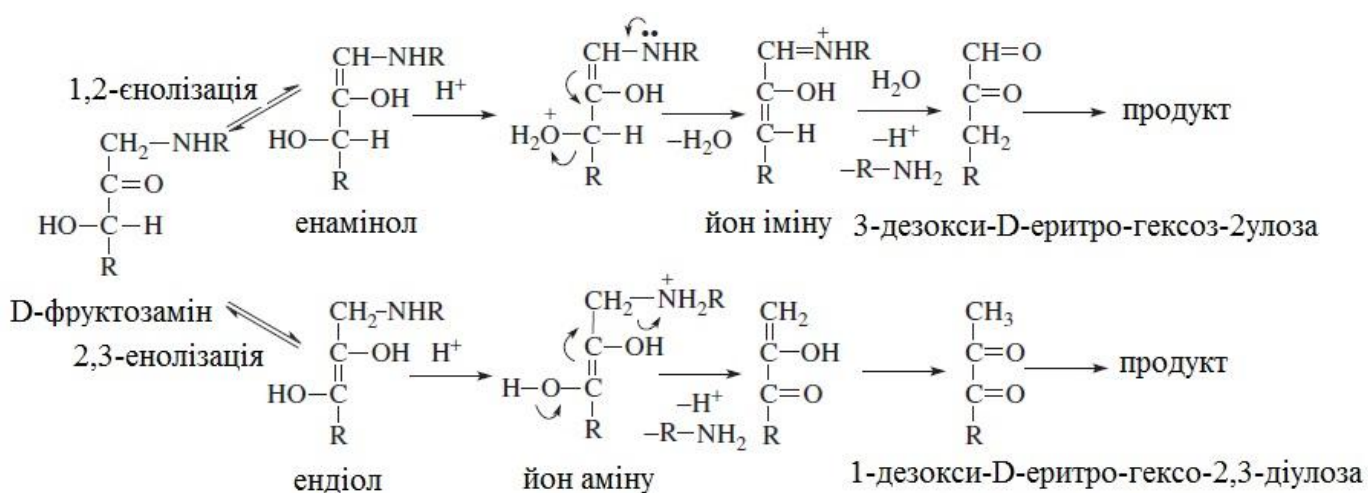


Рисунок 6.59 – Схеми реакцій утворення дикарбонільних сполук

Дегідратація дикарбонільних сполук.

Схожість процесів дегідратації дикарбонільних сполук під час реакції карамелізації і реакції Майяра

– утворення однакових проміжних продуктів в результаті розпаду кетозамінів і альдозамінів (циклічних сполук – похідних фурану, пірану ін.)

Відмінність

– дегідратація дикетоз та альдокетоз під час реакції Майяра відбувається за звичайних температур і практично в нейтральному середовищі, характерних для більшості продуктів (рН 4...7), так як прискорюється аміносполуками;

– деградація амінодеоксицукрів під карамелізації відбувається тільки в сильно кислих або сильно лужних середовищах (рН нижче 3 або вище 8) або за високих температур

– реакції також відрізняються за кількістю окремих продуктів: за відсутності аміносполук утворюються головним чином 3- і 4-дезоксидулози, в той час як у присутності аміносполук характерними продуктами є 1-дезоксидулози;

– характерними продуктами реакції Майяра є S- та N-вмісні гетероциклічні сполуки, так як ряд продуктів деградації цукрів, включаючи дезоксицукри, фурани, піран та фрагменти, що містять реакційноздатні карбонільні групи, також взаємодіють з аміносполуками з утворенням S- та N-вмісних речовин, у випадку наявності S-вмісні амінокислот та інших сполук Сульфуру, задіяних у реакції.

Дегідратація альдокетоз

Основними продуктами розпаду альдокетоз є похідні фурану та пірольні похідні – N-заміщені 5-гідроксиметилпірол-2-карбальдегіди та їх ізомерні піридини, що утворюються у випадку надлишку аміносполук (рисунок 6.60).

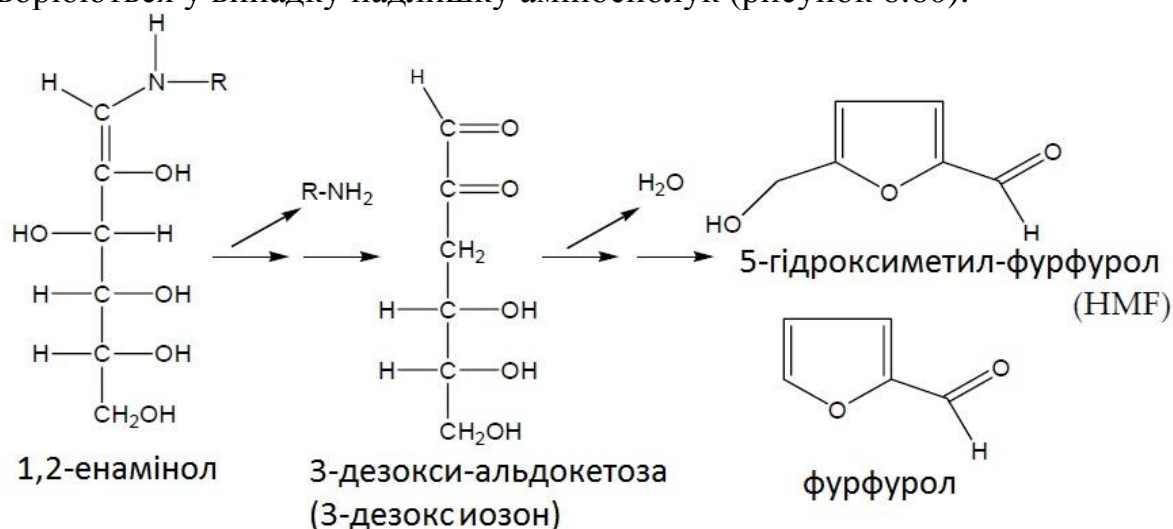


Рисунок 6.60 – Схема розпаду альдокетоз

HMF може утворюватись і без участі амінокислот (термічний розклад цукрів). Запах фурфуролу описується як мигдальний або деревний.

Дегідратація дикетоз

Сполуки Амадорі, що ізомеризувались у форму 2,3-енамінолу в результаті дегідратації можуть утворювати різні сполуки, що відповідають за аромат та смак готових продуктів. Це такі як

- мальтол (3-гідрокси-2-метилпіранон);
- ізомальтол (3-гідрокси-2-ацетилфуран) – мають запах випеченого хліба;
- сотолон (4,5-диметил-3-гідроксифуранон) – запах сирого тростинного цукру;
- 2-Н-4-гідрокси-5-метилфуранон – аромат смаженого м'яса.

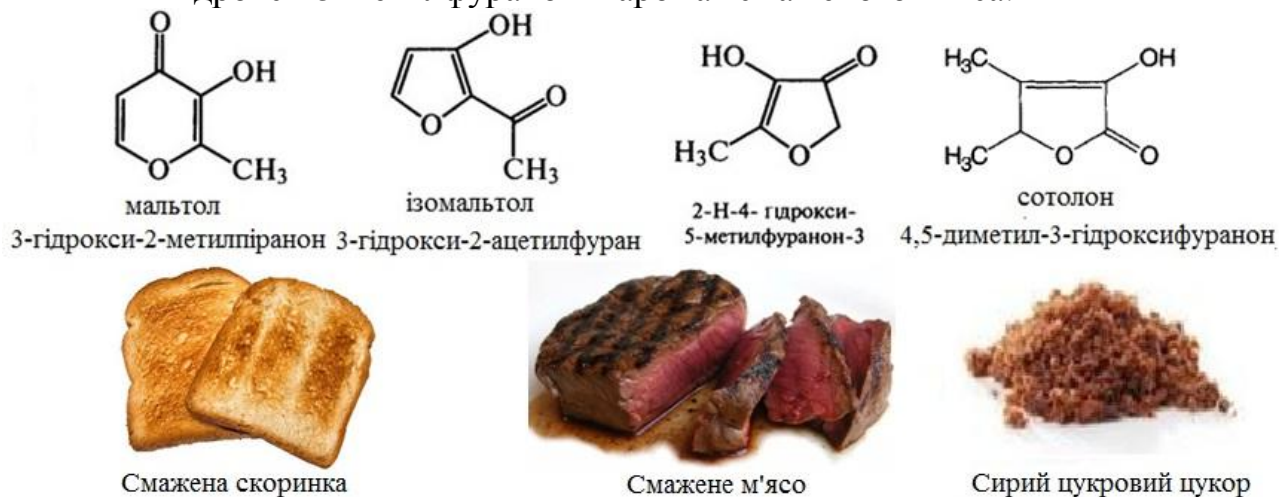
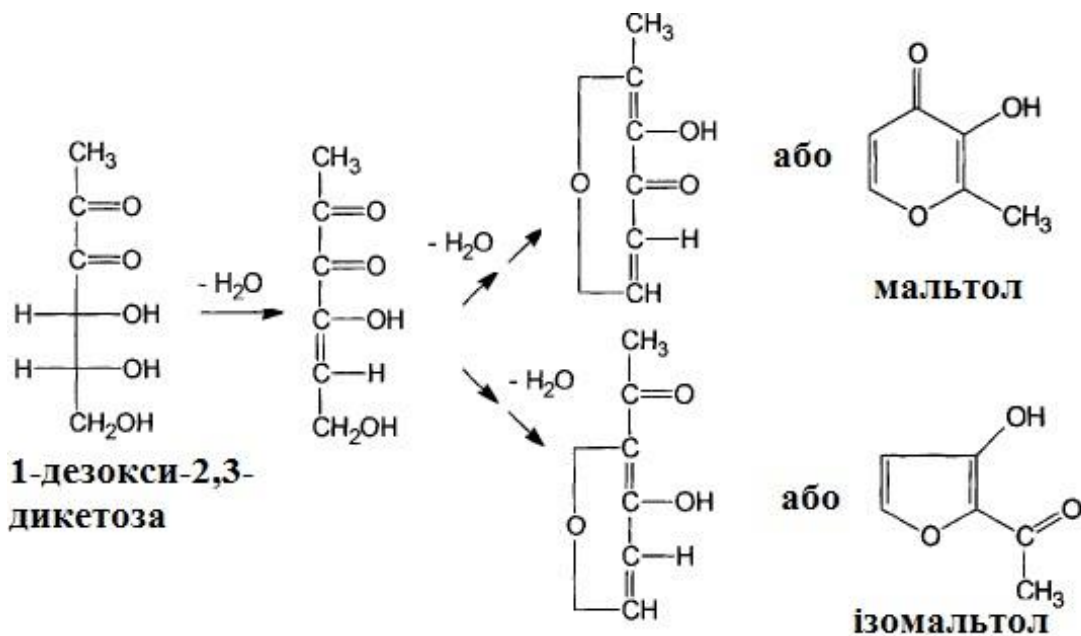


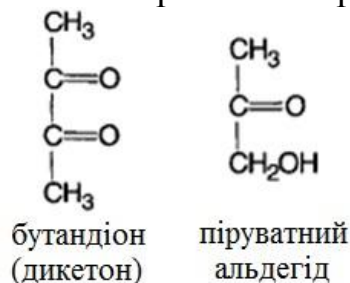
Рисунок 6.61 – Сполуки, що відповідають за аромат та смак готових продуктів

Дегідратація дикарбонільних сполук, одержаних в результаті 2,3-єнолізації відбувається за схемою, наведеною нижче:



У формуванні аромату, кольору і смаку готового продукту беруть участь карбонільні сполуки (фурфурол, оксиметилфурфурол, ацетальдегід, ізовалер'яновий альдегід, діацетил та ін.), що утворюються під час реакції Майяра.

Розпад α -дикарбонільних молекул також сприяє аромату продуктів харчування шляхом утворення таких речовин, як, наприклад, діацетил (бутандіон) та ацетол (гідроксипропанон), а також мутагенних речовин: пірувальдегіду та гліоксалу:



Найважливіший клас легких ароматичних сполук виникає в результаті взаємодії за підвищених температур α -дикарбонільних сполук з α -амінокислотами, відомою як деградація Штрекера

Реакція Штрекера

Найважливіший клас легких ароматичних сполук – альдегідів, піразинів і піридинів виникає в результаті взаємодії за підвищених температур **дикарбонільних** сполук (головним чином тими, що утворились в результаті реакції Майяра) з **α -амінокислотами**, відомою як деградація Штрекера (рисунок 6.52, таблиця 6.12, 6.13).

Альдегіди Штрекера – легкі ароматичні сполуки, що надають відповідного аромату готовим харчовим продуктам

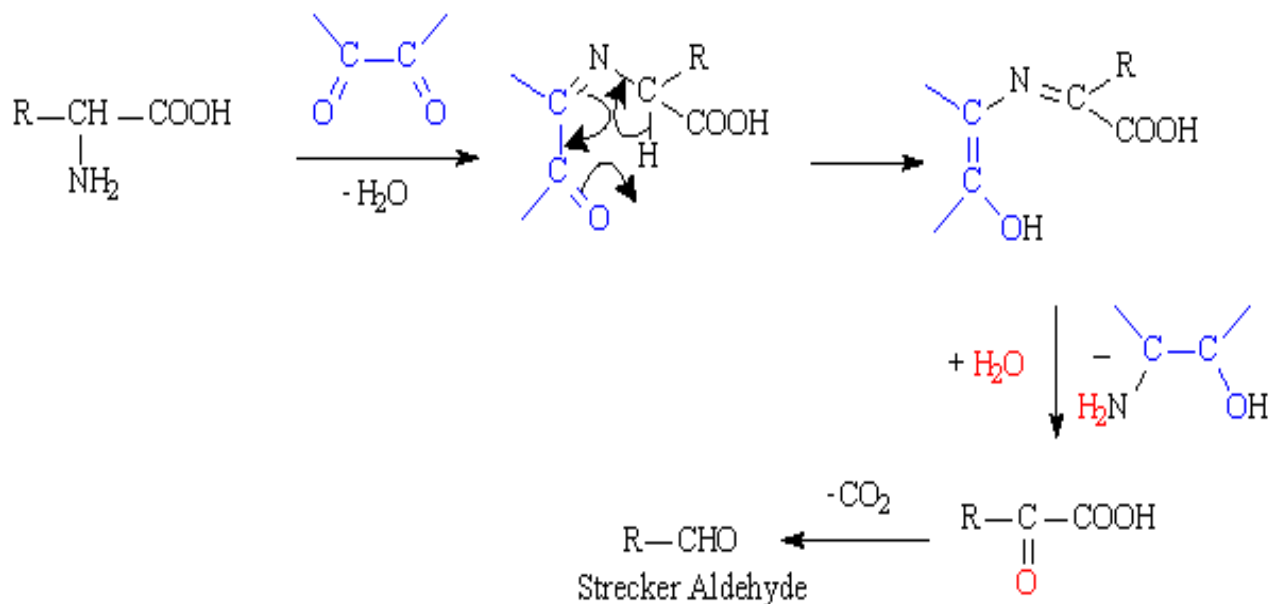


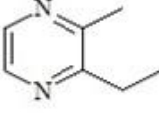
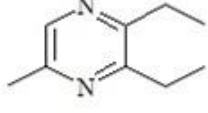
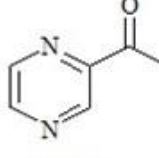
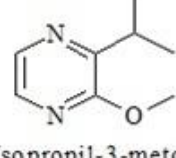

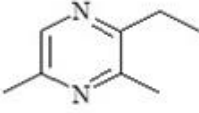
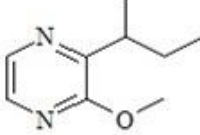
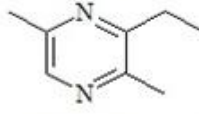
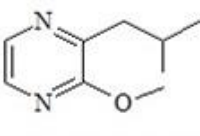

Рисунок – 6.62 – Схема деградації Штрекера

Таблиця 6.12 – Альдегіди Штрекера

Амінокислота прекурсор	Альдегід Штрекера		
	Назва	Структура	Аромат
Gly	Formaldeide	CH_2O	Урина мишей, естерний
Ala	Etanale		Різкий, фруктовий, проникаючий, солодкий
Val	Metilpropanale		Солодовий
Leu	3-Metilbutanale		Солодовий
Ile	2-Metilbutanale		Солодовий
Phe	2-Feniletanale		Квітковий, медовий



Таблиця 6.13 – Піразини в харчових продуктах

Структура	Аромат	Структура	Аромат
	пікантний		запах обсмажених продуктів
2-Metil-3-etil-		2,3-Dietil-5-metil-	
	обсмажене кукурудзяне зерно		смаженої картоплі
A cetil-		2-Isopropil-3-metossi-	
	запах обсмажених продуктів		земляний
2-Etil-3,5-dimetil-		2-sec-Butil-3-metossi-	
	запах обсмажених продуктів		паприка
2-Etil-3,6-dimetil-		2-Isobutil-3-metossi-	

Леткі альдегіди, що утворюються з амінокислот у цій реакції, роблять великий внесок у привабливий запах виготовлення хліба, тортів та печива. Піразини, які часто є іншим кінцевим продуктом деградації Штрекера також роблять важливий внесок у аромат таких продуктів як шоколад та смажене м'ясо.

Заклучна фаза реакції Майяра

Сполуки, одержані в перших двох фазах реакції Майяра, як правило, є безбарвними, їх часто сукупно називають премеланоїдинами.

Різні кольорові сполуки формуються в основному на останній стадії цієї реакції. Серед них виділяють:

- низькомолекулярні речовини ($M_r < 1000$ Da);
- високомолекулярні – меланоїдини ($M_r > 1000$ Da), характеризуються розчинністю та антиоксидантною активністю.

Кольорові пігменти, що не містять Нітрогену, утворюються з різних продуктів розкладу цукрів, в основному в системах з вільними амінокислотами.

Кольорові продукти реакції Майяра з білками є майже виключно макромолекулярними речовинами, які не піддаються протеолізу.

На заключному етапі в результаті реакцій поліконденсації:

- зникають продукти проміжного етапу – премеланоїдини
- утворюються коричневі пігменти – меланоїдини (рисунок 6.63).

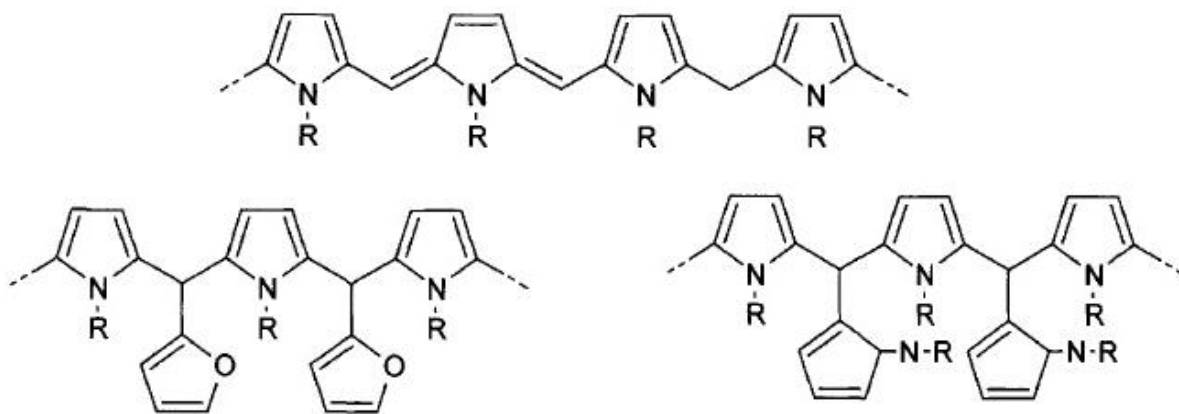


Рисунок 6.63 – Циклічні сполуки – меланоїдини

Структури для коричневих меланоїдинових пігментів, що утворюються в реакції Майяра. У цих структурах -R може бути представлений будь-яким з можливих цукрових фрагментів, таких як $-\text{CH}_3$, $-(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ та ін, які виникають в ході реакції. Всі структури, показані тут, можуть бути знайдені в окремій молекулі меланоїдину. Було підраховано, що приблизно 95% молекул, які спочатку беруть участь у реакції Майяра, врешті-решт опиняються в меланоїдинних полімерах.

Фактори, що впливають на реакцію Майяра

1. Природа відновлюючих цукрів

– реакційна здатність карбонільних сполук зменшується в наступному порядку:

– альдоза > кетоза

– тріози > тетрози > пентози > гексози > дисахариди

– α -дикарбонільні сполуки > альдегіди > кетони > сахариди > оксикислоти

Спостерігається зменшення здатності утворювати коричневі пігменти в рядах:

– D-ксилоза > L-арабіноза (пентози);

– D-галактоза > D-маноза > D-глюкоза > D-фруктоза (гексози);

– мальтоза > лактоза > сахароза (дисахарози).

– реакційність аміносполук пов'язана з їх основністю, розташовується в такому порядку:

– аміак > аміни > амінокислоти

– 6-амінокислоти > ... > 3-амінокислоти > 2-амінокислоти

Чим далі розташована аміногрупа від карбоксильної, тим активнішою є ця амінокислота в реакції Майяра. Таким чином, γ -аміномасляна кислота вступає в реакцію краще, ніж α -аміномасляна, а лізин (за рахунок додаткової ϵ -аміногрупи) – краще, ніж ізолейцин

2. **Температура:** з підвищення температури швидкість реакції Майяра зростає, так як багато реакцій мають високі енергії активації (утворення глікозаміну - 12-36 кДж/моль; розпад кетозаміну 100 кДж/моль; утворення пігментів 84-160 кДж/моль)

3. Активність води

Проміжна a_w (0,55-0,75) - найбільша швидкість

Висока a_w : в результаті розбавлення реагуючих речовин і, згідно із законом діючих мас, зменшується швидкість реакції

Низька a_w : низька швидкість мала рухливість реагентів.

4. Вплив рН: найбільш сприятливим для реакції Майяра є середовище зі значенням рН 7,8...9,2, за рН 6 спостерігається невелике потемніння, в сильнокислому середовищі меланоїдиноутворення є незначним.

5. Вплив йонів металів: за присутності йонів Купруму (Cu^{2+}) і Феруму ($\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$) інтенсивності потемніння зростає, тобто реакція МУ прискорюється, йони Натрію (Na^+) на швидкість реакції МУ не впливають

Інгібування реакції Майяра

Зниження вологості (для сухих продуктів),

- зниженням концентрації цукру (розведенням),
- зниження рН і температури (для рідких продуктів)

– видалення одного з компонентів субстрату (зазвичай, цукру). Наприклад, в отриманні яєчного порошку, щоб не допустити появи запаху, перед висушуванням додають глюкозооксидазу, що призводить до руйнування D-глюкози і утворення D-глюконової кислоти; для запобігання потемнінню риби, що містить значні кількості рибози, додають бактерії *Lactobacillus pentoceticum*, що мають, D-рибозну оксидазну активність:



– хімічне інгібування – додавання сполук, що легко з'єднуються з карбонільними сполуками, наприклад, пероксид водню, сірчистої кислоти, NaHSO_3 та SO_2 (рисунок 6.64).

Використання сульфур(IV)оксиду захищає від потемніння, але не оберігає продукти від втрати амінокислот (наприклад, лізину).

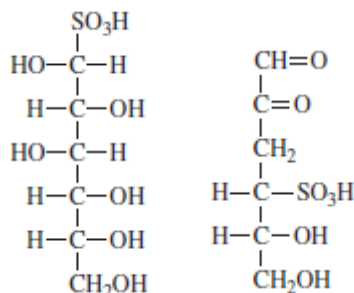


Рисунок 6.64 – Продукти взаємодії карбонільних сполук з сульфитами

Ефективність гальмування сірководнем, безсумнівно, пов'язана з їх здатністю реагувати з широким спектром продуктів, що утворюються на всіх стадіях реакції Майяра. Реакції ферментативного потемніння також пригнічуються. Вуглекислий газ також має консервуючу функцію, або може діяти як антиоксидант. Інгібування реакції Майярда також може бути досягнута шляхом додавання сірководнецевих амінокислот, таких як цистеїн; однак, через можливість деградації сульфурвмісних амінокислот та утворення продуктів розпаду з неприємним ароматом обмежує використання такого інгібування, лише у виняткових випадках.

Процеси бродіння

Бродіння – це процес розщеплення моносахаридів в результаті дії мікроорганізмів. Бродіння за участі вуглеводів використовується у ряді харчових технологій: у приготуванні тіста для хліба, у виробництві пива, квасу, спирту, вина

й інших продуктів. Розрізняють спиртове, молочнокисле, маслянокисле і лимоннокисле бродіння (рисунок 6.65).

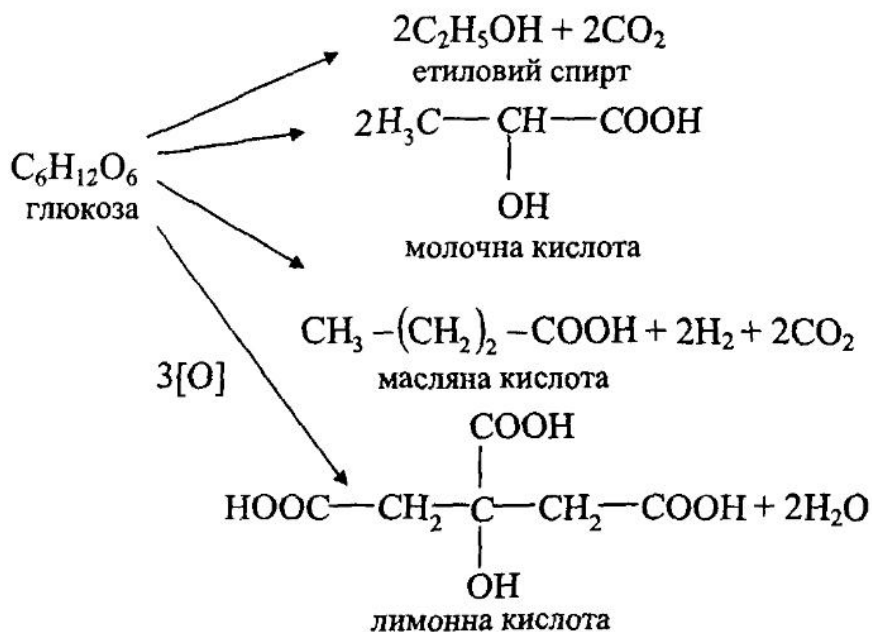


Рисунок 6.65 – Типи бродіння вуглеводів

Спиртове бродіння відбувається завдяки життєдіяльності ряду мікроорганізмів. Найбільш типовими організмами спиртового бродіння є дріжджі роду *Saccharomyces*. Сумарно спиртове бродіння може бути виражене наступним рівнянням:

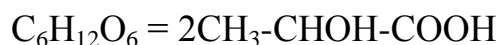


Це сумарне рівняння не відображає того факту, що зазвичай, окрім головних продуктів бродіння – етилового спирту і вуглекислого газу, завжди в незначній кількості утворюються деякі інші речовини, наприклад, янтарна, лимонна кислота, а також суміш амілового, ізоамілового, бутилового й інших спиртів, оцтова кислота, дикетони, оцтовий альдегід, гліцерин і ряд інших сполук, від наявності незначних кількостей яких залежить специфічний аромат вина, пива та інших спиртних напоїв.

Різні цукру зброджуються дріжджами з різною швидкістю. Найлегше піддаються зброджуванню глюкоза і фруктоза, повільніше – маноза, ще повільніше – галактоза; пентози дріжджами не зброджуються. З дисахаридів гарним субстратом спиртового бродіння є сахароза і мальтоза. Проте обидва цукри зброджуються лише після попереднього їх гідролізу на складові моносахариди ферментами α -глікозидазою і β -фруктофуранозідазою дріжджів.

У присутності кисню спиртове бродіння припиняється і дріжджі отримують енергію, необхідну для їх розвитку і життєдіяльності, шляхом кисневого дихання. Таким чином дріжджі витрачають цукор значно економніше, ніж в анаеробних умовах. Припинення бродіння під впливом кисню дістало назву "ефект Пастера".

У випадку *молочнокислого бродіння* з однієї молекули гексози утворюються дві молекули молочної кислоти:



Молочнокисле бродіння відіграє дуже велику роль у виробництві молочнокислих продуктів (кислого молока, ацидофіліну, кефіру, кумису), у виготовленні квасу, хлібних заквасок і "рідких дріжджів" для хлібопечення, під час

квашення капусти, огірків, під час силосування кормів.

Усі мікроорганізми, що спричиняють молочнокисле бродіння, поділяються на дві великі групи:

– I група – гомоферментативні молочнокислими бактеріями – мікроорганізми, подібні *Streptococcus lactis*, що є істинними анаеробами і які зброджують гексози в точній відповідності з наведеним вище сумарним рівнянням молочнокислого бродіння. Їх називають.

– II група – гетероферментативні молочнокислі бактерії – це бактерії, які, окрім молочної кислоти, утворюють значні кількості інших продуктів, зокрема, оцтової кислоти і етилового спирту. Характерним представником другої групи молочнокислих бактерій є мікроб *Bacterium lactis aerogenes*, що утворює молочну, оцтову кислоти, етиловий спирт, вуглекислий газ, водень і метан. Зокрема, помітний вміст молочної і оцтової кислот в житньому тісті (і житньому хлібі) пояснюється тим, що під час його бродіння, разом зі спиртовим бродінням, відбувається також молочнокисле бродіння, в результаті чого накопичується як молочна, так і оцтова кислоти.

Маслянокисле бродіння – це бродіння в результаті якого утворюється масляна кислота. Цей процес відбувається за тривалого зберігання харчових продуктів. Масляна кислота має гіркий присмак. Накопичення цієї кислоти у складі продуктів погіршує їх смакові якості.

Лимоннокисле бродіння – бродіння, яке відбувається під дією пліснявих грибків. Промислове одержання лимонної кислоти відбувається шляхом зброджування грибом *Aspergillus niger*.

6.7 Функції вуглеводів в харчових продуктах

Здатність зв'язувати воду і контролювати активність води (a_w) в харчових продуктах – одна з найбільш важливих властивостей вуглеводів. Вона пов'язана з гідрофільністю, що зумовлена наявністю численних ОН-груп. Вони взаємодіють з молекулою води за допомогою водневого зв'язку, приносячи таким чином до сольватації і/або до розчинення цукрів і багатьох їх полімерів. Ефект зв'язування води значною мірою залежить від структури цукру. Наприклад, фруктоза є значно більш гігроскопічною, ніж D-глюкоза, хоча вони мають і однакове число гідроксильних груп. За 100%-вої рівноважної відносної вологості повітря сахароза і мальтоза зв'язують однакову кількість води, в той же час лактоза є набагато менш гігроскопічною. Форми гідратів, що мають міцну кристалічну структуру, у меншій мірі здатні абсорбувати вологу.

Слід зазначити, що неочищені цукор або цукрові сиропи в більшій мірі здатні абсорбувати воду, ніж очищені цукри. Причина цього явища полягає в тому, що домішки перешкоджають утворенню водневих зв'язків між молекулами цукру, і ОН-групи цукрів стають доступнішими для зв'язування води за допомогою водневих зв'язків..

Зв'язування ароматичних речовин

Суть цього процесу полягає в заміні взаємодії цукор-вода на взаємодію цукор-ароматична речовина:

Цукор-вода + ароматична речовина → цукор-ароматична речовина + вода

Здатність до зв'язування ароматичних речовин у дисахаридів виражена в більшій мірі, ніж у моносахаридів. Дуже добрими фіксаторами аромату є циклодекстрини (декстрин Шардінгера, рисунок 6.66), які утворюються під час дії на крохмаль амілази *Bacillus macerans*.

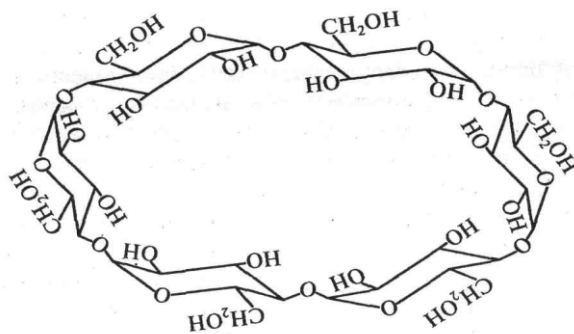


Рисунок 6.66 – Декстрин Шардінгера

Ефективними фіксаторами аромату і барвникових речовин є великі вуглеводні молекули, наприклад, гуміарабік. Утворюючи плівку навколо цих речовин, він перешкоджає абсорбції вологи і втраті її за рахунок випаровування і хімічного окиснення. В харчовій промисловості для фіксації харчових ароматів використовують мікрокапсулювання сумішею гуміарабіку і желатину.

Утворення харчового аромату за теплової обробки

Продукти термічного розкладання цукрів включають піранові і фуранові сполуки, а також фуранони, лактони, етери. Наявність тих або інших ароматичних сполук надає кожному продукту властивого йому аромату.

За перебігу цукор-аміної реакції також утворюються ароматичні речовини – імідазоли, піразини, піроли та ін. Наприклад, під час взаємодії D-глюкози з амінокислотами за 100°C може продукуватися карамелевий аромат (якщо використовується амінокислота – гліцин), аромат житнього хліба (D-глюкоза + валін), шоколаду (D-глюкоза + глютамін). Крім того, утворення тих чи інших ароматичних речовин залежить від температури. Наприклад, під час реакції D-глюкози з валіном за 100°C – відчувається аромат житнього хліба, а за 180°C – аромат шоколаду; з проліном – за 100°C – запах смаженого білку, а за 180°C – аромат, притаманний пекарним виробам. Гістидин під час реакції з D-глюкозою (100°C) не дає ніякого аромату, а за 180°C – запах паленого цукру. Аромат, що утворюється за реакції D-глюкози з сульфурвмісними амінокислотами, відрізняється від того, що утворюється в результаті взаємодії D-глюкози з нессульфурвмісними амінокислотами. Так, під час взаємодії D-глюкози з метіоніном утворюються продукти, що мають запах картоплі, з цистеїном і цистином – запах смаженого м'яса. Ці особливості необхідно враховувати під час виробництва харчових продуктів, і у ряді випадків, з точки зору споживчих властивостей, кількість летких ароматичних компонентів повинно обмежуватися.

Солодкість

Відчуття солодкості у роті під час споживання низькомолекулярних вуглеводів характеризує ще одну важливу їх функцію в харчових продуктах. У таблиці 6.6 наведена характеристика відносної солодкості різних вуглеводів в порівнянні з сахарозою (солодкість якої приймається за 100).

Перетворення вуглеводів, що відбуваються за технологічної переробки сировини

Під час переробки і зберіганні харчової сировини і продуктів вуглеводи зазнають складних і різноманітних перетворень, в залежності від складу вуглеводного комплексу, температури і рН середовища, вологості, наявності ферментів, присутності в продуктах інших компонентів, що взаємодіють з вуглеводами (білків, ліпідів, органічних кислот та ін.).

Основними процесами, що відбуваються у вуглеводах за різних видів технологічної обробки і зберігання харчових продуктів, є наступні:

- кислотний і ферментативний гідроліз ди- і полісахаридів;
- реакції дегідратації вуглеводів;
- карамелізація.
- меланоїдиноутворення.

Контрольні питання

1. Що таке харчові волокна? Дайте сучасну класифікацію харчових волокон.
2. Назвіть основні функції моносахаридів і олігосахаридів в харчових продуктах.
3. Назвіть основні фізико-хімічні властивості крохмалю.
4. Охарактеризуйте процес клейстеризації крохмалю. Які речовини роблять вплив на цей процес?
5. Як впливає значення рН на в'язкість крохмального клейстеру?
6. Що таке крохмалі, що набрякають? Яке їх використання?
7. Де використовується крохмаль, модифікований кислотою? Які його властивості?
8. Охарактеризуйте етерифіковані крохмалі.
9. Що таке поперечно-зшиті крохмалі? Яке їх використання?
10. Як виробляють окислені крохмалі? Які їх властивості і використання?
11. Які похідні целюлози використовуються в харчовій промисловості і для яких цілей?
12. Охарактеризуйте процес гелеутворення різних пектинів.
13. Охарактеризуйте процес кислотного гідролізу крохмалю. Які його недоліки?
14. Які ферменти беруть участь в процесі ферментативного гідролізу крохмалю? Яке його використання?
15. Охарактеризуйте процеси ферментативного гідролізу целюлози, геміцелюлоз, пектинових речовин. Які ферменти беруть участь в цих процесах?
16. Які продукти утворюються під час дегідратації пентоз? Гексоз?
17. Охарактеризуйте активність амінокислот і цукрів в реакції Майяра.
18. Які умови перебігу процесу меланоїдиноутворення?
19. Що таке карамелізація цукрів? Які процеси відбуваються під час карамелізації?
20. Під час отримання яких харчових продуктів використовується процес карамелізації?

ЛЕКЦІЯ 7 ФЕРМЕНТИ

План

- 7.1 Загальні відомості про ферменти
- 7.2 Класифікація і номенклатура ферментів
- 7.3 Характеристика основних класів ферментів
- 7.4 Ферментні препарати
- 7.5 Застосування ферментів в харчових технологіях

7.1 Загальні відомості про ферменти

Серед основних споживачів ферментів є харчова промисловість

Головне місце серед ензимів, які використовуються в харчовій промисловості займають глікоізомераза і глюкоамілаза, що застосовуються для приготування фруктозних сиропів із кукурудзяного крохмалю (приблизно 50% всіх ферментних).

Інші галузі, що використовують ферменти – хлібопечення, виноробство, пивоваріння, виробництво спирту, сироваріння, виробництво органічних кислот, чаю, амінокислот, вітамінів.

Ферменти – біологічні каталізатори білкової природи, які значно підвищують швидкість біохімічних реакцій, не витрачаються під час реакції, яку каталізують і не зазнають безповоротних змін

Особливості ферментів

1) мають велику силу каталітичної дії (в 108...1020 разів підвищують швидкість реакцій);

2) специфічність дії – 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: змінюють свою активність під дією рН, температури, присутності активаторів і інгібіторів та ін.

7.2 Класифікація та номенклатура ферментів

Сучасна класифікація ферментів (КФ) розроблена спеціальною Комісією Міжнародного Біохімічного Союзу

У основі класифікації лежать три положення:

1) усі ферменти поділять на 6 класів за типом каталізованої реакції;

2) кожен фермент отримує систематичну назву,

Збережені і узаконені також тривіальні назви (таким чином існує подвійна система найменування ферментів);

3) кожному ферменту привласнюється чотиризначний шифр (код), наприклад, КФ.3.2.1.1.

Перше число вказує на клас ферментів,
друге – підклас,
третє – підпідклас,
четверте – порядковий номер ферменту в підпідкласі.

Шифр ферментів

Наприклад, α -амілаза має шифр КФ.3.2.1.1:

- перша цифра – 3 – клас гідролаз,
- друга цифра – 2 – підклас карбогідрази,
- третя цифра – 1 – підпідклас поліаз
- четверта цифра – 1 – конкретний фермент α -амілаза

Класи ферментів

1 клас (КФ 1) – оксидоредуктази – каталізують овр (приєднання O_2 , видалення і перенесення H_2 , перенесення електролітів);

2 клас (КФ 2) – трансферази – каталізують перенесення цілих атомних угруповань з однієї сполуки на іншу (напр., залишків моносахаридів, амінокислот і т.д.);

3 клас (КФ 3) – гідролази – каталізують реакції гідролізу, тобто розщеплення складних органічних сполук на простіші за участю води.

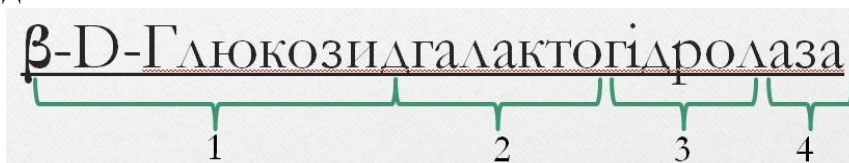
Номенклатура ферментів

Назва у ферментів є досить складною і складається з декількох частин:

- 1) назва субстрату (тобто речовини, на яку діє фермент);
- 2) назва типу ферментативної реакції, що каталізує фермент;
- 3) назва продукту реакції та її учасників;
- 4) до назви ферменту додають закінчення -аза

Назва ферменту

Наприклад



В цій назві:

- 1) назва субстрату – β -D-глюкозид;
- 2) назва продукту реакції – галактоза;
- 3) тип реакції – гідроліз;
- 4) додається закінчення -аза.

7.3 Характеристика основних класів ферментів

Окиснювально-відновні ферменти (оксидоредуктази)

Під час процесів переробки рослинної сировини разом з гідролітичними використовуються і окисно-відновні ферменти. Оксидоредуктази застосовуються переважно на завершальних стадіях переробки рослинних субстратів з метою збереження харчових і смакових переваг харчових продуктів або модифікації органолептичних властивостей.

Варто пам'ятати, що представники усіх класів ферментів в тих або інших

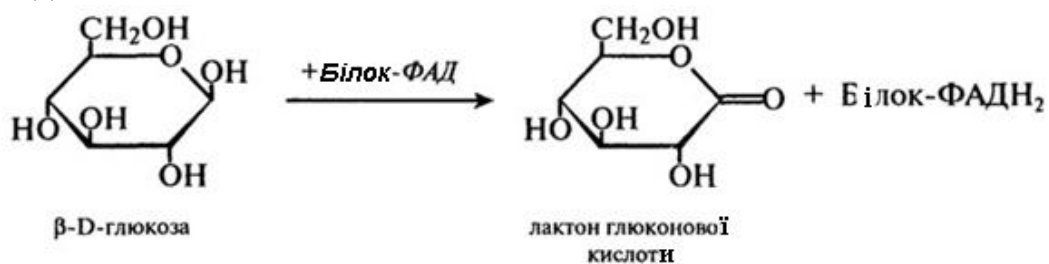
кількостях є присутніми в рослинній сировині, що переробляється, і ферментативна активність сировини неминуче впливає на хід технологічних процесів переробки. Цей вплив може бути як корисним, так і шкідливим. У другому випадку необхідно регулювати ферментативну активність в сировині шляхом його попередньої обробки або введення технологічно допустимих компонентів. Прикладами небажаних реакцій є окиснювальні перетворення органічних сполук в рослинній сировині, такі як потемніння подрібнених овочів і фруктів під дією тірозинази і дифенолоксидази, а також згіркнення жирів, спровоковане ліпоксигеназою.

Глюкооксидаза (КФ. 1.1.3.4). Фермент є флавопротеїдом, в якому білок сполучений з двома молекулами ФАД. Він окиснює глюкозу з утворенням в кінцевому випадку глюконової кислоти і має практично абсолютну специфічність по відношенню до глюкози. Сумарне рівняння має наступний вигляд:



Представлений вище процес насправді відбувається в декілька стадій:

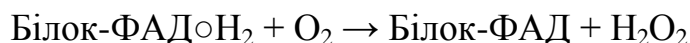
1-я стадія:



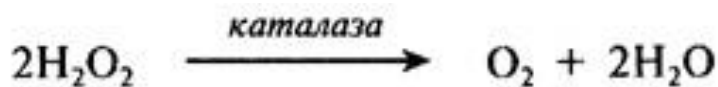
2-я стадія:



3-я стадія:



4-я стадія:



На першому етапі цієї реакції відбувається видалення двох атомів водню у першого вуглецевого атома глюкози. Таким чином утворюється відновлений флавіновий фермент і лактон глюконової кислоти. Далі відновлений фермент реагує з киснем повітря, і утворюється пероксид водню. Токсичний пероксид водню розщеплюється каталазою на кисень і воду, а β -О-глюконо- δ -лактон піддається спонтанному розщепленню з приєднанням води, внаслідок чого утворюється глюконова кислота.

У харчовій технології глюкозооксидазу використовують спільно з каталазою, оскільки необхідно розкласти пероксид водню, що утворюється на першій, ферментативній стадії окиснення глюкози глюкозооксидазою.

Високоочищені препарати глюкозооксидази отримують з цвілевих грибів роду *Aspergillus* і *Penicillium*. Вони мають приблизно однакову молекулярну масу

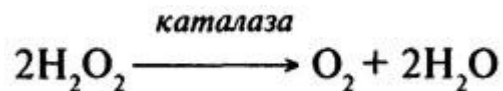
≈150 кД, ІЕТ – 4,2...4,3 і оптимум рН 5,6, стабільний в зоні рН 3...7, за температури до 50°C. Інгібітори – йони Гідраргіруму, Купруму, стабілізатори – йони Кальцію й амонію.

Препарати глюкозооксидази застосовуються в харчовій промисловості для таких випадків:

– для видалення слідів глюкози, що є необхідним під час обробки харчових продуктів, якість і аромат яких погіршуються через те, що в них містяться відновлюючі цукри; наприклад, в отриманні з яєць сухого яєчного порошку (мається на увазі реакція Майяра, так як глюкоза під час висушування і зберігання яєчного порошку, особливо за підвищеної температури, легко вступає в реакцію з групами амінів амінокислот і білків в наслідок чого порошок темніє, і утворюється ряд речовин з неприємним смаком і запахом);

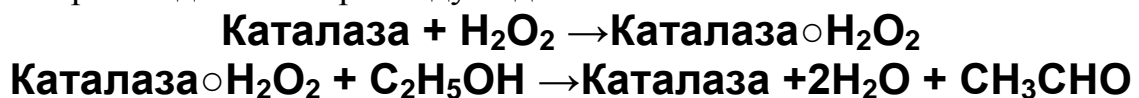
– для видалення слідів кисню, що є необхідним під час обробки продуктів, в яких тривала присутність невеликих кількостей кисню призводить до зміни аромату і кольору (пиво, вино, фруктові соки, майонез). Внесення пакетиків, що містять суміш води, глюкози, ферменту і буферу, сприяє видаленню кисню з повітряного простору. В усіх подібних випадках у ферментну систему включають каталазу, яка розкладає H_2O_2 , що утворюється під час реакції глюкози з киснем. Цей метод знайшов широке застосування в США для видалення кисню з банок з сухим молочним порошком.

Каталаза (КФ.1.11.1.6) – універсальний фермент органічного світу, що приймає участь в завершальних стадіях процесу окиснення. Він каталізує розкладання пероксиду водню відповідно до наступної реакції:



Таким чином, фермент окислює одну молекулу пероксиду водню до кисню з одночасним відновленням іншої молекули пероксиду водню до H_2O .

Фермент здатний також каталізувати окиснення спиртів в альдегіди, що пов'язане з розкладанням пероксиду водню :



Такий тип реакції характерний для середовищ з низьким вмістом пероксиду водню.

Функцією каталази в живому організмі є захист клітини від згубної дії пероксиду водню.

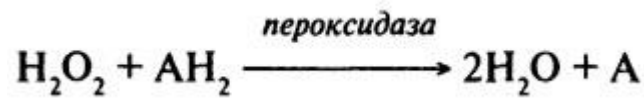
У харчовій промисловості використовуються препарати каталази мікробного походження, що виділяються з грибів пеніцилів. Каталаза Pen.Vitale має широкий рН-оптимум – від 4 до 9, стабільна за температури до 650С.

Каталаза знаходить своє застосування в харчовій промисловості в процесі видалення надлишку H_2O_2 під час обробки молока в сироварінні, де остання використовується як консервант; а також спільно з глюкозооксидазою застосовується для видалення кисню і слідів глюкози.

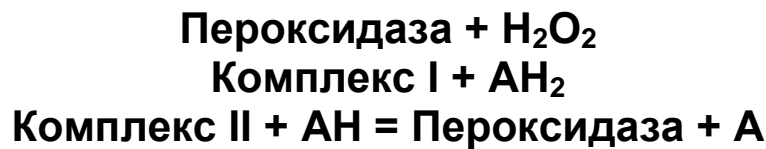
Враховуючи пов'язаність дії глюкозооксидази і каталази, ці ферменти виділяють не лише як індивідуальні, але і у вигляді комплексних препаратів. Гриби пеніцили і аспергіли мають здатність продукувати значні кількості обох ферментів.

Пероксидаза (КФ.1.11.1.7). Пероксидаза каталізує окиснення органічних сполук за допомогою пероксиду водню і органічних пероксидів, що наприклад, утворюються з ненасичених жирних кислот, каротиноїдів. Фермент переносить кисень від молекули субстрату до пероксиду. Субстратами пероксидази служать різні сполуки – феноли (пірокатехін, пірогалол, гідрохінон, резорцин, гваякол), ароматичні кислоти (бензойна, саліцилова, галова), аскорбінова кислота, анілін, толуїдин, нітрит й інші сполуки.

Сумарно реакцію можна представити так:



Механізм реакції ґрунтується на утворенні комплексів фермент-донор і двох одновалентних ступенів окислення:



Більшість субстратів пероксидази – феноли. Під дією ферменту вони окиснюються до хінонів, які самі по собі є сильними окисниками. Хінони є схильними до полімеризації, в результаті чого утворюються темнозбарвлені сполуки.

Пероксидаза є присутньою в кожній рослинній клітині. Цей фермент приймає участь в циклах фотосинтезу і дихання, відіграє істотну роль в захисті рослин від інфекційних захворювань. Спостерігається позитивна кореляція між ступенем ушкодження рослини, концентрацією фенолів і активністю пероксидази. Тому під час переробки інфікованої рослинної сировини рівень окиснювальних процесів в цілому є вищим, ніж під час переробки неушкодженого матеріалу.

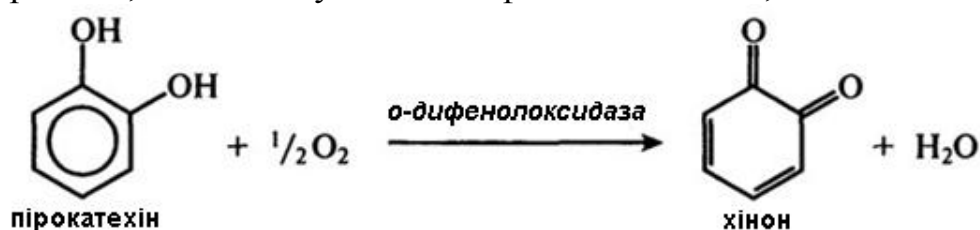
Пероксидаза – двокомпонентний фермент, що складається з білку глікопротеїну і гемінового компоненту (активний центр).

Регуляція дії пероксидази здійснюється за допомогою іонів металів – Мангану, Цинку, Купруму, Кальцію та ін. Їх присутність впливає на співвідношення власне пероксидазної, оксидазної і оксигеназної активності.

Інгібіторами пероксидази є ціаніди і хелати. За допомогою хелатів, таких як ЕДТА, лимонної кислоти та її солей, можна запобігти окиснювальним реакціям, що відбуваються в рослинній сировині під дією пероксидази.

o-Дифенолоксидаза (КФ.1.14.18.1). Цей фермент є відомим також і під іншими назвами: поліфенолоксидаза; тирозиназа; фенолаза; катехолаза. Він каталізує окиснення дифенолів, поліфенолу, монофенолів, дубильних речовин за допомогою кисню повітря.

Типова реакція, що каталізується o-дифенолоксидазою, має вигляд:



Найменш стійкими до окиснення є o-дифеноли, у яких гідроксильні групи

розташовані біля сусідніх вуглецевих атомів.

Дифенолоксидаза – універсальний рослинний фермент, присутній в усіх органах і тканинах. В залежності від того, з якого джерела виділений фермент, здатність його до окиснення різних фенолів є різною. Більше того, навіть в одному і тому ж об'єкті о-дифенолоксидаза може міститися у вигляді різних молекулярних форм (ізоформ), що відрізняються за здатністю до окислення різних фенолів.

З дією цього ферменту пов'язано утворення темнозабарвлених сполук – меланінів в результаті окиснення киснем повітря амінокислоти – тирозину. Під дією дифенолоксидази рослинні феноли окиснюються спочатку в хінони, які, конденсуючись, перетворюються на меланіни. Колір меланінів залежить від їх молекулярної маси: чим більшою є молекулярна маса, тим темнішим є забарвлення, в міру збільшення молекулярної маси колір змінюється від рожевого до чорного. Потемніння зрізів картоплі, яблук, грибів, персиків й інших рослинних тканин в більшій мірі або повністю залежить від дії о-дифенолоксидази. У харчовій промисловості основний інтерес до цього ферменту зосереджений на запобіганні ферментативному потемнінню, яке має місце під час висушування плодів і овочів, а також у виробництві макаронних виробів з борошна з підвищеною активністю о-дифенолоксидази. Ця мета може бути досягнута наступними шляхами:

– теплова інактивація ферменту (баланширування), інактивація за допомогою підкислення (за $\text{pH} < 3$ фермент є нестабільним);

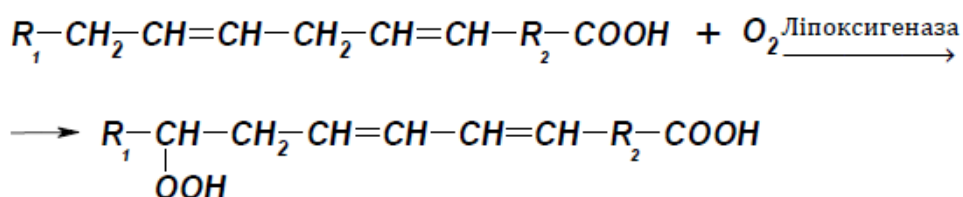
– додавання інгібіторів (аскорбінова кислота, NaHSO_3 , SO_2 , NaCl), за присутності яких відбувається відновлення о-хінонів у феноли і пригнічується процес конденсації хінонів;

– зв'язуванням субстрату за допомогою метилування.

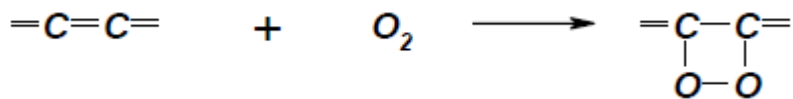
Гарні результати дає витримка матеріалу, що пройшов механічну обробку (очищення, різання), в слабких розчинах лимонної кислоти, яка має хелатну дію: зв'язує каталітично активні іони Купруму, що в свою чергу, інактивує дифенолоксидазу. Своєчасне занурення рослинного матеріалу у воду (а ще краще – в злегка підсолону воду) також є досить ефективним. Процеси окиснення розвиваються з часом, тож якщо матеріал негайно залити водою, роз'єднавши тим самим з киснем повітря, можна запобігти потемнінню.

Позитивна роль ферменту проявляється в деяких ферментативних процесах: наприклад, під час ферментації чаю. Окислення дубильних речовин чаю під дією о-дифенолоксидази призводить до утворення темнозабарвлених і ароматичних сполук, які визначають колір і аромат чорного чаю.

Ліпоксигеназа (КФ.1.13.11.12) каталізує окиснення поліненасичених жирних кислот (лінолеву, ліноленову, арахідонову), та їх естерів киснем повітря з утворенням високотоксичних гідропероксидів. Ненасичені жирні кислоти перетворюються на гідропероксиди, таким чином змінюється положення подвійного зв'язку. Нижче наведена реакція, що каталізується цим ферментом:



Можливим є утворення і циклічних пероксидів за наступною схемою:



Проте основна кількість жирних кислот перетворюється на гідро-пероксиди, що мають сильні окиснювальні властивості, і саме на цьому засноване використання ліпоксигенази в харчовій промисловості.

Гідропероксиди жирних кислот – активні окиснювальні агенти, здатні окиснювати ненасичені жирні кислоти, каротиноїди, хлорофіл, амінокислоти, аскорбінову кислоту. Таким чином, дія ліпоксигенази ініціює цілий ряд різних окиснювальних реакцій в рослинній сировині.

Висока ліпоксигеназна активність знайдена в насінні, що перебуває в спокої таких культур як бобових, льону, в зародках злаків. У насінні соняшнику, рапсу, конопель, горіха активність ферменту є невеликою, вона зростає під час проростання насіння.

Ліпоксигеназа – залізовмісний глобулін. Молекулярна маса рослинних ліпоксигеназ – в межах 67...108 кД, оптимальний рН 6,2 ...7,5, температура 20...40°C.

Найбагатшим джерелом ферменту є борошно соєвих бобів. У зерні пшениці активність ліпоксигенази коливається в значних межах і є сортовою ознакою. Крім того, активність ліпоксигенази пов'язана з показником життєздатності зерна. Вона закономірно знижується зі зниженням схожості зерна і може бути біохімічним тестом життєздатності насіння. Значна частина ліпоксигенази пшениці є міцно зв'язаною з білками клейковини і звільняється під час обробки комплексу клейковини розчином відновленого глутатіону.

Ліпоксигеназі належить важлива роль в процесах дозрівання пшеничного борошна, пов'язаних з поліпшенням її хлібопекарських властивостей, продукти окиснення жирних кислот, що утворюються під дією ферменту, здатні викликати зв'язане окиснення ряду інших компонентів борошна (пігментів, SH- груп білків клейковини, ферментів та ін.). Таким чином відбувається освітлення борошна, зміцнення клейковини, зниження активності протеолітичних ферментів і інші позитивні зміни.

Утворення гідропероксидів жирних кислот – початкова стадія їх деградації, в процесі якої утворюються леткі речовини, що створюють характерний запах згіркліх олій, борошна, круп за їх тривалого зберігання.

Для запобігання негативним наслідкам дії ліпоксигенази в продуктах, що зберігаються, роблять різні заходи. Щоб уникнути згіркнення борошна під час помелу зерна відділяють фракцію зародків – найбільш багату ліпоксигеназою частину зерна. Під час розфасування рослинних олій і жировмісних продуктів за можливості виключають попадання кисню або використовують спеціальні пакувальні матеріали, на які нанесений фермент глюкозооксидаза, її субстрат глюкоза і буферні солі (система, що поглинає кисень в реакції окиснення глюкози в глюконову кислоту).

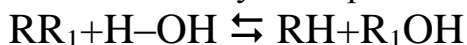
Широке застосування знайшли різні антиоксиданти – токофероли, каротиноїди, янтарна і фумарова кислоти, флавоноїди (морин, кемпферол, мірицетин, кверцетин, дегідрокверцетин та ін.), аскорбінова кислота, рослинні екстракти, що містять комплекс різноманітних антиоксидантів.

Гідролітичні ферменти

Гідролітичні ферменти є найважливішим класом ферментів, що використовуються у переробці харчової сировини. Основною продукцією ферментної промисловості є препарати гідролаз, таких як амілази, протеази, пектинази, целулази. Гідролітичні ферменти використовуються переважно в початковій, найбільш трудомісткій стадії переробки органічної сировини, коли необхідно розщепити структурні або запасні полімери, фрагменти яких далі піддаються трансформації під дією ферментів інших класів.

Субстрати гідролітичних ферментів – полісахариди, білки, ліпіди, нуклеїнові кислоти й інші природні сполуки, що містять "ангідридові" зв'язки – складають основну масу органічної матерії на планеті. Гідроліз – необхідна стадія кругообігу цих сполук в природі, тому гідролітичні реакції, як хімічні, так і ферментативні, відбуваються у великих масштабах в природних умовах.

Реакція гідролізу відбувається за наступним рівнянням:



В процесі ферментативного гідролізу відбувається утворення фермент-субстратного комплексу, який зазнає внутрішньомолекулярного перегрупування під впливом активного центру ферменту. Каталізований розрив ангідридового зв'язку субстрату призводить до виділення з фермент-субстратного комплексу одного з продуктів реакції. Другий продукт виділяється після перегрупувань, які пов'язані з приєднанням молекули води.

Клас гідролаз – третій клас в номенклатурі ферментів – включає 11 підкласів. Ферменти підкласу 3.1 розщеплюють естерні зв'язки; 3.2 – глікозидні зв'язки; 3.3 – естерні зв'язки; 3.4 – пептидні зв'язки; 3.5 – зв'язки C–N, відмінні від пептидних; 3.6 – кислотноангідридні зв'язки; 3.7 – зв'язки C–C; 3.8 – галоїдалкільні зв'язки; 3.9 – зв'язки P–N; 3.10 – зв'язки S–N; 3.11 – зв'язки C–P.

Найбільше застосування в процесах промислового біокаталізу знайшли гідролази підкласів 3.1, 3.2 і 3.4.

Естерази (КФ.3.1)

Цей підклас включає велике число ферментів (приблизно 150). Ферменти підкласу 3.1 розщеплюють естерні зв'язки. Для естераз характерна відносна групова субстратна специфічність, тобто здатність гідролізувати естерні зв'язки між радикалами різного типу. Естерази розщеплюють моно-, ди-, тригліцероли й інші сполуки, що містять естерний зв'язок. Швидкість розщеплення залежить від структури субстрату. Естерази поділяють на сім підкласів: ферменти, що діють на естери карбонових кислот (3.1.1); естерази тілових естерів (3.1.2); гідролази фосфорних моноестерів або фосфатази (3.1.3); гідролази фосфорних діестерів (3.1.4); гідролази моноестерів олігофосфорних кислот (3.1.5); сульфатази (3.1.6); естерази моноестерів дифосфорних кислот (3.1.7).

Найбільш важливими з точки зору участі в різних біохімічних процесах, що мають місце під час зберігання й переробки харчової сировини, є ферменти підкласу 3.1.1, що діють на естери карбонових кислот.

Ліпаза (КФ.3.1.1.3) або тріацилгліцерол-ліпаза широко розповсюджена в природі і відіграє важливу роль в процесах, що відбуваються під час переробки і зберігання харчових продуктів. До таких ліпаз належать: ліпази рослинного походження (ліпаза рицини, пшениці й інших злаків), тваринного (панкреатична

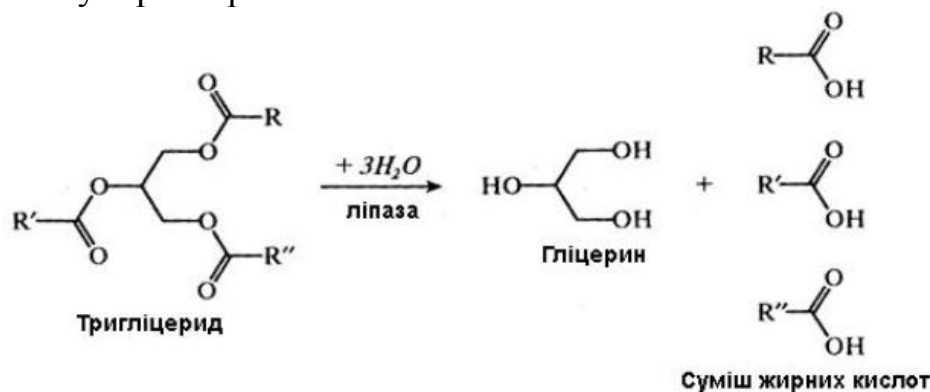
ліпаза, ліпаза молока) і мікробного (бактерійні і грибні ліпази).

Ліпази є універсальними ферментами що використовуються для перетворення ліпідів. Субстратами ліпаз є гліцериди й інші естери. Ліпази більше за інших представників класу гідролаз мають здатність каталізувати різні типи реакцій, а саме, наступні типи:

- | | |
|------------------------|---|
| 1 – Гідроліз естерів | $R-COO-R_1 + H_2O \rightarrow R-COOH + R_1-OH$ |
| 2 – Синтез естерів | $R-COOH + HO-R_1 \rightarrow R-COO-R_1 + H_2O$ |
| 3 – Трансестерифікація | |
| 3.1 Ацидоліз | $R-COO-R_1 + R_2-COOH \rightarrow R_2-COO-R_1 + R-COOH$ |
| 3.2 Алкоголіз | $R-COO-R_1 + HO-R_2 \rightarrow R-COO-R_2 + HO-R_1$ |
| 3.3 Інтерестерифікація | $R-COO-R_1 + R_2-COO-R_3 \rightarrow R-COO-R_3 + R_2-COO-R_1$ |
| 3.4 Аміноліз | $R-COO-R_1 + H_2N-R_2 \rightarrow R-CO-NH-R_2 + HO-R_1$ |

Гідролітичне розщеплення жирів ліпазами відбувається з помітною швидкістю в середовищах з концентрацією води не менше 1%. Реакція відбувається в гетерогенному середовищі на межі поділу фаз ліпиди-вода, швидкість її залежить від ступеня дисперсності субстрату.

Зазвичай ліпази каталізують реакцію розщеплення тригліцеридів згідно з наведеним нижче сумарним рівнянням:



Ліпази проявляють специфічність відносно оптичних ізомерів естерів (стереоспецифічність), позиційну, гліцеридну і жирокислотну специфічність.

За позиційною специфічністю ліпази поділяють на дві групи: позиційно неспецифічні, які звільняють в процесі гідролізу тригліцеридів жирні кислоти з усіх трьох позицій, і 1,3-специфічні.

Більшість відомих ліпаз переважно гідролізують естерний зв'язок біля C_1 і C_3 гліцеролу.

За тривалого гідролізу гліцеридів 1,3-специфічні ліпази здатні відщепити жирні кислоти з усіх положень, оскільки 2-моногліцериди і 1,2-дигліцериди, як менш конформаційно стабільні, мимоволі ізомеризуються в 1-моногліцериди і 1,3-дигліцериди.

Жирнокислотна специфічність ліпаз виражається в перевазі до жирних кислот певної довжини ланцюга. В цілому ліпази легко відділяють жирні кислоти середньої довжини.

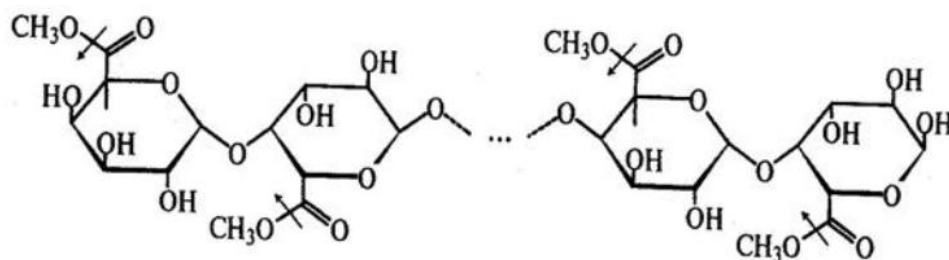
Гліцеридна специфічність виражена не в усіх ліпаз. Фермент з *Pen.cycloporium* гідролізує моногліцериди і дигліцериди і практично не діє на тригліцериди.

Ліпази різного походження сильно відрізняються одна від одної за специфічністю дії, спорідненістю до різних субстратів, розчинністю, оптимальним рН й іншими властивостями.

Зернова ліпаза приймає участь в процесі псування зернових продуктів під час зберігання. Особливо це стосується продуктів, що містять підвищену кількість жиру, наприклад, вівсяного борошна або крупи, пшона. Накопичення вільних жирних кислот під дією ліпази (зростання кислотного числа жиру) є ознакою погіршення якості продукту. Вільні жирні кислоти, особливо ненасичені, легко піддаються окисненню під впливом різних факторів: ліпоксигенази, теплової обробки, кисню повітря, сонячного світла та ін. Таким чином, ліпази можуть ініціювати процес згіршення й обмежувати терміни зберігання харчових продуктів.

Пектинестерази, ПЕ (КФ.3.1.11) каталізують гідроліз естерних зв'язків в молекулі розчинного пектину, а саме, відщеплення метильних груп від поліметилгалактуронової кислоти з утворенням метанолу і частково диметоксильованої полігалактуронової кислоти.

Процес відбувається згідно з наступною схемою (стрілками показана дія ферменту):



ПЕ деестерифікує пектини на 60...70%. Зі зниженням ступеня естерифікації субстратів зменшується спорідненість ферменту до них, і процес гідролізу не проходить до кінця. ПЕ переважно діє на великі молекули, метоксильовані олігоуроніди розщеплюються повільніше.

Пектинестерази синтезуються вищими рослинами, мікроскопічними грибами, дріжджами і бактеріями.

Пектинестерази проявляють максимальну активність в інтервалі рН 4,4...8,0, у деяких мікроскопічних грибів за рН 2,5. Оптимальна температура дії 30...40°C. Пектинестераза входить в комплекси пектолітичних ферментних препаратів мікробного походження.

Желююча здатність пектину залежить від ступеня метоксильовання або ступеня естерифікації, тому дія пектинестерази з відщеплення метоксильних груп призводить до зниження желюючої здатності і супроводжується падінням в'язкості. На цьому, очевидно, і ґрунтується застосування цього ферменту для освітлення плодкових соків і вина.

Зазвичай комплексні препарати пектолітичних ферментів, що використовуються з цією метою, отримують з різних цвілевих грибів, і передусім з *A.Niger*

Гідролази глікозидів або Глікозидази (КФ.3.2)

Цей підклас включає приблизно ста ферментів з різною специфічністю дії, що здійснюють гідроліз оліго- і полісахаридів; деякі ферменти цього типу здатні

здійснювати трансферазні реакції – переносити глікозидні залишки на оліго- і полісахариди, нарощувати полісахаридні ланцюжки.

Глікозидази є стереоспецифічними. Вони гідролізують глікозидні зв'язки певної просторової конфігурації (α чи β), але не обох одночасно. Прикладами можуть служити α -амілаза, α -глюкозидаза, глюкоамілаза, що гідролізують виключно α -глікозидні зв'язки, і β -глюканаза, целобіаза, лізоцим – гідролізують β -зв'язки.

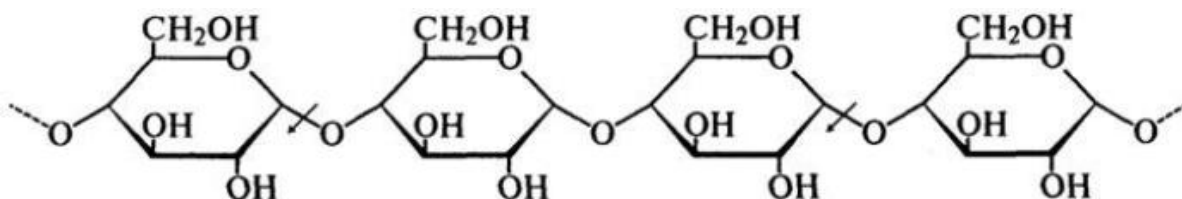
Менша вибірковість проявляється до різних видів α - або β -глікозидних зв'язків. Так, глюкоамілаза розщеплює α -1,4 і α -1,6-зв'язки; глюканаза бацил – β -1,3 і β -1,4-зв'язки;

Глікозидази є специфічними відносно довжини ланцюга гідролізованих полімерних субстратів. Так, глюкоамілаза цвілевих грибів переважно гідролізує високомолекулярні полімери α -1,4-зв'язаної глюкози, а аналогічний фермент – α -глюкозидаза дріжджів каталізує гідроліз того ж зв'язку в олігосахаридах, але не в крохмалі.

Основною формою запасних вуглеводів в насінні і бульбах рослин є крохмаль. Ферментативні перетворення крохмалю лежать в основі багатьох харчових технологій.

Група ферментів, що гідролізують крохмаль (амілолітичних), включає: α -амілазу, β -амілазу, глюкоамілазу, α -глюкозидазу, ізоамілазу, пулуланазу.

α -Амілаза (α -1,4-глюкан-4-глюканогідролаза, КФ.3.2.1.1) гідролізує α -1,4-глікозидні зв'язки в крохмальних полісахаридах і глікогені, вона є ферментом ендотипу – гідролізує α -1,4-глікозидні в середині молекули крохмалю, розриваючи зв'язок між першим атомом Карбону і Оксигеном, що з'єднує цей атом Карбону з сусідньою молекулою глюкози). Це наочно демонструє наступна схема (стрілками показана дія ферменту):



Швидкість з якою α -амілази гідролізують глюкани з різним ступенем полімеризації знижується в міру зниження цього ступеня полімеризації. Амілоза – лінійна фракція крохмалю, гідролізується швидше, ніж амілопектин, що має розгалужену структуру.

Швидкість гідролізу α -амілазою залежить від виду і стану крохмалю (нативний або клейстеризований), а також від ефективності самих амілаз.

α -Амілази виявлені у тварин (у слині і підшлунковій залозі), в рослинах (проросле зерно пшениці, жита, ячменю), вони виробляються цвілевими грибами і бактеріями.

Багато амілаз містять кальцій (один атом на молекулу ферменту). Роль кальцію полягає в тому, що він стабілізує вторинну і третинну структури молекули α -амілази, забезпечуючи таким чином її каталітичну активність і разом з тим оберігає від дії протеолітичних ферментів і теплової денатурації.

Велике практичне значення має вплив температури і рН на стабільність амілаз. Швидке руйнування зернової α -амілази за рН 3,3...4,0, наприклад, дає можливість випікати житній хліб з борошна, яке містить надлишок α -амілази, за низьких

значень рН, щоб запобігти зайвому декстринюванню крохмалю і утворенню клейких речовин в м'якуші хліба.

За термостабільністю α -амілази різного походження, можна розташувати в наступному ряду в міру зниження їх стійкості до нагрівання: бактерійні амілази \rightarrow зернові амілази \rightarrow грибні амілази.

α -Амілаза належить до числа ферментів з досить високою термостабільністю. Мезофільні бактерії продукують фермент, стабільний за температури до 80°C , частіше не вище 70°C . Амілаза термофілів може мати вражаючу стабільність. Так α -амілаза *V.licheniformis*, що випускається у вигляді комерційного препарату "Термаміл", у присутності 1 M CaCl_2 і $31,5\%$ крохмалю не втрачає активності за 90°C , а за 100°C час напівінактивації складає більше 3 год.

В насінні рослин є присутніми два типи α -амілази : α -амілаза дозрівання і α -амілаза проростання.

У дозріваючому зерні синтезується α -амілаза дозрівання, яка потім переходить в латентну форму, локалізуючись на мембранах алейронового шару. Перший етап гідролізу крохмалю під час проростання здійснюється цією α -амілазою. І тільки на наступному етапі в роботу включається фермент, що знову синтезується – α -амілаза проростання. Її синтез в клітинах зародка і алейронового шару починається за вологості зерна вище 28% . Дві форми α -амілази насіння злаків відрізняються за термостабільністю: α -амілаза дозрівання за 70°C втрачає 50% своєї активності, тоді як α -амілаза проростання за цієї температури тільки трохи знижує свою активність.

Потужним механізмом регуляції швидкості розщеплення крохмальних гранул є система білкових інгібіторів амілаз, широко представлених в рослинах. Інгібітори білкової природи вибірково взаємодіють з амілазами і утворюють неактивні комплекси "амілаза-інгібітор". Високу активність мають інгібітори амілаз картопляного соку. Із зерна пшениці виділений інгібітор з двома активними центрами (двоцентровий). Один активний центр має спорідненість до протеаз і здатний блокувати їх дію. Інший активний центр має спорідненість до амілаз. Таким чином, один інгібітор білкової природи здатний блокувати роботу як протеаз, так і амілаз. У надмолекулярному комплексі, що утворюється, інгібітор виконує своєрідну роль з'єднувальної ланки, пригнічуючи активність ферментів різного механізму дії.

Вдосконалення технології мікробних α -амілаз відбувається в двох основних напрямках: створення препаратів високої термостабільності для гідролізу клейстеризованого крохмалю і препаратів, придатних для гідролізу сирого, неклейстеризованого крохмалю. Другий шлях дасть змогу перейти до низькотемпературного розщеплення крохмалю, що істотно скоротить енерговитрати і спростить апаратне оформлення процесу гідролізу.

β -Амілаза (α -1,4-глюкан-мальтогідролаза, КФ.3.2.1.2) – фермент екзо-типу, що каталізує послідовне відщеплення мальтози від нередукуючого кінця молекул амілози, амілопектину, амілодекстринів, розриваючи глікозидні зв'язки через один. Фермент розщеплює в крохмалі тільки α -1,4-глікозидні зв'язки. Сирий крохмаль не гідролізує.

На наведеній нижче схемі (рисунок 7.1) дія β -амілази на амілозу і амілопектин показана стрілками.

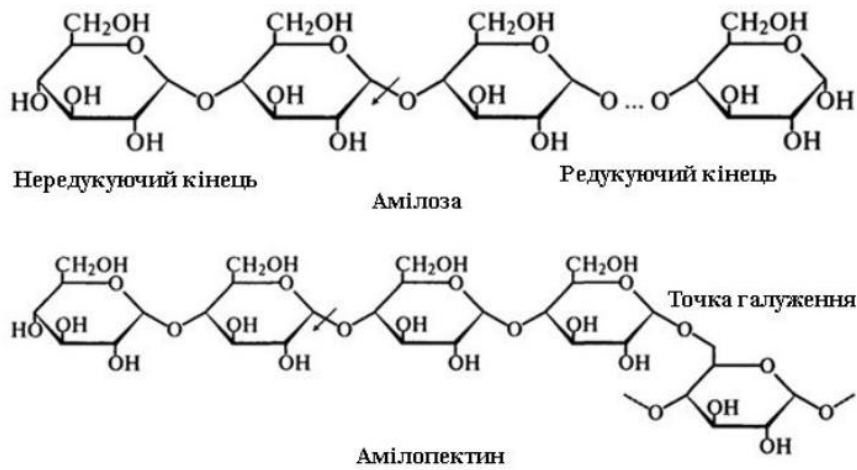


Рисунок 7.1 – Дія β -амілази на амілозу і амілопектин

Таким чином, β -амілаза послідовно відщеплює залишки мальтози від нередукуючого кінця до тих пір, доки не зустрінеться точка галуження зі зв'язком α -1,6. Амілоза гідролізується до мальтози повністю, а в результаті дії β -амілази на амілопектин окрім мальтози залишається недоторканою велика, сильно розгалужена серцевина ("кінцевий декстрин"), так як фермент припиняє свою дію за 2...3 залишки глюкози від точок галуження. Нерозщеплені фрагменти амілопектину носять ще назву β -насичених декстринів. В результаті гідролізу крохмалю β -амілазою утворюється 54...58% мальтози і 42...46% насиченого декстрину. Мальтоза в результаті відщеплення переходить в β -форму, що пояснює назву ферменту.

β -Амілазу продукують вищі рослини, мікроорганізми. Фермент міститься в непророслому зерні і солоді злакових культур. Солод злаків довгий час був єдиним джерелом β -амілази, що використовувався на практиці. Зернові β -амілази є найбільш активними за рН 4...6, стабільні за рН 4...8. Оптимальна температура дії 40...50°C, температура стабільності – не вище 60°C. Зернові β -амілази – сульфгідрильні ферменти, їх активність пригнічують важкі метали і окиснювальні агенти.

У зерні β -амілаза є присутньою в активній і латентній формі. В результаті проростання латентна форма активується під дією протеаз.

Багато бактерій, зокрема, бацили синтезують β -амілазу в значних кількостях. Фермент бацил активний за рН 6...7,5, оптимальна температура дії ферменту з різних культур коливається в межах 30...60°C. Бактерійна β -амілаза стабільна за рН 5...9 і температури не вище 55° С.

β -Амілаза рідко використовується як індивідуальний фермент а частіше – в поєднанні з α -амілазою. Комплекс цих ферментів дозволяє розщеплювати крохмаль на 94...96% до мальтози, окрім якої в гідролізаті є присутньою невелика кількість глюкози і низькомолекулярний α -1,6-декстрини.

Глюкоамілаза (α -1,4-глюкан-глюкогідролаза, КФ.3.2.1.3). Глюкоамілаза (γ -амілаза) – екзо-фермент, що каталізує відщеплення β -глюкози від нередукуючого кінця амілози і амілопектину, розщеплюють як амілозу, так і амілопектин до глюкози. Глюкоамілаза розщеплює α -1,4, α -1,6 і α -1,3-глікозидні зв'язки, з найбільшою швидкістю – α -1,4.

Глюкоамілаза продукується різними видами цвілевих грибів роду *Aspergillus*: *A.oryzae*, *A.niger*, *A.awamory* і деякими іншими, наприклад, *Rhizopusdelamarn* і

Rhizopus niveus. Більшість глікоамілаз – глікопротеїни, вміст вуглеводів – до 35%.

Різні глікоамілази відрізняються одна від одної швидкістю гідролізу крохмалю, відношенням до температури і рН, і деякими іншими показниками. Грибні глікоамілази – білки молекулярної маси від 48 до 112 кДа. Максимальна активність проявляється за рН 4,3...5,9 і температури 40...70° С

Глікоамілази мукових грибів здатні гідролізувати крохмаль на 95...100%, фермент з пеніцилів аспергилів – на 88...95%. На використанні препаратів грибної глікоамілази розроблений ферментативний метод одержання глюкози, який отримав широке розповсюдження в Японії.

Інулаза (КФ.3.2.1.7) здійснює ферментативний гідроліз інуліну та інших поліфруктонів по β -1,2-фруктозидним зв'язкам, починаючи з β -фруктозидного кінця полімеру. В результаті утворюється фруктоза і єдина молекула глюкози на одну молекулу інуліну. За повного гідролізу інуліну виходить 95% фруктози і 5% глюкози.

Інулін є полімером β -1,2-зв'язаної фруктози, у якого на нередукуючому кінці є один залишок глюкопіранози, приєднаний 1,1-глікозидним зв'язком. Середнє число фруктозних залишків 30...40, молекулярна маса 5...6,5 кДа.

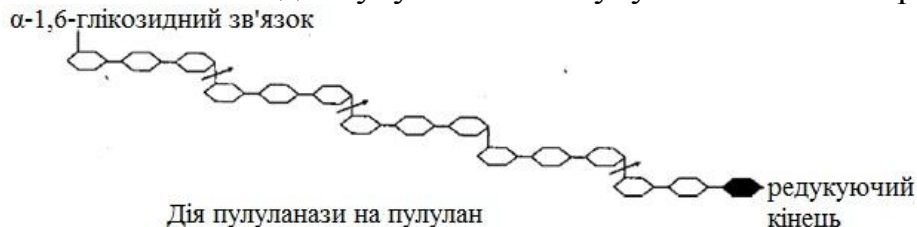
Інулін накопичується як запасний полісахарид у бульбах і коренях рослин, у тому числі у багатьох складноцвітих. Вміст інуліну в % до сухої маси складає: у бульбах топінамбура – 80, коренях цикорію – 75, жоржини – 72, дзвіночків – 45, кульбаби і берізки – 40. Промислове значення має топінамбур, який дає урожай 200...300 ц/га. Сира речовина бульб топінамбура містить приблизно 18% інуліну, що перевищує вміст сахарози в цукровому буряку (11%).

Інулаза міститься в тих же рослинах (топінамбур, цикорій), в яких є присутнім інулін. Активна інулаза продукується *Aspergillus awamori* ВКМ-808 за глибинного культивування. Препарат має високу стабільність до H^+ -іонів і температури. Оптимум рН дії 4,5; оптимум температури – 65°С.

Отримані із інуліну фруктозні сиропи можуть використовуватись в кондитерській промисловості і дієтичному харчуванні.

Пулуланаза (пулулан-6-глюканогідролаза, КФ.3.2.1.41) гідролізує α -1,6-глікозидні зв'язки в пулулані, глікогені, амілопектині і граничному декстрині, що утворюються в результаті дії на амілопектин α - і β -амілаз. Гідроліз відбувається за ендотипом, основний продукт розщеплення пулулану – мальтотріоза.

На наведеній нижче схемі дія пулуланази на пулулан показана стрілками:



Пулуланаза виділена з різних видів бактерій, переважно з бацил і з актиноміцетів. Фермент проявляє максимальну активність за рН 5...7, деякі штами бацил продукують лужну пулуланазу з оптимумом дії за рН 8,5...9. Оптимальна температура – 45...60° С. Стабільність пулулантаз підвищується у присутності іонів Кальцію.

Пулуланаза разом з іншими амілолітичними ферментами застосовується в

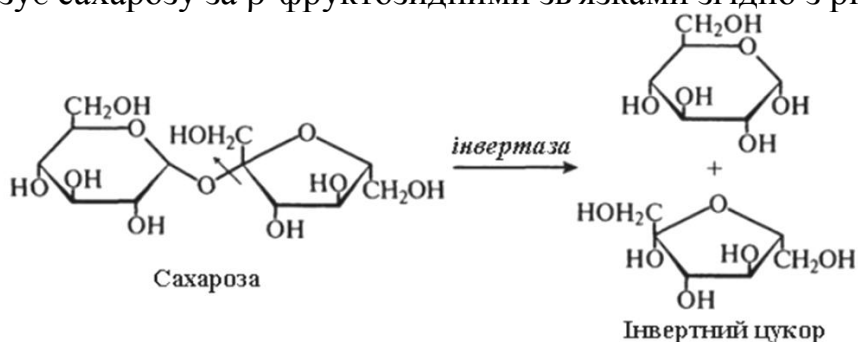
технології цукристих продуктів, що отримуються з крохмалю.

Ізоамілаза (глікоген-6-глюканогідролаза, КФ. 3.2.1.68) гідролізує α -1,6-глікозидні зв'язки в субстратах, що галузяться, за винятком пулулану. Слабо гідролізує α -насичені декстрин. Повністю розщеплює глікозидні зв'язки в точках галуження глікогену.

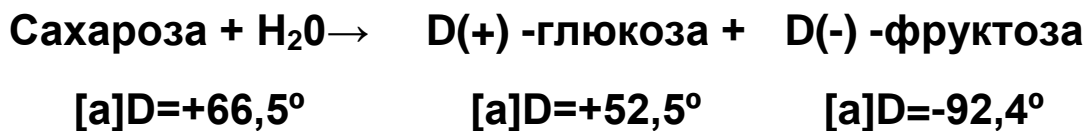
Ізоамілаза виділена з дріжджів, грибів, бактерій. Фермент найбільш активний за рН 3...6 і температури 25...50° С. Використовується у поєднанні з іншими амілазами під час отримання цукристих продуктів з крохмалю.

β -Фруктофуранозідаза (КФ. 3.2.1.26). Інші назви цього ферменту – інвертаза або сахароза.

Для промислового виробництва мають значення ферменти з *S.cerevisiae* і *S. carlsbergensis*. β -Фруктофуранозідазу виділяють з дріжджів шляхом автолізу. Цей фермент гідролізує сахарозу за β -фруктозидними зв'язками згідно з рівнянням:



В результаті дії ферменту на сахарозу виходить суміш еквімолярних кількостей α -глюкози і β -фруктози, що дістала назву «Інвертного цукру». Термін «інверсія» означає зміни, що відбуваються в здатності цукру обертати площину поляризованого світла. Це можна виразити наступною схемою:



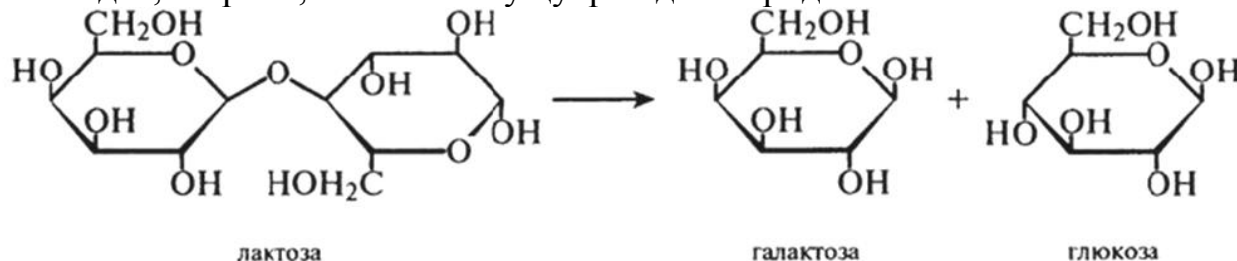
Інвертаза відщепляє кінцевий невідновлюючий β -1,2-связаний залишок фруктози не лише від сахарози, але і від інших олігосахаридів, частково гідролізує інулін. Під час гідролізу рафінози з однієї її молекули утворюється по одній молекулі лактози і фруктози.

Інвертазу виділяють з культур дріжджів і мікроскопічних грибів. Гриби продукують позаклітинну інвертазу. Активними продуцентами інвертази є гриби родів *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Humicola*, *Malbranchea*, *Thermomyces*. Деякі штами цих грибів осмофільні і сахарозотолерантні, вони здатні рости і розвиватися на середовищах з концентрацією сахарози 20...40%.

Інвертаза знаходить широке застосування в харчовій промисловості. Гідроліз концентрованих розчинів сахарози призводить до утворення солодших сиропів. Точка кипіння інвертованих сиропів вища, а точка замерзання нижча, т. до. за інверсії підвищується осмотичний тиск. Моносахариди, що утворилися в результаті дії інвертази, є більше розчинними, не так легко викристалізуються з висококонцентрованих сиропів.

Необхідність гідролізу(інверсії) сахарози виникає під час приготування концентрованих цукрових сиропів, морозива, начинки для цукерок.

β-Галактозίδαза Фермент, який часто називають лактазою, каталізує реакцію гідролітичного відщеплення нередукуючих залишків β -D-галактози в β -галактозидах, зокрема, в молочному цукрі – дисахариді лактози:



Ферментні препарати лактази, що використовуються в харчовій промисловості, отримують за допомогою різних продуцентів: мікроскопічних грибів (*A.oryzae*, *A.niger*), бактерій (*E.coli*, *Lactobacillus*), дріжджів (*S.fragilis*, *S.psedotropicalis*). Усі вони мають різний температурний оптимум, який, проте, знаходиться в межах 37...50°C. Оптимум рН цих ферментів також помітно відрізняється: для бактерійних – $\approx 7,0$; для грибних – $\approx 5,0$; для дріжджової лактази – $\approx 6,0$.

Під час гідролізу лактози в незбираному молоці, знежиреному молоці або в концентратах молока оптимальну активність (за нейтрального рН цих субстратів) проявляє дріжджовий фермент; для сироватки і його концентратів – грибний. Причому в знежиреному молоці або сироватці лактоза гідролізується легша, ніж в цілісному, а пастеризовані субстрати гідролізуються легше, ніж непастеризовані.

β -Галактозίδαза з *E.coli* була отримана в кристалічному стані, її молекулярна маса 850 кД. Вона інгібується деякими металами (Cu, Zn). Відновлюючі агенти (цистеїн, сульфід і сульфід натрію та ін.) активують фермент і здатні долати вплив інгібіторів-металів.

У деяких груп населення (виняток становлять жителі Північної Європи і деяких районів Африки) яскраво виражена непереносимість (інтолерантність) лактози, пов'язана з повним або частковим зникненням у дорослих людей лактазної активності в клітинах кишкового епітелію. У немовлят активність цього ферменту є дуже високою.

Ендополігалактуроназа (КФ.3.2.1.15) і екзополігалактуроназа (КФ.3.2.1.67). Ці два ферменти беруть участь в перетвореннях пектинових речовин разом з іншими пектолітичними ферментами рослинного і мікробного походження.

Ендополігалактуроназа (ендо-ПГ) – фермент, який гідролізує α -1,4-связи в молекулі розчинного пектину (метоксильованої полігалактуронової кислоти), за неврегульованим, довільним механізмом. Зі зростанням ступеня естерифікації полігалактуронової кислоти ступінь і швидкість гідролізу падають, так як для прояву каталітичної активності ферменту потрібні вільні карбоксильні групи. Більшість вивчених ендополігалактуроназ мікроскопічних грибів мають молекулярну масу від 30 до 40 кД. Оптимальні значення рН – 3,8...5,5.

У гідролізі цього типу зв'язку бере участь і інший фермент – екзополігалактуроназа, який послідовно відщеплює молекулу галактуронової кислоти, починаючи з нередукуючого кінця. Ендополігалактуроназа синтезується як грибами, так і деякими видами бактерій. Вони відрізняються за своєю специфічністю до пектинів з різних джерел, кінцевими продуктами реакції, оптимуму рН і іншим властивостям.

Для промислового виробництва ферментних препаратів пектолітичних

ферментів, які є комплексними, в якості продуцентів використовують в основному мікроскопічні (цвілеві) гриби, зокрема, гриби роду *Aspergillus*: *A.niger*, *A.wentii*, *A.oryzae*. Бактерійні ферменти в промислових масштабах не робляться.

Рослинні полігалактуронази є схожими на грибні полігалактуронази. Вони виявлені в широкому спектрі плодів і овочів: помідорах, авокадо, редисці, огірках, яблуках, грушах, цитрусових та ін. Усі вони проявляють активність за природних значень рН плодів.

Застосування препаратів пектолітичних ферментів в промисловості є досить широким. Вони використовуються у виробництві фруктових сокових концентратів і екстрактів, у освітленні соків і вин, у виробництві фруктових і овочевих пюре і нектарів.

Целюлітичні ферменти. Целюлоза є одним з природних полімерів, що найважче піддаються гідролізу. У організмі вищих тварин і людини не синтезуються ферменти, що гідролізують целюлозу. Біодеградацію целюлози здійснюють ферменти мікроорганізмів. Мікрофлора товстого кишечника людини ферментує целюлозу овочів і фруктів повністю. Грубіша целюлоза, що наприклад, входить в препарати харчових волокон, розщеплюється на 0...70%.

У гідролізі целюлози приймають участь три основні види ферментів:

– ендо- β -1,4-глюканази (КФ.3.2.1.4), які каталізують неврегульоване розщеплення целюлозних молекул на великі фрагменти;

– екзо- β -1,4-глюканази, або целюлобіогідролази (КФ.3.2.1.91), в результаті дії яких від нередукуючого кінця целюлозних молекул або їх ферментів відщеплюється целобіоза;

– целобіози, або β -глюкозидази (КФ.3.2.1.21), які каталізують гідроліз целобіози і, з меншою швидкістю, – невеликих целоолігосахаридів, з утворенням глюкози.

Деякі мікроорганізми синтезують екзо- β -1,4-глюкозидазу (КФ.3.2.1.74), під дією якої від нередукуючого кінця целюлозних субстратів відщеплюється глюкоза.

Доведено, що різні ферменти, що гідролізують високовпорядковану целюлозу, діють в синергізмі (рисунок 7.2).

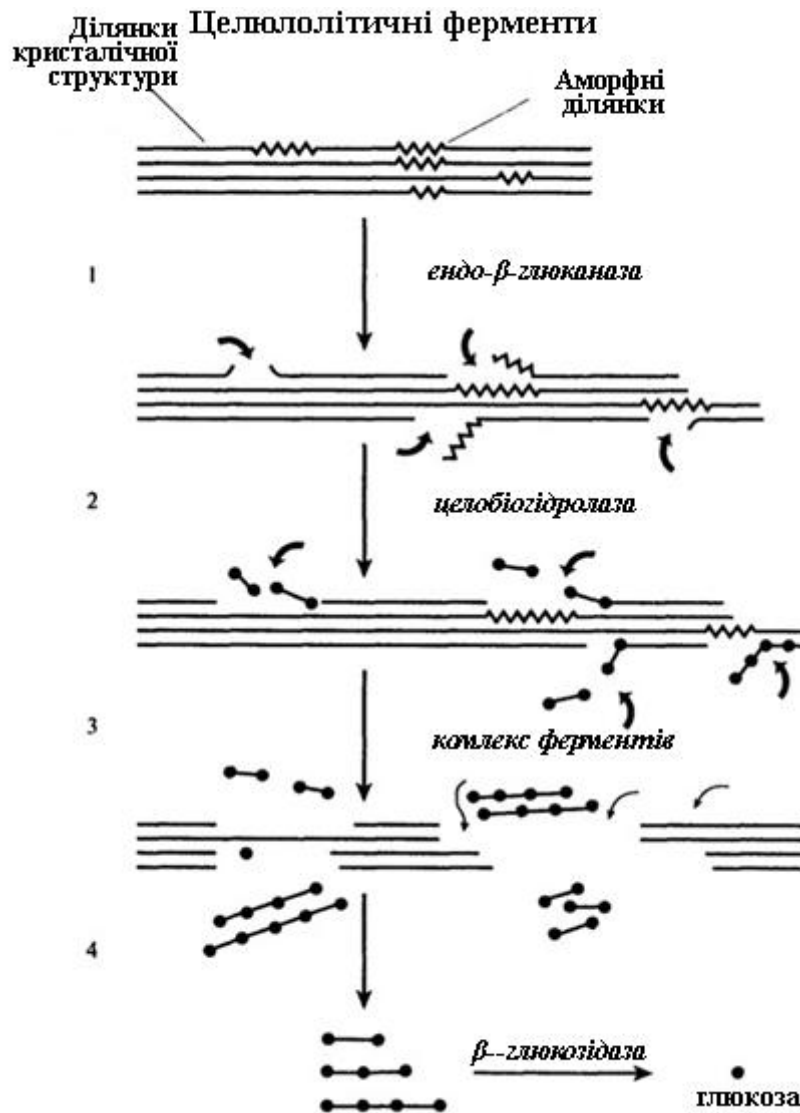


Рисунок 7.2 – Схема ферментативного гідролізу целюлози

Целюлазні комплекси мікроорганізмів і вищих базидіальних грибів включають до 20 ферментних білків, серед яких, як правило, є і ендо-, і екзо-ферменти.

Гідроліз целюлози асоційованими бактерійними целюлазами має місце в рубці жуйних тварин. У рубцевій рідині лише $\approx 5\%$ целюлаз знаходяться у вільному стані, інша частина представлена асоціатами. У гідролізі целюлози приймають участь різні бактерії, що населяють рубець. За 6...8 год перебування в цьому відділі шлунку целюлоза розщеплюється на 40...50%.

Повнота гідролізу целюлози залежить від ряду факторів, серед яких наступні: ступінь кристалічності субстрату, величина його питомої поверхні, склад ферментативного комплексу, що використовується для гідролізу, і властивості його компонентів.

Нативна целюлоза має дуже міцну структуру і важко гідролізується. Існує обернена залежність швидкості гідролізу від відсотка кристалічності. Для збільшення доступності целюлози для дії ферментів її піддають подрібненню. Таким чином знижується розмір частинок, збільшується питома поверхня субстрату і частка аморфної частини. За сильної механічної дії може навіть знизитись і ступінь полімеризації целюлози. Швидкість гідролізу целюлози прямо пропорційна величині питомої поверхні, вона збільшується в міру зниження розміру частинок і

ступеня полімеризації целюлози.

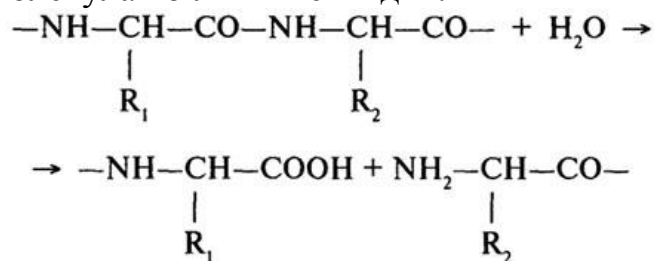
Для гідролізу целюлози використовуються комплексні ферментні препарати, що виділяються з культур мікроскопічних грибів і актиноміцетів і які проявляють ендоглюканазну, целобіогідролазну і целобіазну активність. Окремі компоненти целюлазних комплексів грибів і актиноміцетів проявляють найбільшу активність за рН від 3,7 до 5,5, а комплекси в цілому – за рН 4,5...5,5. Оптимальна температура дії окремих компонентів – від 45 до 80°C, комплексів – 50...60°C. Деякі вищі базидіоміцети синтезують целюлази з оптимумом за рН 3.

Застосування целюлітичних ферментів представляє великий інтерес, оскільки ферментативний гідроліз целюлозовмісних матеріалів (деревина, торф, сільськогосподарські і міські відходи) може забезпечити отримання різних біотехнологічних продуктів (глюкози, етанолу, ацетону, мікробної біомаси).

Протеази (пептидгідролази)

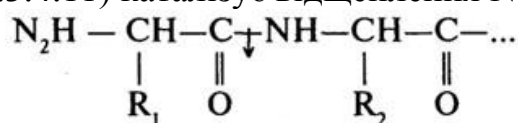
Білок і пептиди розщеплюють ферменти, що об'єднані в підклас пептидгідролаз (КФ. 3.4.). Їх називають також протеазами, протеолітичними ферментами.

Основною реакцією, що каталізується протеолітичними ферментами, є гідроліз пептидного зв'язку в молекулах білків і пептидів :

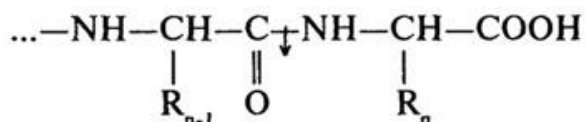


Протеази поділяють на ендо- і екзопептидази. Ферменти першої групи (ендопептидази) можуть гідролізувати глибинні пептидні зв'язки і розщеплювати молекулу білку на дрібніші фрагменти; ферменти другої групи (екзопептидази) не можуть гідролізувати пептидні зв'язки, що знаходяться в середині ланцюга, і діють або з карбоксильного, або з амінного кінця ланцюга, відщеплюючи послідовно одну за іншою кінцеві амінокислоти. У зв'язку з цим **екзопептидази** піділяють на амінопептидазу, карбоксипептидазу і дипептидазу.

Амінопептидаза (КФ.3.4.11) каталізує відщеплення N-кінцевих амінокислот:



Карбоксипептидаза (КФ.3.4.12) каталізує відщеплення C-кінцевих амінокислот.



Дипептидаза (КФ.3.4.13) гідролізує дипептиди.

Дипептидилпептидази (КФ. 3.4.14) і пептидилдипептидази (КФ.3.4.15) каталізують відщеплення дипептидов відповідно від N- кінця і від C-конца поліпептидного ланцюга.

В той же час ендопептидази (протеїнази) поділені на підгрупи, починаючи з підпідкласу 3.4.21, в першу чергу на основі каталітичного механізму (будови активного центру); особливості специфічності використовуються тільки для

ідентифікації індивідуальних ферментів в межах підкласу:

- серинові протеїнази (КФ. 3.4.21), в активному центрі яких функціонує залишок серину і гістидину;
- тіолові (цистеїнові) протеїнази (КФ.3.4.22), містять в активному центрі SH-групу залишку цистеїну;
- кислі (карбоксильні) протеїнази (КФ.3.4.23), в активному центрі містять COOH-групу залишку аспарагінової кислоти;
- металопротеїнази (КФ.3.4.24), містять в активному центрі метал, необхідний для прояву їх каталітичної активності.

Група протеїназ, про механізм дії яких нічого невідомо, віднесена до підкласу 3.4.99.

Схема класифікації дана на рисунку 7.3

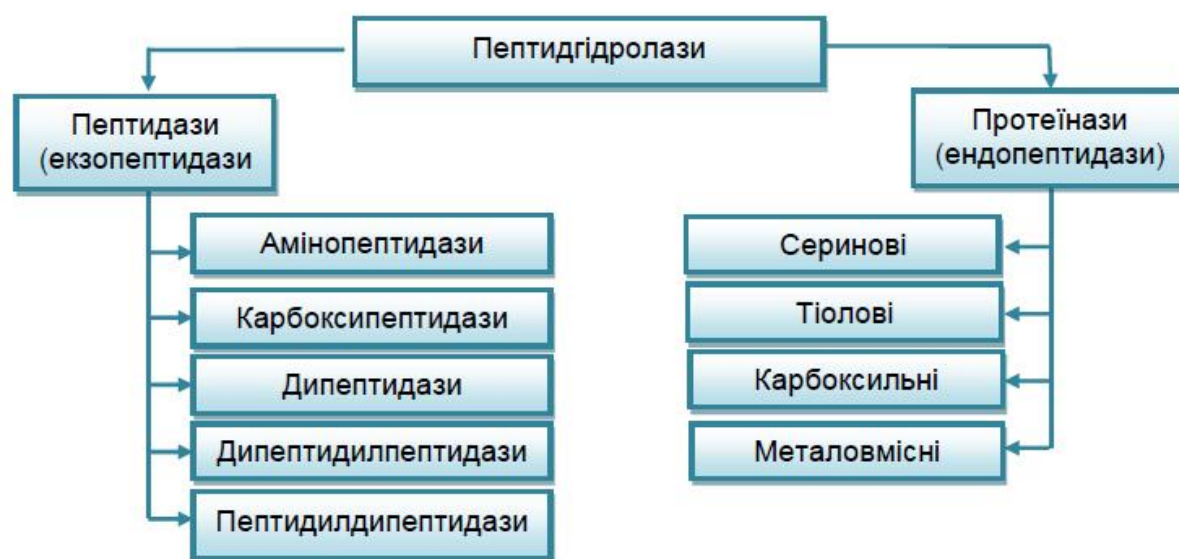


Рисунок 7.3 – Схема класифікації пептидгідролаз

Швидкість ферментативного гідролізу білкових сполук визначається наявністю в них пептидних зв'язків, специфічних для дії ферменту, а також просторовою структурою субстрату.

На доступність пептидних зв'язків гідролізу впливають вторинна, третинна і четвертинна структура білків. Білки можуть мати один або два типи впорядкованих вторинних структур (α -спіральну і β -складчасту), що представлені в різних поєднаннях і охоплюють більш менш значну частину поліпептидного ланцюга. У впорядкованих структурах певні ділянки поліпептидного ланцюга екрановані і недоступні дії ферментів. Чим вище ступінь впорядкованості структури, тим менш білок схильний до протеолізу.

Третинна структура білку, його геометрична форма визначає співвідношення експонованої і екранованої частин молекули (тобто доступною і недоступною протеолізу).

Найменш доступні для протеолізу є молекули з найменшою питомою поверхнею, тобто що наближаються за формою до кулі.

Четвертинну структуру мають білкові молекули, що складаються з субодиниць. Останні можуть бути асоційовані за рахунок ковалентних, іонних і водневих зв'язків. Асоціація субодиниць знижує відносну величину експонованої частини

молекули, збільшує її конформаційну стабільність за рахунок внутрішньомолекулярних взаємодій. Асоційовані молекули є менш доступними для дії ферментів, ніж дисоційовані.

Денатурація білків супроводжується розгортанням поліпептидного ланцюга, демаскуванням раніше екранованих груп. Знімаються обмеження доступності субстрату, що зумовлені вторинною, третинною четвертинною структурою. Денатуровані білки гідролізуються швидше і повніше ніж нативні.

Протеази, що мають технологічне значення

Рослинні протеази. Папаїн (КФ.3.4.22.2) і хімопапаїн (КФ.3.4.22.6). Папаїн є найбільш вживаним у виробництві протеолітичним ферментом. Ферменти папаїн і хімопапаїн є істинними ферментами латексу плодів динного дерева (*Carica papaya*).

Ці ферменти відносяться до групи тілових протеїназ, характерною особливістю яких є те, що вони активуються сульфгідрильними сполуками – відновленим глутатіоном, цистеїном.

Папаїн і хімопапаїн отримані в кристалічному стані; їх молекулярна маса 20,7 і 36,0 кД відповідно, а ІЕТ дорівнюють 8,75 для папаїну і 10,1 для хімопапаїну. Оптимальна зона рН для дії папаїну залежить від природи гідролізованого білку і може бути слабкислою, нейтральною або слаболужною. Папаїн має досить широку специфічність. Він переважно гідролізує другий пептидний зв'язок, що знаходиться за карбоксильною групою фенілаланіну.

Ферментні препарати на основі папаїну випускаються з різним ступенем очищення. Можливості їх використання великі: шкіряна промисловість (для видалення волосся і м'якшення шкіри); парфумерія (добавки в креми, лосьйони, зубні пасти); виробництво синтетичних миючих засобів (видалення забруднень білкової природи); медицина (лікування запальних процесів, опіків, тромбозів та ін.); харчова промисловість (виноробство, пивоваріння, виробництво спирту, хлібопечення, сироваріння та ін.).

Фіцин (КФ.3.4.22.3) і **бромелаїн** (КФ.3.4.22.5). Фіцин виділяють з молочного соку фікусових рослин, наприклад, інжиру (*Ficus carica*). Так само, як і папаїн, він відноситься до тілових протеїназ. Ще один тіловий фермент – бромелаїн – отримують зі свіжого соку ананасу (*Bromeliaceae*).

Обидва ці ферменти мають подібність з папаїном, проявляють найбільшу активність в нейтральній зоні рН, мають широку специфічність, переважно розщеплюють пептидні зв'язки, утворені позитивно зарядженими амінокислотами.

Використання бромелаїна і фіцину аналогічно використанню папаїну; ці ферменти застосовують також для видалення білкової муті в пиві і для м'якшення м'яса.

Протеолітичні ферменти насіння рослин. У насінні злакових і бобових культур міститься цілий комплекс протеолітичних ферментів, що беруть участь в розщеплюванні запасних білків до амінокислот в процесі проростання насіння. У насінні, що покоїться, стан білкового комплексу характеризується високою стабільністю і автоліз у водних суспензіях виражений слабо.

З насіння пшениці було виділено декілька типів протеолітичних ферментів, що відрізняються за оптимумом рН : кислі протеїнази з оптимумом рН 3,7...4,0; нейтральні протеїнази з оптимумом рН 6,5...7,0; лужні протеїнази з оптимумом рН > 8,0.

З трьох груп протеїназ найбільшої уваги технологів заслуговують нейтральні протеїнази. За активністю вони у декілька разів перевершують кислі і в тісті здатні ефективно розщеплювати білки клейковини. Одна з особливостей нейтральних протеїназ полягає в тому, що вони не розчиняються у водних, сольових і буферних розчинах. Вони міцно зв'язані з білками комплексу клейковини і витягаються за часткового розчинення клейковини в лужному розчині. Таким чином, в дозрілому насінні пшениці нейтральні протеїнази і їх білкові інгібітори утворюють єдиний неактивний комплекс, з'єднаний з клейковиною. Співвідношення активності протеїназ і їх інгібіторів в дозрілому зерні визначає стабільність білкового комплексу, його стійкість в процесі тістоведення.

Нейтральні протеїнази інгібуються хлоридом натрію, фенольними сполуками, ароматичними амінокислотами, продуктами сахаро-аміної реакції (меланоїдинами). Хлорид натрію є обов'язковим компонентом рецептури, так як знижує активність нейтральних протеїназ і відповідно інтенсивність автолізу на 60...70%. В залежності від якості борошна і стану її комплексу клейковини технолог може варіювати час внесення солі і тим самим регулювати інтенсивність протеоліза. Під час переробки слабкого борошна необхідно якомога раніше вводити сіль, тоді як для борошна з надмірно міцною клейковиною бажано активізувати протеоліз, і сіль слід вносити на пізніших стадіях.

Протеази тваринного походження. Протеазам тваринного походження належить величезна роль в процесах травлення.

Трипсин (КФ. 3.4.21.4). Трипсин – серинова протеїназа, отримана в кристалічній формі. Молекулярна маса $\approx 23,8$ кД. ІЕТ 10,6; оптимум рН дії знаходиться між 7,0...9,0 для білків і синтетичних субстратів. Трипсин проявляє високу специфічність до певних пептидних зв'язків. Він здійснює гідроліз пептидних зв'язків, утворених карбоксильними групами аргініну і лізину.

Високоочищений трипсин застосовується для медичних цілей. Це одна з головних протеаз підшлункової залози, яка у вигляді неочищеного панкреатину знаходить деяке застосування в харчовій промисловості у виробництва гідролізату.

Хімотрипсин (КФ. 3.4.21.1). Хімотрипсин – протеолітичний фермент, що секритується підшлунковою залозою в тонкий кишечник у вигляді неактивного попередника, що називається хімотрипсиногеном.

У активному центрі хімотрипсину міститься залишок гістидину (57), аспарагінової кислоти (102) і залишок серину (195). Молекулярна маса ≈ 225 кД. ІЕТ точка 8,3; оптимум рН в межах 7,0...9,0, що узгоджується з природними умовами його дії. Специфічність хімотрипсину полягає в тому, що він переважно гідролізує пептидні зв'язки, утворені ароматичними амінокислотами: тирозином, триптофаном, фенілаланіном.

Цей фермент не застосовується в харчовій промисловості сам по собі, але є складовою частиною комплексних препаратів панкреатину.

Пепсин (КФ. 3.4.23.1). Пепсин виробляється слизовою оболонкою шлунку у вигляді пепсиногену, який перетворюється на активний пепсин під дією HCl або аутокаталітичним шляхом розщеплення одного пептидного зв'язку. Фермент отриманий в кристалічному виді, його молекулярна маса 35,0 кД, оптимум рН дії 1,8.

Пепсин є кислую (карбоксильною) протеїназой. Його специфічність

виражається в переважному гідролізі пептидних зв'язків, утворених групами амінів фенілаланіну і тирозину.

Пепсин має величезне значення як травний фермент, він входить до складу лікарських ферментних препаратів, тонізуючих засобів, жувальної гумки. У харчовій промисловості пепсин використовують для згортання казеїну молока і для розчинення білкової мути в пиві.

Ренін (КФ. 3.4.23.4). Цей фермент, що має багато подібності з пепсином, міститься в соку четвертого відділу шлунку телят. Ренін утворюється з попередника – прореніну. Його молекулярна маса $\approx 40,0$ кД, ІЕТ $\approx 4,5$. Оптимум рН дії ферменту 3,7.

Ренін є потужною протеазою, що здійснює згортання молока; він є основним компонентом неочищених екстрактів і комплексних промислових препаратів, що використовуються для цієї мети.

Казеїн молока (78% усіх азотистих речовин молока) є фосфопротеїдом, що містить $\approx 6-10\%$ вуглеводів. Він не осаджується іонами Ca^{+2} ; дія реніну призводить до утворення макроглікопептиду і пара-х-казеїну. Останній осаджується у присутності іонів Ca^{+2} і сприяє осадженню інших фракцій казеїну.

Мікробні протеази. Число мікроорганізмів, що продукують протеази, є надзвичайно великим. Мікробні протеази (грибні і бактерійні) знаходять широке застосування в різних галузях промисловості. Серед них є ферменти, що мають оптимум в нейтральній, кислій і лужній зонах рН; деякі з них проявляють трипсиноподібну дію, інші є пепсиноподібними ферментами, треті – тіоловими, четверті мають пептидазну активність і т. д.

Найбільшого застосування знайшли лужна серинова протеаза з *Bacillus licheniformis*, яка використовується в миючих засобах; протеаза з *Mucor*, яка замінила телячі сичуги у виробництві сиру, а також грибна протеаза з *A. oryzae* (у комплексі з амілазою), що використовується в хлібопеченні.

Протеази – найбільш важливі промислові ферменти. Рівень споживання препаратів мікробних протеаз $\approx 40\%$ від усіх використовуваних ферментів.

Субтилізін Карлсберга (КФ.3.4.21.14). Кристалічна форма цього ферменту уперше була отримана в 1952 р., і відтоді субтилізін є найбільш важливою промислово використовуваною мікробною протеазою. Він продукується *B. subtilis* і *B. licheniformis*.

Цей фермент складається з одного поліпептидного ланцюга (214 амінокислотних залишків), серед амінокислот відсутній цистеїн. Молекулярна маса ферменту – 27,3 кД, ІЕТ 9,4; оптимум рН 8,0...9,0. Фермент відрізняється високою рН-стабільністю в діапазоні від 5,0 до 11,0.

Субтилізін Карлсберга є сериновою протеїназою, має широку специфічність, прийнятніше гідролізує пептидні зв'язки, утворені ароматичними амінокислотами.

Реніноподібні кислі протеази. Найбільш важливими з практичної точки зору є кислі протеази, що використовуються у виробництві сирів, і які утворюються із культури *Mucor pusillus* і *Mucor mieher*.

Нейтральні протеази аспергілових грибів. З культури *A. oryzae* були виділені дві нейтральних металопротеїнази.

Протеази з різних штамів *A. oryzae* або з одних штамів, але що ростуть за різних умов, неоднаково впливають на процес хлібопечення навіть у тому випадку,

якщо доза ферменту є стандартизованою. Це пояснюється тим, що промислові препарати містять різні кількості протеолітичних компонентів з *A. oryzae*, а також впливом різноманітних зовнішніх і внутрішніх чинників на протеоліз білків борошна.

7.4 Ферментні препарати

Під час переробки різних видів органічної сировини використовуються ферменти рослинного, мікробного і тваринного походження. Рослинні ферменти специфічні відносно своїх природних субстратів, що визначає високу ефективність їх дії на рослинну сировину. У мікробному світі можна знайти продуцента майже всіх ферментів, що приймають участь в кругообігу органічних речовин. Це пояснює широке застосування мікробних ферментів харчовій промисловості і кормовиробництві. З тваринної сировини отримують обмежений асортимент ферментних препаратів які, як дорожчі, застосовуються рідше за мікробних.

Ферментні препарати на відміну від ферментів містять окрім активного ферменту безліч баластних речовин, у тому числі і інших білків. Крім того, більшість ферментних препаратів є комплексними, тобто окрім основного ферменту, що має найбільшу активність, до його складу входять інші супутні ферменти. Проте існують препарати й індивідуальних ферментів.

Застосування ферментних препаратів в галузях харчової промисловості дозволяє інтенсифікувати технологічні процеси, покращувати якість готової продукції, збільшувати її вихід, а також заощадити цінну харчову сировину.

Ферментні препарати повинні задовольняти вимогам, що пред'являються конкретними технологіями не лише за типом каталізованої реакції, але і відносно умов їх дії : рН, температури, стабільності, присутності активаторів і інгібіторів, тобто тих чинників, які зумовлюють ефективність дії препарату в цьому середовищі і дозволяють правильно визначити технологічні режими його застосування.

В залежності від мети застосування до ферментних препаратів пред'являються певні вимоги не лише відносно складу ферментів і оптимальних умов їх дії, але і відносно ступеня очищення, вживаних наповнювачів, вартості і ряду інших параметрів.

Дуже важливим моментом є оцінка безпеки ферментних препаратів, і в першу чергу це стосується мікробних ферментних препаратів, які вимагають ретельного хімічного, мікробіологічного і токсикологічного контролю. Особливе місце займають ферментні препарати, що отримуються з генетично модифікованих мікроорганізмів. Основними ферментними препаратами, отриманими методами генної інженерії і дозволеними до застосування в харчовій промисловості, є: α -амилаза з *B.stearothermophilus*, експресована у *B.subtilis*; α -амилаза з *B.megaterium*, експресована у *B. subtilis*; хімозин А, отриманий з штаму *E.coli* К-12, що містить ген телячого прохімозину А.

Нині у світі виробляється велика кількість ферментних препаратів для різних галузей харчової промисловості, що використовуються на різних стадіях технологічного процесу. Різні фірми випускають ферментні препарати під різними комерційними (торговими) назвами. Проте робота з пошуку нових продуцентів, створенню нових препаратів пролонгованої дії, очищенню ферментних препаратів, підвищенню їх стабільності і т. п. ведеться дуже інтенсивно.

Продуценти та їх культивування

До мікроорганізмів – продуцентів ферментів – пред'являються наступні вимоги: наявність високої ферментативної активності; переважний синтез ферменту або групи ферментів, що діють на певний субстрат; генетична стабільність за ознакою синтезу ферменту або ферментів; досить висока швидкість росту; здатність рости на середовищах з доступними і недорогими джерелами живлення.

Культивування продуцентів ферментів проводяться в умовах стерильності (глибинний процес) або максимально можливого наближення до них (твердофазний процес).

Ферментна промисловість випускає великий асортимент препаратів мікробного походження, продуцентами яких є представники різних таксономічних груп. Велика частина валової кількості ферментів, особливо гідролітичних, виробляється на основі культивування бацил (передусім *B. subtilis*), мікроскопічних грибів р.р. *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, а також актиноміцетів р.р. *Actinomices*, *Streptomices*. Найчастіше використовують мезофільні штами аеробних мікроорганізмів.

Переважаючим способом культивування є глибинний, заснований на вирощуванні продуцентів в стерильних рідких середовищах з примусовою аерацією (для аеробних форм) і перемішуванням середовища, за автоматичного регулювання параметрів процесу, таких як температура, рН середовища, її редокс-потенціал, концентрація розчиненого кисню і ін.

Разом з глибинним застосовується твердофазний спосіб культивування, коли культури продуцентів вирощують на зволжених і простерилізованих твердих середовищах, таких як висівки, буряковий жом, подрібнену целюлозовмісну сировину, солодові паростки та ін. Твердофазне культивування складніше регулювати, ніж глибинний процес. Перевагою твердофазного процесу є те, що умови культивування максимально наближені до природних, в яких повністю реалізується біопотенціал мікроорганізмів.

Твердофазна культура добре аерується. У кінці ферментації отримують культуру у формі, зручній для виділення ферментних препаратів.

Глибинне культивування використовується як для аеробних, так і для анаеробних продуцентів, твердофазне – тільки для аеробних, саме для мікроскопічних і вищих базидальних грибів.

Одержання ферментних препаратів

Ферментна промисловість випускає препарати різного ступеня очищення. Багато видів вітчизняних ферментних препаратів мають назви і індекси. Назва ферментного препарату включає назву основного ферменту і назву мікроорганізму-продуцента, із закінченням "-ин". Наприклад: амілоризин – основний фермент – амілаза, продуцент *Aspergillus oryzae*; протосубтилін – основний фермент – протеаза, продуцент *Bacillus subtilis*. Окрім цього, в назві обов'язково відбивається спосіб культивування мікроорганізму: Г – глибинне; П – поверхневе, а також ступінь очищення – Х(2Х; 3Х; 10Х; 15Х; 20Х).

Індексом ГХ позначається неочищена культуральна рідина продуцента ферменту. Препарати ГХ використовуються переважно на місці вироблення. Так, в спиртовому виробництві застосовують культуральну рідину продуцентів амілолітичних і целюлітичних ферментів, що отримуються у ферментних цехах спиртзаводів.

У харчових виробництвах препарати ГХ придатні лише в технологічних процесах, де виключено попадання препарату в готовий продукт, наприклад, у виробництві спирту, де ферментні препарати видаляються з продукту в процесах відгону і ректифікації.

Препарати з індексом ГЗХ отримують шляхом розпилювального висушування концентрованої культуральної рідини. Концентрація проводиться методом вакуум-випарювання за температури, що не викликає інактивації ферментів (зазвичай не вище 30°C).

Препарати з індексом ГЗХ є неочищеними. Вони мають високий ступінь мікробного обсіменіння. Це обмежує сферу їх застосування. У харчовій промисловості препарати ГЗХ використовуються в тих же технологіях, що і ГХ. У сільському господарстві препарати ГЗХ широко застосовуються для обробки кормів з метою підвищення їх засвоюваності.

Індекс Г10Х мають препарати, отримані шляхом осадження органічними розчинниками з концентрованих фільтратів культуральної рідини. Перед фільтрацією культуральну рідину обробляють мінеральними або органічними коагулянтами, що дозволяє в процесі розділення фаз звільнити фільтрат від біомаси мікроорганізмів, баластних білків, полісахаридів, нуклеїнових кислот. Фільтрат концентрують вакуум-випарюванням, додаючи за необхідності стабілізуючі агенти.

Препарати Г10Х мають значно більш високу чистоту, ніж ГХ, ГЗХ. Сфера застосування препаратів Г10Х охоплює різні харчові виробництва, галузі легкої і хімічної промисловості.

Препарати з індексом Г20Х отримують із застосуванням ультрафільтрації – способу концентрації, заснованої на розділенні речовин з різною молекулярною масою за допомогою напівпроникних мембран з певним розміром пор. Ультрафільтрації піддають заздалегідь очищені ферментні розчини, вільні від клітин мікроорганізмів і зависі.

З ультраконцентратів отримують рідкі і сухі форми ферментних препаратів. Рідкі форми стабілізують консервантами, наприклад, бензойною кислотою. Сухі форми отримують шляхом розпилювального висушування. Перед висушуванням в концентрат вносять стабілізатори і наповнювачі.

Препарати Г20Х застосовують у виробництві харчових продуктів і напоїв, в кормовиробництві, у складі лікарських засобів для лікування захворювань, пов'язаних з ферментною недостатністю.

Препарати з індексом Пх є висушеними культурами грибів – продуцентів ферментів, отриманими під час твердофазного культивування. Препарати Пх зберігають повний ферментативний комплекс продуцентів. Вони є неочищеними і мають високе мікробне обсіменіння. Застосовуються аналогічно препаратами ГЗх.

Препарати з індексами П10Х і П25Х отримують зі свіжих або висушених твердофазних культур грибів за наступною схемою: водна екстракція ферментів з культури гриба, відділення екстракту, осадження ферментів з екстракту етиловим або ізопропіловим спиртом, відділення ферментного осаду, суспендування осаду у воді, добавляння до суспензії стабілізаторів і наповнювачів, розпорошувальне висушування. Препарати П10х застосовуються аналогічно Г10Х, П25Х – аналогічно Г20Х.

Препарати з індексом П20Х отримують за схемою: екстракція ферментів з

твердофазної культури, стерилізуюча фільтрація екстракту, ультрафільтрація, стандартизація і стабілізація ультраконцентрату розпилювальне висушування. Препарати застосовують аналогічно Г20Х.

Перераховані види ферментних препаратів відносяться до так званих розчинних, тобто до препаратів, активна частина яких розчиняється у водному середовищі. Після закінчення ферментативної обробки субстрату розчинний препарат залишається в реакційному середовищі і повторно не використовується.

Разом з розчинними випускають також іммобілізовані ферменти. Іммобілізація – це включення об'єкту в ізольовану фазу, яка відокремлена від фази вільного розчину, але здатна з нею обмінюватися молекулами (субстратів, ефекторів).

Іммобілізовані ферменти отримують шляхом з'єднання з носіями розчинних ферментів або клітин мікроорганізмів, що мають ферментативну активність. Найбільш поширені способи з'єднання – це сорбція на носії (наприклад, у ферментному препараті іммобілізованого папаїну носієм є нейлонове полотно), ковалентне з'єднання і включення в структуру гелів-носіїв.

Іммобілізація наближає умови функціонування ферментів до природних. У природі велика частина ферментів асоційована із структурами живих організмів або елементами довкілля, що важливо для прояву активності ферментів і їх стабільності.

Іммобілізовані ферменти мають ряд переваг перед розчинними під час проведення процесів промислового біокаталізу. Іммобілізовані ферменти можна вилучити з реакційного середовища, що дозволяє контролювати хід ферментативної реакції і багаторазово використовувати ферментні препарати. Каталітичний процес можна проводити безперервно, пропускаючи розчини субстратів через реактори з іммобілізованими ферментами. Продукти реакції не забруднюються домішками ферментних препаратів. Іммобілізовані ферменти мають високу операційну стабільність, а їх каталітичні властивості можна модифікувати, змінюючи спосіб з'єднання і вид носія.

Застосування іммобілізованих ферментів дозволило вирішити задачу створення великих промислових біокаталітичних процесів, за допомогою яких роблять амінокислоти, органічні кислоти, органічні розчинники, метан, антибіотики, гормональні препарати, роблять очищення стічних вод і водойм, біоконверсію органічних відходів.

7.5 Застосування ферментів в харчових технологіях

Ферментні препарати в хлібопечінні

Ферментні препарати – суміші, які містять активний фермент, безліч баластних речовин, у тому числі і інших білків.

Комплексні ферментні препарати - крім основного ферменту, що має найбільшу активність, містять інші супутні ферменти

Вимоги до ферментних препаратів: склад, оптимальні умови їх дії, ступінь очищення, наповнювачі, вартість та ін. параметри.

Назва ферментного препарату

ФП: назва основного ферменту + назва мікроорганізму-продуцента + закінчення “-ин”.

Амілоризин:

– основний фермент – амілаза,

– продуцент *Aspergillus oryzae*;

Протосубтилін:

основний фермент – протеаза,

– продуцент *Bacillus subtilis*.

Ферментна промисловість випускає препарати різного ступеня очищення тому, в назві обов'язково відбивається спосіб культивування мікроорганізму :

– Г – глибинне;

– П – поверхневе,

а також ступінь очищення – Х(2Х; 3Х; 10Х; 15Х; 20Х).

Препарати з індексом Г3Х є неочищеними, мають високий ступінь мікробного обсіменіння, широко застосовуються для обробки кормів з метою підвищення їх засвоюваності.

Препарати Г10Х мають значно більш високу чистоту, ніж ГХ, Г3Х, використовуються в різних харчових виробництвах.

Препарати з індексом Г20Х одержують із застосуванням ультрафільтрації, їх застосовують у виробництві харчових продуктів і напоїв, в кормовиробництві.

Ферментні препарати як поліпшувачі борошна

Ферментні препарати (ФП) – це поліпшувачі, що прискорюють біохімічні процеси під час приготування різних видів тіста.

Регулювати біохімічні процеси формування властивостей дріжджового тіста і якості готових виробів.

Класифікація ферментних препаратів



Амілолітичні ферментні препарати

Амілолітичні ФП використовуються під час виробництва дріжджового тіста з метою:

– коригування властивостей борошна зі зниженою газо- і цукроутворювальною здатністю;

– інтенсифікації процесів дозрівання тіста;

- покращення якості, смаку і запаху виробів, які виготовляються прискореними способами;
- гальмування процесів черствіння виробів.

Амілолітичні ферментні препарати: механізм дії

Механізм дії: розщеплюють крохмаль до мальтози і декстрину, завдяки чому:

- інтенсифікується процес спиртового бродіння,
- скорочуються процеси дозрівання напівфабрикатів,
- покращується забарвлення і аромат виробів,
- гальмуються процеси черствіння

Амілолітичні препарати: основні ферменти

В амілолітичних препаратах основним ферментом є α -амілаза, продуцентами якої є штами грибів *Aspergillus oryzae* і бактерії *Bacillus subtilis*.

Амілолітичні препарати (таблиця 7.1):

- амілоризин (α -амілази+протеаза),
- амілоsubтилін (α -амілази+протеаза і β -глюканаза)

Використання: для борошна з пружною, малоеластичною клейковиною, а також зі зниженою цукроутворювальною здатністю.

Таблиця 7.1 – Характеристика ферментних препаратів амілолітичної дії

Препарат	Продуцент	Ферменти, що містяться	Оптимальні умови дії	Дозування, г/100 кг борошна
<i>Препарати вітчизняного виробництва</i>				
Амілоризин П10х	Плісневий грибок <i>Aspergillus oryzae</i>	α -амілаза, протеази	pH 4,5...5,4, t = 40...45°C	1,5...2,5
Амілоsubтилін Г10х	Бактерії <i>Bacillus subtilis</i>	α -Амілаза, β -глюканаза, протеаза	pH 5,4...6,2, t = 50...65°C	0,06...0,10
Глюкоамілаза очищена	Плісневий грибок <i>Aspergillus awamori</i>	Глюкоамілаза	pH 3,0...5,5, t = 55...60°C	0,0003... 0,0010
<i>Ферментні препарати фірми "Новозаймс А/С" (Данія)</i>				
Фунгаміл БГ (Fungamil BG)	Плісневий грибок <i>Aspergillus oryzae</i>	Очищена α -амілаза (аналог амілоризину)	pH 4,5... 5,0 t = 53...55°C	0,2...1,0

Протеолітичні ферментні препарати

Протеолітичні ферментні препарати (таблиця 7.2) каталізують розщеплення білків за місцем пептидних зв'язків, послаблюючи тим самим клейковинний каркас тіста; сприяють накопиченню низькомолекулярних азотних речовини, які є поживними речовинами для дріжджів, унаслідок чого посилюється процес спиртового бродіння в тісті.

Використання:

- для виготовлення виробів із дріжджового тіста під час переробки борошна з надмірно сильною або короткорваною клейковиною;

– під час виробництва прісного листового тіста, зтяжного печива, галет, крекерів для надання необхідних реологічних властивостей напівфабрикатам, які піддаються багаторазовому розкачуванню і відлежуванню.

Напр., бісквітні напівфабрикати, що виготовлені з добавкою ФП, відрізняються еластичністю, добре згортаються, не тріскаються)

Таблиця 7.2 – Характеристика ФП протеолітичної дії

Препарат	Продуцент	Ферменти, що містяться	Оптимальні умови дії	Дозування, г/100 кг борошна
Протосубтилін Г10х	Bacillus subtilis	Протеаза	pH 7,0...7,5; t = 50 ⁰ C	0,002... 0,010
Проторизин П10х	Плісневий грибок Aspergillus oryzae	Протеаза	pH 5,0...7,0; t = 45...50 ⁰ C	-»-
Нейтраза 5,0 БГ (Neutrasa 5,0 BG) “Новозаймс А/С” (Данія)	Селективний штам бактерій Bacillus subtilis	Протеаза	pH 5,5...7,5 t = 45...55 ⁰ C	0,1...0,2

Ферментні препарати із геміцелюлазною активністю

Ферментні препарати з геміцелюлазною активністю (таблиця 7.3) каталізують розщеплення високомолекулярних пентозанів з утворенням водорозчинних низькомолекулярних пентозанів .

У тісті під дією цих ферментів накопичуються водорозчинні пентозани та редуруючі цукри, що сприяє

- утворенню більш розвиненого клейковинного каркаса,
- збільшенню частки зв’язаної води в тісті,
- підвищенню водопоглинальної здатності напівфабрикатів,
- поліпшенню їх структурно-механічних властивостей.

Таблиця 7.3 – Характеристика ферментних препаратів із геміцелюлазною активністю

Препарат	Продуцент	Ферменти, що містяться	Оптимальні умови дії	Дозування, г/100 кг борошна
Цитороземін П10х	Trichothecium roseum	Геміцелюлаза, целобіаза, пентозаназа	pH 7,0...7,5; t = 50 ⁰ C	10,0...100,0
Пентопан Моно БГ (Pentopan Mono BG) “Новозаймс А/С”	Генетично модифікований штам Aspergillus oryzae	Пентозаназа	pH 4,0...6,0; t = 40...75 ⁰ C	0,6...1,0
Пентопан БГ (Pentopan BG) “Новозаймс А/С”	-»-	Пентозаназа, геміцелюлаза	pH 4,0...6,0; t = 40...75 ⁰ C	2,0...29,0

Ліполітичні ферментні препарати

Ліполітичні ФП каталізують гідроліз тригліцеридів з утворенням жирних кислот і гліцерину.

Їх використовують під час приготування дріжджового тіста з метою:

- поліпшення структурно-механічних властивостей тіста і якості готових виробів за рахунок появи проміжних продуктів гідролізу жирів (моно- і діацилгліцерини), що є ПАР;
 - підвищення біологічної активності субстрату, що гідролізується.
- Препарат Ліпопан 50 BG (Lipopan 50 BG).

Ліпоксигенази

ФП ліпоксигенази сприяють окисненню ненасичених жирних кислот з утворенням пероксидних сполук, які є активними окислювачами сульфгідрильних груп білків клейковини, що приводить до її укріплення і поліпшення реологічних властивостей тіста, а також відбілювання м'якушки виробів.

Крім ферментних препаратів ліпоксигеназної дії, можна використовувати харчові продукти з високою активністю ліпоксигеназ, наприклад, соєве або горохове борошно.

Їх рекомендується додавати в тісто в кількості 1...3% до маси борошна. Якнайбільший ефект від дії ліпоксигеназ спостерігається в разі їх спільного додавання з олією в емульсованому стані.

Мультиензимні композиції ферментів

Мультиензимні композиції ферментів (МЕК) є сумішшю ферментних препаратів різної дії в оптимальних співвідношеннях.

Перевага МЕК: комплексна дія на компоненти тіста і, як результат, позитивний вплив на якість готових виробів.

Високу ефективність виявляють композиції ферментних препаратів, що проявляють амілолітичну, пентозаназну, а також ліпазну або ліпоксигеназну активність.

Використання ферментів у виробництві крохмалю і крохмалопродуктів

Сучасна крохмало-паточна промисловість, використовуючи в основному традиційні джерела сировини – картоплю і кукурудзу, – виробляє великий асортимент продукції, що включає десятки найменувань, які використовуються в різних галузях промисловості. В першу чергу це галузі харчової промисловості (кондитерська, хлібопекарська, молочна, консервна, харчоконцентратна і т.д.), а також інші галузі (медична, текстильна, поліграфічна та ін.).

Основними продуктами крохмало-паточного виробництва є:

- сухий крохмаль;
- модифіковані крохмалі: розщеплені крохмалі (окиснені і такі, що набрякають); заміщені крохмалі (фосфатні, ацетильовані, сополімери крохмалю);
- декстрини;
- різні види крохмальних паток : карамелева, карамелева низькооцукрена, глюкозна високооцукрена, мальтоза;
- глюкоза (технічна, харчова, кристалічна);
- глюкозо-фруктозні сиропи.

Застосування амілаз. Ферментні препарати амілаз знайшли широке застосування в технологіях отримання різних паток і глюкози.

Першою технологічною операцією виробництва крохмального гідролізату є гідроліз крохмалю. Його проводять кислотним, кислотно-ферментативним або ферментативним способом. У усіх випадках процес гідролізу включає стадії клейстеризації крохмалю, розрідження крохмального клейстеру і його оцукрення.

Кисотно-ферментативним методом роблять розрідження крохмалю спочатку кислотою, для цього суспензію крохмалю підкисляють соляною кислотою до рН 1,8 ... 2,5, нагрівають до 140°C впродовж 5хв. Потім нейтралізують розчином кальцінованої соди до рН 6,0 ... 6,5 і охолоджують до 85°C, після чого додають ферментний препарат α -амілази і ведуть гідроліз впродовж 30 хв.

З метою розрідження на цій стадії використовують ферментний препарат амилосубтилін Г10Х. Цей препарат випускається у вигляді порошку; містить в основному α -амілазу і β -глюконазу. Оптимальні умови дії препарату: рН 6,2...6,8, температура – 85...87°C.

Оцукрення отриманого гідролізату також проводять з використанням ферментів. Для цієї мети найширше застосовують порошкоподібний препарат глюкавомарин Г20Х. Препарат містить в основному глюкоамілазу. Оптимальні умови дії препарату глюкоавомарину Г20Х : оптимум рН 4, 0...5,5; оптимум температури 56...58°C.

Ферментативний спосіб полягає в тому, 30...35%-ну крохмальну суспензію прогрівають до 55°C, доводять рН до 6,3...6,5, додають розчин ферментного препарату амилосубтиліну Г10Х і розчин кальцінованої соди в якості стабілізатора. Процес розрідження триває впродовж 1 години за температури 85...90°C і за безперервного перемішування. Далі стадія декстринізації і оцукрення проводиться з використанням препаратів амилосубтиліну Г10Х, амилоризину Г10Х і П10Х. Цей процес відбувається 2...3 години за температури від 53 до 85°C і рН 4,7...5,5.

Подальше оцукрення ведуть за 60°C і оптимальному рН, а тривалість оцукрення залежить від бажаного результату (необхідного ступеня оцукрення). Інактивацію ферменту і зупинку процесу гідролізу роблять нагріванням продукту до 80°C впродовж 20 хв.

Ферментний препарат амилоризин П10Х і ферментний препарат амилоризин Г10Х мають оптимальні умови дії: рН 4,8...5,3 і температуру 53...55°C.

Застосування глюкозоізомерази. Фермент глюкозоізомераза каталізує реакцію ізомеризації глюкози у фруктозу. У промисловості переважно використовуються препарати глюкозоізомерази, що продукуються мікроорганізмами, які відносяться до роду *Streptomyces*, а також до родів *Aerobacter* і *Lactobacillus*.

На реакції ферментативної ізомеризації заснована технологія отримання глюкозо-фруктозних сиропів з крохмалю. Для отримання глюкозо-фруктозних сиропів використовують гідролізат кукурудзяного крохмалю, отриманий за допомогою ферментативного гідролізу. Процес ізомеризації під дією іммобілізованого (закріпленого на носії) ферментного препарату глюкоізомерази триває впродовж 20...24 годин (до вмісту в гідролізаті 42% фруктози і 52% глюкози). В ході процесу необхідно контролювати і підтримувати оптимальні умови для роботи ферменту: температура 60°C, рН 7,0...8,5. Крім того для підвищення активності ферменту і його стабільності в субстрат додають іони магнію і кобальту (у вигляді розчинних солей), а також бісульфіт для попередження розвитку мікрофлори.

Отримані за допомогою ферментативної ізомеризації глюкозо-фруктозні сиропи мають більш високий ступінь солодкості, за своїми властивостям вони наближаються до інвертного цукру, завдяки чому широко застосовуються під час

виробництва дитячого і дієтичного харчування, хлібобулочних виробів, безалкогольних напоїв, кондитерських виробів, морозива і т. д.

Використання ферментів у виробництві у кондитерському виробництві

Кондитерські вироби в залежності від виду сировини і типу технологічного процесу поділяють на дві групи: борошняні і цукристі. До борошняних виробів відносяться печиво, галети, крекери, вафлі, пряники, кекси, тістечка, рулети, торти; до цукристих – какао-порошок, шоколад, цукерки, карамель, мармелад, пастила, ірис, драже, халва.

Застосування ферментних препаратів в кондитерському виробництві зумовлене, з одного боку, видом і властивостями сировини, з іншої – технологічною необхідністю і доцільністю.

Застосування протеаз і амілаз. Комплексні ферментні препарати, що містять активні протеази і α -амілазу (наприклад, амилоризин П10Х), застосовують у виробництві борошняних кондитерських виробів з метою прискорення процесу бродіння і коригування фізичних властивостей клейковини борошна, зміни властивостей реологій тіста, прискорення його "дозрівання".

У виробництві борошняних кондитерських виробів з використанням дріжджів, таких як галети, крекери, кекси, доцільним є застосування комплексних препаратів з переважанням протеолітичної дії, але які містять у своєму складі і α -амілазу. Сукупну дію цих ферментів забезпечують дріжджі, що зброджуються цукрами і низькомолекулярними азотистими речовинами. Частина невикористаних під час бродіння цукрів і азотистих речовин вступає в реакцію меланоїдиноутворення, завдяки чому галети і крекери набувають інтенсивного забарвлення і приємного аромату.

У виробництві печива з використанням хімічних розпушувачів, коли багато зусиль спрямовується на розслаблення клейковини, упродовж тривалого технологічного процесу разом з механічною дією на білки клейковини доцільним є використання протеолітичних ферментних препаратів; α -амілаза, яка є присутньою в якості супутнього ферменту як в грибних, так і бактерійних препаратах, не заважає їх використанню.

У разі застосування бактерійних протеолітичних препаратів (наприклад, протосубтиліну), що містять в якості супутнього ферменту α -амілазу, у виробництві виробів подібних до крекерів, галет, печиву небезпеки зайвої декстринізації не існує, так як фермент швидко інактивується за рахунок того, що ці тонкі вироби швидко прогріваються до високої температури. У виробленні кексів, а також бісквітного напівфабрикату, що випікаються в досить товстому шарі за невисокої температури, у разі потреби застосування комплексних бактерійних препаратів слід обережно підходити до їх дозування щоб уникнути псування м'якуша. Необхідно також враховувати, що посилена механічна дія на кондитерське тісто призводить до підвищення атакуємості ферментами полімерів борошна – крохмалю, білків, інших речовин, посилюючи тим самим кінцевий ефект гідролізу.

Для заварних пряників найбільше значення має протеоліз, але разом з потребою в регульованому розслабленні тіста важливим є і збереження свіжості (м'якості) продукту, тому доцільним є застосування комплексних ферментних препаратів з переважанням протеолітичної активності.

У виробництві бісквітного напівфабрикату потрібні комплексні ферментні

препарати з помірною активністю протеолітичних ферментів і невисокою α -амілазною (декстринууючою) здатністю. За такого поєднання забезпечується помірне розслаблення клейковини, що сприяє кращому підйому тіста під час випічки і утворенню тонкопористої повітряної структури готових виробів. Утворення декстрину, у свою чергу, сприяє збереженню їх свіжості.

Комплексні ферментні препарати, що містять протеази і α -амілазу, використовуються для прискорення і полегшення обробки тіста у приготуванні листового напівфабрикату з метою поліпшення його еластичних властивостей і попередження усадки під час випічки. Крім того, застосування таких ферментних препаратів у виробництві вафель дозволяє оптимально знизити в'язкість вафельного тіста, сприяє отриманню тонких хрустких вафельних листів.

Застосування інвертази. Препарати інвертази, як вже відзначалося, отримують з дріжджів *S. cerevisiae* або *S. carlsbergensis* шляхом автолізу. Вони є суспензією спиртоосажденої інвертази в 25% -м, 50% -му розчині гліцерину або 70%-ному розчині сорбіту. Оптимум рН дії препарату 4,5...5,5, що цілком є прийнятним для його використання в різних технологіях виробництва цукристих виробів.

Інвертаза застосовується в кондитерській промисловості для виробництва відливних помадних корпусів цукерок, круглих помадних корпусів і рідких фруктових начинок, таких як вишневий лікер. У кожному випадку її застосування зумовлене необхідністю отримати напівм'яку або рідку консистенцію за високих концентрацій цукру (78%). Прискорення або уповільнення дії інвертази досягається шляхом зміни концентрації препарату, що вноситься, кількості води і температурного режиму. За високої температури інвертаза інактивується, і навіть за температури відливання (65°C) активність інвертази знижується на 12% впродовж 30 хв і на 24% впродовж 60хв. Деякі сорти цукерок, наприклад, цукерки з вишневим лікером, неможливо виготовити без інвертази. У разі виробництва помадної маси з кокосових горіхів застосування інвертази зумовлене і підвищеною вологоутримуючою здатністю фруктози, що утворюється під дією цього ферменту.

Застосування ліпази. Молочні інгредієнти широко застосовуються у виробництві кондитерських виробів, вони в значній мірі зумовлюють їх аромат, смак і поживну цінність. У посиленні аромату молочного шоколаду, карамелі, іриса, вершкового крему разом з іншими компонентами беруть участь і вільні жирні кислоти, що утворюються під дією ліпаз. За низьких рівнів вільних жирних кислот аромат виробів посилюється, але нові аромати не утворюються; за середніх – з'являється аромат олії; за високих – аромат сиру. Подібні ароматичні речовини можуть бути отримані шляхом модифікації олій або жирів із застосуванням препаратів ліпаз різного походження (тваринних, рослинних, мікробних).

Використання ферментів у виробництві плодово-ягідних соків, безалкогольних напоїв і вин

Застосування ферментних препаратів у виробництві плодово-ягідних соків, вин і безалкогольних напоїв здійснюється з метою підвищення виходу соку, освітлення і стабілізації соків, безалкогольних напоїв і вин, запобігання окиснювальним процесам в соках і в продуктах, що виготовляються з них, а також для інверсії сахарози у виробництві безалкогольних напоїв і сиропів. В одних випадках необхідно мати набір ферментних препаратів, що містять певний комплекс ферментів, в інших – необхідними є препарати індивідуальних ферментів. Крім

того, ферментні препарати повинні задовольняти вимогам, що пред'являються технологією отримання конкретного продукту, не лише за типом каталізованої реакції, але і відносно умов їх перебігу.

Відповідно до специфіки плодово-ягідної сировини і цілей застосування ферментні препарати можна розділити на шість груп:

1) препарати, призначені для отримання неосвітлених соків, збільшують вихід і що підвищують екстрактивність;

2) препарати, призначені для отримання освітлених соків, збільшують вихід, підвищують екстрактивність, і забезпечують повний гідроліз пектинових і білкових речовин;

3) препарати, що мацерують плодово-ягідну тканину, вихід, що підвищують, і гомогенність соків з м'якушем;

4) препарати, призначені для отримання освітлених плодово-ягідних виноматеріалів, збільшують вихід і підвищують екстрактивність виноматеріалів;

5) препарати, що сприяють запобіганню окиснювальним процесам і розвитку аеробних мікроорганізмів в соках, винах, безалкогольних напоях;

6) препарати, що каталізують інверсію цукрових сиропів у виробництві безалкогольних напоїв і товарних сиропів.

Застосування пектолітичних ферментів. Основний біохімічний процес, що відбувається в плодово-ягідній меззі і соку за їх обробки пектолітичними препаратами або за спільного застосування термічної і ферментативної обробки – гідроліз пектинових речовин. Але разом з цим відбуваються перетворення білків, целюлози, геміцелюлози і інших компонентів сировини.

Тому ферментні препарати, що використовуються для отримання повністю освітленого соку з більшості плодів і ягід, повинні містити не лише пектолітичні ферменти, але і ферменти, що гідролізують інші колоїдні сполуки, які зумовлюють опалесценцію соків і нестабільність вин, що виготовляються з них, і безалкогольних напоїв.

З метою максимального витягання соку і полегшення його освітлення під час гідролізу пектинових речовин ягід і плодів необхідно враховувати властивості пектолітичних ферментів самої сировини і препаратів, що вносяться. В залежності від технологічних вимог і хімічного складу сировини слід застосовувати препарати з певним комплексом ферментів; мається на увазі як спектр ферментів (пектинестераза, ендо-, екзополігалактуроноза та ін., а також супутні ферменти), так і їх співвідношення. Крім того, необхідно шляхом підбору режиму обробки сировини створити оптимальні умови для дії ферментів.

Серед промислових продуцентів пектолітичних ферментів слід зазначити *A. niger*, *A. wentii*, *A. oryzae*, *A. foetidus*, *P. expansum*, *P. italicum*, *Rhizopus spp.*

Застосування протеолітичних ферментів. Деякі плодово-ягідні соки і провина важко освітлюються і часто каламутніють під час зберігання через наявність в них білкових сполук. Усунення білкового помутніння може бути здійснене за допомогою застосування термічної обробки і різних адсорбентів з подальшою фільтрацією. Усі ці методи збіднюють хімічний склад продукту, погіршують його якість, причому не завжди досягається позитивний результат. Для багатьох видів сировини величезну роль в процесі освітлення соків відіграють протеїнази, у зв'язку з чим наявність кислих протеїназ разом з ферментами

пектолітичного комплексу є обов'язковим.

Застосування мацерувальних ферментів. У виробництві плодово-ягідних соків з м'якоттю роздрібнення плодової тканини здійснюється механічним шляхом. Більшість видів сировини перед механічним подрібненням піддаються термічній обробці. Термічна обробка сприяє кислотному гідролізу протопектину, внаслідок чого плодова тканина розм'якшується і легше піддається механічному подрібненню. Очевидно, що жорсткі режими обробки сировини погіршують органолептичні властивості і харчову цінність продукту. Тому соки з м'якоттю часто містять недостатньо тонко подрібнений м'якоть, яка є негомogeneous і розшаровується під час зберігання. З позиції усунення вказаних вище недоліків і отримання гомогенних соків з м'якоттю, що не піддаються розшаровуванню, доцільним є застосування мацерувальних ферментних препаратів, що розщеплюють протопектин, але які не знижують в'язкість соку.

Пектолітичні ферментні препарати, що використовуються для збільшення виходу і освітлення соків, є непридатними для виробництва соків з м'якоттю, так як основним ферментом в них є ендополігалактуроноза, що різко знижує в'язкість соку. Геміцелюлаза і целюлаза сприяють отриманню однорідної консистенції соків з м'якоттю.

Застосування глюкозооксидази і каталази. Ферментний препарат глюкозооксидаза (у якій в якості обов'язкового компонента є присутньою каталаза) застосовується з метою поліпшення якості і стабілізації плодово-ягідних соків, вин і безалкогольних напоїв за рахунок видалення кисню в результаті реакції окиснення глюкози. Таким чином, цей препарат сприяє запобіганню окиснювальним процесам і мікробіологічному псуванню під дією аеробних мікроорганізмів.

Препарат має чітку специфічність по відношенню до глюкози, його вносять після завершення технологічних процесів з метою стабілізації властивостей продукту, отриманого в процесі виробництва. Бажано, щоб препарати були термостабільними і не інактивувалися за температури 65...70°C впродовж 10...15 хв. Такі препарати можна було б застосовувати комплексно з легкими режимами пастеризації.

Ферментні препарати, що використовуються в плодово-ягідному виноробстві, повинні зберігати активність в умовах певного вмісту алкоголю (до 10...12%) і ефективно діяти за значень рН, зумовлених хімічним складом виноматеріалів.

Застосування інвертази. Препарати, що каталізують гідроліз сахарози у приготуванні цукрових сиропів, використовуваних у виробництві безалкогольних напоїв, повинні містити фермент інвертазу (β -фруктофуранозидазу), не повинні мати специфічного запаху, темного кольору, окислювальних або інших ферментів, здатних змінювати колір, аромат і смак продукту.

Необхідно, щоб препарати каталізували процес інверсії сахарози в досить широкому діапазоні рН (для чистого цукрового сиропу рН 6,0...6,5; для цукрового сиропу, виготовленого на фруктових соках, рН 2,5...4,5). Крім того, необхідно зважати на специфіку біохімічного складу сировини і особливості технологічного процесу виробництва соків і виноматеріалів.

Ферментні препарати, що використовуються під час переробки плодово-ягідної сировини, можуть справляти вплив на колір продукту. У зв'язку з цим плодово-ягідну сировину поділяють на дві групи: слабозабарвлені – яблука, айва, білі сорти

слив і винограду та ін.; забарвлені в червоний колір, тобто що містять речовини групи антоціанів – кизил, чорниця, ожина, малина, суниця, червоні сорти винограду і слив і т.п.

У виробництві продуктів, що відносяться до першої групи – слабозабарвлених – варто застосовувати ферментні препарати, що не містять окиснювальних ферментів, які викликають потемніння продукту, а у ряді випадків – зниження органолептичних властивостей і харчової цінності, таких як поліфенолоксидаза, пероксидаза, каталаза, аскорбатоксидаза. Під час переробки сировини другої групи – забарвлених в червоний колір – неприпустимим є застосування препаратів, що містять ферменти, що руйнують антоціани.

Препарати, призначені для переробки шипшини, чорної смородини, цінність яких значною мірою зумовлюється наявністю в плодах аскорбінової кислоти, не повинні містити ферменту аскорбатоксидази, так як окислення аскорбінової кислоти під дією цього ферменту знижує цінність отриманого продукту.

Використання ферментів у виробництві спиртних напоїв і пивоваріння

Спиртні напої і пивоваріння. Виробництво спиртних напоїв з крохмалевмісної сировини практикується майже в усіх країнах світу. Основними видами сировини є картопля і жито в Європі, картопля і пшениця в Росії, кукурудза і жито в США, рис і батат на Сході, тапіока в тропічних країнах.

Крохмаль, як основний компонент сухих речовин сировини, з якої і утворюється спирт, безпосередньо дріжджами не зброджується. Тому його необхідно гідролізувати до зброджуваних цукрів, для цього необхідним є застосування ферментів.

Зерновий солод, який використовується здавна, як джерело амінолітичних ферментів, забезпечує досить глибоке оцукрення і виброджування тільки за три доби. Необхідно відмітити, що зерновий солод не лише виконує завдання гідролізу крохмалю до зброджуваних цукрів, але і є джерелом легкозасвоюваного азотистого живлення для дріжджів, так як в процесі солодовирощування під дією протеїназ, в ньому накопичується значна кількість амінокислот (до 32% від загального азоту). Активність протеїназ в процесі солодовирощування зростає приблизно в 40 разів. Зерновий солод має і цитолітичну активність, забезпечуючи певний ступінь гідролізу клітинних стінок рослинної сировини і тим самим покращуючи контакт крохмалю з амінолітичними ферментами.

Таким чином, зерновий солод, що використовується в спиртовому виробництві виконує три основні функції: здійснює гідроліз крохмалю до зброджуваних цукрів; є джерелом азотистого живлення для дріжджів і під час зацукрення крохмалистої сировини, частково руйнує клітинні стінки сировини.

Проте швидкість зцукрення крохмалю під час використання солоду залишається досить низькою, що утрудняє інтенсифікацію процесу бродіння. Застосування ферментних препаратів мікробного походження дає можливість значно підвищити концентрацію необхідних ферментів в середовищі і забезпечити глибокий гідроліз крохмалю за порівняно короткий період.

Окрім стадії зцукрення ферментні препарати, що мають сильну розріджуючу активність (α -амілаза), застосовуються на стадії воднотеплової обробки сировини з метою пом'якшити режим розварювання, знизити в'язкість замісів і полегшити їх подальше транспортування.

Застосовуючи ферментні препарати на стадії приготування сусла для регенерації дріжджів необхідно забезпечити інтенсивний гідроліз білків з метою збагачення цінним азотистим живленням дріжджового сусла.

Таким чином, для спиртового виробництва, що переробляє крохмаловмісну сировину, потрібне застосування ферментних препаратів з амілолітичною, протеолітичною і цитологічною дією.

Пивоваріння. Під час виробництва пива за звичайною технологічною схемою необхідні ферментні системи для підготовки зернової сировини і переведення екстрактних речовин в розчинний стан на стадії затирання утворюються в процесі солодовирощування.

Основними ферментами, що утворюються в процесі солодовирощування і мають найбільш суттєве значення в технології пивоваріння, є: амілолітичні ферменти, розріджуючі і оцукрюючі крохмаль; протеолітичні ферменти, що розщеплюють білок ячменю до пептидів різної молекулярної маси і вільних амінокислот; цитолітичні ферменти, що гідролізують некрохмальні полісахариди, які розчиняють клітинні стінки ендосперму зерна, завдяки чому полегшується доступ амілаз і протеаз до відповідних субстратів.

Кожен з перерахованих процесів повинен пройти з певною глибиною, щоб забезпечити нормальний перебіг фільтрації затору, бродіння сусла, освітлення і фільтрацію пива, а також створення певних фізико-хімічних властивостей (піноутворення, прозорість, стійкість під час зберігання) і смакових якостей готового продукту.

Застосування ферментативних препаратів мікробного походження (амілоризин ПХ, П10Х, амилосубтилін Г10Х, Г20Х, протосубтилін Г10Х, цитороземін ПХ) з метою заміни солоду несолодженим ячменем дозволяє інтенсифікувати процес, уникнути втрат цінних компонентів сировини на дихання і утворення проростка, в цілому підвищити рентабельність пивоварного виробництва.

Ферменти, що використовуються для боротьби з холодною муттю. До утворення холодної муті в пляшковому пиві призводить зростання мікроорганізмів; такому біологічному помутнінню запобігає пастеризація пива або стерильна фільтрація під час заповнення пляшок в асептичних умовах. Небіологічне помутніння пива може відбуватися за його тривалого зберігання; цей процес прискорюється за дії світла, тепла, кисню, у присутності слідів заліза або міді, а також за одночасної дії цих факторів. Склад муті залежить від переважаючої дії того або іншого з цих факторів. Основними складовими холодної муті є: білки – 40...76%; танін – 17...55%; вуглеводи – 3...13%.

Холодна муть складається з дуже тонкого осаду, який утворюється під час витримки пива за температур нижчих 10°C. Для боротьби з холодною муттю можуть бути використані рослинні ферменти – папаїн, фіцин, бромелаїн, а також грибні (продуковані мікроскопічними грибами роду *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor*, *Amylomyces*) і бактерійні (продуковані *B.subtilis*) протеази. Але найширше для цієї мети застосовується лише папаїн або комплексні препарати, що включають папаїн і інші протеази, що пояснюється високою термостабільністю препаратів папаїну, які зберігають свою активність після пастеризації.

Контрольні питання

1. Дайте визначення ферментам та охарактеризуйте їх значення в природі й народному господарстві
2. Класифікація та номенклатура ферментів.
3. Особливості ферментів. Одиниці активності ферментів.
4. Оксидоредуктази: характеристика, значення, застосування в харчовій промисловості.
5. Які процеси каталізує глюкооксидаза? Використання глюкооксидази в харчовій промисловості.
6. Дайте характеристику процесам за участі каталази. Значення каталази в органічному світі.
7. Які процеси каталізує пероксидаза. Значення пероксидази.
8. Яке значення о-дифенолооксидази? Які процеси вона каталізує?
9. Які ферменти належать до гідролітичних? Наведіть приклади. Яке їх значення?
10. Глікозидази: класифікація, характеристика окремих представників, використання в харчових технологіях.
11. Протеази: класифікація, характеристика окремих представників, використання в харчових технологіях.
12. Застосування ферментів в хлібопеченні.
13. Застосування ферментів у виробництві крохмалю та крохмалепродуктів.
14. Які ферменти і з якою метою використовуються у кондитерській промисловості?

ЛЕКЦІЯ 8. МІНЕРАЛЬНІ РЕЧОВИНИ

План

- 8.1 Роль мінеральних речовин в організмі людини
- 8.2 Макроелементи
- 8.3 Мікроелементи
- 8.4 Вплив технологічної обробки на мінеральний склад харчових продуктів

8.1 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 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. 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.

Класифікація мінералів

Мінеральні речовини класифікують за різними критеріями:

- за концентрацією в організмі,
- за біологічним значенням;
- за нутритивним значенням,
- за походженням.

За концентрацією в організмі мінерали класифікують на макроелементи, мінорні елементи, мікроелементи, ультрамікроелементи.

Макроелементи – вміст яких обчислюється в організмі людини грамами і складає більше 10 г/на кг маси тіла (таблиця 8.1), включають такі елементи:

- лужні метали: Натрій (Na) і Калій (K),
- лужноземельні метали: Магній (Mg) і Кальцій (Ca);
- неметали: Хлор (Cl), Фосфор (P) і Сірка (S).

Мінорні 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 – мiстяться в кiлькостi менше 1 мкг/кг (менше 0,0001% за вагою); можливими ультрамiкроелементами в органiзми людини є:

– металоїднi Бор (B) і Кремнiй (Si);

– неметали: Флуор (F), Арсен (As);

– d-метали: Ванадiй (V).

Таблиця 8.1 – **Вмiст мiнералiв в органiзми дорослої людини (маса тiла 70 кг)**

Елемент	г	%	Елемент	г	%	Елемент	г
Кальцiй	1510	2,2	Натрiй	105	0,15	Манган	слiди
Фосфор	840	1,2	Магнiй	70	0,1	Кобальт	слiди
Калiй	245	0,35	Ферум	3,5	0,005	Хром	слiди
Сульфур	105	0,15	Цинк	1,75	0,0025	Молибден	слiди
Хлор	105	0,15	Купрум	0,07	0,00011		

З вiком вмiст мiнеральних речовин в тканинах органiзму людини значно змiнюється. В перiод iнтенсивного росту і розвитку органiзму вiдбувається значне збiльшення вмiсту мiкроелементiв, яке поступово сповiльнюється або припиняється до 17...20 рокiв.

У мiкрокiлькостях вони стимулюють бiохiмiчнi процеси, але у великих кiлькостях можуть чинити токсичну дiю на органiзм, тому вмiст деяких неорганiчних сполук в харчових продуктах регламентується медико-бiологiчними вимогами і санiтарними нормами якостi. Звичайний вмiст мiнеральних речовин в харчових продуктах знаходиться на рiвнi 0,5...0,7% їстiвної частини. В процесi складного перетворення в органiзми людини продуктiв, багатих на Са, Mg, Na або K, можуть утворитися *лужнi сполуки*. До джерел лужноутворюючих елементiв вiдносяться плоди, овочi, бобовi, молоко і молочнi продукти. Іншi продукти, такi як м'ясо, риба, яйця, хлiб, крупа, макарони, в процесi перетворень в органiзми людини дають кислi сполуки.

Нестача або надлишок в харчуванні будь-яких мiнеральних речовин призводить до порушень обмiну бiлкiв, жирiв, вуглеводiв, що в свою чергу, призводить до розвитку ряду захворювань. До найбільш дефiцитних в харчуванні сучасної людини вiдносять Са, Fe, до надмiрних – Na і F.

До причин порушення обмiну мiнеральних речовин, навiть за їх достатньої кiлькостi в їжi, вiдносяться:

– незбалансоване харчування;

– застосування методiв кулiнарної обробки харчових продуктiв, що зумовлюють втрати мiнеральних речовин (наприклад, розморожування в гарячiй водi м'яса, риби; видалення вiдвару овочiв і фруктiв);

– вiдсутнiсть своєчасної корекцiї складу рацiону у випадку змiни в потребi органiзму в мiнеральних речовинах, зв'язаної з фiзiологiчними причинами (у людей, працюючих за пiдвищеної температури, збiльшена потреба в K, Na, Cl та iн.);

– порушення процесу всмоктування мiнеральних речовин в шлунково-кишковому трактi або пiдвищення втрат рiдини (крововтрати).

8.2 Макроелементи

Макроелементи (грец. *makros* – великий+лат. *elementum* – стихiя, первинна речовина) – хiмiчнi елементи, що наявнi в органiзми у високих концентрацiях, 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. Роль макроелементів в організмі, симптоми дефіциту й надлишку наведені в таблиці 8.2, а засвоюваність та основні джерела – в таблиці 8.3.

Таблиця 8.2 – Роль макроелементів в організмі, симптоми дефіциту й надлишку

Макро-елемент.	Роль і функції в організмі	Симптоми дефіциту	Симптоми надлишку
Кальцій	Бере участь у формуванні скелета; сприяє згортанню крові; підтримує рівновагу між порушенням і гальмуванням кори головного мозку; бере участь у скороченні м'язів, розщепленні глікогену; при екзогенному введенні діє як антацид	Підвищена крихкість кісток, нігтів, зубів, деформація хребта, припинення росту, оніміння й відчуття поколювання в кінцівках, болочість ясен, нервозність, безсоння, судоми, збудження, гіпертензія, екзема	Біль у кістках і м'язах, міастенія, порушення балансу при ході, пригнічення рефлексів, нудота, блювання, сплутаність свідомості, психози, амнезія, брадіаритмія, депресія, дратівливість, анорексія, короткочасна німота
Магній	Бере участь у формуванні кісток, необхідний для їх росту; регулює функції нервів і м'язів, включаючи серцевий; зміцнює зубну емаль; бере участь у білковому, жировому, вуглеводневому й енергетичному обміні, у структуруванні ДНК і РНК; обміні Са і вітаміну С	Гемолітична анемія, аритмія, тахікардія, ущільнення в м'язих тканинах, гіпо- й гіпертензія, депресії, сверблячка, апатії, м'язові дистрофія й судоми, втома, гіперактивність, гіпотермія, запори, захворювання ШКТ, загострення передменструального синдрому	При порушенні функції нирок можуть розвиватися симптоми надлишку (особливо при прийомі Mg), що проявляються сухістю у роті, брадикардією, підвищеною стомлюваністю, гіпотензією, м'язовою слабкістю, спрагою, нудотою, блюванням, утрудненням дихання
Натрій	Бере участь у скороченні м'язів, передачі нервових імпульсів, утворенні шлункового соку; регулює функції крові, лімфи, нирок, гідрофільності тканин, кислотно-лужний баланс; активує ферменти підшлункової й слинних залоз	Непритомність, апатія, стомлюваність, м'язові спазми, метеоризм, набряки, гіпотензія, тахікардія, анорексія, нудота, втрата маси тіла, лабільність настрою, зниження імунітету. Рідко: затемнена свідомість, галюцинації, летаргія	Навантаження на нирки; набряки, часте сечовипускання, гіпертензія, тремор, судоми, спрага, м'язова й нервова дратівливість, анорексія, застійна серцева недостатність, затьмарення свідомості

Макро-елемент	Роль і функції в організмі	Симптоми дефіциту	Симптоми надлишку
Калій	Бере участь у підтримці ритму серця; скороченні м'язів, регуляції переносу поживних речовин і водно-електролітного балансу в клітинах і тканинах, регуляції секреції шлункового соку	Слабкість, дистрофія, параліч, набряки, нудота, блювання, гіпотензія, тахіаритмія, зупинка серця, гіперхолестеринемія, порушення передачі нервових імпульсів, сухість і гіпоестезія шкіри	Аритмії чи тахікардія, параліч, конвульсії, слабкість, гіпотензія, уповільнене мислення, утруднення мови
Фосфор	Бере участь у формуванні й регенерації клітин, формуванні та засвоєнні вітамінів, формуванні й розвитку зубів і кісток, в обміні енергії, регуляції кислотно-лужного балансу, функціонуванні нирок, нервів, м'язів, серця	Судоми, слабкість, підвищена стомлюваність, адинамія, біль у кістках, анорексія, втрата маси тіла, відчуття поколювання в м'язах, крихкість кісток та їх деформація, рахіт, порушення росту, остеомаліяція, почуття страху	Тільки при нирковій недостатності – надлишок Р призводить до зниження рівня Са і до відповідної симптоматики
Сірка	Бере участь в енергетичному обміні, окисно-відновних процесах, детоксикації, утворенні колагену, у секреції жовчі, згортанні крові. Складова клітинних мембран, ферментів, інсуліну, вітаміну В ₁ , амінокислот	Іноді можуть виникнути болочість суглобів, високий рівень глюкози й тригліцеридів у крові	Надмірна слабкість, блювання, втрата свідомості, сильне тремтіння кінцівок і нерідко — тетанічні судоми
Хлор	Водний обмін, утворення шлункового соку, формування плазми крові; активація ферментів, підтримка електролітного балансу, кислотно-лужної рівноваги, нервових і м'язових функцій	Нудота, блювання, сплутаність свідомості, слабкість, кома	Порушення кислотно-лужної рівноваги у рідинах організму, слабкість, сплутаність свідомості, кома

Таблиця 8.3 – Засвоюваність макроелементів та їх основні джерела

Макро-елемент	Взаємодії	Продукти харчування – джерела
Кальцій	Знижують засвоєння Ca: D ₃ -гіповітаміноз, стрес, іммобілізація, гіпоацидність шлункового соку, надлишок Mg, оксалати, фітати, какао, соя, фосфати, кортизон, протисудомні препарати, алкоголь; кава збільшує виділення нирками. Pb (посилено накопичується при нестачі Ca, Mg і Zn і збільшує їх дефіцит). Сприяють засвоєнню Ca: білкова їжа, Fe, пеніцилін, неоміцин, різке зниження Mg	Молоко й молочні продукти, сир із сої, капуста, редька, ріпа, часник, інжир, мигдаль, селера, петрушка, шпинат, ламінарія, ячний жовток, ікра
Магній	Знижує засвоєння Mg: надлишок Ca (співвідношення Ca: Mg у раціоні має становити 2:1); Fe, прийом фолієвої кислоти, D ₃ -гіпервітаміноз, E-гіповітаміноз; високий вміст жирів і білків у раціоні, гіперглікемія; алкоголь, K, кофеїн, діуретики	Молочні, соєві й морепродукти, мед, горіхи, злаки, зелень, печінка, банани, картопля, меліса
Натрій	Високий вміст Na може призвести до значної втрати Ca і Mg із сечею, що, можливо, спричинить їх дефіцит. Сприяють втраті Na: діуретики, кофеїн	Більшість харчових продуктів і вода, кухонна сіль, бринза, молоко, морські продукти
Калій	Сприяють зниженню K: діуретики, кофеїн, тютюнопаління, надлишок глюкози, дефіцит Mg. При взаємодії K: з вітаміном B ₁₂ — порушується всмоктування вітаміну; з кокаїном і марихуаною — може розвинутися аритмія. Підвищують вміст K: інгібітори АПФ, калійзберігаючі, сечогінні	Абрикоси, авокадо, банани, цитрусові, диня, картопля, боби, броколі, виноград, родзинки, горіхи, печінка, молочні продукти
Фосфор	Знижують засвоєння P: препарати Mg, Fe і Al, D ₃ -гіповітаміноз. Алкоголь знижує концентрацію активного фосфору. Надлишок фосфору може призвести до зниження вмісту Ca у кістках	Риба, м'ясо, печінка яйця, молоко, боби, мигдаль, насіння соняшника, хлібопродукти
Сірка	Погіршує всмоктування сірки паління	М'ясо, риба, яйця, бобові, хліб, крупи, молоко, сири, капуста, часник
Хлор	При взаємодії з калієм і натрієм підтримується нормальний кислотно-лужний баланс в організмі. Кремній бере участь у метаболізмі хлору	Більшість харчових продуктів, кухонна сіль, вода, молоко, морепродукти

8.3 Мікроелементи

Мікроелементи (грец. mikros –малий + лат. elementum – стихія, первинна речовина) – хімічні елементи, що наявні в організмі у низьких концентраціях (від 0,001 до 0,000000000001%).

Мікроелементи з урахуванням виконуваних ними функцій в організмі поділяють на::

- 1) есенціальні – Fe, I, Cu, Zn, Co, Cr, Mo, Se, Mn;
- 2) умовно-есенціальні – As, B, Br, F, Li, Ni, V, Si;
- 3) токсичні – Al, Cd, Pb, Hg, Be, Ba, Vi, Tl;
- 4) потенційно токсичні – Ge, Au, In, Rb, Ag, Ti, Ti, U, W, Sn, Zr.

У організм людини мікроелементи надходять з водою, тваринною і рослинною їжею, рідше – з вдихуваним повітрям і через шкіру. У розвитку нестачі або надлишку вмісту мікроелементів в організмі людини важливу роль відіграють природні і промислові чинники, можливість засвоюваності мікроелементів організмом.

Тому мікроелементи поділяють на наступні групи (таблиця 8.4):

- 1) природні – їх кількість зумовлена вмістом мікроелементів в довкіллі;
- 2) промислові – переважно бувають в надлишку, вміст зумовлений шкідливими умовами виробництва;
- 3) ятрогенні – виникають як наслідок помилок медичних працівників;
- 4) ендегенні – спадкові або вроджені порушення засвоюваності або підвищеної здатності до накопичення одного або декількох мікроелементів.

Роль мікроелементів в організмі, симптоми дефіциту й надлишку наведені в таблиці 8.5, а засвоюваність та основні джерела – в таблиці 8.6.

Таблиця 8.4 – Класифікація мікроелементозів

Мікроелементози	Основні форми захворювань	Коротка характеристика
Природні ендегенні	1. Вроджені 2. Спадкові	При вроджених мікроелементозах в основі захворювання може лежати мікроелементоз матері. При спадкових мікроелементозах недостатність, надлишок або дисбаланс М. викликаються патологією хромосом або генів
Природні екзогенні	1. Викликані дефіцитом М. 2. Викликані надлишком М. 3. Викликані дисбалансом М.	Природні, тобто не пов'язані з діяльністю людини й такі, що мають відношення до певних географічних локусів, ендемічні захворювання людей, що нерідко супроводжуються тими або іншими патологічними ознаками у тварин і рослин
Техногенні	1. Промислові (професійні) 2. Сусідські 3. Трансгресивні	Пов'язані з виробничою діяльністю людини хвороби й синдроми, викликані надлишком певних М. і їх сполук безпосередньо в зоні самого виробництва; по сусідству з виробництвом; у значному віддаленні від виробництва за рахунок повітряного або водного перенесення М.
Ятрогенні	1. Викликані дефіцитом М. 2. Викликані надлишком М. 3. Викликані дисбалансом М.	Швидко збільшується кількість захворювань і синдромів, пов'язаних з інтенсивним лікуванням різних хвороб препаратами, що містять М., а також з підтримувальною терапією (напр. з повним парентеральним харчуванням) і з деякими лікувальними процедурами —діалізом, що не забезпечує організм необхідним рівнем життєво важливих М.

Таблиця 8.5 – Роль мікроелементів в організмі, симптоми дефіциту й надлишку

Мікро-елемент.	Фізіологічна роль мікроелементів	Симптоми дефіциту	Симптоми надлишку
As	Бере участь у регулюванні рівня тауринів і поліамінів у плазмі крові та тканинах організму	Затримка росту, зміна синтезу білків, підвищення вмісту сечової кислоти в плазмі крові, деякі форми алергії	Арсеноз: дерматити, анемія, гіперкератоз, жировий гепатоз, клітинний імунодефіцит, поліневрити, зниження слуху, облітеруючий ендартеріїт, доброякісні пухлини (пухлина Боуена) і злоякісні новоутворення (у печінці, легені, шкірі). Гостра інтоксикація: гостра та хронічна ниркова недостатність, внутрішньосудинний гемоліз, кардіогенний шок. Віддалені наслідки у дітей: значне зниження слуху, хвороби печінки, шкіри, легень, анемії, порушення мовлення, координації рухів, епілептиформні судоми, психози
B	Бере участь у рості та розвитку організму; розвитку кісток і підтримці їх у здоровому стані. Входить до складу клітинних мембран та впливає на їх якісні характеристики. Кофактор ферментативних реакцій	Гальмування росту організму; недостатній розвиток кісток	Нудота, блювання, діарея, шкірні висипання, летаргія, млявість, випадіння волосся, головний біль, гіпотермія, ураження нирок, судинна недостатність, шок
Br	Бере участь у регуляції діяльності нервової системи, щитоподібної та статевих залоз	Безсоння у хворих під час ниркового діалізу	Бромізм — загальмованість, сонливість, слабкість, мовна невиразність, втрата свідомості, рідко — вугри
Co	Бере участь у кровотворенні, ензимних реакціях, у формуванні мієлінових оболонок нервової тканини, відновленні організму після тяжких захворювань. Необхідний для нормальної діяльності підшлункової залози. Регулює вміст адреналіну в крові. Є складовою вітаміну B ₁₂ , холіну, інозитулу. Збільшує синтез нуклеїнових кислот	Слабкість, особливо в руках і ногах, нудота, втрата апетиту й маси тіла, мовна збудженість, кровотеча з ясен, оніміння й поколювання в кінцівках, складність збереження рівноваги, блідість слизових оболонок, сплутаність свідомості й деменція, головний біль, зниження функції щитоподібної залози	«Хвороба любителів пива» (деякі сорти пива містять Co як стабілізатор): кардіоміопатія, застійна серцева недостатність, гіперплазія щитоподібної залози, поліцитемія. Суміші Co із W і Ti більш токсичні, викликають ураження органів кровотворення, дихання, травлення, нервової системи

Мікро-елемент	Роль і функції в організмі	Симптоми дефіциту	Симптоми надлишку
Cr	Бере участь у регулюванні процесів обміну вуглеводів та синтезу білків	Порушення метаболізму жирів і протеїнів. Зміна рівня глюкози в крові (діабетоподібний стан), відчуття тривоги, стомлення, оніміння кінцівок, затримка росту, гіперхолестеринемія	Шкірні висипання, виразка шлунка, недостатність функції печінки й нирок
Cu	Бере участь в імунних реакціях, тканинному диханні, пігментному обміні та обміні інсуліну. Впливає на розвиток нервової тканини, кровотворення та диференціювання еритроцитів, мінералізацію кісток, механізми ферментативного каталізу, перенесення електронів	Осередкова алопеція, анемія, емфізема легень, стомлюваність, зниження імунітету, гіперхолестеринемія, лейкопенія, депресія, остеопороз, порушення формування колагену, пігментація шкіри та висипання на ній, руйнування міокарда	Біль у м'язах і животі, анемія, нудота, блювання, депресія й дратівливість
F	Бере участь в утворенні зубної емалі, кісткової тканини. Підвищує стійкість зубів до карієсу. Стимулює кровотворення й імунітет	Підвищена крихкість кісток, зубів, карієс	Флуороз — порушення функції нирок, ШКТ, неврологічні й м'язові розлади, коричневі плями на емалі зубів
Fe	Бере участь у синтезі гемоглобіну й міоглобіну, каталази й пероксидази; участь у прямих і опосередкованих окисних процесах (входить до складу 72 ферментів), забезпеченні нормального функціонування імунної системи	Порушення еритропоезу, анемія, послаблення імунітету, порушення росту, виснаження, розтріскування в кутах рота, запалення язика, анорексія, крихкість кісток і нігтів, стомлюваність, депресія й сплутаність свідомості, часті запаморочення, серцебиття, зниження розумових здібностей, геофагія	Ранні ознаки: діарея із кров'ю, сильна нудота, біль у животі, блювання із кров'ю. Пізні ознаки: слабкість, колапс, блідість, посиніння губів, кистей рук, нігтів, поверхнєве дихання, конвульсії, кома, слабке або прискорене серцебиття. Надлишок заліза в організмі може підвищувати ризик ракових захворювань та ішемічної хвороби серця

Мікро-елемент	Роль і функції в організмі	Симптоми дефіциту	Симптоми надлишку
I	Бере участь у підтримці здорового стану шкіри, волосся, нігтів. Впливає на розвиток ЦНС, щитовидної залози. Регулює роботу гіпофізу. Є найважливішим компонентом гормонів щитоподібної залози. Запобігає накопиченню радіоактивного йоду	Гіпофункція щитоподібної залози (зниження основного обміну, температури тіла); у дитинстві — кретинізм, відставання у розвитку, порушення розвитку кісток; у дорослих — мікседема, ендемічний зоб	Аритмія, сплутаність свідомості, важке дихання, криваві або дьогтеподібні випорожнення. Зоб в осіб, які харчуються переважно морською їжею, багатою на йод
Li	Бере участь у регуляції діяльності ЦНС. Впливає на імунітет і водно-сольовий обмін	Психічні розлади, захворювання нирок, імунодефіцит, підвищений ризик новоутворень	Порушення видільної функції нирок, обміну натрію
Mn	Впливає на функціонування нервової та імунної систем, слух та зір, формування хрящів і синовіальної рідини, розвиток кісток, на механізми ферментного каталізу, процеси антиоксидації, кровотворення, тканинне дихання, енергетичний та вуглеводний обмін	Дефіцит проявляється вкрай рідко: крихкість кісток, висипання на шкірі, блювання, втрата маси тіла, дегенерація статевих залоз, гіперхолестеринемія	Втрата апетиту, галюцинації, марення, погіршення пам'яті, безсоння, м'язовий біль, депресія, імпотенція, погіршення здатності до оцінки ситуації
Mo	Бере участь у регуляції ферментативного каталізу (компонент ксантиноксидази), переносі електронів, рості і розвитку організму, у метаболізмі Fe в печінці	Порушення обміну амінокислот, що мають у своєму складі сірку; порушення функцій ЦНС, подагра, карієс, імпотенція, рак	Підвищення концентрації сечової кислоти й атак подагри

Мікро-елемент	Роль і функції в організмі	Симптоми дефіциту	Симптоми надлишку
Ni	Бере участь в утворенні й функціонуванні ДНК, РНК і білків, а також гормону пролактину. Потужний стимулятор еритропоезу, синтезу гемоглобіну; підвищує засвоєння доступного Fe	Не описані	Носові кровотечі, повнокрів'я зіву й бронхів, «нікелева екзема» і «нікелева короста», головний біль, нудота, блювання, задишка, підвищення температури тіла за типом «ливарної лихоманки», болючість у правому підребер'ї, уробілін у сечі, наростання серцевої слабкості, синюшність шкірних покривів, смерть настає при явищах, що нагадують отруєння задушливими газами. Хронічна інтоксикація підвищує ризик раку легені, нирки, шкіри
Se	Бере участь у роботі міокарда й кровоносних судин. Підвищує імунітет. Сприяє нормальному росту й розвитку організму. Виявляє антиканцерогенну та антиоксидантну активність	Анемія, кардіоміопатія, порушення росту й утворення кісткової тканини, зниження функції печінки, підшлункової залози, стерильність у чоловіків, часті інфекції, гіперхолестеринемія	Алопеція, артрит, ламкість нігтів, присмак металу в роті, м'язовий біль, дратівливість, зниження імунітету, порушення функції нирок і печінки, висипання на шкірі й блідість обличчя
Si	Бере участь у реакції з'єднання колагену й еластину, у формуванні кісток, кровотворенні. Впливає на провідність нервових волокон. Знижує проникність капілярів і їх крихкість	Украй рідко: зниження еластичності шкіри, підвищення ламкості волосся й нігтів, погіршення самопочуття, дратівливість, безсоння, кісткові деформації, судоми	Не описані

Продовження таблиці 8.5			
Макро-елемент	Роль і функції в організмі	Симптоми дефіциту	Симптоми надлишку
V	Бере участь у побудові кісток і зубів. Стимулює клітинний імунітет. Бере участь у вуглеводному, жировому й енергетичному обміні. Кофермент реакцій в організмі	Порушення регуляції ферментів, переносників фосфору, Na, K-АТФази; затримка в організмі Na і води, маніакально-депресивний психоз, при квашиоркорі у дітей	В експерименті на тваринах відзначається токсичність для нервової тканини, нирок, печінки й кровотворних органів. Даних про токсичність для людини немає
Zn	Бере участь у синтезі РНК і ДНК; розподілі, відновленні й рості клітин; у реакціях антиокиснення; у переносі CO ₂ ; вутворенні й рості кісток, шкіри, волосся і нігтів; у стабілізації біологічних мембран; у загоєнні ран, кровотворенні, діяльності залоз внутрішньої секреції й статевих залоз. Підтримує нормальне смакове сприйняття й нюх. Підтримує нормальний рівень вітаміну А в крові. Кофактор більше ніж 100 ферментів	При помірному дефіциті: втрата смакових відчуттів та відчуття запаху; повільний ріст у дітей; алопеція; лущіння шкіри; глосит, стоматит, блефарит, пароніхія, безплідність, мала кількість сперми, тривале загоєння ран. При значному дефіциті: затримка розвитку кісток; гепато-спленомегалія, гіпоплазія й гіпофункція яєчок; низький зріст або карликовість; ретроульбарний неврит, погане розрізнення кольорів, катаракта	Хвороблива чутливість шлунка, нудота, сонливість, млявість, марення, порушення здатності писати, непевність при ході
Ge	Стимулює процеси оксигенації в тканинах	Не описані	Високі дози можуть згубно позначитися на нирках, печінці, м'язах, нервовій системі й мозку

Таблиця 8.6 – Взаємодія мікроелементів та джерела їх надходження

М.	Взаємодії	Джерела надходження мікроелементів
As	Дефіцит селену сприяє стимуляції канцерогенної дії органічних і металовмісних сполук As. As посилено накопичується при нестачі селену і може сприяти дефіциту цього мікроелемента	Є в усіх продуктах рослинного й тваринного походження, крім рафінованого цукру. Найбільше містять: соки, тютюн, виноградні вина, питна й мінеральна вода, морепродукти
B	При взаємодії B з Ca, Mg, P поліпшується їхній метаболізм	Фрукти, овочі, горіхи, бобові, вино, виноград, сидр, пиво
Br	При взаємодії Br з хлоридами і йодидами може їх замінювати	Хлібопродукти, молоко, бобові

Продовження таблиці 8.6

М.	Взаємодії	Джерела надходження мікроелементів
Со	Виражений надлишок Со гальмує засвоєння Fe. Зниження кількості Fe стимулює всмоктування Со	Печінка, нирки, молоко, м'ясо, морепродукти, салат, бобові, часник, буряк, малина, петрушка, чорна смородина
Cr	Карбонат кальцію знижує засвоєння Cr. Цукор збільшує потребу в Cr, одночасно збільшує його втрату з сечею	М'ясо, печінка, сир, яйця, кукурудза в качанах, пивні дріжджі, яблука, бобові, чорний перець, меліса, гриби, проростки пшениці, помідори, вівсяні пластівці, качанний салат
Cu	Алкоголь, яєчний жовток, фітати, висока концентрація фруктози й сахарози, вітамін С у високих дозах, надлишок Fe, Zn знижують усмоктування й засвоєння Cu. Mo збільшує втрату Cu з сечею	Авокадо, горіхи, соняшникове насіння, ізюм, хлібопродукти, овочі, фрукти, бобові, риба, печінка, морепродукти, какао
F	Al може зв'язувати F з їжі й зменшувати засвоєність. Кальцієвмісні добавки погіршують усмоктування F	Вода, чай овочі, соя, лісові горіхи, нирки, риба, теляча печінка, яйця
Li	Na — антагоніст Li	Мінеральні води, кам'яна й морська сіль, рослини сімейства трояндових, гвоздикових, пасльонових (помідори й картопля)
I	Hg, Sb, Co знижують засвоєння I. Гойтерогени (тіоглікозиди й тіоціанати, що містяться в хрестоцвітних, сої, маніоку, кукурудзі, пагонах бамбука, бататі, просі, деяких сортах бобів) утруднюють надходження I до щитоподібної залози	Молоко, овочі, риба, устриці, креветки, водорості, яйця, внутрішності тварин, кулінарні дріжджі, морська та йодована сіль
Mn	При дефіциті Fe підвищується засвоєння Mn (з можливою інтоксикацією), надлишок заліза сприяє розвитку його дефіциту. При прийомі Ca або Mg у великих дозах погіршується всмоктування Mn	Хлібопродукти, горіхи, чай, зерна злакових, листові овочі, фрукти, бобові
Fe	Fe, Ca, Cu, Zn конкурують між собою. Кава, чай, молоко, фітинові кислоти (злаки, зелень темного кольору), соя, антациди, знижена кислотність шлункового соку, надлишок вітаміну E знижує засвоєння Fe. Для нормального засвоєння Fe необхідні вітаміни A, C та вітаміни групи B. Тваринні білки підвищують засвоєння Fe	Вівсяна й гречана крупи, хлібопродукти, м'ясо, риба, яйця, молоко, фрукти, бобові, морські водорості, зелень, гриби
Mo	Mo навіть у низьких дозах може викликати збільшення втрати Cu з сечею. До зниження концентрації Mo призводить підвищене споживання S	Темно-зелені листові овочі, хлібопродукти, бобові, м'ясо

Продовження таблиці 8.6

М.	Взаємодії	Джерела надходження мікроелементів
Ni	Антагоністи Ni: Fe, Se, Zn і вітамін С	Проникає через шкіру й слизові оболонки. Джерела: нікельований посуд, столові прилади, пастеризоване молоко
Se	Дефіцит вітамінів Е і С знижує засвоєння Se. Надлишок Hg викликає його дефіцит	Капуста, цибуля, висівки, часник, гриби, дріжджі, проростки злаків і бобових, молоко, куряче м'ясо, печінка, нирки, свиняче сало, риба, морепродукти
Si	Mo, Mn, F і харчові волокна знижують засвоєння Si. Антагоніст Si — Al B, Ca, Mg, Mn і K поліпшують обмін Si в організмі	Хлібопродукти, неочищені круп'яні продукти, вівсянка, помідори, цибуля, ріпа, бобові, насіння соняшника, селера, коренеплоди
V	Антагоніст V — Cr. Вітамін С сприяє відновленню ванадату до ванадилу (неактивний в організмі), ЕДТА обмежує надходження V до еритроцитів. Лі знімає інгібуючу дію V на Na ⁺ , K ⁺ -АТФазу	Неочищений рис, фрукти, овочі, жито, гречка, ячмінь, соя, чорний перець, гриби, молюски, кріп, петрушка, маслинова олія, печінка, хлібопродукти, желатин
Zn	Zn збільшує всмоктуваність вітаміну А та знижує всмоктуваність Fe, Cu, Ca. Підвищують екскрецію Zn діуретики, алкоголь. Алкоголь заважає включенню Zn у його звичайні ензимні комбінації в печінці. Кава погіршує всмоктування препаратів Zn. Pb посилено накопичується при нестачі Ca, Mg і Zn і збільшує їхній дефіцит	Хлібопродукти, м'ясо, молочні продукти, соєві боби, дріжджі, морепродукти, морква, яйця
Ge	Не описані	Алое, женьшень, цибуля, окопник, часник

8.4 Вплив технологічної обробки на мінеральний склад харчових продуктів

Під час переробки харчової сировини, як правило, відбувається зниження вмісту мінеральних речовин (окрім додавання харчової солі). У рослинних продуктах вони втрачаються з відходами. Так, вміст ряду макро- і особливо мікроелементів в процесі отримання крупи і борошна після обробки зерна знижується, оскільки в оболонках, що видаляються, і зародках цих компонентів знаходиться більше, ніж в цілому зерні. Порівняльний аналіз мінерального складу в пшеничному борошні вищого ґатунку і в борошні з цільнозмеленого зерна наведений в таблиці 8.7.

Наприклад, в середньому, в зерні пшениці і жита зольних елементів міститься приблизно 1,7%, у борошні ж, в залежності від сорту від 0,5 (у вищому сорті) до 1,5% (в обойному). В результаті очищення овочів і картоплі втрачається від 10 до 30% мінеральних речовин. Якщо їх піддають тепловій кулінарній обробці, то в залежності від технології (варіння, обсмажування, тушкування) втрачається ще від 5 до 30%.

М'ясні, рибні продукти і птиця в основному втрачають такі макроелементи, як Кальцій і Фосфор, під час відділення м'якоті від кісток.

Таблиця 8.7. – Вміст мікро- і макроелементів в пшениці

Елемент	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

За теплової кулінарної обробки (варіння, смаження, тушкування) м'ясо втрачає від 5 до 50% мінеральних речовин. Проте якщо обробку здійснювати у присутності кісток, що містять багато Кальцію, то можливе збільшення вмісту Кальцію в кулінарних оброблених м'ясних продуктах на 20%.

У технологічному процесі за рахунок недостатньо якісного устаткування може переходити в кінцевий продукт деяка кількість мікроелементів. Так, у виготовленні хліба під час приготування тіста в результаті його контакту з устаткуванням вміст Феруму може збільшуватися на 30%. Цей процес є небажаним, оскільки разом із Ферумом в продукт можуть переходити і токсичні елементи, що містяться у вигляді домішок в металі. Під час зберігання консервів у бляшаних збірних (тобто спаяних) банках з неякісно виконаним припоєм або у випадку порушення захисного лакового шару в продукт можуть переходити такі високотоксичні елементи як Плюмбум, Кадмій, а також Станум.

Слід врахувати, що ряд металів, таких як Ферум і Купрум, навіть в невеликих концентраціях можуть викликати небажане окиснення продуктів. Їх каталітична окислювальна здатність особливо яскраво проявляється відносно жирів і жирових продуктів. Так, наприклад, за концентрації Феруму вище 1,5 мг/кг і Купруму 0,4 мг/кг у випадку тривалого зберігання вершкового масла і маргарину ці метали призводять до згіркнення продуктів.

У випадку зберігання напоїв у присутності Феруму вище 5 мг/л і Купруму 1 мг/л часто спостерігається помутніння напоїв.

Контрольні питання

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?
9. За рахунок яких продуктів задовольняється потреба в Магнії?
10. Яка фізіологічна роль Калію?

11. Назвіть функції ферумвмісних біомолекул в організмі.
12. Як найчастіше проявляється нестача Феруму?
13. Які продукти є гарними джерелами Купруму?
14. Які функції Цинку в організмі?
15. Як регулюють вміст Йоду в їжі?
16. У чому проявляється нестача надходження Йоду в організм?
17. Які функції Селену в організмі?

ТЕМА 9. ВІТАМІНИ

План

- 9.1 Значення вітамінів в харчуванні людини
- 9.2 Жиророзчинні вітаміни
- 9.3 Водорозчинні вітаміни
- 9.4 Вітаміноподібні сполуки
- 9.5 Стійкість вітамінів до руйнування

9.1 Значення вітамінів в харчуванні людини

Вітаміни (лат. *vita* – життя + *aminus* – тобто азотвмісні речовини, необхідні для життя) – 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 з їжею, деякі з них синтезуються мікрофлорою кишечника і всмоктуються в кров.

Серед інших характеристик вітамінів можна виділити наступні:

- низькомолекулярні сполуки, що не депонуються в організмі;
- майже не синтезуються в організмі, а надходять з їжею;
- 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.

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 В₁₃), карнітин (вітамін В₁₄);
- біологічно активні речовини їжі: біофлавоноїди (вітамін Р), вітамін U , пангамова кислота (вітамін В₁₅);
- 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 аліциклического ряду (ретиноли, кальцифероли);
- вітаміни ароматичного ряду (похідні нафтохінону);
- вітаміни гетероциклического 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.

Потреба людини у вітамінах залежить від її віку, стану здоров'я, характеру діяльності, пори року, вмісту в їжі основних макрокомпонентів харчування.

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.

Норми споживання вітамінів наведені в нормативних документах, розроблених національними органами, що займаються питаннями харчування.

9.2 Жиророзчинні вітаміни

Участь жиророзчинних вітамінів у фізіологічних функціях

Ретинол (вітамін А), β-каротин – антиокисник, фактор розвитку, росту, зору:

– альдегідна форма ретинолу – ретиналь – входить до складу зорового пігменту родопсину;

– необхідний для нормального зору;

– забезпечує нормальний ріст організму;

– бере участь в енергетичному обміні, регуляції утворення глюкози, нормалізує проникність мембран клітин;

– сприяє своєчасному злущенню епідермісу;

– знижує захворюваність на рак (особливо β-каротин);

– підвищує стійкість організму до інфекційних, простудних захворювань;

– зміцнює волосся, нігті.

За нестачі вітаміну А:

– погіршується зір у сутінках (куряча сліпота);

– знижується апетит, схуднення;

– з'являється сухість шкіри, посивіння волосся;

– підвищується сприйнятливність до туберкульозу, запалення легень;

– припиняється утворення ферменту лізоциму, захисного фактора проти багатьох інфекцій.

У випадку гіпервітамінозу вітаміну А настають тяжкі розлади обміну речовин, травлення, недокрів'я.

Основні джерела вітаміну А наведені в таблиці 9.1.

Кальцифероли (вітамін D₂, D₃) – протирахітний фактор.

Дотепер відкрито декілька вітамінів групи D: D₁ – D₇, схожих за хімічною будовою, фізико-хімічними властивостями і фармакологічною дією. Практичне використання мають ергокальциферол (D₂) і колекальциферол (D₃). Перетворюються в організмі на гормоноподібну речовину, що бере участь у засвоєнні солей кальцію і фосфору, їх відкладенні в кістковій тканині.

Кальцифероли:

– регулюють фосфорно-кальцієвий обмін, забезпечують міцність кісток;

– беруть участь в окисно-відновних процесах (прискорюють засвоєння Ca і P через активацію фосфатази);

– стимулюють ріст організму;

– прискорюють окостеніння скелету та загоєння переломів кісток;

– прискорюють виведення свинцю з організму.

За нестачі вітаміну (D₃) у дітей розвивається рахіт, знижується опірність організму до інфекції, легко відбуваються переломи кісток.

У випадку гіпервітамінозу вітамін D₃ діє як отрута, порушується жировий обмін, відбувається втрата маси тіла, різко підвищується вміст Ca і P в крові та надлишкове відкладення їх у кістах, нирках, кровоносних судинах, серці.

Основні джерела вітаміну D наведені в таблиці 9.1.

Таблиця 9.1 – Основні джерела жиророзчинних вітамінів А і D

Назва вітаміну/ синонім	Основні джерела	
<p>А (ретинол, аксерофтол)</p>	<p>Міститься лише у продуктах тваринного походження, входить до складу тваринних жирів, у т.ч. печінки тварин і риби, ікри і рибацького жиру, вершкового і пряженого масла, сиру, ячного жовтка. У рослинних продуктах міститься у вигляді провітамінів – пігментів каротиноїдів. Багаті на каротиноїди: морква, томати, червоний перець, зелена цибуля, щавель, салат, плоди шипшини, абрикоса, обліпихи, горобини та ін.</p>	
<p>D (кальциферол, антирахітний вітамін)</p>	<p>Зазвичай утворюється зі стеринів у шкірі людини під впливом УФ-променів. Джерелом В. D є жир печінки тунця, тріски та інших риб. Незначна його кількість міститься у вершковому маслі та ячному жовтку, у рибацькому жирі. Інші тваринні продукти бідні на В. D; у рослинних продуктах він, як правило, зовсім відсутній</p>	

Токоферолі (вітамін Е) – вітамін розмноження, антиокисник:

- стимулює функції статевих залоз;
- позитивно впливають на стан та функції мембран і кровоносних судин;
- стимулюють м'язову діяльність;
- бере участь у біосинтезі гемму і білків, у тканинному диханні та інших найважливіших процесах клітинного метаболізму
- є природним антиоксидантом.

За нестачі вітаміну Е характерні:

- мозкові крововиливи, запалення суглобів та шкіри;
- біль м'язового і нервового походження, м'язова слабкість;
- безплідність, порушення вагітності і дистрофія;
- знижується утворення сперми, втрачається статевий інстинкт;
- оксидативний стрес;
- прискорене старіння.

Гіпервітаміноз Е не виявлено.

Основні джерела вітаміну Е наведені в таблиці 9.2.

Філохінон (вітамін К) – фактор згортання крові:

- необхідний для синтезу протромбіну в печінці, тому його називають фактором згортання крові;
- нормалізує процеси руйнування червоних кров'яних тілець;
- учасник енергетичних процесів;
- посилює біосинтез шлунково-кишкових ферментів;

– синтезується мікрофлорою кишечника;

Для всмоктування цього вітаміну необхідна жовч.



За нестачі вітаміну К характерна кровоточивість, недокрів'я, зниження активності низки ферментів.

Гіпервітаміноз вітаміну К не виявлено.

Вітамін К синтезується мікрофлорою кишечника.

Основні джерела вітаміну К наведені в таблиці 9.2.

Таблиця 9.2 – Основні джерела жиророзчинних вітамінів

Назва вітаміну/ синонім	Основні джерела	
Е (токоферолі)	Синтезується лише рослинами: міститься в зелених частинах рослин (салаті, шпинаті), особливо в молодих паростках злаків; багаті на токоферолі рослинні олії (соняшникова, арахісова, бавовняна, кукурудзяна, соєва, обліпихова); деяка їх кількість міститься у тваринних продуктах (печінці, жовтку, молоці)	
К (філохінон, протигеморагічний або коагуляційний вітамін)	У природі існує дві головні форми В. К: К ₁ (філохінон) міститься в зелених частинах рослин (шпинаті, качанній і листяній капусті, кропиві та ін.), а також у моркві, помідорах; К ₂ (пренілменахінон) синтезується в основному сапрофітними бактеріями тонкого відділу кишечника людини, а також печінкою тварин	

9.3 Водорозчинні вітаміни

Тіамін (вітамін В₁) необхідний для нормального вуглеводного та енергетичного обміну речовин в організмі, особливо у нервовій та м'язовій тканинах:

- регулятор діяльності нервової системи;
- регулює вуглеводний, білковий, жировий і мінеральний обміни;
- забезпечує енергетичні процеси;
- бере участь у передачі нервових імпульсів;
- нормалізує секреторну функцію шлунку;
- важливий під час кровотворення.

За нестачі В₁ з'являються легка збудливість, порушення травлення.

Відсутність чи значний дефіцит тіаміну в їжі викликає:

- порушення вуглеводного обміну;

- призводить до тяжкого захворювання нервової системи – бері-бері (поліневрит – запалення нервів);
- втрата шкірної чутливості, параліч кінцівок;
- розлад рухової системи (болі в кінцівках, м'язова слабкість, судоми в литкових м'язах);
- схуднення організму;
- порушення серцево-судинної системи (задишка, серцебиття) та органів травної системи (стійкі закрепи, нудоти).

Потреба у вітаміні В₁ значно підвищується за значного фізичного і розумового навантаження та на холоді.

Основні джерела вітаміну В₁ наведені в таблиці 9.3.

Рибофлавін (вітамін В₂) – фактор росту; приймає участь у процесах біологічного окиснення: у складі деяких окисно-відновних ферментів (флавопротеїдів) бере участь у реакціях переносу електронів, у перетвореннях амінокислот та інших сполук:

- необхідний для росту організму;
- забезпечує енергетичні процеси в клітинах;
- нормалізує зір, стан шкіри;
- складова ферментів вуглеводного і білкового обмінів;
- сприяє загоєнню ран;
- забезпечує світловий і колірний зір;
- підсилює утворення гемоглобіну;
- запобігає легенеvim захворюванням.

За нестачі В₂ характерно:

- зниження апетиту, схуднення;
- головний біль, слабкість;
- різь в очах;
- тріщини і ранки в кутках рота, на пальцях, губах, обличчі й вухах;
- загальна м'язова слабкість і слабкість серцевого м'яза. Вітамін В₂ синтезується мікрофлорою кишечника.

Основні джерела вітаміну В₂ наведені в таблиці 9.3.

Таблиця 9.3 – Основні джерела вітамінів В₁ і В₂

Назва вітаміну/ синонім	Основні джерела	
В₁ (тіамін)	Найбільш багаті на В. В ₁ дріжджі пивні, пекарські сухі й пресовані. Серед продуктів харчування найбільше його міститься у бобових та злакових круп'яних культурах, особливо в оболонці і зародку зерен, тому в їжу необхідно включати крупи (особливо гречані та вівсяні), хліб із сортів борошна грубого помолу	
В₂ (рибофлавін, лактофлавін)	Синтезується у мікрофлорі кишечника. Найбільша кількість вітаміну В ₂ міститься в дріжджах, печінці, а також у молоці та молочних продуктах, салатних овочах, курячому жовтку	

Пантотенова кислота (вітамін В₅, антидерматитний вітамін) – шкірний і зоровий фактор. В організмі пантотенова кислота входить до складу коферменту А, що відіграє важливу роль у процесах ацетилювання й окиснення. Вона бере участь у вуглеводному і жировому обміні та у синтезі ацетилхоліну; міститься в значних кількостях у корі надниркової залози і стимулює утворення кортикостероїдів.

Пантотенова кислота:

- приймає участь у найважливіших реакціях обміну речовин;
- бере участь у вуглеводному обміні;
- в утворенні ацетилхоліну;
- в окисненні кінцевих продуктів розпаду білків, жирів, вуглеводів.

Нестача вітаміну В₅ призводить:

- до порушення обміну речовин (дерматити, депігментація, припинення росту та ін.);
- запалення шкіри (дерміти);
- запалення рогівки ока;
- припинення росту;
- розвиток виразки шлунку;
- захворювання серця, нирок;
- втрата координації рухів.

У медичній практиці застосовують кальцієву сіль пантотенової кислоти

Основні джерела вітаміну В₅ наведені в таблиці 9.4.

Піридоксин (вітамін В₆) У тканинах перетворюється на піридоксальфосфат – кофермент, що бере участь головним чином у реакціях синтезу і розщеплення амінокислот, які є складовою білків.

Вітамін В₆ – фактор функцій центральної нервової системи, шкіри:

- впливає на білковий обмін;
- бере участь у реакціях синтезу і розщеплення;
- впливає на функцію нервової системи (побудова нервових клітин), на роботу вестибулярного апарату;
- нормалізує стан шкіри, зубів;
- знижує рівень холестерину у крові;
- бере участь у реакціях синтезу і розщеплення, перетворенні глюкози на глікоген.

За нестачі В₆ спостерігається м'язова слабкість, судоми, уражується шкіра і слизові оболонки. Підвищена потреба у вітаміні В₆ може виникати в періоди росту і вагітності.

В₆ – токсичний. За тривалого надлишкового вживання пошкоджує нервові клітини.

Основні джерела вітаміну В₆ наведені в таблиці 9.3.

Кобаламін (вітамін В₁₂) входить до складу деяких ферментів; активує білковий обмін, бере участь у біосинтезі метіоніну, нуклеїнових кислот, впливає на вуглеводний і жировий обмін; бере участь у кровотворенні.

Вітамін В₁₂ – антианемічний, ліпотропний фактор:

- входить до складу багатьох ферментів;
- бере участь в обміні нуклеїнових кислот;
- нормалізує вміст лейкоцитів, впливає на утворення еритроцитів;
- гальмує утворення холестерину;
- підтримує захисну функцію печінки;
- необхідний для обміну речовин у головному мозку;
- нормалізує нервову систему, жировий обмін у печінці (синтез холіну, лецитину);
- впливає на метаболізм вуглеводів і жирів;
- забезпечує нормальний ріст і розвиток організму.

За нестачі В₁₂:

- різко зменшується кількість еритроцитів і настає анемія (недокрів'я);
- порушення координації рухів;
- провали пам'яті, галюцинації;
- порушення зору, травлення;
- випадіння волосся.

Вітамін В₁₂ синтезується мікрофлорою кишечника, але його споживають стрічкові глисти, тому люди з гельмінтозом страждають ще і недокрів'ям.

Основні джерела вітаміну В₁₂ наведені в таблиці 9.4.

Таблиця 9.4 – Основні джерела вітамінів B₅, B₆ і B₁₂

Назва вітаміну/ синонім	Основні джерела	
B₅ (пантотенова кислота)	Міститься в багатьох продуктах тваринного і рослинного походження (дріжджах, печінці, яєчному жовтку, зелених частинах рослин, моркві, молоці та ін.)	
B₆ (піридоксин)	Міститься у м'ясі, рибі, молоці, печінці великої рогатої худоби, дріжджах і багатьох рослинних продуктах. Синтезується мікрофлорою кишечника	
B₁₂ (ціанкобаламін)	У значних кількостях міститься в печінці, нирках, рибних продуктах, яйцях, сої. У промисловості одержують мікробіологічним синтезом	

Аскорбінова кислота (вітамін С) приймає участь у регулюванні окисно-відновних процесів, що відбуваються в організмі, вуглеводному обміні, згортанні крові, регенерації тканин, утворенні стероїдних гормонів. Однією з важливих фізіологічних функцій аскорбінової кислоти є співучасть у синтезі колагену і проколагену та нормалізації проникності капілярів.

Аскорбінова кислота (вітамін С) – протицинготний фактор, антиокислювач:

- підтримує захисні механізми до інфекцій і стійкість до токсичних речовин;
- покращує еластичність кровоносних судин;
- покращує засвоєння білків та Fe, підвищує процеси кровотворення та згортання крові;
- має позитивний регулюючий вплив на обмін холестерину;
- підтримує стійкість організму до стресів.

Нестача вітаміну С характеризується такими ознаками:

- кровоточивість ясен, носові кровотечі, іноді кровотечі у ШКТ;
- підвищена стомлюваність, задишка, слабкість, набряк ніг;
- сонливість, дратівливість, запаморочення голови;

– зниження стійкості організму до холоду, схильність до простудних захворювань;

– порушення структури хрящової і кісткової тканин, набрякання ясен, випадіння зубів, цинга.

У випадку гіпервітамінозу вітаміну С проявляються:

– алергійні реакції у вигляді висипів на шкірі, безсоння, кровотечі через підвищення ламкості капілярів;

– великі дози сприяють утворенню адреналіну, що підвищує дратівливість, конфліктність особи;

– у мегадозах аскорбінова кислота перетворюється на щавлеву, що призводить до відкладання її солей і утворення каменів у нирках.

Основні джерела вітаміну С наведені в таблиці 9.5.

Біотин (вітамін Н) – кофермент, що бере участь у реакціях переносу двоокису вуглецю до органічних сполук, напр., під час біосинтезу жирних кислот.

Вітамін Н – шкірний фактор:

– бере участь в обміні білків, жирів і вуглеводів;

– необхідний для дії ферментів, які забезпечують біосинтез жирних кислот, пуринових основ;

– бере участь у регуляції трофічної діяльності нервової системи.

За нестачі біотину спостерігається лущення шкіри, випадання волосся, ламкість нігтів. Іноді запалення шкіри за гіповітамінозу супроводжується підвищеною функцією сальних залоз (себорея).

Нестача вітаміну Н характеризується такими ознаками:

– дерматитами шкіри обличчя, рук, ніг, нігтів;

– випадінням волосся;

– в'ялістю, сонливістю, нудота, втрата апетиту;

– атрофією сосочків язика;

– болями у м'язах;

– недокрив'ям.

Нестача біотину розвивається за вживання великої кількості сирих яєчних білків, в яких міститься білок авідин, що зв'язує цей вітамін, перешкоджаючи його всмоктуванню в кишечнику. Вилучення з харчування сирих яєчних білків і включення в раціон багатих біотином продуктів може бути достатнім для одужання.

В процесі кулінарної обробки продуктів харчування біотин практично не руйнується. Використовується як стимулятор росту хлібопекарських дріжджів.

Основні джерела вітаміну Н наведені в таблиці 9.5.

Ніацин (вітамін В₃ або РР) – необхідний для здійснення процесів біологічного окиснення в організмі; є антипелагричним фактором:

– бере участь в анаеробному окисленні речовин і процесах біосинтезу;

– входить до складу коферментів, які забезпечують енергетичні процеси у клітинах та клітинне дихання;

– покращує кровотворення;

– нормалізує систему травлення;

– судинорозширювач.




Для гіповітамінозу вітаміну РР характерні:

– слабкість, апатія, безсоння, запаморочення;

- втрата апетиту, атрофія сосочків язика;
- порушення секреторної та рухової функції ШКТ;
- розвивається пелагра.

Основні джерела вітаміну РР наведені в таблиці 9.5.

Таблиця 9.5 – Основні джерела вітамінів С, Н, РР

Назва вітаміну/ синонім	Основні джерела	
С (аскорбінова кислота)	Основним джерелом В. є продукти рослинного походження: ягоди, овочі та фрукти (плоди шипшини, капуста, лимони, апельсини, ягоди смородини, червоний перець), у невеликій кількості міститься у тваринних продуктах	
Н (біотин)	Найбільш багаті на біотин яєчний жовток, дріжджі, цвітна капуста. В організмі тварин і людини синтезується мікрофлорою кишечника	
РР (нікотинамід, нікотинамова кислота, ніацин)	Міститься в достатній кількості у печінці, нирках, дріжджах, м'ясі, молоці, а також у горосі, бобах, пшеничному борошні, гречаній крупі, грибах. Краще засвоюється з тваринних продуктів, ніж з рослинних	

Фолацин (вітамін В₉ або В₁₂) – фактор кровотворення:

- стимулює утворення еритроцитів і лейкоцитів;
- знижує вміст холестерину в крові;
- стимулює процеси біосинтезу низки речовин, насамперед нуклеїнових кислот і білків, ферментів.


У випадку гіповітамінозу В₉:

- розвивається недокрив'я;
- порушується біосинтез ДНК;
- порушується діяльність травної системи;

– знижується функціональна здатність печінки і стійкість організму до шкідливих чинників.

Основні джерела вітаміну B₉ наведені в таблиці 9.6.

Таблиця 9.6 – Основні джерела вітамінів B₉

Назва вітаміну/ синонім	Основні джерела	
B₉ (фолієва кислота, B, Bc, фолацин)	Міститься головним чином у зелених листових овочах (лат. folium — лист): салаті, шпинаті, зелені петрушки, кольоровій і качанній капусті; у помідорах, яблуках, картоплі, печінці, нирках, дріжджах	

9.4 Вітаміноподібні сполуки

Вітаміноподібні сполуки відносяться до біологічно активних сполук, що виконують різні і різноманітні функції в організмі. Їх можна розділити на декілька груп (таблиця 9.7).

Таблиця 9.7 – Вітаміноподібні сполуки


Технологічна функція	Найменування сполуки
Незамінні харчові речовини з пластичною функцією	Холін; інозит (міоінозит, мезоінозит)
Біологічно активні речовини, що синтезуються в організмі людини	Ліпоєва кислота; оротова кислота; карнітин
Фармакологічно активні речовини їжі	Біофлавоноїди; метилметіонінсульфоній (вітамін U); пангамова кислота (вітамін B ₁₅)
Фактори росту мікроорганізмів	Параамінобензойна кислота

Біофлавоноїди (P) – вітаміноподібні речовини, протицинготний, капіляррозміцнюючий фактор:

- зміцнює кровоносні судини, захищає від крововиливів;
- забезпечує тканинне дихання;
- сприяє нагромадженню вітаміну C;
- знижує артеріальний тиск;
- сприяє жовчовиділенню.

Основні джерела біофлавоноїдів наведені в таблиці 9.8.

Таблиця 9.8 – Основні джерела вітаміноподібних речовин Р

Назва вітаміну/ синонім	Основні джерела	
Р (біофлавоноїди)	Багато В. 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 цілюще на функцію шлунка, кишечника, печінки, жовчного міхура, оскільки сприяє зменшенню секреції.

Основні джерела вітаміноподібної речовини U наведені в таблиці 9.8.

Вітамін U руйнується за теплової обробки тим більше, чим вона є довшою.

Потреба у вітаміні U не встановлена.

Пангамова кислота (вітамін В₁₅) – вітаміноподібна речовина, ліпотропний, антисклеротичний, антиоксидантний 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.

Основні джерела вітаміноподібної речовини В₁₅ наведені в таблиці 9.9.

Таблиця 9.9 – Основні джерела вітаміноподібних речовин U та B₁₅

Назва вітаміну/ синонім	Основні джерела	
U (S-метилметіонін)	Міститься в багатьох овочах: спаржі, білокачанній капусті, петрушці, цибулі, салаті, перці, моркві, томатах	
B ₁₅ (кислота пангамова, пангамат кальцію, кальгам)	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. Є дані про кровотворне значення холіну, його позитивний вплив на процеси росту і опірність організму інфекціям.

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. Є дані про участь інозиту в регуляції моторної функції шлунку і кишечника.

Випадків інозит-авітамінозу у людини встановлено не було.

Гіповітаміноз інозиту викликає пілороспазм і призводить до зниження рухливості шлунку і кишечника.

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.

Карнітин:

- 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 отруень 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.

9.5 Фактори, що впливають на засвоюваність вітамінів організмом людини

Потреба у вітамінах залежить від віку, стану здоров'я, характеру діяльності, сезону; вона також істотно залежить від калорійності добового раціону і співвідношення в ньому окремих компонентів і зростає з підвищенням калорійності їжі та споживання білків.

Засвоюваність вітамінів залежить від якісного складу їжі, діяльності органів травлення, умов приймання їжі. Якісно кращою визнається змішана їжа, що в одному прийомі забезпечує організм усіма необхідними нутрієнтами.

Вітамінна нестача виникає внаслідок:

1. Причини нестачі вітамінів у раціоні харчування:

- тривале і неправильне харчування;
- кількісна і якісна неповноцінність раціону;
- порушення збалансованості між вітамінами та вітамінами і нутрієнтами;
- нераціональна кулінарної обробки;
- вплив антивітамінів.

2. Порушення асиміляції вітамінів при:

- хворобах шлунку та кишечника;
- утилізації вітамінів кишковими паразитами;
- порушеннях нормального метаболізму вітамінів;
- зниженні транспортної ролі білків;
- генетичних дефектах транспортних систем та механізмів всмоктування вітамінів.

3. Збільшення потреби у вітамінах:

- за особливих фізіологічних станів (вагітність та лактація, ріст і розвиток дитини);
- інтенсивних фізичних та розумових навантажень;
- інфекційних хворобах, інтоксикації та при стресових станах;
- кліматичних умовах.

4. Порушення синтезу вітамінів в організмі внаслідок:

- пригнічення кишкової мікрофлори при хворобах шлунково-кишкового тракту;
- нераціонального вживання антибіотиків.

Потреба у вітаміні С зростає за напруженої фізичної і розумової роботи. У великій кількості вітамін С потрібний курцям, людям, що страждають на алкоголізм, діабет, ревматизм, гіпертонію.

Потреба у вітаміні В₁ залежить від фізичного навантаження, кількості вуглеводів у харчовому раціоні людини, температури навколишнього середовища.

Потреба у вітаміні В₂ зростає за вживання великої кількості білків.

Потреба у фолацині зростає зі збільшенням вживання вітаміну В₁₂.

Потреба у пантотеновій кислоті зростає за посиленої діяльності щитоподібної залози.

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)

– аскорбатоксидаза, аскорбіназа – аскорбінової кислоти (С)

– тіаміназа (прісноводних риб) – тіаміну (В₁) На дію антивітамінів впливають:

– ступінь та тривалість порушення структури;

– режими кулінарної 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 аскорбатоксидазу. 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).

9.5 Стійкість вітамінів до руйнування

З факторами, що впливають на збереження вітамінів в харчових продуктах можна ознайомитись з таблиці 9.10.

Таблиця 9.10 – Стійкість вітамінів до руйнівних факторів

Вітаміни	Фактори впливу на збереження вітамінів
Ретинол (А)	Стійкий до лугів та нагрівання Руйнується під дією кисню та світла, при контакті з Cu і Fe кухонного інвентарю і посуду
β-каротин	Стійкий до високих температур Руйнується під дією сонячних променів
Кальциферол (D)	Стійкий до високої температури і кисню

Продовження таблиці 9.10

Вітаміни	Фактори впливу на збереження вітамінів
Токоферол (Е)	Стійкий до високої температури, ультрафіолетових променів і кисню Руйнується під дією лугів, окислюється за доступу кисню
Філохінон (К)	Стійкий до теплової обробки Руйнується під дією світла та у лужному середовищі
Вітаміни	Фактори впливу на збереження вітамінів
Аскорбінова кислота (С)	Не стійка, руйнується під дією окисників (O ₂ , Cu, Fe) Руйнується під час зберігання, нагріванні у лужному і нейтральному середовищах, палінні та дії кофеїну Інактивується за поєднання з подрібненими овочами та плодами, що містять аскорбіназу
Тіамін (В ₁)	Стійкий до дії світла, температури у лужному та нейтральному середовищі Руйнується у кислому середовищі, під впливом спирту і ліків
Рибофлавін (В ₂)	Стійкий у кислих розчинах до високих температур. Легко руйнується у лужних розчинах, під впливом світла, етанолу, паління
Піридоксин (В ₆)	Стійкий до високої температури, кислого і лужного середовища Руйнується під дією світла, спирту
Кобаламін (В ₁₂)	Руйнується під дією спирту, світла, теплової обробки
Фолацин	Втрачається у зелених овочах при зберіганні їх
Біотин (Н)	Руйнується у лужному середовищі

Контрольні питання

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. До складу яких ферментів входить вітамін РР? Які його функції в організмі?
8. Назвіть вітаміноподібні сполуки.

ТЕМА 10. ОРГАНІЧНІ КИСЛОТИ

План

- 10.1 Значення органічних кислот в харчуванні
- 10.2 Загальна характеристика харчових кислот
- 10.3 Хімічна природа і фізико-хімічні властивості найважливіших харчових кислот
- 10.4 Вплив харчових кислот на якість продуктів. Застосування кислот в харчовій технології

10.1 Значення органічних кислот в харчуванні

Харчові кислоти – це група речовин органічної і неорганічної природи, різноманітна за своїми властивостями.

Назви і формули деяких кислот, що найбільш часто зустрічаються в харчових продуктах наведені в таблиці 9.1.

Основна функція харчових кислот, що входять до складу їжі, пов'язана з участю у процесах травлення.

До таких функцій органічних кислот належать:

- активація перистальтики кишечника;
- стимулювання секреції травних соків;
- вплив на формування певного складу мікрофлори шляхом зниження рН середовища;
- гальмування розвитку гнилісних процесів в товстому кишківнику.

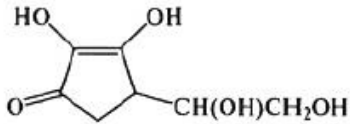
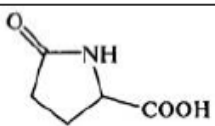
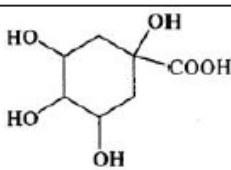
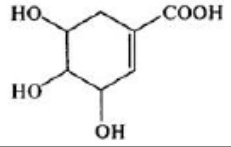
Органічні кислоти сприятливо впливають на процес травлення. Вони знижують рН середовища, сприяючи створенню певного складу мікрофлори, активно беруть участь в енергетичному обміні речовин (цикл Кребса), стимулюють соковиділення в шлунково-кишковому тракті, покращують травлення, активізують перистальтику кишечника, сприяючи зниженню ризику розвитку багатьох шлунково-кишкових й інших захворювань, забезпечуючи щоденний стул нормальної структури, гальмують розвиток гнилісних процесів в товстому кишківнику.

Призначення органічних кислот в харчуванні визначається також і 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. Як правило, органічні кислоти не викликають додаткового кислотного навантаження в організмі, так як окиснюються з великою швидкістю.

Для різних органічних кислот з'ясовані і деякі інші ефекти впливу.

Окремі харчові кислоти, наприклад *лимонна*, попереджує утворення в організмі канцерогенних нітрозамінів, сприяє зниженню ризику виникнення і розвитку онкологічної патології. Лимонна кислота (відповідно, цитрат) сприяє також засвоєнню кальцію, чинить активуючу й інгібувальну дію на деякі ферменти.

Таблиця – 10.1 Назви і формули основних харчових кислот

Назва кислоти	Назва іонізованої форми кислоти	Формула
Аскорбінова	Аскорбат	
Аспаргінова	Аспартат	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$
Бензойна	Бензоат	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$
Винна	Тартрат	$\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$
Гліколева	Гліколат	$\text{HOCH}_2\text{-COOH}$
Гліцерінова	Гліцерат	$\text{HOCH}_2\text{-CH(OH)-COOH}$
Глутамінова	Глутамат	$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$
Ізолімонна	Ізоцитрат	$\text{HOOC-CH(OH)-CH(COOH)-CH}_2\text{-COOH}$
α -Кетоглутарова	Кетоглутарат	$\text{HOOC-C(O)-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$
Лимонна	Цитрата	$(\text{HOOC-CH}_2\text{)}_2\text{-C(OH)-COOH}$
Молочна	Лактат	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$
Мурашина	Форміат	HCOOH
Піровиноградна	Піруват	$\text{CH}_3\text{-C(O)-COOH}$
Піроглутамінова	Піроглутамат	
Соляна	Хлорид	HCl
Сірчана	Сульфат	H_2SO_4
Оцтова	Ацетат	CH_3COOH
Фосфорна	Фосфат	H_3PO_4
Фумарова	Фумарат	<i>транс</i> - HOOC-CH=CH-COOH
Хінна	Хіннат	
Шикімова	Шикимат	
Щавелева	Оксалат	HCOO-COOH
Щавелеоцтова	Оксалоацетат	$\text{HOOC-C(O)-CH}_2\text{-COOH}$
Яблучна	Малат	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(OH)-COOH}$
Янтарна	Сукцинат	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$

Бензойна і саліцилова кислоти (квіток ромашки, таволги, кори верби, чорної і червоної смородини) мають антисептичні властивості. Похідні кавової й інших оксикоричних кислот, що містяться в листках подорожника і мати-й-мачухи, пагонах артишоку й інших рослинах, мають жовчогінну і протизапальну дію. Уронові кислоти й їх похідні (пектини), що містяться в м'якоті плодів і ягід (яблук, айви, груш, абрикос, агрусу, малини, вишні, персика та ін.), мають детоксикаційні властивості і сприяють виведенню важких металів, холестерину організму людини.

Галова кислота міститься в листі чаю й інших рослинах, її похідні (пропілгалати та ін.) мають протівірусну дію, а також використовуються як антиоксиданти в харчовій промисловості.

Винна кислота (солі якої – тартрати), що у великих кількостях міститься в капусті, стримує перетворення вуглеводів на жири, запобігаючи тим самим ожирінню, атеросклерозу.

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 варто. Багато щавлевої кислоти міститься не лише в щавлі і шпинаті, але і в незрілому агрусі, листках кропиви.

10.2 Загальна характеристика харчових кислот

Основними джерелами харчових кислот є рослинна сировина і продукти її переробки. Органічні харчові кислоти, містяться у більшості видів рослинних харчових об'єктів – ягодах, фруктах, овочах, у тому числі в коренеплодах, листяній зелені. Разом з цукрами й ароматичними сполуками вони формують смак й аромат плодів і, отже, продуктів їх переробки.

Загальне уявлення про різноманітність харчових кислот у складі рослинних об'єктів ілюструє таблиця. 10.2.

Найбільш типовими у складі різних плодів і ягід є лимонна й яблучна кислоти. З числа інших кислот часто виявляється хінна, янтарна і щавлева. До розповсюджених відносяться також шикимова, гліколева, фумарова, гліцерінова і винна кислоти.

Концентрації окремих органічних кислот в різних плодах і ягодах є неоднаковою.

Цитрусові плоди містять переважно лимонну кислоту і невеликі кількості яблучної. Вміст останньої в апельсинах складає 10...25%, в мандаринах – до 20%, в грейпфрутах і лимонах – до 5% по відношенню до загальної кислотності. На відміну від плодів, в шкірці апельсинів міститься значна (приблизно 0,1%) кількість щавлевої кислоти.

Лимонна кислота виявляється основною також серед кислот плодів ананасу, де її вміст досягає 85%. На частку яблучної кислоти в цих плодах припадає приблизно 10%.

Домінуючою кислотою у складі насінних і кісточкових плодів є яблучна, вміст якої в їх кислотному спектрі коливається від 50 до 90%.

Таблиця 10.2 – Деякі харчові кислоти фруктів, ягід і овочів

Рослинний об'єкт	Основні кислоти
Фрукти, ягоди	
Абрикоси	Яблучна, лимонна
Авокадо	Винна
Айва	Яблучна (без лимонної)
Ананаси	Лимонна, яблучна
Апельсини	Лимонна, яблучна, щавлева
Апельсинова шкірка(цедра)	Яблучна, лимонна, щавлева
Банани	Яблучна, лимонна, винна, сліди оцтової і мурашиної
Виноград	Яблучна і винна(3:2), лимонна, щавлева
Вишня	Яблучна, лимонна, винна, янтарна, хінна, шикимова, гліцерінова, гліколева
Грейпфрут	Лимонна, винна, яблучна, щавлева
Груші	Яблучна, лимонна, винна, щавлева
Ожина	Ізолимонна, яблучна, молочно-ізолимонна, шикимова, хінна, сліди лимонної і щавлевої
Полуниця (суниця)	Лимонна, яблучна, шикимова, янтарна, гліцерінова, гліколева, аспарагінова
Журавлина	Лимонна, яблучна, бензойна
Агрус	Лимонна, яблучна, шикимова, хінна
Лайм	Лимонна, яблучна, винна, щавлева
Лимони	Лимонна, яблучна, винна, щавлева(без ізолимонної)
Персики	Яблучна, лимонна
Сливи	Яблучна, винна, щавлева
Смородина	Лимонна, винна, яблучна, янтарна
Фініки	Лимонна, яблучна, оцтова
Чорниця	Лимонна, яблучна, гліцерінова, лимоннояблучна, гліколева, янтарна, глюкуронова, галактуронова, хінна, глутамінова, аспарагінова.
Яблука	Яблучна, хінна, α -кетоглутарова, щавлевооцтова, лимонна, піровиноградна, фумарова, молочна, янтарна
Овочі	
Боби	Лимонна, яблучна, невеликі кількості янтарної і фумарової
Броколі	Яблучна і лимонна (3:2), щавлева, янтарна
Гриби	Кетостеарінова, фумарова, алантоїнова
Горох	Яблучна
Картопля	Яблучна, лимонна, щавлева, фосфорна, піроглутамінова
Морква	Яблучна, лимонна, ізолимонна, янтарна, фумарова
Помідори	Лимонна, яблучна, щавлева, янтарна, гліколева, винна, фосфорна, соляна, сірчана, фумарова, галактуронова
Ревінь	Яблучна, лимонна, щавлева

У кислих сортах яблук яблучна кислота складає понад 90% загальної кислотності, в черешні і вишні її концентрація досягає 85...90%, в сливах (в

залежності від сорту) – від 35 до 90%. У числі інших кислот в цих плодах – лимонна і хінна.

Більше 90% кислотності припадає на яблучну, лимонну і хінну кислоти в таких плодах як персики й абрикоси, причому співвідношення блокової і лимонної кислот може коливатися в широкому діапазоні, що в деяких випадках пов'язують зі зміною вмісту цих кислот в плодах в процесі дозрівання. Встановлено, наприклад, що під час дозрівання персиків кількість яблучної кислоти в них значно зростає, а лимонною зменшується.

На відміну від інших видів плодів, у винограді основною є винна кислот, частка якої складає 50...65% загальної кислотності. Залишок припадає на яблучну (25...30%) і лимонну (до 10%) кислоти. В процесі дозрівання винограду вміст яблучної кислоти знижується інтенсивніше, ніж винної.

У більшості видів ягід, за винятком винограду, агрусу, чорниці й ожини, переважає лимонна кислота. Наприклад, в суниці на її частку припадає 70...90%, в смородині – 85...90%. Вміст яблучної кислоти в цих ягодах – 10...15%. У ожині 65...85% складає ізолимонна кислота, а у складі агрусу – 45% яблучної і лимонної та 5...10% шикимової.

Деяка кількість кислот в плодах і ягодах може знаходитися у вигляді солей. Їх вміст, наприклад, в лимонах, складає 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. Разом із вже відомими, у складі овочів виявляється янтарна, фумарова, піроглутамінова і деякі інші кислоти різної будови.

Відмітною особливістю томатів є присутність в них неорганічних кислот – фосфорної, сірчаної і соляної.

10.3 Хімічна природа і фізико-хімічні властивості найважливіших харчових кислот

Склад і особливості хімічної будови харчових кислот є різними і залежать від специфіки харчового об'єкту, а також природи кислотоутворення.

В більшості рослинних об'єктів виявлені нелеткі моно- і трикарбонові кислоти, насичені і ненасичені, в тому числі гідрокси- і оксикислоти.

Продукти переробки плодів, наприклад, мезга, можуть містити леткі кислоти – мурашину і оцтову.

Кислий смак харчового продукту зумовлюють іони водню, що утворюються в результаті електролітичної дисоціації кислот і кислих солей, які в ньому містяться. Активність іонів водню (*активна кислотність*) характеризується показником рН (від'ємний логарифм концентрації іонів гідроксонію).

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 і кислих солей, що містяться в молоці, а також за рахунок кислотних груп казеїну.

Середні дані про загальний вміст органічних кислот в овочах і плодах, а також про величину рН клітинного соку, що має великий вплив на смак плодів,

представлені в таблиці 10.3.

Таблиця 10.3 – Середній вміст кислот (у перерахунку на переважаючу) в плодах і овочах та величина рН їх соку.

Вид плодів	Кислота, %	рН	Вид овочів	Кислота, %	рН
Яблука	0,9	3,4	Картопля	0,2	6,1
Груші	0,3	4,4	Капуста білокачанна	0,2	6,2
Вишня	1,7	3,5	Морква	0,1	6,4
Черешня	1,3	3,7	Буряк	0,1	6,3
Слива	1,9	3,5	Цибуля ріпчаста	0,1	5,9
Ткемалі (вид сливи)	2,8	2,4	Томати	0,5	4,5
Абрикоси	1,4	3,8	Огірки	0,1	6,9
Персики	0,6	4,0	Кавуни	0,2	—
Мандарини	0,45	—	Дині	0,1	—
Апельсини	1,41	—	Ревінь	1,2	3,8
Лимони	5,6	3,1	Щавель	1,3	3,7
Виноград	0,9	3,9	Шпинат	0,1	6,9

Практично усі харчові кислоти є слабкими й у водних розчинах дисоціюють мало (константи дисоціації наведені в таблиці 10.4). Крім того, в харчовій системі можуть знаходитися буферні речовини, у присутності яких активність іонів водню зберігатиметься приблизно постійною, так як вона пов'язана з рівновагою дисоціації слабких електролітів.

У зв'язку з цим, сумарна концентрація в харчовому продукті речовин, що мають кислотний характер, визначається показником потенційної, загальної або такої, титруючої (лугом) кислотності. Для різних продуктів ця величина виражається через різні показники. Наприклад, в соках визначають загальну кислотність в г на 1 л, в молоці – в градусах Тернера і т.д.

Таблиця 10.4 – Властивості основних харчових кислот

Кислота	Емпірична формула	Молекуляр на маса, г/моль	Температура плавлення, °С	Розчинність, г/100 мл (Т=25°С)	Константа дисоціації
Оцтова	$C_2H_4O_2$	60,05	-8,5	Змішується	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Молочна	$C_3H_6O_3$	90,08	16,8	Добре розчинна	$1,37 \cdot 10^{-4}$
Лимонна	$C_6H_8O_6$	192,12	153 (безводна)	181,0	$K_1=7,1 \cdot 10^{-4}$ $K_2=1,68 \cdot 10^{-5}$ $K_3=6,4 \cdot 10^{-7}$
Яблучна	$C_4H_6O_5$	134,09	132	62,0	$K_1=3,9 \cdot 10^{-4}$ $K_2=7,8 \cdot 10^{-6}$
Винна	$C_4H_6O_6$	150,09	168-170	147,0	$K_1=1,04 \cdot 10^{-3}$ $K_2=4,55 \cdot 10^{-5}$
Янтарна	$C_4H_6O_4$	118,09	188	6,8	$K_1=6,5 \cdot 10^{-5}$ $K_2=2,3 \cdot 10^{-6}$
Фумарова	$C_4H_4O_4$	116,07	286	0,5 (Т=+20°С)	$K_1=9,3 \cdot 10^{-4}$ (Т=+18°С) $K_2=3,62 \cdot 10^{-5}$ (Т=+18°С)
Фосфорна	H_3PO_4	98,00	42,35	Добре розчинна в гарячій воді	$K_1=7,52 \cdot 10^{-3}$ $K_2=6,23 \cdot 10^{-8}$ $K_3=2,2 \cdot 10^{-13}$ (Т=+18°С)

10.4 Вплив харчових кислот на якість продуктів.

Застосування кислот в харчовій технології.

Харчові кислоти у складі продовольчої сировини і продуктів виконують різні функції, пов'язані з якістю харчових об'єктів.

У складі комплексу смакоароматичних речовин вони беруть участь у формуванні смаку і аромату – основних показників якості харчового продукту.

Головне смакове відчуття, від присутності кислот у складі продукту, – кислий смак, який в загальному випадку є пропорційним концентрації іонів гідроксонію (H_3O^+), з урахуванням відмінностей в активності речовин, які викликають однакове смакове сприйняття. Наприклад, порогова концентрація (мінімальна концентрація смакової речовини, що сприймається органами чуття), що дозволяє відчути кислий смак, складає для лимонної кислоти 0,017%, для оцтової – 0,03%.

У разі органічних кислот на сприйняття кислого смаку має вплив і аніон молекули. В залежності від природи останнього можуть виникати комбіновані смакові відчуття, наприклад, лимонна кислота має кисло-солодкий смак, а пікринова – кисло-гіркий. Зміна смакових відчуттів відбувається і у присутності солей органічних кислот. Так, солі амонію надають продукту солоного смаку.

Природно, що наявність у складі продукту декількох органічних кислот у поєднанні із смаковими органічними речовинами інших класів зумовлюють формування оригінальних смакових відчуттів, часто властивих виключно одному, конкретному виду харчових продуктів.

Якість харчового продукту є інтегральною величиною, що включає, окрім органолептичних властивостей (смаку, кольору, аромату), показники, що характеризують його колоїдну, хімічну і мікробіологічну стабільність.

Формування якості продукту здійснюється на усіх етапах технологічного процесу його отримання. Багато технологічних показників, що забезпечують створення високоякісного продукту, залежить від активної кислотності (рН) харчової системи.

Загалом величина рН має вплив 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 іонізованим і колоїдно розподіленим фосфатом кальцію);
- біологічну стійкість (наприклад, пива і соків);
- активність ферментів;
- умови росту корисної мікрофлори і її вплив на процеси дозрівання (наприклад, пива або сирів).

Можна виділити три основних 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, властивої конкретному продукту;
- підвищення стабільності, що забезпечує збереження якості продукту впродовж певного часу.

У таблиці 9.4 були наведені властивості найважливіших харчових кислот, що використовуються для регулювання рН в харчових системах і які забезпечують їм фізичну стабільність. Харчові кислоти впливають на:

- стійкість дисперсних систем (емульсій і суспензій);
- зміну в'язкості у присутності загусника;
- формування структури гелю у присутності гелеутворювача;
- мікрофлору, що забезпечує біологічну стійкість продукту.

Оцтова кислота (льодяна) E 460 є найбільш відомою харчовою кислотою і випускається у вигляді есенції, 70...80%, що містить, власне кислоти. У побуті використовують розбавлену водою оцтову есенцію, що дістала назву *столовий оцет*. Використання оцту для консервації харчових продуктів – один з найбільш старих способів консервації. В залежності від сировини, з якої отримують оцтову кислоту, розрізняють винний, фруктовий, яблучний, спиртовий оцет і синтетичну оцтову кислоту. Оцтову кислоту отримують шляхом оцтовокислого бродіння. Солі і етери цієї кислоти мають назву ацетати. Як харчові добавки використовуються ацетати калію і натрію (E461 і E462).

Разом з оцтовою кислотою і ацетатами, застосування знаходять діацетати натрію і калію. Ці речовини складаються з оцтової кислоти і ацетатів в молярному співвідношенні 1:1. Оцтова кислота – безбарвна рідина, що 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 заснована, головним чином, на зниженні рН консервованого продукту і проявляється за вмісту вище 0,5%

і спрямована, головним чином, проти бактерій. Основна галузь використання оцтової кислоти – овочеві консерви і мариновані продукти. Застосовується в майонезі, соусах, під час маринування рибної продукції і овочів, ягід і фруктів. Оцтова кислота широко використовується також як смакова добавка.

Молочна кислота випускається в двох формах, що відрізняються концентрацією: 40%-ний розчин і концентрат, що містить не менше 70% кислоти. Отримують молочнокислим бродінням цукрів. Її солі і етери називаються лактатами. У вигляді харчової добавки E270 використовується у виробництві безалкогольних напоїв, карамелевих мас, кисломолочних продуктів. Молочна кислота має обмеження до застосування в продуктах дитячого харчування.

Лимонна кислота – продукт лимоннокислого бродіння цукрів. Має найбільш м'який смак в порівнянні з іншими харчовими кислотами. Солі і етери лимонної кислоти – цитрати. Застосовується в кондитерській промисловості, у виробництві безалкогольних напоїв і деяких видів рибних консервів (харчова добавка E330).

Яблучна кислота має менш кислий смак, ніж лимонна і винна. Для промислового використання цю кислоту отримують синтетичним шляхом з малеїнової кислоти, у зв'язку з чим критерії чистоти включають обмеження за вмістом в ній домішок токсичної малеїнової кислоти. Солі і етери яблучної кислоти називаються малатами. Яблучна кислота має хімічні властивості оксикислот. Під час нагрівання до 100°C перетворюється на ангідрид. Застосовується в кондитерському виробництві і в отриманні безалкогольних напоїв (харчова добавка E296).

Винна кислота є продуктом переробки відходів виноробства (винних дріжджів і винного каменю). Не чинить істотної подразливої дії на слизові оболонки шлунково-кишкового тракту і не піддається обмінним перетворенням в організмі людини. Основна частина (приблизно 80%) руйнується в кишечнику під дією бактерій. Солі і етери винної кислоти називаються тартратами. Застосовується в кондитерських виробках і у безалкогольних напоях (харчова добавка E334).

Янтарна кислота є побічним продуктом виробництва адіпінової кислоти. Відомий також спосіб її виділення з відходів бурштину. Має хімічні властивості, характерні для дикарбонових кислот, утворює солі і етери, які дістали назву сукцинати. За 235°C янтарна кислота відщеплює воду, перетворюючись на янтарний ангідрид. Використовується в харчовій промисловості для регулювання рН харчових систем (харчова добавка E363).

Фумарова кислота міститься у багатьох рослинах і грибах, утворюється під час бродіння вуглеводів у присутності *Aspergillus fumigatus*. Промисловий спосіб отримання заснований на ізомеризації малеїнової кислоти під дією HCl, що містить бром. Солі і етери називаються фумаратами. У харчовій промисловості фумарову кислоту використовують як замітник лимонної і винної кислот (харчова добавка E297). Має токсичність, у зв'язку з чим добове споживання з продуктами харчування лімітоване рівнем 6 мг на 1 кг маси тіла.

Фосфорна кислота і її солі – фосфати (калію, натрію і кальцію) широко використовуються в харчовій сировині і продуктах його переробки. У високих концентраціях фосфати містяться в молочних, м'ясних і рибних продуктах, в деяких видах злаків і горіхів. Фосфати (харчові добавки E 339...341) вводяться у безалкогольні напої і кондитерські вироби. Допустима добова доза, в перерахунку

на фосфорну кислоту, відповідає 5...15 мг на 1 кг маси тіла (оскільки надмірна кількість її в організмі може стати причиною дисбалансу кальцію і фосфору).

Контрольні питання

1. Яке значення органічних кислот в харчуванні?
2. Назвіть основні кислоти плодів і овочів.
3. З якою метою використовується оцтова, яблучна, винна і лимонна кислоти?
4. Де використовується молочна, фумарова і янтарна кислоти?
5. Які солі яких харчових кислот використовуються як харчові добавки?
6. Які цілі переслідують додаючи кислоти в харчову систему?
7. Назвіть галузі використання окремих харчових кислот.
8. Який вплив кислот на властивості дисперсних систем?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ленинджер А. Основы биохимии. – М.: Мир, 1985.
2. Пищевая химия / Нечаев А.П., Траубенберг С.Г., Кочеткова А.А. и др. Под ред. А.П. Нечаева. Издание 2-е, перераб. и испр. – СПб.: ГИОРД, 2003. –640 с.
3. Смоляр В.И. Рациональное питание. - Киев: Наук. думка, 1991. - 355с.
4. Belitz H.-D., Grosch W., Schieberle P.: Food Chemistry. 4th revised and extended edn, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009.
5. Coultate T.P.: Food. The Chemistry of its Components. 2nd edn, The Royal Society of Chemistry, London, 2002. – 432 p.
6. DeMan J.M. Principles of Food Chemistry. Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, Maryland, 1999. – 520 p.
7. Fennema O.R. Food Chemistry, Third Edition. CRC Press, 1996. – 1088 p.
8. Velisek J. The Chemistry of Food. – Wiley-Blackwell, 2014. – 1124 p.
9. <https://www.pharmencyclopedia.com.ua>