

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ МИКОЛАЇВСЬКИЙ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**ХАРЧОВА ХІМІЯ**

**МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ  
до виконання практичних занять та самостійної роботи  
для здобувачів вищої освіти ступеня «Бакалавр»  
спеціальності 241 « Готельно-ресторанна справа»  
денної форми навчання**

**Миколаїв 2023**

**УДК 577.1:641**

**X-20**

Друкується за рішенням науково-методичної комісії факультету технології виробництва і переробки продукції тваринництва, стандартизації та біотехнології Миколаївського національного аграрного університету від 23.03.2023 р., протокол № 8

**Укладачі:**

О. І. Петрова – кандидат с.-г. наук, доцент, завідувач кафедри переробки продукції тваринництва та харчових технологій Миколаївського національного аграрного університету

Н. П. Шевчук – доктор філософії, ст. викладач кафедри переробки продукції тваринництва та харчових технологій Миколаївського національного аграрного університету

І.В. Каницька – асистент кафедри переробки продукції тваринництва та харчових технологій Миколаївського національного аграрного університету

**Рецензенти:**

І. О. Банєва – доктор економічних наук, професор кафедри готельно-ресторанної справи та організації бізнесу;

Л. О. Стріха – кандидат с.-г. наук, доцент кафедри переробки продукції тваринництва та харчових технологій Миколаївського національного аграрного університету

©Миколаївський національний  
аграрний університет, 2023

**ЗМІСТ**

|   |     |
|---|-----|
| 1. Предмет харчової хімії. Поживні речовини у харчуванні людини. Вода у харчових системах. Мінеральні речовини. | 4   |
| 2. Білкові речовини. Амінокислоти як компоненти білків та пептидів  | 10  |
| 3. Вуглеводи  | 32  |
| 4. Ліпіди   | 51  |
| 5. Вітаміни   | 67  |
| 6. Харчові кислоти  | 91  |
| 7. Харчові добавки  | 113 |
| Список використаної літератури  | 160 |

## 1. ПРЕДМЕТ ХАРЧОВОЇ ХІМІЇ. ПОЖИВНІ РЕЧОВИНИ У ХАРЧУВАННІ ЛЮДИНИ. ВОДА У ХАРЧОВИХ СИСТЕМАХ. МІНЕРАЛЬНІ РЕЧОВИНИ.

Серед основних проблем, що стоять перед суспільством в наш час, є забезпечення населення земної кулі продуктами харчування, тому, що від складу і якості продуктів харчування залежить забезпеченість нашого організму пластичним матеріалом і енергією, працездатність, здоров'я, здатність людини до відтворення.

Однією з найважливіших причин погіршення показників здоров'я населення в усьому світі на сьогоднішній день є незадовільне, неповноцінне харчування, що визначається низкою факторів:

- надмірне споживання тваринних жирів ;
- дефіцит поліненасичених жирних кислот ;
- дефіцит повноцінних (тваринних) білків ;
- дефіцит вітамінів (аскорбінової кислоти, рибофлавіну (B<sub>2</sub>), тіаміну (B<sub>1</sub>), фолієвої кислоти, ретинолу (A) і (β-каротину, токоферолу та інших);
- дефіцит мінеральних речовин (кальцію, заліза);
- дефіцит мікроелементів (селену, цинку, Йоду, Флуору);
- дефіцит харчових волокон.

Таким чином, організація здорового харчування населення – складний і багатофакторний процес, що залежить від екологічної ситуації, забезпеченості населення, досягнень медицини, фундаментальних наук (фізики, хімії, мікробіології), нових технологічних можливостей, які з'явилися у виробників продуктів харчування. Все це вимагає докорінного вдосконалення технології отримання традиційних продуктів та створення нового покоління харчових продуктів. Ці напрямки в значній мірі охоплюються харчовою хімією.

Предмет харчової хімії – це сфера харчування людини. **Харчова хімія – це наука про хімічний склад харчових систем (сировина, напівпродукти, готові харчові продукти) та його зміни в ході технологічного процесу та в організмі людини.** Харчова хімія займається розробкою нових методів аналізу та системи управління якістю. Хімічний склад харчових продуктів представлений білками, вуглеводами, ліпідами.

В усі періоди існування людини добування їжі було життєво важливою проблемою і зараз в багатьох країнах Азії та Африки не вистачає продуктів харчування. В усьому світі виникають проблеми, щодо якості продуктів харчування.

Продукти харчування повинні задовольняти потреби людини в харчових речовинах і енергії, а також виконувати профілактичні та лікувальні функції. Робота в цій області передбачає використання спеціальної термінології, встановленої експертами Міжнародної організації по стандартизації – ISO (ICO). **Якість продукції** – це сукупність властивостей і характеристик продукції, які повинні задовольняти потреби в основних харчових речовинах (нутрієнтах), у високих органолептичних показниках, і забезпеченні безпеки для здоров'я людини. Задоволення потреб населення у високоякісних продуктах харчування - одна з основних соціально-економічних проблем сьогодення. Контроль якості продуктів повинен здійснюватись на виробництві. **Виробничий контроль** – це контроль дотримання стандартів, медико-біологічних вимог та санітарних норм на всіх етапах виробництва, що включають приймання і зберігання сировини, технологічну обробку, зберігання і реалізацію готової продукції.

Основні класи речовин, що входять до складу продуктів харчування представлені білками, вуглеводами, ліпідами та вітамінами. Академік О.О. Покровський класифікував компоненти їжі на аліментарні – харчові та неаліментарні – нехарчові (*див. рис. 1*).

Аліментарні речовини поділяються на макронутрієнти та мікронутрієнти. До макронутрієнтів належать білки, жири, вуглеводи та макроелементи, до мікронутрієнтів – мікроелементи та вітаміни.

Нутрієнти, які не синтезуються в організмі або утворюються в недостатній кількості, називаються **незамінними, або есенціальними**. До них належать незамінні амінокислоти,

незамінні жирні кислоти, мінеральні речовини та вітаміни. Вони входять до структури тканинних білків, ліпідів, ферментів, гормонів і забезпечують функціонування організму.

До неаліментарних речовин належать баластні речовини (за теорією адекватного харчування О.М. Уголева ці речовини віднесені до аліментарних, які необхідні у харчуванні у певних межах – від 20 до 65 г/добу), попередники синтезу біологічно активних речовин, флаворні та шкідливі речовини – отруйні й антиаліментарні речовини.

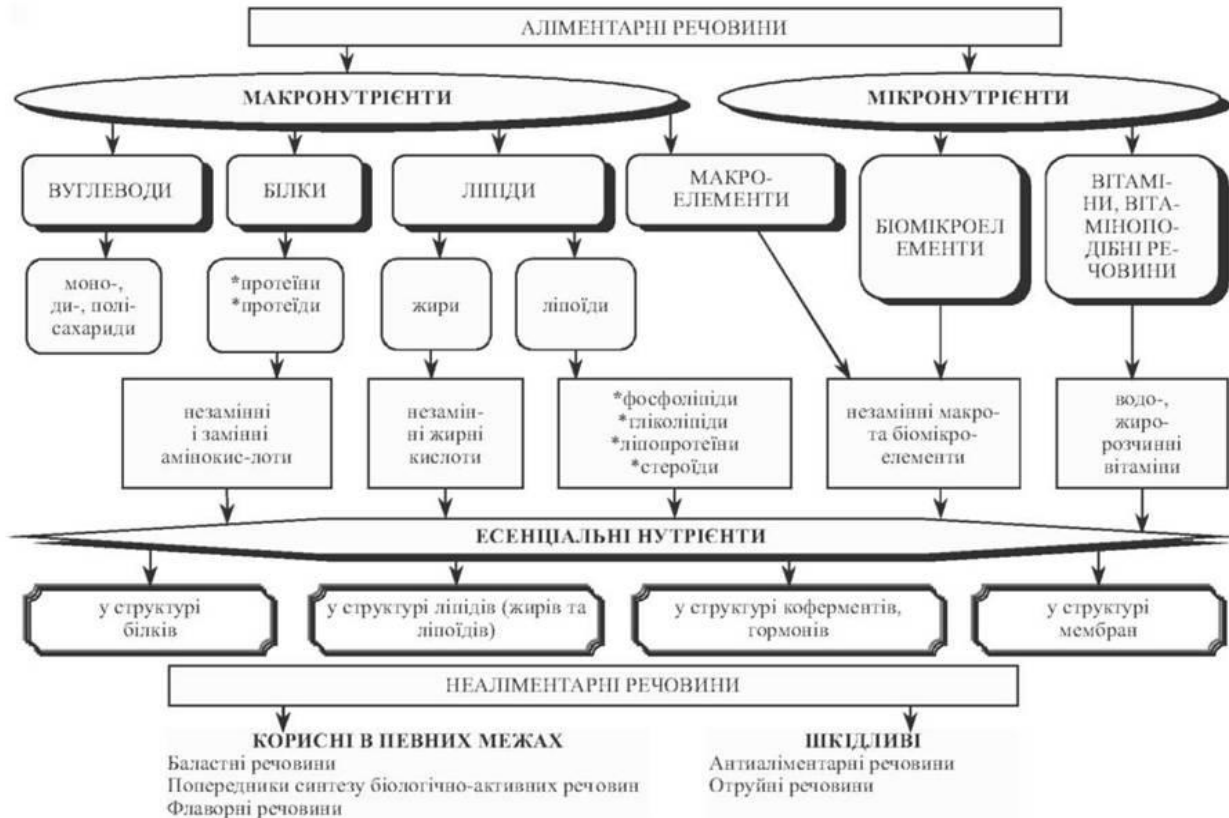


Рис. 1 Класифікація компонентів їжі на аліментарні – харчові та неаліментарні – нехарчові

**Вода** не є поживною речовиною, але вона життєво необхідна, як стабілізатор температури тіла, переносник нутрієнтів (поживних речовин) і травних відходів, реагент і реакційне середовище в ряді хімічних перетворень. Крім того, вода формує органолептичні показники продукту.

Вміст вологи (%) у харчових продуктах змінюється в широких межах: від 5 – 15% в борошні, сухому молоці, маслі, маргарині до 85 – 95% у молоці, фруктах, овочах, пиві, соках.

На відміну від інших речовин вода характеризується рядом аномалій. Для неї характерні висока температура кипіння 100°C і плавлення 0°C, високі значення теплоти фазових переходів (плавлення 6,01 кДж/моль, пароутворення 40,63 кДж / моль, сублімації 50,91 кДж / моль). Крім того, вода має аномально високу теплоємність і, таким чином, є регулятором температури в живих організмах і в цілому на земній кулі. Вода розширюється при замерзанні, внаслідок чого щільність льоду нижче, ніж води.

Вода при атмосферному тиску може існувати в станах рідини, пари та льоду.

Аномальні властивості води визначаються її структурою. Так в молекулі води шість валентних електронів кисню гібридизовані в чотирьох  $sp^3$  – орбіталах, які витягнуті до кутів, утворюючи тетраedr. Дві гібридні орбіталі утворюють O–H ковалентні зв'язки, тоді як інші дві орбіталі мають неподілені електронні пари. Ковалентні O–H зв'язки, завдяки високій електронегативності атома Оксигену, частково мають іонний характер. Таким чином, молекула води має два негативних і два позитивних заряди по кутах тетраедра, тобто має дипольну структуру. Внаслідок цього, кожна молекула води координована з чотирма іншими

молекулами води завдяки водневим зв'язкам, що забезпечує більшу силу взаємодії між молекулами і пояснює особливі фізичні властивості води.

З хімічної точки зору вода є досить реакційноздатною речовиною. Вона з'єднується з багатьма оксидами металів і неметалів, взаємодіє з активними металами, бере участь в реакціях перетворення білків, ліпідів, вуглеводів.

При додаванні різних речовин до води змінюються властивості як самої речовини, так і води. З зарядженими йонами металів і кислот вода міцно зв'язується йонними зв'язками. З нейтральними, але полярними молекулами (спирти, аміни, альдегіди, кетони) вода зв'язується водневими зв'язками (більш слабкі, ніж йонні зв'язки). З неполярними речовинами (вуглеводні) вода хімічно не взаємодіє, але утворює навколо них сітку з молекул води.

### **Вільна і зв'язана волога в харчових продуктах.**

У забезпеченні стійкості продукту при зберіганні важливу роль відіграє співвідношення вільної та зв'язаної вологи.

**Вільна волога** – це волога, не зв'язана полімером і доступна для протікання біохімічних, хімічних і мікробіологічних реакцій. **Зв'язана волога** – це асоційована вода, міцно пов'язана з різними компонентами – білками, ліпідами і вуглеводами за рахунок хімічних і фізичних зв'язків. Для зв'язаної води характерні наступні властивості: 1. існує поблизу розчиненої речовини та інших наведених речовин і має властивості, відмінні від властивостей вільної води; 2. не може служити розчинником для доданих речовин; 1. не замерзає при низьких температурах ( $-40^{\circ}\text{C}$  і нижче). «Зв'язування води» і «гідратація» – це здатність води до асоціації з різним ступенем міцності з гідрофільними речовинами. Розмір і сила зв'язування води або гідратації залежить від таких факторів, як природа неводного компонента, його сольовий склад, рН, температура. Найбільш міцно зв'язаною є так звана *органічно зв'язана вода*. Вона являє собою дуже малу частину води в високовологих харчових продуктах і знаходиться, наприклад, в щільних областях білка або у складі хімічних гідратів. Іншою дуже міцно зв'язаною водою є *прилегла волога*, що представляє собою моношар при більшості гідрофільних груп неводного компонента. До моношару примикає *багатошарова вода* (вода полімолекулярної адсорбції), що утворює декілька шарів за близько прилеглою водою. *Багатошарова вода* – це менш міцно пов'язана волога. У харчових продуктах є також вода, яка утримується макромолекулярною матрицею. Наприклад, гелі пектину і крохмалю, рослинні і тваринні тканини при невеликій кількості органічного матеріалу можуть фізично утримувати великі кількості води. Ця вода не виділяється з харчового продукту навіть при великому механічному зусиллі. З іншого боку, в технологічних процесах обробки вона веде себе майже як чиста вода. Її, наприклад, можна видалити при висушуванні або перетворити на лід при заморожуванні.

### **Активність води**

З світової практики відомо, що існує взаємозв'язок (між вмістом вологи харчових продуктів та їх збереженням (або псуванням)). Однак часто різні харчові продукти з одним і тим же вмістом вологи псуються по-різному, що можна пояснити різним співвідношенням «вільної» і «зв'язаної» вологи. Щоб врахувати ці фактори, було введено термін «активність води». Цей показник добре корелюється зі швидкістю багатьох руйнівних реакцій. Активність води ( $a_w$ ) – це відношення тиску парів води над даним продуктом до тиску парів над чистою водою при тій же температурі. За величиною активності води виділяють: продукти з високою вологістю ( $a_w = 0,9 - 1,0$ ) (фрукти, овочі, молоко і рідкі молочні продукти, варені ковбаси); продукти з проміжною вологістю ( $a_w = 0,6 - 0,9$ ) (сири, хлібобулочні вироби, в'ялені м'ясні вироби); продукти з низькою вологістю ( $a_w = 0,0 - 0,6$ ) (молоко сухе, борошно, злакові й круп'яні).

Залежність між вмістом вологи (маса води, г  $\text{H}_2\text{O}/\text{гСВ}$ ) в харчовому продукті і активністю води в ньому при постійній температурі, називається ізотермою сорбції. Очевидно, що в продуктах з високим вмістом вологи «активність води» вище, ніж в продуктах з низьким вмістом вологи.

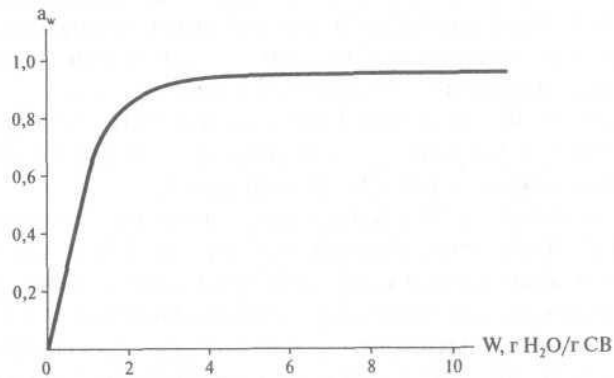


Рис. 10.5. Изотерма сорбции влаги для продуктов с высокой влажностью

Рис. 2. Изотерма сорбції вологи для продуктів з високою вологістю

Встановлено, що в продуктах з низькою вологістю при зберіганні можуть відбуватися окислення жирів, неферментативне потемніння, втрата водорозчинних речовин (вітамінів), псування, викликане ферментами. Роль мікроорганізмів тут мінімальна. У продуктах з проміжною вологістю можуть протікати різні процеси, в тому числі значно зростає роль мікроорганізмів псування. У процесах, що протікають при високій вологості, мікроорганізмам належить вирішальна роль. При цьому дріжджі та цвілі менш чутливі до низького вмісту вологи. Для них сприятливе середовище, якщо в ньому активність води вище 0,6. Для бактерій і цвілі граничне значення активності води не повинно бути нижче 0,9. В цілому процеси псування значно сповільнюються при значеннях  $a_w = 0,2 - 0,4$ . Для зниження активності води використовують такі технологічні прийоми, як сушіння, в'ялення, додавання різних речовин (цукор, сіль тощо), заморожування.

### Структура і властивості льоду. Роль льоду в забезпеченні стабільності харчових продуктів

Молекула води кристалізується, утворює лід, який має гексагональну кристалічну решітку. Однак лід з певних умов може існувати в дев'яти інших кристалічних поліморфних конфігураціях. Заморожування є найбільш поширеним способом консервування (збереження) багатьох харчових продуктів. Необхідний ефект при цьому досягається більшою мірою від впливу низької температури, але також і від утворення кристалів льоду. Утворення льоду в клітинних структурах харчових продуктів і гелях має два важливих наслідки:

1) Під час заморожування вода переходить в кристали льоду різного, але досить високого ступеня чистоти. Всі неводні компоненти при цьому концентруються в зменшеній кількості води, що не замерзла. Ці зміни можуть збільшити швидкості хімічних реакцій. Таким чином, заморожування має два протилежних впливи на швидкість реакцій: низька температура як така буде її зменшувати, а концентрування компонентів в незамерзаючій воді – іноді збільшувати. Проте в цілому швидкість хімічних реакцій при заморожуванні харчових продуктів сповільнюється.

2) Об'єм води, що перетворюється на лід, збільшується  $\sim$  на 9. При цьому відбувається значна деформація або навіть руйнування клітинних структур, в тому числі і мікробіальних клітин. При цьому може відбуватися загибель мікробіальної клітини, або суттєво знижується її активність. Найбільш стійкими при заморожуванні виявляються спори мікроорганізмів, що містять досить низьку кількість вологи.

Слід зазначити, що структура льоду не ідеальна. Він містить мікротріщини, в яких можлива дифузія молекул води незамерзаючої води. Цей факт має певне відношення до швидкості псування харчових продуктів і біологічних речовин в умовах зберігання при низьких температурах.

### **Мінеральні речовини.**

Багато елементів у вигляді мінеральних солей, іонів, комплексних сполук і органічних речовин входять до складу організму і є незамінними нутрієнтами. Щоденне надходження мінеральних речовин з їжею та їх виведення з організму повинно знаходитися у відносній сталості – баланс мінеральних речовин.

В організмі мінеральні речовини містяться в протоплазмі і біологічних рідинах, відіграють основну роль у забезпеченні сталості осмотичного тиску в клітинах і тканинах. Вони входять до складу органічних сполук (наприклад гемоглобіну, гормонів, ферментів), є пластичним матеріалом для побудови кісткової і зубної тканини. У вигляді іонів мінеральні речовини беруть участь у передачі нервових імпульсів та інших фізіологічних процесах організму.

Залежно від кількості мінеральних речовин в організмі людини і харчових продуктах їх поділяють на макро- і мікроелементи. Так, якщо масова частка елемента в організмі перевищує  $10^{-2}$  %, то його слід вважати **макроелементом**. Частка **мікроелементів** в організмі становить  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  %. Якщо вміст елемента нижче  $10^{-5}$  %, його вважають ультрамікроелементом.

До найбільш дефіцитних мінеральних речовин у харчуванні сучасної людини відносяться кальцій і залізо, до надлишкових – натрій і фосфор.

Дефіцит мінеральних речовин, як правило, пов'язаний з незбалансованим харчуванням. Однак порушення обміну мінеральних речовин може мати місце навіть при їх достатній кількості в їжі. Це відбувається у разі:

а) застосування методів кулінарної обробки харчових продуктів, які обумовлюють втрати мінеральних речовин, наприклад, при розморожуванні в гарячій воді або при видаленні відварів овочів і фруктів, куди переходять розчинні солі;

б) відсутність своєчасної корекції складу раціонів при зміні потреби організму в мінеральних речовинах, пов'язаної з фізіологічними причинами. Так, наприклад, у людей, що працюють в умовах підвищеної температури зовнішнього середовища, збільшується потреба в калії, натрії, хлорі та інших мінеральних речовинах у зв'язку з тим, що більша їх частина виводиться з організму з потом;

в) порушення процесу всмоктування мінеральних речовин в шлунково-кишковому тракті або підвищення втрат рідини (наприклад, крововтрати).

### **Фізіологічна роль окремих мікроелементів**

*Кальцій.* Це основний структурний компонент кісток і зубів; необхідний для згортання крові, бере участь у регуляції проникності клітинних мембран, в молекулярному механізмі м'язових скорочень. Кальцій належить до елементів, які важко засвоюються.

При недостатньому споживанні кальцію або при порушенні всмоктування його в організмі спостерігається підвищене виведення його з кісток і зубів. У дорослих розвивається остеопороз – демінералізація кісткової тканини, у дітей порушується становлення скелета, розвивається рахіт.

Кращими джерелами кальцію є молоко і молочні продукти, різні сири, зелена цибуля, петрушка, квасоля.

*Магній.* Цей елемент необхідний для активності ряду ключових ферментів, бере участь у підтримці нормальної функції нервової системи і м'яза серця; має судинорозширюючу дію; стимулює жовчовиділення; підвищує перистальтику (рухову активність) кишковика. При нестачі магнію порушується засвоєння їжі, затримується ріст, в стінках судин відкладається кальцій, розвивається ряд інших патологічних явищ.

Магнієм багаті в основному рослинні продукти: пшеничні висівки, різні крупи, бобові, урюк, курага, чорнослив.

*Калій.* Він разом з іншими солями забезпечує осмотичний тиск; бере участь у регуляції водно-сольового обміну; кислотно-лужної рівноваги; сприяє виведенню води і шлаків з організму; бере участь у регуляції діяльності серця та інших органів. Він добре всмоктується з кишковика, а надлишок калію швидко видаляється з організму з сечею.



Багатими джерелами калію є рослинні продукти: урюк, чорнослив, родзинки, шпинат, морська капуста, квасоля, горох, картопля та ін.

*Натрій.* Він бере участь у підтримці осмотичного тиску в тканинних рідинах і крові; водно-сольового обміну; кислотно-лужної рівноваги. Цей нутрієнт легко всмоктується з кишковика. Іони натрію викликають набухання колоїдів тканин. В основному іони натрію надходять в організм за рахунок кухонної солі – NaCl. При надмірному споживанні хлористого натрію відбувається затримка води в організмі ускладнюється діяльність серцево-судинної системи, підвищується кров'яний тиск.

Доросла людина щодня споживає до 15 г кухонної солі. Цей показник без шкоди для здоров'я можна знизити до 5 г на добу.

*Фосфор.* Цей елемент бере участь у всіх процесах життєдіяльності організму: регуляції обміну речовин; входить до складу нуклеїнових кислот; необхідний для утворення АТФ. У тканинах організму і харчових продуктах фосфор міститься у вигляді фосфорної кислоти та її органічних сполук (фосфатів). Основна його маса знаходиться в кістковій тканині у вигляді фосфорнокислого кальцію. При тривалому дефіциті фосфору в харчуванні знижується розумова і фізична працездатність.

Велика кількість фосфору міститься в продуктах тваринного походження, особливо в печінці, ікрі, а також в зернових і бобових.

*Сірка.* Значення цього елемента в харчуванні визначається, в першу чергу, тим, що він входить до складу білків у вигляді сірковмісних амінокислот (метіоніну та цистеїну), а також є складовою частиною деяких гормонів і вітамінів.

Вміст сірки зазвичай пропорційний вмісту білків у харчових продуктах, тому її більше в тваринних продуктах, ніж у рослинних.

*Хлор.* Цей елемент бере участь в утворенні шлункового соку, формуванні плазми. Цей нутрієнт легко всмоктується з кишковика. Надлишок хлору накопичується в шкірі. Добова потреба в хлорі становить приблизно 5г. Хлор надходить в організм людини в основному у вигляді хлористого натрію.

#### **Роль окремих мікроелементів**

*Залізо.* Цей елемент необхідний для біосинтезу сполук, забезпечує дихання, кровотворення; він бере участь в окисновідновних реакціях; входить до складу цитоплазми, клітинних ядер. Потреба дорослої людини в залізі з надлишком задовольняється звичайним раціоном. У легкозасвоюваній формі залізо міститься тільки в м'ясних продуктах, печінці, яєчному жовтку.

*Мідь.* Мідь відіграє роль в утворенні еритроцитів, розвитку скелета, центральної нервової системи та сполучної тканини. Зазвичай мідь з'єднана з білками, що входять до складу еритроцитів і плазми крові.

Мідь широко поширена в харчових продуктах і в достатку забезпечується добовим раціоном. Надмірне споживання міді веде до подразнення і роз'їдання слизових оболонок, ураження капілярів, печінки і нирок.

*Йод.* Йод є необхідним елементом, бере участі в утворенні гормону тироксину. При недостатності йоду розвивається зобна хвороба – захворювання щитовидної залози. Добова потреба в йоді часто не забезпечується добовим раціоном. Найбільш багаті йодом продукти моря.

*Фтор.* Фтор бере участь у формуванні зубної емалі і входить до складу скелета. Для людини і нестача і надлишок фтору погано. У першому випадку відбувається руйнування зубної емалі. При надлишку фтору в організмі його солі накопичуються в кістках, що призводить до остеохондрозу, тобто огрубінню суглобів, утворення кісткових наростів.

Для профілактики і лікування карієсу зубів використовують різні зубні пасти, порошки, еліксири, жувальні гумки тощо, які містять фтор.

*Цинк.* Даний мікроелемент бере участь у біосинтезі білка і метаболізмі нуклеїнових кислот. Цинк дуже важливий для процесів травлення і засвоєння поживних речовин, так як цинк забезпечує синтез найважливіших травних ферментів у підшлунковій залозі. Добова

потреба в цинку цілком задовольняється звичайним раціоном. Переважно міститься в тваринних продуктах, а також у бобових.

*Селен і молібден* входять до складу ферментів оксидоредуктаз, селен сприяє засвоєнню йоду. Молібден гальмує розвиток карієсу.

Селеном багаті зернові продукти, м'ясо (особливо субпродукти), продукти моря. Найбільш багаті молібденом різні види овочів (наприклад бобові) і внутрішні органи тварин.

Таблиця 1. Симптоми відхилень в організмі людини при нестачі мінеральних речовин

| Мінеральна речовина | Порушення діяльності органів людини                              |
|---------------------|--|
| Кальцій             | Уповільнення росту скелету                                       |
| Магній              | М'язові судоми   |
| Залізо              | Анемія, порушення імунної системи                                |
| Цинк                | Пошкодження шкіри, уповільнення росту, статевого дозрівання      |
| Мідь                | Слабкість артерій, порушення діяльності печінки, вторинна анемія |
| Марганець           | Безпліддя, погіршення росту скелету                              |
| Молібден            | Уповільнення клітинного росту, схильність к карієсу              |
| Кобальт             | Злоякісна анемія   |
| Нікель              | Депресія, дерматити  |
| Хром                | Симптоми діабету, атеросклероз                                   |
| Кремній             | Порушення росту скелету  |
| Фтор                | Карієс зубів   |
| Йод                 | Порушення роботи щитовидної залози, уповільнення обміну речовин  |
| Селен               | Слабкість серцевого м'яза  |

## 2. БІЛКОВІ РЕЧОВИНИ. АМІНОКИСЛОТИ ЯК КОМПОНЕНТИ БІЛКІВ ТА ПЕПТИДІВ

**Білки** – це високомолекулярні органічні сполуки, побудовані з залишків амінокислот, що виконують безліч функцій, найважливіша з яких – ферментативна, тобто регуляція хімічних реакцій у живих організмах.

Важлива роль білків в життєдіяльності організмів відзначалась ще в першій половині XIX ст. Так, Н. Мульдер у 1838 р. назвав їх протеїнами (від грец. proteous – перший, найважливіший). Назва «білки» виникла в зв'язку з тим, що вони за рядом своїх властивостей нагадували яєчний білок. Зараз у літературі використовуються обидва терміни – білки і протеїни.

### Білки побудовані з L-амінокислот

**Амінокислоти** – органічні карбонові кислоти, в молекулах яких один або декілька атомів водню заміщені аміногрупою.

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

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

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

– Вищі рослини та більшість мікроорганізмів синтезують усі 20 амінокислот. Амінокислоти можна поділити на три групи: замінні, напівзамінні та незамінні. Перші – синтезуються в організмі, другі – в недостатній кількості синтезуються в організмі, треті – надходять з їжею. За хімічною будовою: аліфатичні, гетероциклічні, ароматичні

У живих організмах нараховується 21 протеїногенна амінокислота.

Скорочено амінокислоти позначають трьома літерами або однією літерою. *Ala* (A), *Arg*(R).

У нейтральних розчинах усі амінокислоти йонізовані, існують у вигляді цвітер-йонів. Класифікація амінокислот стосується полярності тільки бічного ланцюга.

**Класифікація амінокислот**, що входять до складу білків, за принципом полярності (неполярності) радикала (бічного ланцюга).

### 1. Неполярні або гідрофобні радикали.

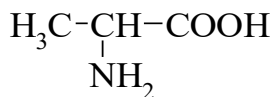
Аліфатичні – аланін, валін, лейцин, ізолейцин.

Містять атом Сульфуру – метіонін.

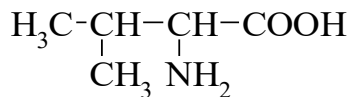
Ароматична – фенілаланін.

Гетероциклічна – триптофан.

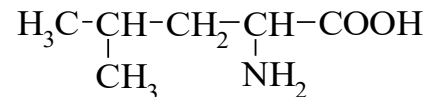
Імінокислота – пролін.



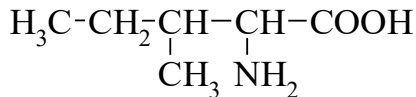
Аланін



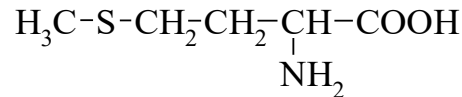
Валін



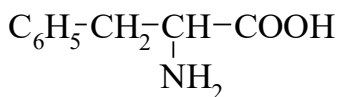
Лейцин



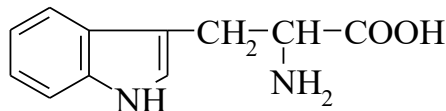
Ізолейцин



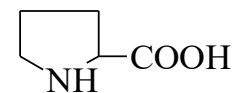
Метіонін



Фенілаланін



Триптофан



Пролін

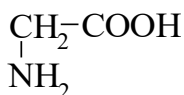
### 2. Полярні, незаряджені радикали.

Гліцин.

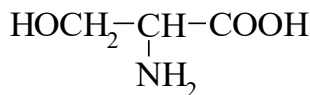
Гідроксамінокислоти – серин, треонін, тирозин.

Містить сульфгідрильну групу – цистеїн.

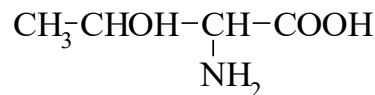
Містять амідну групу – аспарагін, глутамін.



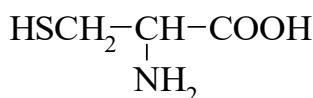
Гліцин



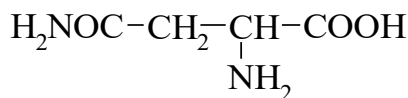
Серин



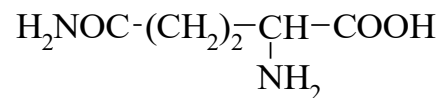
Треонін



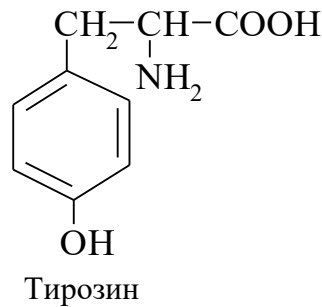
Цистеїн



Аспарагін

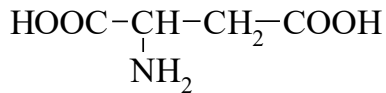


Глутамін

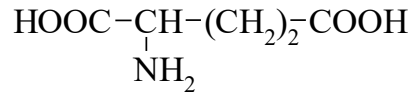


### 3. Негативно заряджені радикали.

Аспарагінова кислота, глутамінова кислота.



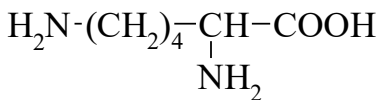
Аспарагінова кислота



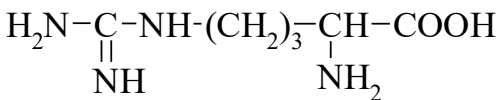
Глутамінова кислота

### 4. Позитивно заряджені радикали.

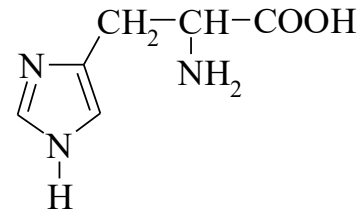
Лізин, аргінін, гістидин.



Лізин



Аргінін



Гістидин

З амінокислот будуються пептиди та білки. Цей процес нагадує нанизування бусинок на нитку. При цьому можливі самі різні сполучення амінокислот. Послідовність амінокислот у «намисті» називається **первинною структурою білка**. Оскільки намистинкою може бути кожна з 21 амінокислоти, то навіть для коротких білків існує величезна кількість можливих варіантів первинної структури. Наприклад, існує більш 10 трильйонів (трильйон- $10^{12}$ ) варіантів зібрати білок довжиною усього в 10 амінокислот!

Після того як визначена первинна структура білка, під дією електростатичних взаємодій між різними бічними групами амінокислот, а також між амінокислотами і навколишньою водою, білок приймає складну тривимірну форму.

#### Способи добування амінокислот:

Гідроліз білків – кислотний, лужний, ферментативний

Хімічний синтез потім розділення рацемату (суміш L- і D-форми) за допомогою іммобілізованих ферментів.

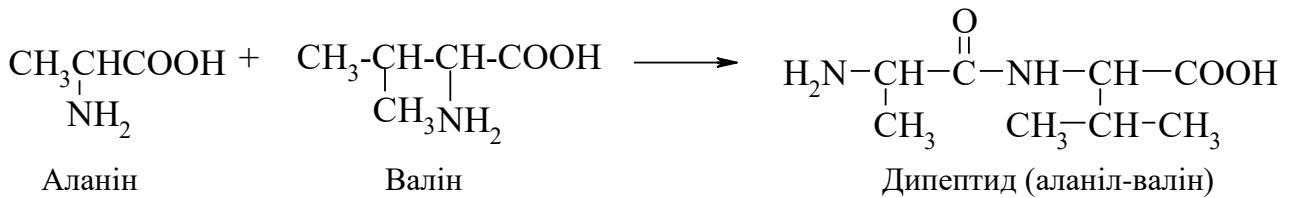
Мікробіологічний синтез: триптофан, лізин

### БУДОВА БІЛКІВ

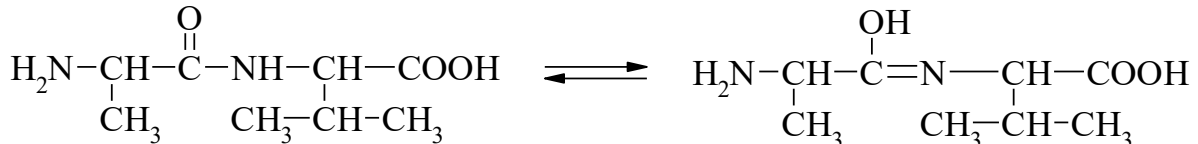
#### Способи зв'язку амінокислот у молекулі білку.

1. **Ковалентні зв'язки** у молекулі білка можуть бути двох типів – **пептидні та дисульфідні**.

Наявність у білках кетоїмідного типу зв'язку, який був названий пептидним. Пептидний зв'язок утворюється внаслідок взаємодії карбоксильної групи однієї амінокислоти з аміногрупою другої амінокислоти. Сполуки, які при цьому утворюються, називаються *пептидами*. Схематично процес можна показати так:



Дослідженнями встановлено, що пептидний зв'язок є проміжним між подвійним і простим (одинарним) зв'язком. Так відстань між атомами вуглецю і азоту (C—N) в пептидному зв'язку дорівнює 0,132 нм, тоді як довжина одинарного зв'язку між вуглецем і азотом становить 0,147 нм, а подвійного — 0,125 нм. Ця особливість пептидного зв'язку зумовлює таутотмерне (кетоенольне) перетворення:



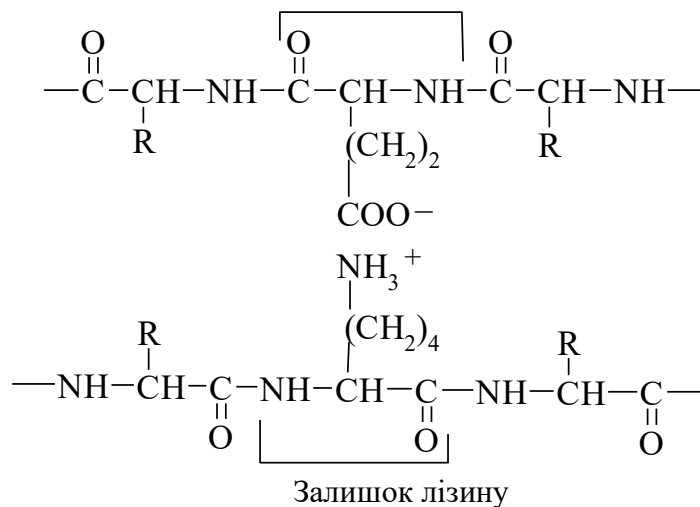
Необхідно зауважити, що обертання навколо пептидного зв'язку значною мірою загальмовано порівняно з іншими зв'язками (N—C-α, C—C-α), які утворюють скелет поліпептидного ланцюга. Пептидний зв'язок є досить жорстким і має плоску транс конфігурацію. Він є основою утворення поліпептидних ланцюгів, з яких побудовано молекули білка.

*Ковалентні зв'язки між залишками двох цистеїнів (дисульфідні містки).*

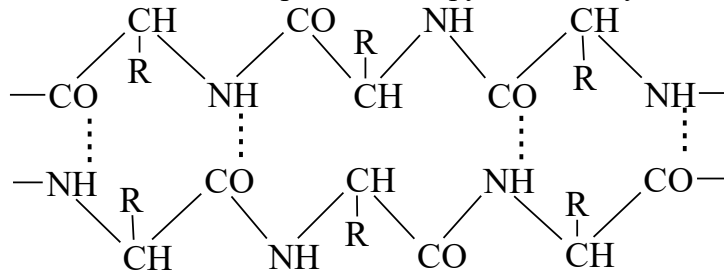
Цей досить міцний ковалентний зв'язок утворюється внаслідок відщеплення атомів водню від сульфгідрильних груп двох амінокислотних залишків цистеїну. Дисульфідний зв'язок, як і водневий, може бути внутрішньоланцюговим (а) і міжланцюговим (б). Велика кількість дисульфідних зв'язків є також в білках сполучної і покривної тканин та в білках, які мають високу біологічну активність. Дисульфідні зв'язки мають важливе значення в формуванні третинної структури білків. Руйнування цих зв'язків призводить до дестабілізації даного рівня структури і втрати білком його біологічної активності.

2. *Іонні (електростатичні) взаємодії між протилежно зарядженими амінокислотними залишками (три радикали зі знаком «+» і два зі знаком «-»). Між залишками моноамінодикарбоновими та діаміномонокарбоновими кислотами. Наприклад, позитивно заряджена ε-аміногрупа лізину (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) притягається негативно зарядженою карбоксильною групою - (-COO<sup>-</sup>) глютамінової або аспарагінової кислоти. Виникає електростатична взаємодія. Приймають участь в утворенні третинної та четвертинної структури.*

Залишок глютамінової кислоти

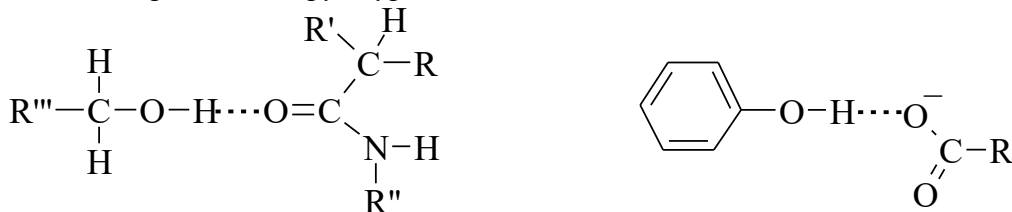


3. *Водневі зв'язки* – слабе електростатичне притягнення між одним електронегативним атомом (наприклад, киснем чи азотом) та водневим атомом, що ковалентно-зв'язаний з другим електронегативним атомом. Беруть участь всі амінокислоти, що у радикалі мають гідроксильні, амідні або карбоксильні групи. У молекулах білка водневий зв'язок найчастіше утворюється при взаємодії атома водню імінної групи залишку однієї амінокислоти з атомами кисню карбонільної групи залишку іншої амінокислоти:

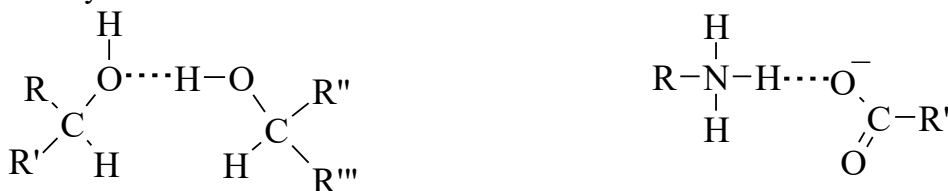


Водневий зв'язок у молекулі білка може бути внутрішньоланцюговим (з'єднує окремі витки однієї спіралі) і міжланцюговим (з'єднує різні поліпептидні ланцюги). У нативних білках цей тип зв'язку може утворюватися не лише між воднем і киснем пептидних груп, а й між іншими функціональними групами поліпептидного ланцюга.

Водневий зв'язок досить слабкий. Грає важливу роль в утворенні *вторинної, третинної та четвертинної структур*.



Між атомом Гідрогену гідроксильної групи і атомом Оксигену карбонільної групи пептидного зв'язку.



Між атомом Оксигену і атомом Гідрогену двох гідроксильних груп або гідроксильної та аміногруп.

4. *Гідрофобні взаємодії*. Утворюються внаслідок міжмолекулярної взаємодії (сил Ван-дер Ваальса) між неполярними алкільними радикалами у водному середовищі.



Перш ніж розглянути природу гідрофобних взаємодій, необхідно ввести поняття гідрофобних (і гідрофільних) функціональних груп і сполук. Самі назви вказують на те, що ці поняття відносяться до водних розчинів. Групи, що можуть утворювати водневі зв'язки з молекулами води, називаються гідрофільними. Оскільки молекула води може виступати як у ролі донора атома Гідрогену, так і в ролі акцептора атома Гідрогену, гідрофільними є групи, що мають або «кислий» атом Гідрогену (атом Гідрогену, з'єднаний з атомом, більш електронегативним, чим атом Карбону), або атоми з неподіленою електронною парою. До таких груп відносяться гідрокси- і аміногрупи, карбонільна, карбоксильна, амідна групи і т.п.

Молекули або частини молекули, які не здатні утворювати водневі зв'язки з водою називаються гідрофобними. До гідрофобних груп відносяться алкільні й ароматичні радикали. Як правило, гідрофобні сполуки – або погано, або зовсім нерозчинні, гідрофільні добре розчинні у воді. Грає важливу роль в стабілізації *третинної та четвертинної структур*.

Особливо важливим є дослідження послідовності розміщення залишків амінокислот у поліпептидних ланцюгах, тобто первинної структури білка. Остання визначає трьохмірну структуру поліпептидних ланцюгів, яка називається *конформацією білка*.

### **Рівні просторової організації біополімерів**

Звичайно при розгляді просторової організації біополімерів виділяють чотири рівні: первинну, вторинну, третинну і четвертинну структуру. Хоча такий поділ значною мірою умовний, він досить корисний для систематизації наших знань про будову біополімерів.

Первинна структура білка - це послідовність розташування амінокислотних залишків у поліпептидному ланцюзі. Первинною структурою називають порядок, у якому мономерні одиниці зв'язані між собою ковалентними зв'язками. На Землі не було, немає і не буде двох людей з цілком однаковим набором білків.

### **Методи визначення первинної структури білка**

1) Роз'єднати поліпептидні ланцюги (порушити IV структуру) – 8M розчином сечовини.

2) Порушити дисульфідні зв'язки (III структуру) – окисненням надмурашиною кислотою або відновленням β-меркаптоетанолом, тiogліколевою кислотою.

3) Методом гідролізу визначають амінокислотний склад (розчин хлоридної кислоти або ферментативно).

4) Ферментативні методи часткового гідролізу поліпептидів на маленькі пептиди (фрагменти): Щоб ферменти не забруднювали досліджуваний білок, застосовують нерозчинні препарати ферментів на спеціальних носіях – іммобілізовані ферменти.

*Трипсин* – має високу специфічність розщеплює пептидний зв'язок утворений аргініном та лізином.

*Пепсин* – фенілаланін, тирозин, глютамінова кислота

*Хімотрипсин* – гідролізує зв'язки, утворені карбоксильними групами триптофану, фенілаланіну, тирозину, метіоніну. Після цього розділяють окремі пептиди і визначають їх амінокислоти.

5) З'ясовують хімічну природу кінцевих а.к.

### **Хімічні методи:**

*N-кінцева:* – реакція *Сенджера* – розчин поліпептиду обробляють 2,4-динітрофторбенzenом в лужному середовищі, який приєднується до NH<sub>2</sub>- групи *N*-кінцевої амінокислоти – жовтий колір. Далі гідроліз поліпептиду, хроматографія амінокислот. Тільки амінокислота з ДНФБ жовтого кольору.

– *фенілтіогідантоїновий метод Едмана*, можна багаторазово використовувати. На білок діють фенілізотіоціанатом. Обробка поліпептида хлоридною кислотою HCl в розчині органічного розчинника призводить до циклізації та звільнення фенілтіогідантоїна *N*-кінцевої амінокислоти. Цей метод – хімічна основа роботи секвенатору – автоматичного приладу для визначення послідовності амінокислот у поліпептидах. Для ідентифікації фенілтіогідантоїну використовують тонкошарову, газорідну хроматографію.

**C-кінцева** амінокислота: використовують метод гідразинолізу  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ : молекула білку обробляється гідразином. При цьому C-кінцева амінокислота відщеплюється в незмінному вигляді, а всі інші амінокислоти у вигляді гідразидів 2,4-динітрофторбензену.

**Ферментативні методи.**

Для визначення N-кінцевої амінокислоти використовують лейцинамінопептидазу, C-кінцевої – панкреатичні карбоксипептидази – розрив поліпептидного ланцюга з C-кінця, хроматографія.

**Вторинна структура білка** – це просторово упорядкована будова поліпептидних ланцюгів, обумовлена водневими зв'язками між групами  $\text{C}=\text{O}$  і  $\text{N}-\text{H}$  різних амінокислот. Цей процес відбувається не хаотично, а у відповідності з програмою, що закладена у первинній структурі.

Детально досліджені дві основні конфігурації  $\alpha$ -спіраль (правозакрученої) та  $\beta$ -конформація.

Одним з основних елементів вторинної структури білків є  $\alpha$ -спіраль. Це – права спіраль (запропонована Лайнусом Полінгом і Робертом Кору), що містить 3,6 амінокислотні залишки на виток і з періодом повторюваності (кроком)  $5,4\text{\AA}$  або 0,54 нм. Поліпептидний кістяк утворює щільні витки навколо довгої осі молекули, тоді як бічні радикали виступають назовні. Спіраль утримується внутрішньомолекулярними водневими зв'язками між групами  $\text{N}-\text{H}$  одного пептидного зв'язку і атомом Оксигену групи  $\text{C}=\text{O}$ , що належить іншому пептидному зв'язку, розташованій через чотири амінокислотних залишки над першою в наступному витку спіралі. *Період ідентичності*, тобто довжина відрізка спіралі, яка повністю повторюється по ходу її становить 2,7 нм і включає 18 залишків амінокислот. Деякі амінокислоти (аланін, валін, лейцин, метіонін, фенілаланін, тирозин, триптофан, гістидин тощо) здатні до утворення  $\alpha$ -спіралі, особливо коли вони розміщені поряд у поліпептидному ланцюгу. Інші амінокислоти такі, як лізин, аргінін, гліцин, серин, треонін, аспарагінова і глютамінова кислоти, сприяють дестабілізації  $\alpha$ -спіралі. Разом з цим окремі амінокислоти, зокрема пролін і оксипролін, просторово в спіральну структуру не вкладаються. На цих ділянках напрям поліпептидного ланцюга змінюється на  $103^\circ$ , і спіральна структура порушується.



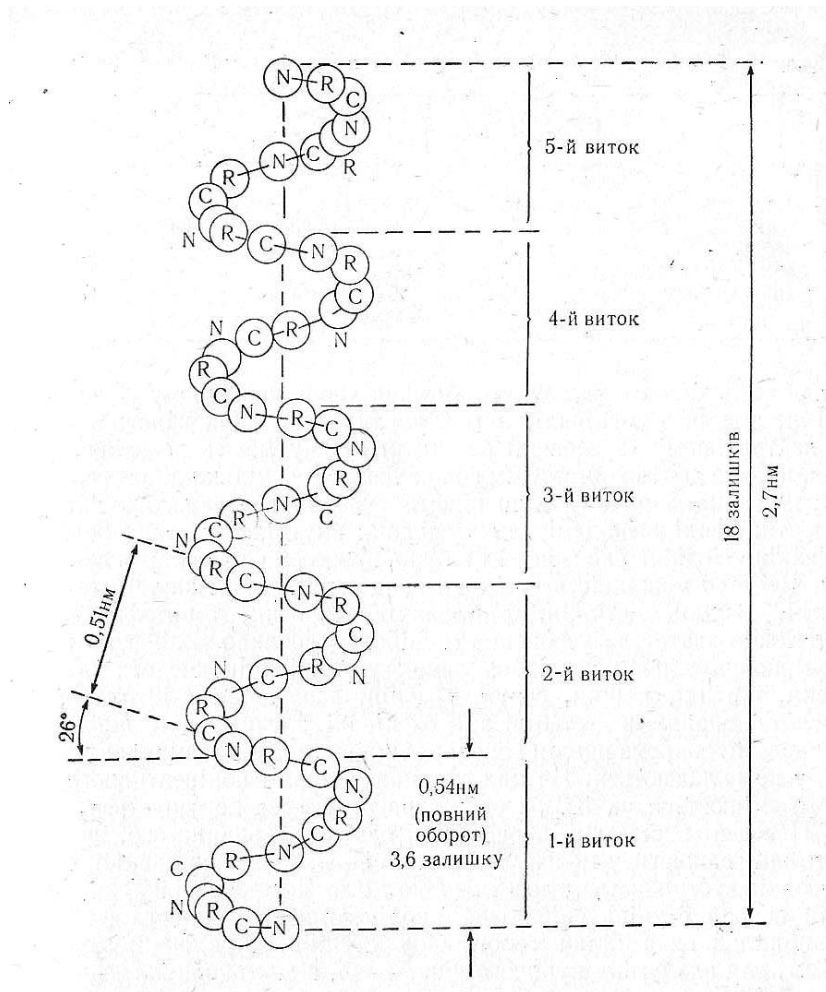


Рис. 3. Вторинна структура білка.  $\alpha$ -спіраль

Другим елементом вторинної структури білків є  **$\beta$ -конформація**. Остов поліпептидного ланцюга в  $\beta$ -конформації виглядає таким чином, що має вже не спіральну, а зигзагоподібну, гофровану форму. Вважають, що  $\beta$ -структура може існувати у двох різновидностях. Перша дістала назву *антипаралельного складчастого шару*. Вона утворена антипаралельними поліпептидними ланцюгами, тобто ланцюгами, *N*-кінці яких напрямлені в протилежні боки. Друга різновидність  $\beta$ -структури має назву *паралельного складчастого шару*. Утворюється вона в тому випадку, коли *N*-кінці поліпептидних ланцюгів напрямлені в один бік. Для  $\beta$ -конформації характерні міжланцюгові водневі зв'язки між пептидними

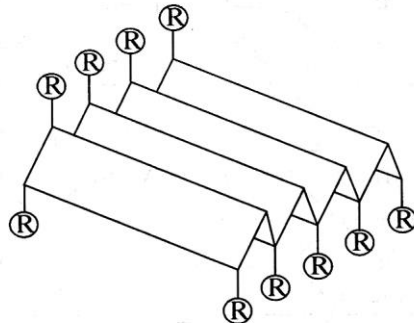


Рис. 4.. Вигляд  $\beta$ -структури – складчастий лист, де R-радикали амінокислот

групами сусідніх поліпептидних ланцюгів. Для того, щоб сусідні ділянки білкової послідовності розташувалися в орієнтації, котра сприяє утворенню міжланцюгових водневих зв'язків, між ними має знаходитися неструктурована ділянка, здатна утворити  $\beta$ -вигин. Якщо

складчастий ланцюг вигинається робить поворот назад і йде вздовж самого себе назад (антипаралельна  $\beta$ -конформація). Місце повороту –  $\beta$ -вигін.

Вважають, що  $\beta$ -структура може існувати у двох різновидностях. Перша дістала назву *антипаралельного складчастого шару*. Вона утворена антипаралельними поліпептидними ланцюгами, тобто ланцюгами,  $N$ -кінці яких напрямлені в протилежні боки. Друга різновидність  $\beta$ -структури має назву *паралельного складчастого шару*. Утворюється вона в тому випадку, коли  $N$ -кінці поліпептидних ланцюгів напрямлені в один бік.  $\beta$ -Структура характерна для білків опірних тканин – колагену (білок сухожилля, шкіри), фіброїну (білок шовку), окремих видів кератину (білок шерсті, волосся) та ін. У деяких білках можливі переходи від  $\alpha$ -спіралі до  $\beta$ -структури і, навпаки, внаслідок перебудови водневих зв'язків. У багатьох білках одночасно зустрічаються  $\alpha$ -спіральні ділянки і ділянки  $\beta$ -структури. Таке поєднання даних видів структур характерне в основному для окремих глобулярних білків.

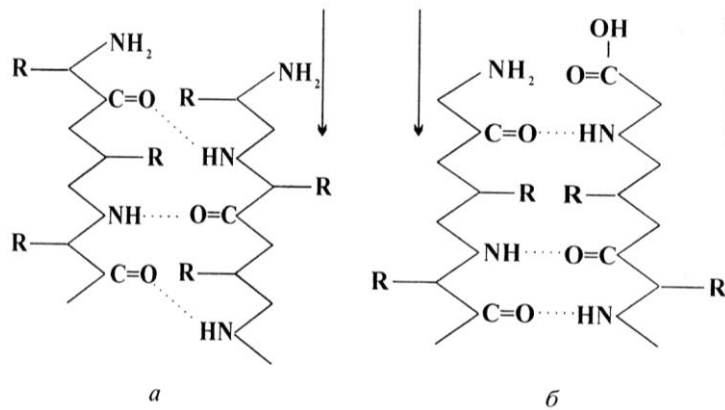


Рис.5. Схематичне зображення  $\beta$ -структур: а-паралельні ланцюги, б-антипаралельні ланцюги.

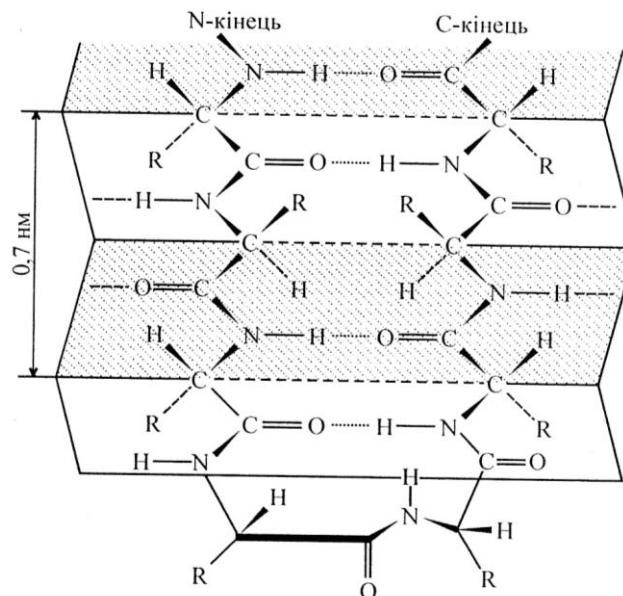


Рис. 6. Антипаралельна  $\beta$ -структура білка та  $\beta$ -вигін.

$\beta$ -Структура характерна для білків опірних тканин – колагену (білок сухожилля, шкіри), фіброїну (білок шовку), окремих видів кератину (білок шерсті, волосся) та ін. У деяких білках можливі переходи від  $\alpha$ -спіралі до  $\beta$ -структури і, навпаки, внаслідок перебудови водневих зв'язків. Наприклад,  $\alpha$ -кератин переходить в  $\beta$ -кератин під час миття волосся кучеряве волосся випрямляється. У багатьох білках одночасно зустрічаються  $\alpha$ -

спіральні ділянки і ділянки  $\beta$ -структури. Таке поєднання даних видів структур характерне в основному для окремих глобулярних білків.

Отже,  $\alpha$ -спіраль та  $\beta$ -структура становлять другий порядок, або рівень, структурної організації молекули білка, тобто вторинну структуру, в стабілізації якої важливу роль відіграють водневі зв'язки.

Яку саме конформацію приймають ділянки поліпептидного ланцюга ( $\alpha$ -спіраль,  $\beta$ -складку,  $\beta$ -вигин або залишаються неструктурованими) у значній мірі визначається первинною послідовністю поліпептидного ланцюга.

**Третинна структура білка** – це просторова конформація поліпептиду, що має вторинну структуру, і обумовлена взаємодіями між радикалами.

Усі біологічні властивості білків пов'язані з цілісністю їх третинної структури, яку прийнято називати *нативною конформацією*. Будь-які порушення нативної конформації призводять до часткової або повної втрати біологічної функції.

Структура біополімерів найтіснішим чином пов'язана з їхньою біологічною функцією. Для того, щоб виконувати «будівельні» опорні функції (волосяний покрив, зміцнення стінок клітини, цитоскелет клітини і т.п.) білок повинен мати витягнуту лінійну структуру і не розчинятися у воді. Такі білки називаються фібрилярними.

**Структура фібрилярних білків** (колаген, кератин волосся, еластин судин) Що б володіти витягнутою нитковидною структурою, білок має бути високо структурований, тобто мати вторинну структуру ( $\alpha$ -спіральної або  $\beta$ -складчастої) на великому проміжку. Крім того, у первинній структурі повинні переважати неполярні амінокислоти. Високий ступінь структурованості фібрилярних білків не дозволяє їм звертатися в компактні структури (глобули) і гідрофобні радикали амінокислотних залишків експоновані у воду, що забезпечує нерозчинність у воді. Найбільш розповсюдженими структурними мотивами фібрилярних білків є навиті одна на іншу  $\alpha$ -спіралі (суперспіраль) або антипаралельні  $\beta$ -шари. Окремо стоїть потрійна спіраль колагену – основного білка сполучної тканини.

Поліпептидні ланцюги коллагена побудовані з блоків, що чергуються, Gly-X-Pro або Gly-X-Hyp (Hyp – оксипролін). Як пролін, так і оксипролін перешкоджають утворенню  $\alpha$ -спіралей і  $\beta$ -складок. Потрійна спіраль коллагена принципово відрізняється від  $\alpha$ -спіралі, це дуже слабо закручена (один оберт на 1000 Å) ліва спіраль.

**Структура глобулярних білків.** Крім структурних функцій білки виконують різноманітні функції. Серед них одна з головних – каталіз хімічних реакцій, що протікають у клітині. Для здійснення каталітичної (ферментативної) функції білок має зв'язуватися з тривимірним субстратом, тобто місце зв'язування, назване активним центром, повинне бути тривимірним. А це можливо тільки за умови, що сам білок має тривимірну третинну (глобулярну) структуру. Таким чином, відповідність структури і функції, визначає наявність у функціональних білків глобулярної структури. Крім того, глобулярна структура забезпечує розчинність білків у воді (більшість реакцій протікає в цитоплазмі клітини).

Гідрофобні радикали амінокислотних залишків можуть бути заховані усередину глобули, а у воду експоновані направлені гідрофільні залишки. Для забезпечення компактною тривимірною структурою білок повинний мати елементи вторинної структури невеликої довжини, з'єднаних неструктурованими ділянками поліпептидного ланцюга. Ці ділянки дозволяють білкові скручуватися в компактну глобулу.

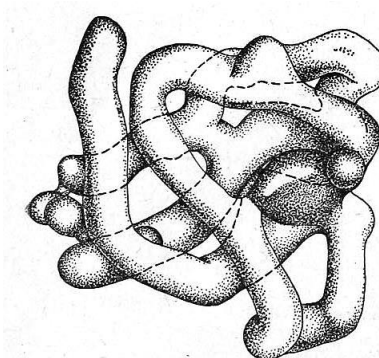


Рис. 7. Глобулярна третинна структура білка міоглобіну.

Третинна структура цілком задається первинною. Визначальними є гідрофобні взаємодії, водневі, дисульфідні, йонні зв'язки. Гідрофобне ядро існує в більшості білків, гідрофільні групи залишків амінокислот розміщені назовні. Третинна структура є складною, унікальною і специфічною для кожної молекули білка.

**Четвертинна структура білка** – це агрегація двох або більшого числа поліпептидних ланцюгів, що мають третинну структуру, в олігомерну функціонально значущу композицію. Тобто маємо єдину у структурному та функціональному відношенні одиницю. Білки, що складаються з декількох структурних одиниць називаються *олігомерними*. Окремі структурні одиниці олігомерного білка називають *субодиницями*. Взаємне розташування субодиниць, тобто спосіб їхнього спільного укладання й упакування з утворенням нативної конформації олігомерного білка і називають *четвертинною структурою*. Олігомерний білок може містити дві, три, чотири або більш субодиниць. Іноді зустрічаються олігомери, що складаються з 12 субодиниць. Субодиниці четвертинної структури можуть бути як однаковими, так і різними, розташовуватись у четвертинній структурі як симетрично, так і асиметрично. Зв'язки, що утворюють і підтримують четвертинну структуру, ті ж самі, що і при утворенні третинної структури, крім гідрофобних.

Четвертинну структуру має близько 5% білків, у тому числі гемоглобін, імуноглобулін, інсулін. Майже всі ДНК- і РНК-полімерази мають четвертинну структуру.

## КЛАСИФІКАЦІЯ БІЛКІВ

**І. ПРОСТІ БІЛКИ** – побудовані із залишків амінокислот, при гідролізі дають тільки вільні амінокислоти.

**1. Протаміни.** Сильно лужні білки з невеликою молекулярною масою 60 – 85% аргінін. Добре розчинні у воді

**2. Гістони.** Білки з основними властивостями – 20 – 30% лізин та аргінін.

Розташовані переважно у ядрі, стабілізують ДНК.

**3. Проламіни** – розчинність у 60 – 80% водному розчині етанолу, усі інші прості білки за таких умов випадають в осад. Глутамінова кислота – 20 – 25%, пролін – 10 – 15%.

**4. Глютеліни** розчинні в лужних розчинах (2%-ий розчин NaOH). Склад: глутамін, лізин.

Білки рослинного походження, складають основну масу клейковини зерен злаків.

**5. Альбуміни** розчинні у воді та розчинах солей. Молекулярна маса: альбумінів – 40000 – 70000.

**6. Глобуліни.** Молекулярна маса понад 150000.

Найбільше білків у сироватці (плазмі) крові, молока, яєчному білку, м'язах.

Альбуміни та глобуліни – глобулярні білки.

**II. СКЛАДНІ БІЛКИ** – це двохкомпонентні білки, які складаються із простого білка та небілкової компоненти, яка називається **простетичною групою** (*prosteto-присєдную*)

*Класифікація складних білків* – за природою простетичної групи:

- хромопротеїни – до їх складу входять пігменти;
- металопротеїни – мають метали;
- нуклеопротеїни – мають нуклеїнові кислоти;
- ліпопротеїни – мають ліпіди;
- фосфопротеїни – мають фосфорну групу;
- глікопротеїни – вуглевод.

## **ФУНКЦІЇ БІЛКІВ.**

### **1. Структурна функція.**

Білки, що виконують опорну функцію, займають по кількості перше місце серед інших білків тіла людини. Серед них найважливішу роль відіграють фібрилярні білки, зокрема колаген сполучної тканини, кератин у волоссі, нігтях, шкірі, еластин у стінках судин, і т.п. Білки входять до складу всіх клітинних органел: мембранних – плазмалемма, ядерна оболонка, ендоплазматичний ретикулум (ЕР), комплекс Гольджі, лізосоми, пероксисоми, вакуоль, мітохондрії, пластиди – і немембранних – хромосоми, рибосоми, клітинний центр (центріолі), реснички і джгутики, мікрофіламенти.

### **2. Каталітична функція.**

Ферменти – це біологічні каталізатори. До 1995 р. було ідентифіковано більш ніж 3400 ферментів. Усі ферменти – білки. Ця функція в 1982 році перестала вважатися унікальною. З'ясувалося, що деякі РНК теж мають каталітичну активність. Їх називають рибозимами.

### **3. Захисна функція.**

Основну функцію захисту в організмі виконує імунна система, котра забезпечує синтез специфічних захисних білків-антитіл у відповідь на надходження в організм бактерій, токсинів, вірусів або чужорідних білків. Антитіла – це білки. Імуноглобуліни «склеюють» антигени й утворюється преципітат. Захисна функція білків проявляється також і у здатності білків плазми крові до згортання (фібриноген).

### **4. Регуляторна функція.**

На клітинному рівні: білки – репресори і білки – активатори транскрипції.

На рівні організму, регуляція обміну речовин, деякі гормони – білки.

Наприклад, інсулін – гормон підшлункової залози. Регулює перехід глюкози через плазмалему. При недостатній секреції інсуліну розвивається важке захворювання – цукровий діабет.

Соматотропин – гормон росту. Утворюється в передній частці гіпофіза.

Там же утворюється й адренкортикотропний гормон (АКТГ). Він діє на кору наднирок, регулюючи синтез стероїдних гормонів.

### **5. Трансформація енергії.**

Білки сітчатки ока родопсин і ретинон трансформують світлову енергію в електричну. Актино-міозинові комплекси в м'язах перетворюють енергію хімічних зв'язків у механічну.

### **6. Транспортна функція.**

Дихальна функція крові, зокрема перенос кисню. Гемоглобін (білок еритроцитів) здійснює транспорт  $O_2$ ,  $CO_2$ .

Трансферрин – транспорт заліза.

У транспорті ліпідів приймають участь альбуміни сироватки крові.

Системи пермеаз – це мембранні білки, що переносять полярні з'єднання через мембрану як по, так і проти градієнта концентрації.

### **7. Енергетична функція.**

В організмі людини 11 з 20 амінокислот, що входять до складу білків, «згоряють» з виділенням енергії. Це – замінні амінокислоти. Вони можуть бути синтезовані в клітині з продуктів розщеплення вуглеводів і ліпідів.

#### 8. Живильна функція (резервна).

а) Постачання незамінних амінокислот. У людини 9 з 20 амінокислот не можуть бути синтезовані в організмі. Вони повинні надходити ззовні.

Поняття «замінні і незамінні амінокислоти» – видоспецифічне і стосується тільки тварин і грибів.

б) Запасні білки для розвитку зародка і вигодовування дитини. Наприклад, казеїн – білок молока, овальбумін – яєчний білок, гліадин – білок зерен пшениці.

#### 9. Буферна функція.

Любий білок – амфотерний поліелектроліт. Білки сприяють підтримці визначених значень рН у різних відсіках клітини, забезпечуючи цим компартменталізацію (цілісність).

#### 10. Скорочувальна функція.

Актин та міозин – специфічні білки м'язової тканини, що забезпечують скорочення м'язів.

#### Якісне та кількісне визначення білків

Присутність білків у харчових об'єктах встановлюється за допомогою якісних реакцій, які умовно поділяють на дві групи:

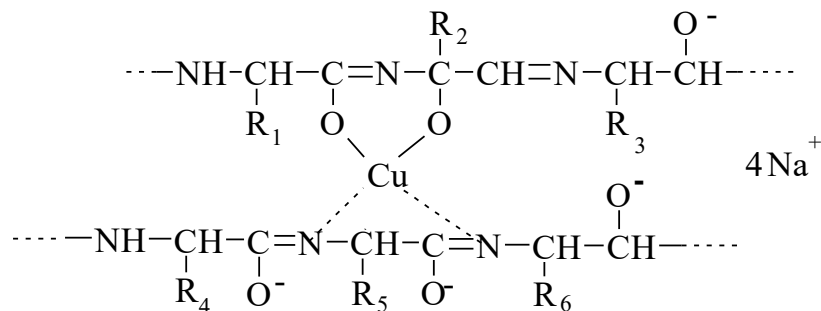
а) кольорові реакції;

б) реакції осадження.

Серед першої групи розрізняють універсальні реакції (біуретова-реакція Пітровського на пептидні зв'язки та нінгідринова на  $\alpha$ -амінокислоти) та специфічні, зумовлені реакціями функціональних груп певних амінокислот присутніх в білках. Так, ксантопротеїнова реакція свідчить про наявність в білках залишків ароматичних амінокислот, реакція Паулі – гістидину і тирозину, Адамкевича і Вуазене – триптофану, нітропрусидна – цистеїну, а реакція Сакагучи – аргініну. За результатами специфічних реакцій орієнтовно можна судити про харчову цінність білків.

#### Біуретова-реакція

У лужному середовищі в присутності йонів купруму (II) розчини білків і пептидів набувають фіолетового забарвлення з червоним або синім відтінком залежно від кількості пептидних зв'язків.



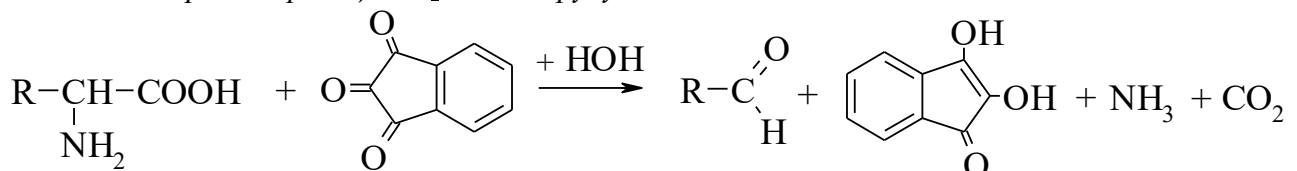
$R_1$ - $R_6$ - залишки амінокислот

$-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$  енольна форма пептидного зв'язку



Біуретовий мідний комплекс фіолетового кольору

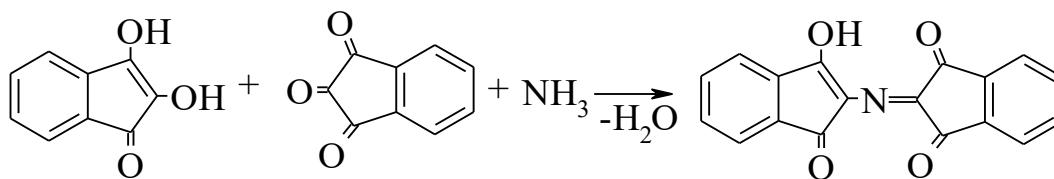
Нінгідринова реакція на  $\alpha$ -аміногрупу.



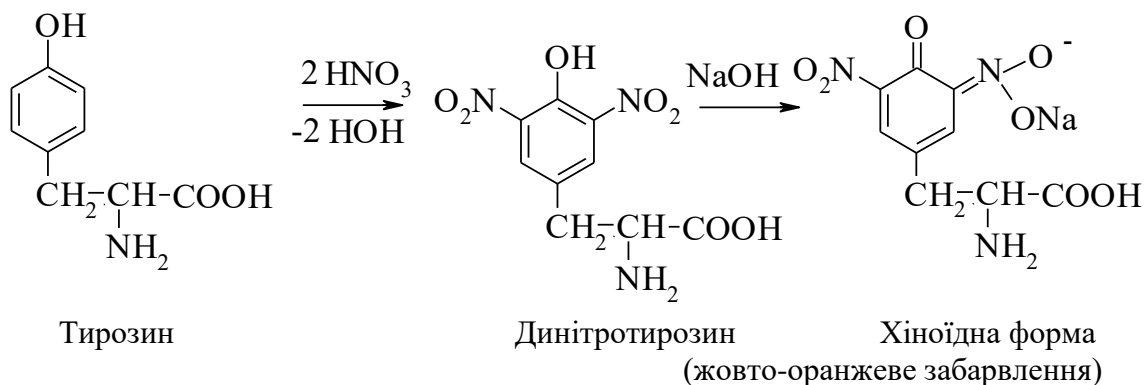
Амінокислота

Нінгідрин

Відновлений нінгідрин



*Ксантопротеїнова реакція на ароматичне кільце* циклічних амінокислот (реакція Мульдера). В результаті нітрування бензольного кільця утворюється жовтий осад, який в надлишку лугу переходить в оранжеве забарвлення.



Тирозин

Динітротирозин

Хіноїдна форма  
(жовто-оранжеве забарвлення)

У другій групі реакцій білки осаджують дією солей, органічних розчинників, концентровано-ваних кислот, лугів, йонів важких металів, температури і в ізоелектричній точці. Білки в розчиненому стані вкрай нестійкі, тому при додаванні органічних розчинників (спирт, ацетон), концентрованих розчинів нейтральних солей лужних металів і впливі фізичних факторів (нагрівання, опромінення, ультразвук) гідратна оболонка руйнується і вони випадають в осад.

Для кількісного визначення білків у лікарських засобах і біологічному матеріалі найчастіше застосовують фотоколориметричні і спектрофотометричні методи, у деяких випадках використовують визначення білка за вмістом загального нітрогену (азотометрія), а також фотонейфелометричні методи.

### Фізико-хімічні властивості білків.

**1. Молекулярна маса білків** - від 6000 до 1000000 й вище. Методи визначення мол. маси – *седиментаційний аналіз або ультрацентрифугування (осадження)*. Вперше Сведберг сконструював ультрацентрифугу необхідної швидкості. Константа седиментації *S*. величина її у випадку білків більша ніж  $10^{-13}$ , тому ця величина названа одиницею Сведберга (*S*).  $8\cdot S$  – це означає  $8\cdot 10^{-13}$ . Швидкість осадження залежить від температури і результати вимірів відносять до  $20^{\circ}\text{C}$  ( $S_{20}$ ).

**2. Форма білкових молекул** – скануюча мікроскопія та рентгеноструктурний аналіз.

**3. Денатурація білків** – порушення IV-II структури молекули білка (просторової структури), що веде до втрати характерних для нього властивостей під дією фізичних і хімічних факторів. Більшість білків денатурують при  $50 - 60^{\circ}\text{C}$ . Повна денатурація в більшості випадків необоротна. Є оборотна – ренатурація відбувається під час осадження білків орг. розчинниками при низькій температурі, а потім швидко видалити осаджувач.

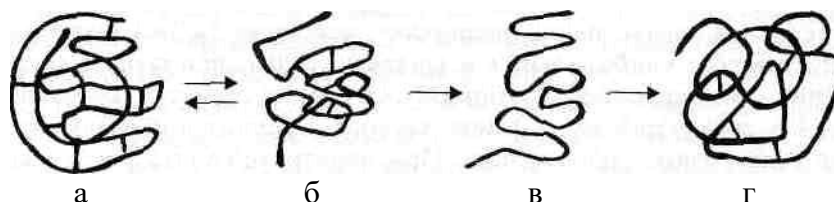


Рис.8. Схема денатурації білка:  
 а - нативна молекула; б - розгортання поліпептидного ланцюга,  
 в - стадія нитки; г - випадковий клубок

**4. Оптичні властивості білків.** Як правило, усі білки, поглинають ультрафіолетове (УФ) світло в таких зонах:

– поглинання при довжині 250 – 280 нм обумовлено ароматичними амінокислотами (фенілаланін, триптофан, тирозин)

– 190 нм – поглинає пептидний зв'язок.

Всі білки поглинають в ІЧ (760 – 10000 нм) ділянці спектру. ІЧ-спектроскопію використовують для визначення відносного вмісту  $\alpha$ - та  $\beta$ -спіралей та аморфних ділянок у білковій молекулі.

**Таблиця 2. Молекулярні маси і ІЕТ деяких білків**

| Білок                   | Молекулярна маса, тис. од | ІЕТ     |
|-------------------------|---------------------------|---------|
| Інсулін                 | 6,0                       | -       |
| Цитохром с              | 13,0                      | 10,6    |
| Кінський міоглобін      | 17,0                      | 7,0     |
| Альбумін молока         | 17,4                      | 6,9     |
| Ячний альбумін          | 40,0                      | 6,9     |
| Гемоглобін людини       | 68,0                      | 6,4-7,2 |
| Сироватковий у-глобулін | 160,0                     | 5,6     |
| Каталаза                | 250,0                     | 5,6     |
| Уреаза (із сої)         | 480,0                     | 5,1     |
| Тиреоглобулін           | 660,0                     | -       |
| Актоміозин              | 5000,0                    | -       |
| Вірус тютюнової мозаїки | 40000,0                   | -       |

**5. Амфотерні властивості білків.** Білки є амфотерними електролітами, оскільки у складі їх молекули містяться як кислотні, так і лужні групи.

Кислотно-основні властивості визначаються, головним чином, бічними радикалами амінокислот, здатними до іонізації. До іонізованих груп належать  $\text{COO}^-$ -групи бокових радикалів аспарагінової і глутамінової кислот,  $\text{NH}_3^+$ -групи залишків лізину й аргініну. Іонізація решти груп у молекулах білка істотного значення не має, оскільки  $\alpha\text{-NH}_2$ - і  $\alpha\text{-COOH}$ -групи утворюють пептидні зв'язки, а кількість *N*- і *C*-кінцевих груп є незначною у зв'язку з великими розмірами молекул білка. Ступінь іонізації функціональних груп залежить від значення рН. У кислому середовищі іонізуються  $\text{NH}_2$ -групи, у лужному середовищі –  $\text{COOH}$ . Тому білки у водному середовищі, подібно до амінокислот, мають властивості амфолітів: у кислому середовищі вони реагують як основи, у лужному – як кислоти. Білкам, як амфотерним електролітам, характерні буферні властивості в організмі, що має відношення до підтримання сталості рН.

Виняток становлять білки, що містять багато залишків гістидину, боковому радикалу якого притаманні буферні властивості в інтервалі значень рН, близьких до фізіологічних. Таких білків мало. Так, гемоглобін, який містить до 8% гістидину, є потужним внутрішньоклітинним буфером в еритроцитах, завдяки чому і підтримує рН крові на сталому рівні. У залежності від знака заряду молекула білка в електричному полі пересуватиметься відповідно в бік катоду чи аноду. Додавання до розчину білка певної кількості іонів  $\text{H}^+$  чи  $\text{OH}^-$  змінює рН середовища, внаслідок чого дисоціація одних груп пригнічується, а інших – посилюється.



**6.** Значення рН середовища, при якому білок не несе сумарного заряду й не рухається в електричному полі, називається **ізоелектричною точкою (ІЕТ)**. У цій точці білки найменш стабільні у розчині і легко випадають в осад після додавання водовідбираючих речовин, котрі руйнують гідратну оболонку (спирту, ацетону, нейтральної солі та ін.).

Ізоелектричні точки деяких білків такі: пепсину – 1, 0; казеїну – 4, 8; гемоглобіну – 6, 8; рибонуклеази – 7, 8; лізоциму – 1, 0 (див. табл.2). ІЕТ вища за 7, якщо білок містить велику кількість залишків основних амінокислот, і менша за 7 при переважному вмісті кислих амінокислот. Для більшості глобулярних білків ІЕТ знаходяться у кислій зоні (4,5 – 6,5). Проте є й винятки. Наприклад, фермент пепсин, який виконує свою функцію в сильно кислому середовищі шлунка, має ІЕТ близько 1,0, а протамін – близько 12.

Знаючи ІЕТ індивідуальних білків, можна підібрати найкращі умови для їх осадження з біологічних рідин, тканинних екстрактів, які містять суміш різних білків, а також для одержання й очистки білкових препаратів. Наявність великої кількості точок дисоціації визначає і здатність білкових молекул до взаємодії з малими іонами, зокрема з іонами металів, іншими зарядженими молекулами, що дуже важливо для функціонування білка.

Здатність білків взаємодіяти як з аніонами, так і з катіонами має велике біологічне значення. Відомо, що транспорт іонів, наприклад, іонів  $\text{Cu}^{24}$  й  $\text{Zn}^{2+}$  забезпечується білками; деякі ферменти виявляють каталітичну дію тільки при наявності у складі їх молекули іонів металів. Важливу роль у багатьох фізіологічних процесах відіграє здатність білків зв'язувати катіон кальцію, що має безпосереднє значення в регуляції метаболічних процесів. Здатність білків утворювати з іонами металів комплекси використовується в медицині для усунення наслідків отруєння важкими металами. У цьому випадку дають випити розчин яєчного білка або молока, котрі зв'язують іони металів, перешкоджаючи їх всмоктуванню. Внаслідок наявності в складі білкової молекули великої кількості реакційноздатних груп, білки можуть брати участь в реакціях окиснення, відновлення, солеутворення, ацетилювання, етерифікації, фосфорилювання і т. ін. Усі ці реакції мають місце в живих організмах і забезпечують процеси їх життєдіяльності. Білки, як амфотерні полі-електроліти, виявляють в організмі буферні властивості,

**7. Розчинність білка.** Більшість білків – гідрофільні речовини, які добре розчиняються у воді. Переважна частина поверхні білкової молекули утворена групами, здатними до гідратації. Альбуміни розчинні у воді, глобуліни тільки в присутності електролітів (у сольових розчинах). Білки сполучних тканин (кератин, колаген, еластин та інші) практично нерозчинні у воді.

При використанні білків в якості збагачувачів, наповнювачів (розріджувачів), функціональних інгредієнтів і аналогів м'ясних і рибних виробів велике значення мають такі властивості білкових суспензій, як обмежена ступінь набухання і розмір часток, водо- і жирозв'язуюча здатність, адгезійні властивості, значення рН і буферна ємність, утворення в'язко-пружноеластичних мас і гелів.

**Вологозв'язуюча здатність** характеризується адсорбцією води за участю гідрофільних залишків амінокислот,

**Жирозв'язуюча здатність** характеризується адсорбцією жиру за рахунок гідрофобних залишків. При невисокій вологості гідрофільні групи, взаємодіючи з молекулами води, утворюють мономолекулярний шар, при високій вологості – навколо глобул білка формується багаточасова структура з одночасним проникненням води у западини і виступи. Загальна кількість води і жиру на поверхні досягає 0,2 – 0,4 г на 1 г білків. Здатність білків утримувати жир і воду залежить не тільки від особливостей амінокислотного складу і структури, а й від фракційного складу, способу обробки, рН середовища, температури і присутності вуглеводів, ліпідів та інших білків. У пшеничному тісті при додаванні соєвого білка або пшеничної клейковини водопоглинаюча здатність позитивно корелює з кількістю нерозчинної фракції білків і негативно – з вмістом розчинної. Висока здатність білків утримувати воду в харчових продуктах (м'ясних, хлібобулочних і т.д.) підвищує вихід останніх, подовжує терміни зберігання і покращує текстуру.

Денатуровані білки мають знижену вологозв'язуючу здатність, і їх застосування негативно позначається на якості хліба. Висока жирутримуюча здатність білків забезпечує ніжну і однорідну текстуру виробів, виключає відділення жиру, зморщування виробів, зменшує втрати при варінні і смаженні.

Жироемульгуюча і піноутворююча здатності білків широко використовуються в практиці отримання жирових емульсій та пін. Присутність в одному білковому ланцюзі гідрофобних і гідрофільних угруповань забезпечує розподіл молекул певним чином на межі розділу фаз вода-олія і вода-газ. Орієнтація гідрофільних груп білка до води, а гідрофобних – до олії на межі розділу фаз у вигляді міцного адсорбційного шару знижує поверхневий натяг в дисперсних системах і робить їх агрегативно стійкими і одночасно в'язкими. Найбільш широко поширені харчові емульсії «олія у воді» (о/в) і «вода у олії» (в/о), які називаються, відповідно, прямими і зворотними. У виробництві нових форм білкової їжі велике значення набули і емульсії «вода у воді» (в/в). Всі види емульсій з білком отримують механічним диспергуванням однієї рідини в іншій за допомогою мішалок, гомогенізаторів, що забезпечують в полі сил зсуву деформацію дисперсійного середовища з утворенням дрібних частинок. Емульгуючі властивості білків оцінюють за емульгуючою здатністю, емульгуючою ємністю, стабільністю емульсій і т.д., опис яких можна знайти в спеціальній літературі.

Піни (дисперсні системи з газоподібною фазою та рідким або твердим середовищем) отримують механічним розподілом повітря в розчині білка шляхом збивання або за рахунок скипання води, пониження тиску, забезпечення хімічних і мікробіологічних процесів у харчових системах, які містять білок. Так, білки клейковини утворюють піну в хлібному тісті під дією оксиду Карбону (ІУ) при бродінні, а в кондитерському – за рахунок хімічних розпушувачів при виділенні аміаку і оксиду Карбону (ІУ). Піноутворюючі властивості білків характеризуються піноутворюючою здатністю і стабільністю піни. Перший показник вимірюється обсягом піни, віднесеним до маси білка, другий – періодом її напіврозпаду, тобто часом, необхідним для руйнування половини обсягу піни. Обидва показники залежать від рН середовища, концентрації білка, солей, температури, присутності ліпідів, сахарози, харчових волокон, фракційного складу і будови білків. Для якості деяких харчових продуктів велике значення має розмір бульбашок пін, який також залежить від технологічних та інших факторів. Глютенін пшениці, наприклад, утворює бульбашки піни з більшим розміром, ніж гліадин. Після розщеплення дисульфідних зв'язків у гліадині і цілій клейковині розмір бульбашок не змінюється, в той час як у глютеніну він зменшується.

На основі жироемульгуючих властивостей рослинні і тваринні білки застосовуються у виробництві хлібобулочних, борошняних кондитерських виробів, низькокалорійних маргаринів, майонезів, паст, м'ясних продуктів, а піноутворюючі властивості є основою виробництва кондитерських виробів, які треба збивати (бісквітів, десертів, кремів і т. д.). Здатність білкових суспензій до зчеплення з поверхнями металу, пластмас, картону, паперу (адгезія) важлива в процесах транспортування, обробки, формувань і упаковки тестових, сирних, сирних, цукеркових мас, м'ясних і рибних фаршів, текстуратів білка і нових форм білкової їжі (аналогів).

**Гелеутворюючі властивості білків** характеризуються здатністю їх колоїдного розчину з вільно диспергованого стану переходити в зв'язнодисперсійне (з утворенням систем, що мають властивості твердих тіл). Пружні властивості гелю, зумовлені утворенням просторової сітки взаємодіючих молекул білка, залежать від мінімальної його концентрації, при якій настає гелеутворення (гель – точки), від рН, від присутності інших білків, солей, полісахаридів. Білок як гелеутворювач повинен утворювати гелі в широкому діапазоні рН, йонної сили, при мінімальній концентрації і з необхідними фізико-хімічними властивостями. До останніх відносяться міцність, твердість, еластичність, тиксотропія (здатність зворотно переходити в текучий стан при механічній обробці і знову утворювати нетекучий гель після зняття навантаження), температура розм'якшення і плавлення, ступінь набухання, здатність до синерезису (відділення дисперсійного середовища з скороченням обсягу гелю), сорбція

барвників і ароматичних речовин і т.д. До подібного роду «універсальним» гелеутворювача відноситься желатин, що дозволяє в широких межах забезпечити регулювання хімічного складу і біологічну цінність харчових продуктів.

Розрізняють наповнені, змішані, комплексні, анізотропні гелі та ксерогелі. Наповнені гелі містять інші білки в суспендованому або розчиненому вигляді, змішані складаються з просторових сіток з різними видами білків, у комплексних гелів роль гелеутворювача виконують комплекси білків з іншими сполуками. Відмінною особливістю анізотропних гелів є наявність в їх складі орієнтованих молекул білка, а ксерогелей (сухих гелів) - можливість зберігання їх протягом тривалого часу. На основі жироемульгуючих властивостей рослинні і тваринні білки застосовуються у виробництві хлібобулочних, борошняних кондитерських виробів, низькокалорійних маргаринів, майонезів, паст, м'ясних продуктів, а піноутворюючі властивості є основою виробництва збивних кондитерських виробів (бісквітів, десертів, кремів і т. д.). Здатність білкових суспензій до зчеплення з поверхнями металу, пластмас, картону, паперу (адгезія) важлива в процесах транспортування, обробки, формувань і упаковки тестових, сирних, сирних, цукеркових мас, м'ясних і рибних фаршів, текстуратів білка і нових форм білкової їжі (аналогів).

**В'язко-еластично-пружні властивості.** Відмінною властивістю деяких харчових білків є низький рівень полярності функціональних груп. Молекули води, оточуючи частинки білків, відштовхуються, а молекули білків, навпаки, агрегуються з утворенням комплексів з притаманними їм реологічними властивостями (в'язкість, еластичність, пружність). Найбільш вираженим комплексом таких властивостей володіють білки пшеничної клейковини, що обумовлюють текстуру хліба і створюють безперервну фазу у виробках з наповнювачами (зерно, висівки, родзинки). За пружності та еластичності білків відповідальність несе глютенінова фракція білків.

З метою забезпечення стабільності технологічного процесу, поліпшення якості та розширення асортименту харчових виробів здійснюють регулювання функціональних властивостей. Функціональні властивості білків визначаються їх структурою. Наприклад, в'язкість і гелеутворюючі властивості співвідносяться з розміром і формою молекул, а Вологозв'язуюча здатність, піноутворюючі та емульгуючі властивості корелюють із співвідношенням на поверхні полярних і гідрофобних груп. Всі фактори, які змінюють структуру білків, викликають і регулювання (модифікацію) їх властивостей.

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

Найбільш широко використовують фізико-хімічні та ферментативні методи регулювання функціональних властивостей. До фізико-хімічних методів належать переведення білків перед сушінням в розчин кислот, лугів, основ – з метою зміни заряду або йонного складу, теплова денатурація і т.д. При цьому у білків поліпшуються функціональні властивості: підвищується розчинність, гелеутворююча, жироемульгуюча здібність, здатність до текстурування і прядіння. Функціональні властивості білків поліпшуються і за рахунок обробки їх речовинами ліпідної (лецитин, стеароїл-2-лактилат натрію або кальцію, моно- і діацилгліцерин), вуглеводної (пектини, альгінати, каррагінани, камеді) або іншої природи (полівалентні метали). Реакційні групи білків взаємодіють з різними типами сполук з утворенням при цьому композитних формул. Останні посилюють процеси водопоглинання, емульгування жиру, гелеутворення, структурування і тим самим покращують якість готових виробів.

#### **Методи виділення й очистки білків.**

Так як білкові речовини сировини (борошна, крупи, молока, м'яса), включаючи ферменти, часто є визначальними у забезпеченні якості харчових виробів, то для того, щоб

дослідити фізико-хімічні, біологічні та фізіологічні властивості цих білків, а також для вивчення їх хімічного складу та структури, треба виділити білки у гомогеному стані.

*Особливість білків:* слід пам'ятати, що білки дуже чутливі до збільшення температури та дії багатьох хімічних реагентів (органічні розчинники, луги, кислоти). Тому звичайні методи органічної хімії тут не підходять.

Отже – одержувати білки можна тільки за умов низької температури (не більше +4°C) та з використанням реагентів, які не руйнують структуру білків.

### **Послідовність операцій по виділенню білків.**

#### **I. Гомогенізація.** Подрібнення біологічного матеріалу:

- ножові та пестикові гомогенізатори;
- метод поперемінного заморожування та відтаювання;
- ультразвук та інші.

#### **II. Екстракція.** Переведення білків у розчинний стан

Як правило гомогенізація супроводжується екстракцією білків. Для цього використовують:

- розчини солей – більшість білків добре розчиняються в 8 – 10% розчинах солей;
- буферні розчини з визначеними значеннями рН – часто використовують фосфатні, боратні, цитратні;
- органічні розчинники – водні розчини гліцерину, розчини сахарози, етанол, ацетон (майже всі органічні розчинники розривають білок-ліпідні зв'язки);
- деякі детергенти (ПАВ) – порушують гідрофобні взаємодії між білками та ліпідами, а також між білковими молекулами. Зокрема, для екстракції білків із біологічних мембран використовують тритон X-100, додецилсульфат натрію та дозексіхолат натрію.

**III. Фракціонування та очистка білків** – білки перевели в розчин, тепер їх треба розділити:

– Розчинення білків у воді зумовлене гідратацією кожної молекули, тобто утворенню навколо молекули водних (гідратних) оболонок. Такі розчини вкрай нестабільні.

**а) Висолювання – порушення гідратної оболонки навколо молекул білка під дією солей лужних та лужноземельних металів, що призводить до випадіння білків в осад.**

Як правило після видалення солі білок не втрачає здатності розчинятися у воді. *Використання методу* – у клінічній практиці для розділення білків сироватки крові та інших біологічних рідин, а також у препаративній ензимології. Різні білки випадують в осад при різних концентраціях нейтральних розчинів сульфату аммонія. На величину висалювання білків впливає не тільки природа солі, але й рН і температура;

**б) Теплова денатурація.**

**в) Осадження органічними розчинниками.**

**г) Хроматографія.** Принцип методу – здатність речовин специфічно адсорбуватися на сорбенті.

#### **Типи хроматографії:**

– **Адсорбційна хроматографія** – розділення компонентів суміші на основі їхньої різної сорбції на твердому адсорбенті. В якості сорбентів використовують активоване деревне вугілля, гель фосфату кальцію, оксиди алюмінію або кремнію. Адсорбент упаковують у колонки. Зразок наносять на колонку. Єлюція, збір фракцій.

– **Розподільна хроматографія** – тверда фаза виконує роль тільки опори (основи) для стаціонарної рідкої фази. Колонки заповнюють вологим крохмалем або сілікагелем. Зразок розчиняють у підходящому розчиннику, наносять на колонку, речовини, що розділюються багатократно розподіляються між нерухомою стаціонарною фазою (водним шаром) та рухомою фазою органічного розчинника, з різною швидкістю переміщуються до дна колонки. Колектор фракцій. Паперова хроматографія – один із видів розподільної хроматографії.

– **Йонообмінна хроматографія** – йонообмінні смоли – полімерні органічні сполуки, що мають функціональні групи. Аніонообмінник – (+) групи, катіонообмінники – (-) групи.

Високоєфективна рідкісна хроматографія широко використовується у фармакології, у клінічній біохімії, у біотехнології. Може виявити речовини в нано- та фемтограмових ( $10^{-15}$  г) кількостях.

– **Афіна хроматографія (хроматографія за спорідненістю)** – вибіркова взаємодія білків з лігандами.

**д) Гель хроматографія або гель фільтрація** – метод молекулярних сит. У препаративних цілях, коли треба позбутися домішок. Використовують сефадекс. У воді його зерна сильно розбухають, утворюючи гель. Колонка. Принцип розділення – великі молекули не проникають у внутрішню водну фазу, яка є стаціонарною, і рухаються разом із рухомою фазою. Вони першими вийдуть із колони. Маленькі молекули легко входять у зерна, утворюючи рівноважну систему між рухомою та нерухомою фазами, отже – з меншою швидкістю рухаються до дна колонки. Можна розділити білки з різною молекулярною масою

В процесі **гельфільтрації** білкова суміш пропускається крізь пористі сфери сорбента, що забезпечує її розділення за молекулярною масою.

Найбільш часто використовують колонки для гельфільтрації – Superose, Sephadex і Sephacryl. Першими з колонки сходять важкі білки, за ними слідує середні та легкі. Найлегші білки та домішки знімаються з колонки в останню чергу. **Гельфільтрація** забезпечує значну очистку білка, також дозволяє відділити його можливі агрегати від основної, гомогенної фракції.

**е) Електрофорез** – в основі методу лежить різниця в швидкості руху білків в електричному полі, що визначається величиною заряду самого білка за певних значень рН та йонної сили розчину. Один із найпоширеніших – диск-електрофорез у поліакриламідному гелі (від англ. *discontinuous* – *переривистий*). Велика роздільна здатність (разрешающая способность). Приклад: білки сироватки крові, папір – 6 фракцій, ПААГ ЕФ – до 18 фракцій. На електрофореграмі білки виявляють за допомогою барвників.

**ж) Розподілення у двохфазних системах.**

**з) Кристалізація.**

Для повної очистки білків від низькомолекулярних сполук використовують методи **діалізу, гельхроматографії, кристалізації, ультрафільтрації**

Найбільш достовірні дані при **визначенні гомогенності білків** дають ультрацентрифугування у градієнті густини сахарози, електрофорез, ізоелектричне фокусування, імунохімічні методи, визначення розчинності білків. Макромолекули, які мало відрізняються за розміром та густиною можна розділити в градієнті густини. Він запобігає утворенню конвекційних потоків, які знижують якість розділення.

**Нові форми білкової їжі.**

Сьогодні в умовах постійно зростаючого суспільства та обмеженості ресурсів перед людиною стоїть необхідність створення сучасних продуктів харчування, що мають функціональні властивості і відповідають вимогам науки про здорове харчування. **Нові форми білкової їжі** – це продукти харчування, одержані на основі різних білкових фракцій продовольчої сировини із застосуванням науково обґрунтованих способів переробки, і мають певний хімічний склад, структуру і властивості.

Широке визнання отримали різні рослинні білкові джерела: зернобобові, хлібні і круп'яні та побічні продукти їх переробки, олійні; овочі та баштанні, вегетативна маса рослин (люцерна, конюшина, люпин, цукровий буряк, зелений тютюн).

При цьому для виробництва білкових продуктів переважно використовуються соя та пшениця.

Продукти переробки соєвих білків поділяються на три групи, що відрізняються за вмістом білка: борошно і крупу отримують шляхом помелу. В них міститься 40-45% білка від загальної маси продукту; соєві концентрати отримують шляхом видалення водорозчинних компонентів, вони містять 65 – 70% білка; соєві ізоляти отримують екстракцією білка, вони містять не менше 90% білка.

На основі сої отримують текстуровані білкові продукти, в яких соєві білки використовують, наприклад, замість білків м'яса. Гідролізовані соєві білки називаються модифікованими. Їх використовують як функціональні та смакові добавки до їжі. Сьогодні на основі сої також випускають соєве молоко, соєвий соус, тофу (соєвий сир) та інші продукти харчування.

З пшениці або пшеничного борошна методом водної екстракції отримують суху пшеничну клейковину з вмістом білка 75 – 80%.

У той же час наявність лімітуючих амінокислот у рослинних білках визначає їх неповноцінність. Виходом тут є спільне використання різних білків, що забезпечує ефект взаємного збагачення. Якщо при цьому досягають підвищення амінокислотного скоря кожної незамінної лімітуючої амінокислоти в порівнянні окремим використанням вихідних білків, то говорять про ефект простого збагачення, якщо після змішування амінокислотний скор кожної амінокислоти перевищує 1,0, то – це ефект істинного збагачення. Використання подібних збалансованих білкових комплексів забезпечує підвищення засвоюваності рослинних білків до 80 – 100%.

### **Перетворення білків в технологічному потоці.**

Нативна трьохвимірна структура білків підтримується різними внутрішньо- та міжмолекулярними силами та зв'язками. Будь-яка зміна умов середовища в технологічних потоках виробництва харчових продуктів впливає на нековалентні зв'язки молекулярної структури і призводить до руйнування четвертинної, вторинної та третинної структури. Руйнування нативної структури, що супроводжується втратою біологічної активності (ферментативної, гормональної) називають денатурацією.

Більшість білків денатуруються в присутності сильних мінеральних кислот або лугів, при нагріванні, охолодженні, обробці поверхнево-активними речовинами (додецилсульфатом), сечовиною, гуанідином, важкими металами (Ag, Pb, Hg) або органічними розчинниками (етанолом, метанолом, ацетоном). Широке застосування кислот, основ, солей, органічних розчинників передбачається в практиці виділення білків з харчової сировини і готових продуктів при вивченні їх властивостей та структурних особливостей, а також при екстракції та очистці в технології виділення концентратів та ізолятів. Денатуровані білки зазвичай менш розчинні у воді, так як їх поліпептидні ланцюги настільки сильно переплетені між собою, що ускладнюється доступ молекул розчинника до радикалам залишків амінокислот.

Теплова денатурація білків є одним з основних фізико-хімічних процесів, що лежать в основі випічки хліба, печива, бісквітів, тістечок, сухарів, сушки макаронних виробів, отримання екструдатів і сухих сніданків, варіння, смаження овочів, риби, м'яса, консервування, пастеризації та стерилізації молока. Даний вид перетворень відноситься до корисних, так як він прискорює перетравлювання білків в шлунково-кишковому тракті людини (полегшуючи доступ до них протеолітичних ферментів) і зумовлює споживчі властивості харчових продуктів (текстуру, зовнішній вигляд, органолептичні властивості). У зв'язку з тим, що ступінь денатурації білків може бути різною (від незначної до повної зміни розташування пептидних ланцюгів з утворенням нових ковалентних –S–S– зв'язків), то і засвоюваність полімерів може не тільки поліпшуватися, але і погіршуватися. Паралельно можуть змінюватися фізико-хімічні властивості білків.

При температурі від 40 – 60°C до 100°C зі значною швидкістю протікає взаємодія білків з відновлювальними цукрами, що супроводжується утворенням карбонільних сполук і темнофарбованих продуктів – меланоїдинів (реакція Майяра). Сутність реакцій меланоїдиноутворення полягає у взаємодії групи –NH<sub>2</sub> амінокислот з глікозидними гідроксилами цукрів. Цукрово-амінні реакції є причиною не тільки потемніння харчових продуктів, а й зменшення в них сухої речовини і втрат незамінних амінокислот (лізину, треоніну). Меланоїдини знижують біологічну цінність виробів, так як знижується засвоюваність амінокислот через те, що сахароамінні комплекси не піддаються гідролізу ферментами травного тракту. До того ж кількість незамінних амінокислот зменшується. Це

зменшення відбувається не тільки за рахунок взаємодії їх з відновлювальними цукрами, але і за рахунок взаємодії між собою функціональних груп  $-\text{NH}_2$  і  $-\text{COOH}$  самого білка. Реакції протікають з утворенням внутрішніх ангідридів, циклічних амідів і  $\omega$ - $\epsilon$ -ізопептидних зв'язків. Ізопептиди знайдені в кератині, молочних білках та білках м'яса.

Термічна обробка їжі, яка містить білок, при  $100 - 120^\circ\text{C}$  призводить не до денатурації, а до руйнування (деструкції) макромолекул білка з відщепленням функціональних груп, розщепленням пептидних зв'язків і утворенням сірководню, амоніаку, вуглекислого газу та ряду більш складних сполук небілкової природи. Так, стерилізація молочних, м'ясних і рибних продуктів при температурі вище  $115^\circ\text{C}$  викликає руйнування цистеїнових залишків з відщеплення сірководню, диметилсульфіду і цистеїнової кислоти:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ ,  $\text{HO}_2\text{C-CH(NH}_2\text{)CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ .

Реакції дезамінування аспарагінової та глутамінової амінокислот і дегідратації гліцину можуть бути причиною утворення нових ковалентних зв'язків у білках, так як утворюється піролідонкарбонова кислота і 2,5-дикетопіперазин (дикетопіперазину багато в обсмажених бобах какао).

Серед продуктів термічного розпаду білків зустрічаються сполуки, що надають їм мутагенних властивостей. Термічно індуквані мутагени утворюються в їжі, що містить білок в процесі її обсмажування в маслі, випічки, копчення в диму і сушки. Мутагени містяться в бульйонах, смаженій яловичині, свинині, домашній птиці, смажених яйцях, копченій та в'яленій рибі. Деякі з них викликають спадкові зміни в ДНК, і їх вплив на здоров'я людини може бути від незначного до летального.

Токсичні властивості білків при термічній обробці вище  $200^\circ\text{C}$  або при більш низьких температурах, але в лужному середовищі, можуть обумовлюватися не тільки процесами деструкції, але і реакціями ізомеризації залишків амінокислот з L- в D-форму. Присутність D-ізомерів знижує засвоюваність білків. Наприклад, термообробка казеїну молока при температурі близько  $200^\circ\text{C}$  знижує біологічну цінність продукту на 50%.

Реакційноздатний дигідроаланін конденсується із залишками лізину, орнітину і цистеїну бічних ланцюгів і утворює міжмолекулярні поперечні зв'язки в білках. У реакцію конденсації можуть вступати залишки аргініну, гістидину, треоніну, серину, тирозину та триптофану. Поживна цінність білків з новими поперечними зв'язками нижче, ніж у білків з нативною структурою, тому утворення їх у технологічних процесах виробництва харчових продуктів небажано. До того ж у досліджах на щурах показано, що утворення, наприклад, лізіноаланіну стимулює нефрокальциноз, діарею і облісіння.

Обробка сировини розчинами лугів широко використовується при отриманні ізолятів і концентратів білків. Чим нижче значення рН, температура і час обробки, тим вищий вміст незамінних амінокислот у білку. Наприклад, при підвищенні рН розчину з 8,5 до 12,5 при екстракції білка з пшеничних висівок кількість лізину в ньому зменшується на 40%, треоніну – на 26%, а валіну – на 24%. М'які температурні режими оберігають від утворення у великих кількостях небажаних амінокислотних фрагментів. У той же час серед фахівців обговорюється питання про введення гранично допустимих концентрацій лізіноаланіну (наприклад, 300 мг на 1 кг) з метою забезпечення безпеки їжі, яка містить білок.

При несприятливих погодних умовах зростання та зберігання рослинної сировини можливо протікання реакцій окиснення. Всі реакції окиснення пов'язані з втратою незамінних амінокислот. Залишки тирозину в присутності гідропероксидів ( $\text{LO}_2\text{H}$ ) можуть перетворюватися в сульфоксиди і сульфони, залишки цистеїну – в сульфінові, сульфонові кислоти, а залишки триптофану – в гідрокси- $\beta$ -індолілаланін і N-формілкіуренін. Окисне псування білків особливо небезпечно при переробці олійної та жирової сировини. Гальмування реакцій можна досягти додаванням оксидантів, ферментних препаратів або підвищенням активності власних ферментів сировини в цілях виведення ліпідів з взаємодії з білками.

### 3. ВУГЛЕВОДИ

#### 1. Загальна характеристика і класифікація вуглеводів

Вуглеводи представляють собою широкий клас природних органічних сполук і складають основну частину органічної речовини нашої планети. Вуглеводи – складні природні, сполуки переважно солодкі на смак, хімічна структура більшості з яких відповідає загальній формулі  $C_n(H_2O)_m$ . Вуглеводи утворюються у рослинах під час фотосинтезу завдяки асиміляції хлорофілом вуглекислого газу повітря під дією сонячного випромінювання. Кисень, що утворюється при цьому, виділяється в атмосферу.



У клітинах рослин вуглеводи складають до 90% від усіх сухих речовин.

Завдяки тому, що вуглеводи краще за інші харчові речовини підлягають перетворенням із звільненням відповідної кількості енергії, вони особливо важливі у харчуванні як джерела енергії у разі інтенсивної фізичної праці.

До класу вуглеводів відносяться як низькомолекулярні речовини, які містять декілька атомів карбону так і речовини, молекулярна маса яких досягає декількох мільйонів. Вуглеводи були першими харчовими речовинами, хімічна структура яких була розшифрована хіміками.

Згідно сучасній класифікації вуглеводи поділяють на складні і прості. До простих відносять моносахариди, до складних – олігосахариди та полісахариди.

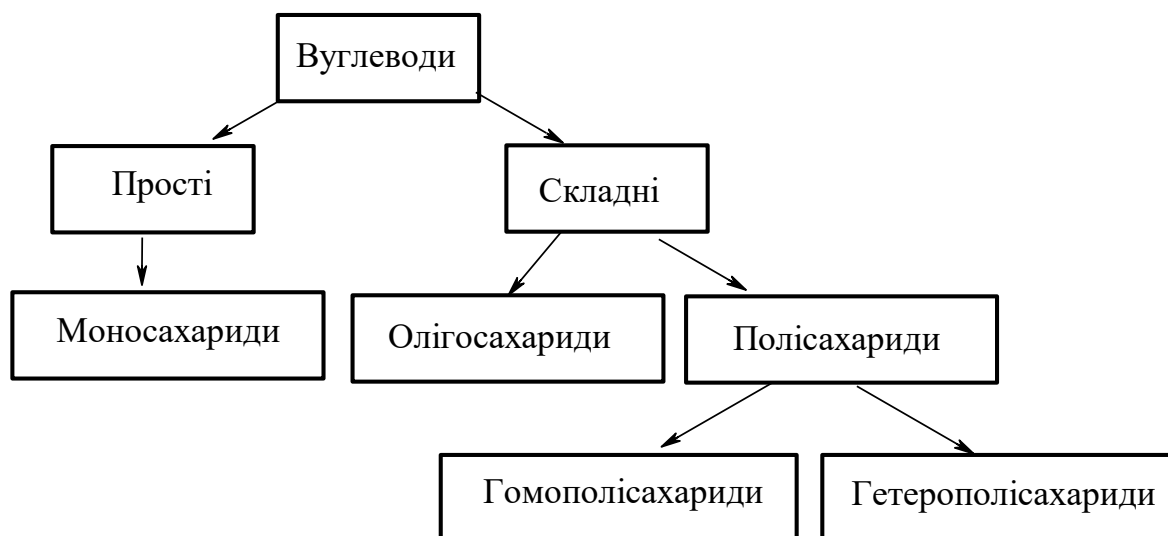


Рис. 9. Класифікація вуглеводів

Моносахариди складаються з 3 – 9 атомів карбону, найбільш розповсюджені пентози та гексози. За функціональною групою вони поділяються на *альдози* (містять альдегідну групу) і *кетози* (містять кето-групу). Молекули олігосахаридів складаються з 2 – 10 залишків моносахаридів, поєднаних глікозидними зв'язками. Полісахариди за будовою поділяються на два типи: *гомopolісахариди* (складаються з моносахаридних одиниць одного типу) і *гетерopolісахариди* (складаються з двох і більше типів моносахаридних ланок).

#### 2. Фізіологічні функції і харчова цінність вуглеводів

Вуглеводи у вигляді різних похідних входять до складу клітин любого живого організму і виконують роль конструкційного матеріалу, постачальника енергії, субстратів та



регуляторів специфічних біохімічних процесів. Поєднуючись з нуклеїновими кислотами, білками та ліпідами, вуглеводи складають ті складні високомолекулярні комплекси, які лежать в основі субклітинних структур і представляють собою основу живої матерії.

Основним джерелом вуглеводів у харчуванні є рослинні продукти. Серед важливих фізіологічних функцій вуглеводів слід відмітити такі:

1. *Енергетична функція.* Вуглеводи є головним джерелом енергії для організму людини. Енергія необхідна для життєдіяльності клітин, тканин та органів. В результаті біологічного окиснення вуглеводів виділяється енергія, яка акумулюється у вигляді багатих на енергію сполук, наприклад, аденозинтрифосфорної кислоти, що приймає участь в забезпеченні значних енергетичних потреб організму.

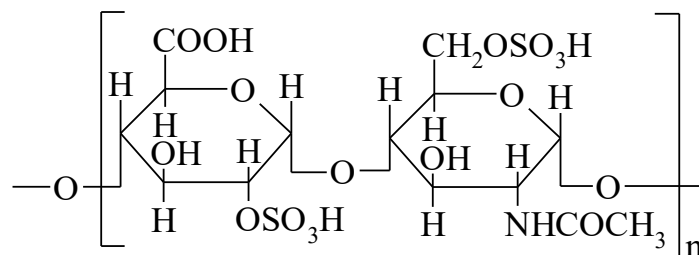
2. *Пластична функція.* Вуглеводи використовуються для синтезу нуклеїнових кислот, амінокислот, білків та входять до складу різних тканин і рідин, виконуючи роль пластичного матеріалу.

3. *Захисна функція.* Вуглеводи відіграють важливу роль у захисних реакціях організму, особливо у тих, що відбуваються у печінці. Наприклад, глюкуронова кислота в результаті поєднання з деякими токсичними речовинами утворює нетоксичні складні ефіри, які розчиняються у воді і виводяться з організму разом із сечею. В'язучі секрети, які виділяються різними залозами і багаті на мукополісахариди, захищають стінки деяких порожнистих органів від механічних пошкоджень і від проникнення патогенних бактерій і вірусів. Вуглеводи також є головними компонентами оболонок рослинних тканин і приймають участь в утворенні клітинних мембран.

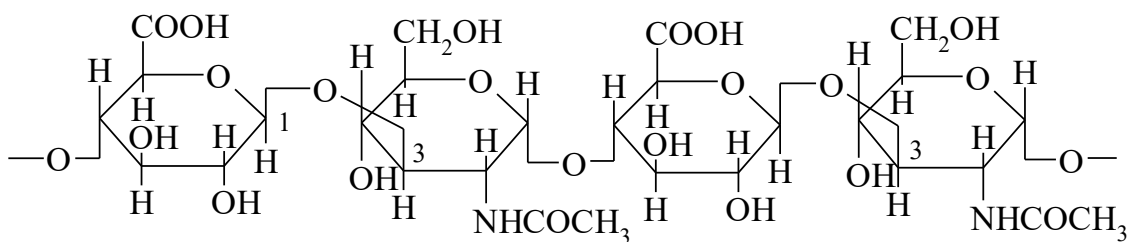
4. *Опорна функція.* Клітковина та інші полісахариди утворюють міцний каркас рослин, складають їх механічні та опорні тканини. Разом з білками вуглеводи входять до складу хрящів, які виконують опорну функцію у людини та тварин.

5. *Регуляторна функція.* Вуглеводи протидіють накопиченню кетонівих тіл, які утворюються при окисненні жирів. Тому, якщо порушується обмін вуглеводів, то вони накопичуються в організмі, що призводить до розвитку ацидозу (підвищена кількість ацетону в крові). Баластні речовини стимулюють перистальтику кишечника, сприяють виведенню із організму холестерину, перешкоджають всмоктуванню отруйних речовин з товстого кишечника та покращують травлення. Моносахариди відіграють значну роль в регуляції осмотичних процесів.

6. *Спеціалізована функція.* Деякі вуглеводи та їх похідні мають біологічну активність, виконуючи в організмі спеціалізовані функції. Так, *гепарин* попереджає зсідання крові в судинах, а *гіалуронова кислота* запобігає прониканню бактерій через клітинну оболонку.



Залишок                      Залишок  
 D-глюкуронат-              N-ацетилглюкозамін -  
 2-сульфату                      6-сульфату  
 Гепарин



Гіалуронова кислота

Окремі представники вуглеводів виконують в організмі особливі функції, наприклад, беруть участь у проведенні нервових імпульсів, утворенні антитіл, забезпечують специфічність груп крові, нормальну діяльність центральної нервової системи.

Запаси вуглеводів в організмі людини обмежені. Їх кількість не перевищує 1% ваги тіла, а під час інтенсивної роботи цей запас швидко зменшується. Вуглеводи повинні кожної доби поступати до організму з їжею. Добова потреба людини у вуглеводах складає 400 – 500 г.

Вуглеводи за харчовою цінністю поділяються на ті, що перетравлюються в організмі, і баластні речовини. До першого типу вуглеводів відносяться *моносахариди, олігосахариди і полісахариди – глікоген, декстрини, крохмаль*. До баластних речовин або харчових волокон відносяться такі полісахариди, як *клітковина, геміцелюлози, пектинові речовини, інулін, гуми, слизи*;

Вуглеводи першого типу, за виключенням моносахаридів, у травневому тракті розщеплюються, всмоктуються і потім безпосередньо утилізуються у вигляді глюкози або перетворюються на жир чи відкладаються у вигляді глікогену на збереження.

До основних процесів, що відбуваються під час обміну вуглеводів в організмі людини відносять такі:

1. Розщеплення у шлунково-кишковому тракті полісахаридів і дисахаридів, що поступають із їжею. Моносахариди всмоктуються із кишечника у кров.
2. Синтез та розпад глікогену у тканиях.
3. Глюкоза анаеробно розщеплюється з утворенням пірувата (аніон або сіль піровиноградної кислоти  $\text{CH}_3\text{COCO}_2^-$ ).
4. Аеробний метаболізм пірувата (дихання).
5. Вторинні шляхи катаболізму глюкози.
6. Взаємоперетворення гексоз.
7. Утворення вуглеводів із неуглеводних продуктів (піровиноградна, молочна кислоти, гліцерин, амінокислоти та ін.).

Вуглеводи у вигляді глюкози циркулюють у крові і забезпечують потреби організму. Нормальний вміст глюкози у крові 80 – 120 мг в 100 мл, або 3,3 – 5,5 од. *Надлишок вуглеводів* перетворюється на глікоген, який використовується у якості джерела глюкози при недостатній кількості вуглеводів у їжі. При порушенні функції підшлункової залози, яка починає виробляти недостатню кількість гормону інсуліну, процеси утилізації глюкози уповільнюються, рівень глюкози у крові значно підвищується і у сечі виявляють цукор. Таке захворювання має назву цукровий діабет. При цьому захворюванні вживають замість цукру фруктозу, тому що цей моносахарид більше затримується печінкою, у крові швидше вступає в процеси обміну і для його утилізації не потрібний інсулін.

Вуглеводи, що не перетравлюються в організмі, складають *харчові волокна*. Вони не утилізуються організмом, проте відіграють важливу роль у травленні. Серед важливих функцій харчових волокон слід відзначити такі:

1. Стимуляція моторної функції кишечника.
2. Перешкодження всмоктуванню холестерину.
3. Нормалізація складу мікрофлори кишечника, уповільнення гнілісних процесів.
4. Вплив на ліпідний обмін, порушення якого приводить до ожиріння.

5. Адсорбція жовчних кислот.

6. Сприяння зниженню вмісту токсичних речовин життєдіяльності мікроорганізмів і виведення із організму токсичних речовин.

Добова потреба людини у харчових волокнах складає 20 – 25 г. Недостатність у раціоні харчових волокон призводить до порушення обміну речовин, погіршення травлення та загального ослаблення організму. Характерними хворобами при дефіциті харчових волокон є виразкова хвороба шлунку і дванадцятипалої кишки, сечокам'яна хвороба та подагра. Водночас переважання у їжі грубих овочів, які містять багато харчових волокон, також небажане і призводить до неповного перетравлення їжі, порушення всмоктування мінеральних речовин та вітамінів. Це призводить до утворення надлишкових газів у кишечнику, болю у шлунку та проносу. Тому важливим є почуття міри і мудрість у вживанні грубої овочевої їжі.

Вміст вуглеводів у продуктах рослинного походження наведено у *табл. 1*.

На вуглеводи багаті хліб, крупи, бобові, борошняні та макаронні вироби, мед, варення, сиропи, кондитерські вироби, сушені овочі і фрукти, картопля тощо.

Дані про вміст вуглеводів у деяких харчових продуктах наведено в *табл. 1*.

**Таблиця 1** Вміст вуглеводів у деяких харчових продуктах

| Найменування продукту | Моно-і дисахариди, % | Крохмаль, % | Клітковина, % |
|-----------------------|----------------------|-------------|---------------|
| Крупа манна           | 1,3                  | 70,3        | 0,2           |
| Крупа рисова          | 1,1                  | 73,7        | 0,4           |
| Крупа гречана         | 2,0                  | 63,7        | 1,1           |
| Макарони              | 1,8                  | 68,5        | 0,1           |
| Хліб житній           | 3,9                  | 40,1        | 0,1           |
| Картопля              | 1,5                  | 18,2        | 1,0           |
| Цибуля ріпчаста       | 9,0                  | —           | 0,7           |
| Яблука                | 9,0                  | 8,0         | 0,6           |
| Дині                  | 9,0                  | —           | 0,6           |
| Кавуни                | 8,7                  | —           | 0,5           |
| Морква                | 6,0                  | 0,2         | 1,2           |
| Баклажани             | 4,2                  | 0,9         | 1,3           |
| Кабачки               | 4,9                  | —           | 0,3           |
| Горошок зелений       | 6,0                  | 6,8         | 1,0           |
| Капуста білокачанна   | 4,6                  | 0,3         | 0,7           |
| Сметана               | 2,4                  | 0           | 0             |
| Сир                   | 2,4                  | 0           | 0             |
| Карамель льодяникова  | 83,3                 | 12,4        | 1,1           |
| Шоколад               | 49,8                 | 3,3         | 2,1           |

Вуглеводи витрачаються в організмі в першу чергу. Тільки при різному дефіциті їх у раціоні енергетичні витрати покриваються за рахунок жирів, а далі і білків.

Вуглеводи становлять близько 1% від загальної ваги тіла людини.

Щоденне включення а раціон харчування овочів і фруктів дозволяє збалансувати окремі вуглеводи (крохмаль – 75%, цукор – 20%, пектинові речовини – 3%, клітковина – 2% від загальної їх кількості), що має значення для профілактики атеросклерозу.

За змішаної їжі засвоюваність вуглеводів картоплі становить 95%, овочів – 85%, фруктів – 90%, молока і молочних продуктів – 98%, цукру – 99%.

### 3. Функції вуглеводів у харчових продуктах

*Гідрофільність* – здатність зв'язувати воду і контролювати активність води в харчових продуктах – одна з головних властивостей вуглеводів, корисних для харчування. Гідрофільність обумовлена наявністю значної кількості гідроксильних груп. Ці групи взаємодіють з молекулами води, що приводить до сольватації та розчинення вуглеводів та інших їх полімерів. Ця властивість обумовлює необхідність у контролі надходження вологи до продукту, що містить вуглеводи. Наприклад, заморожені пекарські продукти не повинні містити значної кількості вологи, тому доцільно замість сахарози використовувати мальтозу, лактозу. В інших випадках потрібний контроль активності води, щоб запобігти втрати вологи під час зберігання (це застосування гігроскопічних вуглеводів, фруктових сиропів, інвертного цукру).

Вуглеводи мають *властивість зв'язувати ароматичні речовини*. Для більшості харчових речовин, під час одержання яких використовуються різні види сушіння, вуглеводи є важливими компонентом, вміст яких сприяє збереженню кольору та легких ароматичних речовин. Це обумовлено заміною взаємодії сахароза-вода на взаємодію сахароза-ароматична речовина.

*Леткі ароматичні речовини* – велика група карбонільних сполук, похідних карбонових кислот. Здатність зв'язувати ароматичних речовин більш виявляють дисахариди. Ефективними фіксаторами аромату є великі вуглеводневі молекули гуміарабіку. Утворюючи плівку навколо ароматичних речовин він запобігає витрачання вологи за рахунок випарування та хімічного окиснення. Вуглеводи надають солодкий присмак продуктам.

Вуглеводи не належать до незамінних чинників харчового раціону, однак зниження їх споживання може спричинити порушення метаболічних процесів: посилення окислення ендогенних ліпідів, що пов'язане з накопиченням кетонів, збільшення розщеплення м'язових білків, що витрачаються на глюконеогенез; зниження детоксикаційної функції печінки. Необхідно враховувати, що використання у харчовому раціоні рафінованих моно- і дисахаридів приводить до надходження «порожніх» калорій, які не збагачують раціон вітамінами, мінеральними елементами та іншими біологічно активними речовинами, гіперхолестеринемії, розвитку карієсу внаслідок зменшення рН слини та ін.

### 4. Обмін вуглеводів

Вуглеводи надходять до нас в організм у вигляді складних полісахаридів, дисахаридів і моносахаридів. Основна кількість вуглеводів надходить у вигляді крохмалю. Розщеплюючись до глюкози, вуглеводи всмоктуються і через ряд проміжних реакцій розпадаються на вуглекислий газ і воду. Ці перетворення вуглеводів і остаточне окиснення супроводжуються вивільненням енергії, яка використовується організмом. Розщеплення складних вуглеводів – крохмалю й солодового цукру, починається вже в порожнині рота, де під впливом амілази й мальтази крохмаль розщеплюється до глюкози. У тонких кишках всі вуглеводи розщеплюються до моносахаридів.

В результаті розщеплювання різних дисахаридів утворюються три основні моносахариди – глюкоза, фруктоза і галактоза, які і всмоктуються в шлунково-кишковому тракті. Ці моносахариди поступають до печінки, де фруктоза і галактоза перетворюються на глюкозу, яка накопичується у вигляді глікогену.

Роль печінки у накопиченні вуглеводів встановив французький фізіолог Клод Бернар. Він визначив вміст глюкози в крові, що надходить до печінки і виходить з неї після їжі, і

знайшов, що концентрація цукру в крові, яка надходить, набагато вища, ніж у тій, яка виходить. Було виявлено, що одночасно з цим з'являється новий глікоген. Пізніше печінка знову перетворює глікоген на глюкозу, і тоді концентрація глюкози в крові, що виходить з печінки, стає вищою, ніж у крові, що надходить до печінки. Таким чином, Клод Бернар встановив, що печінка підтримує концентрацію глюкози в крові на більш менш постійному рівні у будь-який час доби.

Печінка може містити достатній запас глікогену для постачання крові глюкозою протягом 12 – 24 годин. Після цього печінка для підтримки нормального рівня глюкози в крові повинна перетворювати на глюкозу інші речовини, головним чином амінокислоти. При достатньому надходженні в організм білків печінка здатна перетворювати на глюкозу до 60% амінокислот їжі.

Оскільки глюкоза служить основним джерелом енергії для всіх клітин, її вміст у крові повинен підтримуватися вище певного мінімального рівня, який становить близько 60 міліграмів на 100 мл крові. При падінні вмісту глюкози нижче за цей рівень першим починає страждати головний мозок, оскільки його клітини на відміну від більшості інших клітин організму не здатні запасати глюкозу і не можуть використовувати як джерела енергії жири і амінокислоти. Коли рівень глюкози у крові низький, дифузія цієї речовини з крові в клітини, де вона піддається окисненню, відбувається недостатньо швидко щоб забезпечити мозок необхідним «паливом». Це приводить до симптомів, схожих на ті, які спостерігаються при недостатності кисню – до запаморочення свідомості, судом, втрати свідомості і смерті. Кожен раз, коли клітини головного мозку або будь-які інші клітини виявляються позбавленими глюкози або кисню, вони не можуть здійснювати процеси обміну, що забезпечують енергію для нормального функціонування цих клітин. Решта тканин зазвичай теж отримують для цього глюкозу з крові, але вони здатні у разі потреби використовувати і інші речовини.

М'язові клітини, подібно до клітин печінки, також можуть перетворювати глюкозу на резервний глікоген, але глікоген м'язів служить тільки місцевим запасом «палива». Глікоген витрачається на м'язову роботу, але не може бути використаний для регулювання рівня глюкози в крові. У печінці міститься фермент – глюкозо-6-фосфатаза, який перетворює глюкозо-6-фосфат на вільну глюкозу, що поступає в кров. У м'язових клітинах цей фермент відсутній. Глюкоза не тільки накопичується у вигляді глікогену або окиснюється для отримання енергії, але і може перетворюватися на резервний жир. Коли надходження глюкози перевищує безпосередню потребу в цій речовині, печінка перетворює глюкозу на жир, який може бути використаний як джерело енергії коли-небудь потім.

Відомо, що споживання значних кількостей крохмалю або дисахаридів сприяє відкладенню жиру. Наприклад, згодовувавши великій рогатій худобі і свиням крохмаль у вигляді кукурудзи і пшениці, людина отримує жири – вершкове масло і сало. Але лише недавно завдяки використанню радіоактивних або стабільних ізотопів вдалося точно показати, що певний вуглецевий або атом водню, введений в організм у складі вуглеводу, може бути виявлений у складі жирів адипозної (жирової) тканини і печінці. Як гліцерин, так і жирні кислоти, що входять до складу молекул ліпідів, можуть синтезуватися з вуглецевого ланцюга глюкози.

Функція печінки у вуглеводному обміні регулюється складною взаємодією чотирьох гормонів, що виробляються відповідно підшлунковою залозою, гіпофізом, мозковою речовиною і корою надниркових залоз.

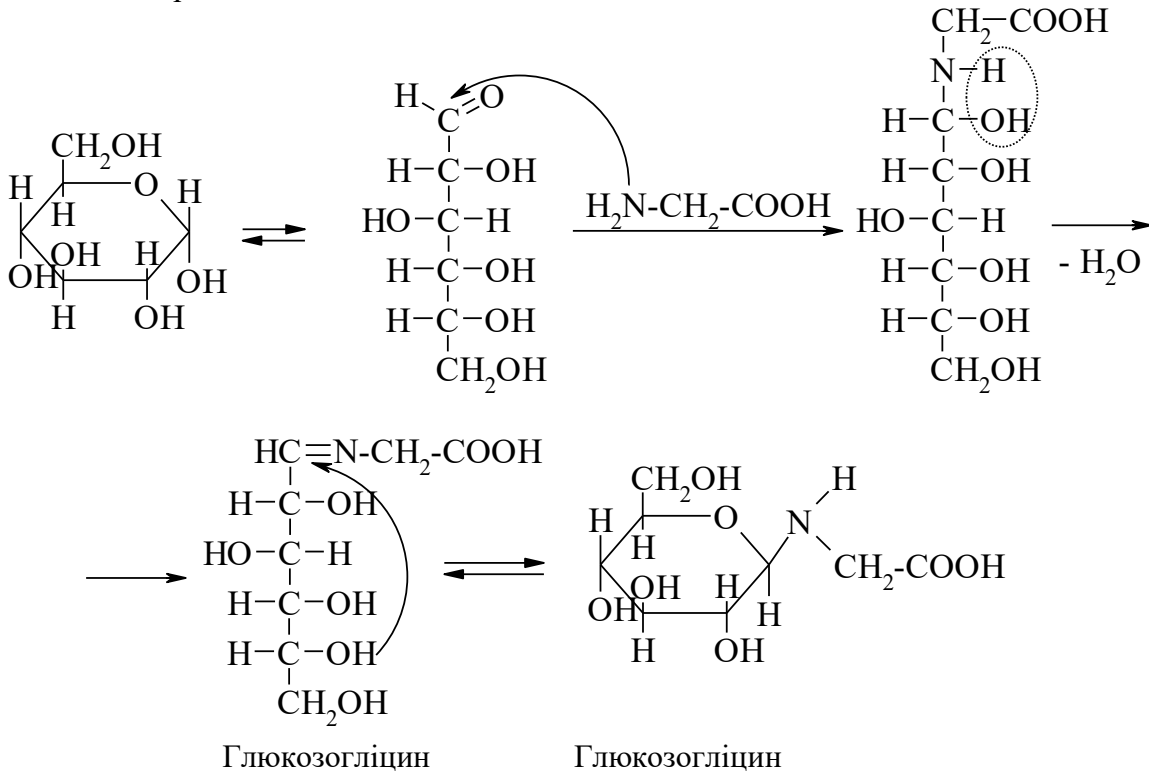
## **5. Перетворення вуглеводів у технологічному потоці та під час зберігання харчових продуктів**

Під час зберігання харчової сировини, її технологічної переробки у готові продукти моносахариди та олігосахариди підлягають різним перетворенням. Це процеси кислотного, ферментного гідролізу оліго- та полісахаридів, бродіння моносахаридів, мелаїдиноутворення та карамелізація моносахаридів і дисахаридів.

В багатьох харчових виробництвах використовується гідроліз олігосахаридів та полісахаридів. Гідроліз важливий як для процесів одержання харчових продуктів так і для процесів їх зберігання.

Процес *мелаїдиноутворення* пов'язаний із взаємодією відновлювальних цукрів (монози та відновлювальні дисахариди, які містяться у продукті та утворюються під час гідролізу більш складних вуглеводів) з амінокислотами, пептидами та білками, в результаті утворюються темно-забарвлені продукти – *мелаїдини* (меланос (грецьк.) – темний).

Реакція Майєра

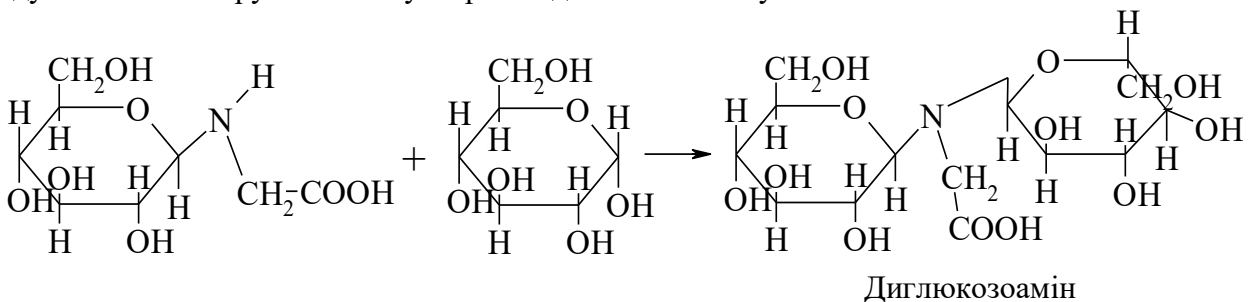


Утворення глюкозоаміну це тільки початкова стадія реакції Майєра.

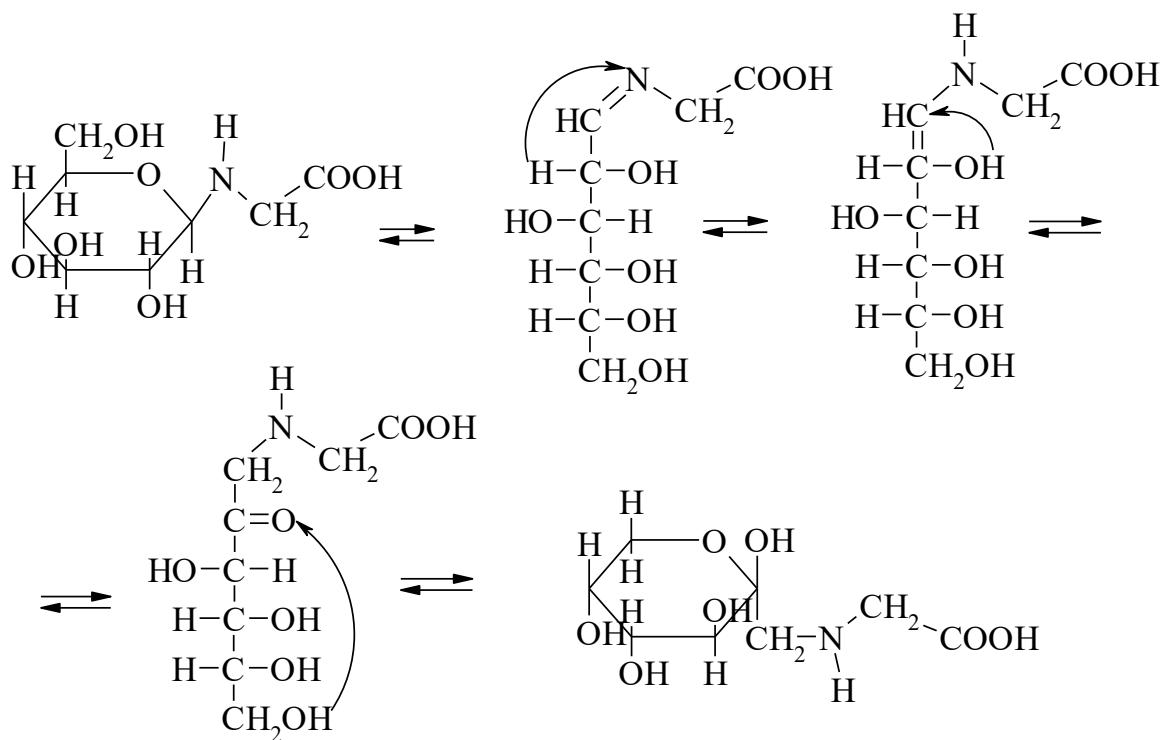
Механізм мелаїдиноутворення складний, представляє собою сукупність послідовних і паралельних реакцій. Відбувається утворення значної кількості проміжних продуктів, які далі взаємодіють як між собою, так і з вихідними речовинами.

Колоїдні, погано розчинні меланоїдини з характерним карамелеподібним ароматом є результатом альдольної конденсації і полімеризації вуглеводів.

Карбонільний атом Карбону редукованого сахару в відкритій формі підлягає нуклеофільній атаці вільною електронною парою амінного азоту. Це супроводжується втратою води і замиканням кільця з утворенням глюкозоаміна. За наявності надлишку редукованого сахару можливе утворення диглюкозоаміну:



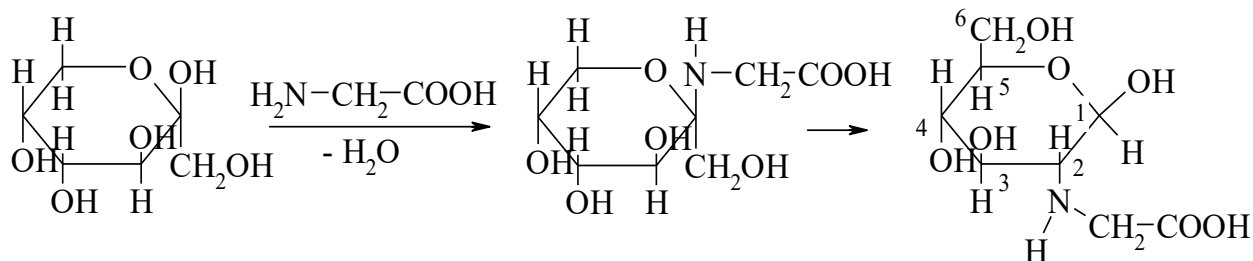
Глюкозоамін, підлягає перегрупуванню по Амадоре і переходить в амінокислоти фруктозоамін:



Фруктозогліцин

Фруктозоамін був ідентифікований в ряді харчових продуктів, а саме в сухофруктах (персики, абрикоси), сухих овочах, сухому молоці.

Якщо в початковій стадії присутня кетоза, тоді також має місце утворення глюкозоаміну за рахунок перегрупування Хейтса:



Фруктоза

Продукти реакції, отримані при перегрупуванні Амадоре можуть в подальшому перетворюватися з утворенням меланоїдинових пігментів – сполук, які вміщують піразинові і імідазольні кільця, а також похідні оксиметилфурфура. Утворення пігментів – надзвичайно складна реакція і важко піддається дослідженню. Вважають, що в утворенні пігментів має місце альдольна конденсація карбонових проміжних сполук або продуктів їх наступних реакцій. На цій стадії в реакції знову вступають амінокислоти, що приводять до утворення азотовмісних пігментів, які називають меланоїдинами. Коричневий колір пояснюється невираженністю спектра поглинання в видимому діапазоні, який складається із перекриваючих один одного спектрів поглинання багатьох хромофорів. На модельних розчинах було доведено, що пігменти, які утворилися в модельних сахаро-амінокислотних середовищах не є простими речовинами. Вони являють собою суміш сполук з подібною структурою але з різною молекулярною масою (починаючи з декількох сотень). З хімічної точки зору пігменти, що утворилися в модельних середовищах є ненасиченими полікарбоксільними кислотами з розширеною системою спряжених зв'язків, включаючи карбоксільні групи. Крім того, слід зазначити наявність гідроксильної, фенольної і аміної функції.

На сьогодні чітко встановлено, що високу здатність вступати в реакцію Майєра мають лізин, L-аргенін і L-гістидин, що призводить до зменшення їх вмісту в продукті.

На реакцію меланоїдиноутворення впливають такі фактори:

- *температура*: зростання температури на 10°C збільшує швидкість реакції у 2 – 3 рази;
- *вологість*: як дуже низька, так і дуже висока вологість стриму потемніння, найбільше потемніння має місце при проміжній вологості;
- *іони металів*: більш інтенсивне потемніння відбувається за наявності іонів міді і заліза;
- *структура сахарів*: здатність утворювати коричневі пігменти зменшується в ряду для пентоз D-глюкози, L-арабінози, для гексоз – D-галактоза, D-маноза, D-глюкоза, D-фруктоза, для дисахаридів – мальтоза, лактоза, сахароза;
- *характер амінокислоти*: чим далі від карбонільної групи розміщена аміногрупа, тим активніша дана амінокислота в реакції Майєра.

Реакції Майєра може бути небажаною для деяких технологічних процесів і продуктів, які при цьому виробляються. Перебіг цієї реакції можна інгібувати рядом факторів:

- значним зменшенням вологості (для сухих продуктів), зниженням концентрації сахарів (розведенням);
- зниженням рН, температури (для рідких продуктів);
- виключенням із процесу одного із компонентів, частіше сахар;
- використання сульфитації. Оксид сірки SO<sub>2</sub> призупинення. Реакцію потемніння харчових продуктів, але сульфитація обмежується можливістю утворення у харчових продуктах малотоксичних компонентів.

Процес меланоїдиноутворення має як позитивний так і негативний вплив на якість харчових продуктів, що необхідно враховувати в різних технологіях при виробництві різних харчових продуктів.

- В залежності від виду продукту утворення меланоїдинових пігментів та розвиток запаху може бути бажаним або небажаним.
- Може мати місце втрата незамінних амінокислот, особливо лімітуючи, що веде до зменшення харчової цінності.
- Проміжні продукти реакції Майєра мають антиоксидантну активність і стримують окиснення жирних кислот, що позитивно впливає на якість в процесі зберігання харчових продуктів.
- Утворення продуктів реакції Майєра не лише веде до втрат амінокислот, а і погіршує біологічну активність білків.

В цілому продукти реакції карамелізації і меланоїдиноутворення та супутні їм ароматичні речовини мають велике значення для покращання кольору та аромату харчових продуктів (хліба, кондитерських виробів, молочних, безалкогольних та пива).

Реакції мелаїдиноутворення мають важливе значення у процесах переробки харчової сировини і впливають на якість готових продуктів. Особливо інтенсивно такі процеси відбуваються при високих температурах, наприклад, при випіканні хліба, сушці овочів, фруктів, одержанні сухого молока тощо. Утворення смачної, хрусткої, золотисто-коричневої скоринки хліба, зовнішній вигляд, смак і запах готових м'ясних продуктів пов'язані з мелаїдиноутворенням.

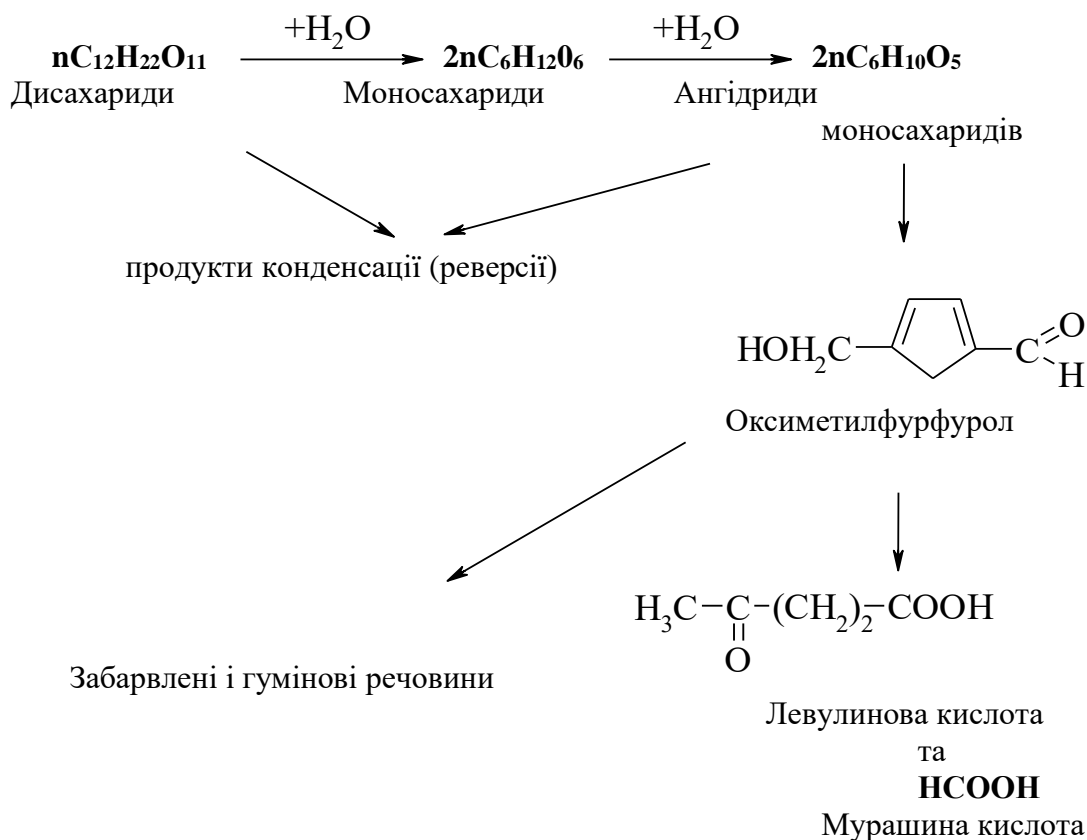
З мелаїдиноутворенням пов'язане потемніння сиропу під час його упарювання, зниження виходу спирту під час переробки кукурудзи низької якості, формування кольору і аромату під час «томління» червоного солоду і затору у пивоварінні. Продукти, які утворюються під час одержання вина, виготовленні коньяку та шампанського в результаті процесу мелаїдиноутворення, впливають на колір, смак і аромат напоїв. В результаті дуже тривалого протікання процесів мелаїдиноутворення під час довготривалої витримки вина останнє втрачає свої первинні органолептичні властивості. З реакціями мелаїдиноутворення



пов'язане потемніння фруктових соків під час зберігання, зовнішній вигляд, смак і запах готових м'ясних продуктів.

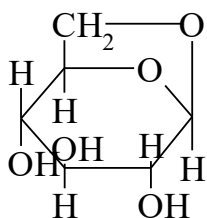
Під час мелаїдиноутворення можуть зв'язуватися до 25% білків, вітамінів, амінокислот, знижується активність ферментів і багатьох біологічно активних сполук, тим самим знижується харчова цінність готових продуктів.

Нагрівання моносахаридів і дисахаридів до 100°C і вище приводить до змін їх хімічного складу, стає яскравішим колір продуктів, збільшується кількість редуційованих речовин. У харчовому виробництві важливе місце займає *карамелізація* сахарози, глюкози та фруктози. Основний вуглеводний компонент кондитерських виробів – сахароза, при нагріванні в ході технологічного процесу у слабкокислому або нейтральному середовищі підлягає частковій інверсії з утворенням глюкози та фруктози, які далі також підлягають перетворенню. При відщепленні двох молекул води від сахарози утворюється *карамелан* (розчинна у воді сполука жовтого кольору), при відщепленні трьох молекул води – *карамелей* (має яскраво-коричневий колір) і потім – *карамелин* (важко розчинна у воді сполука). Ступінь полімеризації утворених продуктів може бути різним. Схематично процес перетворень вуглеводів при нагріванні можна записати так:

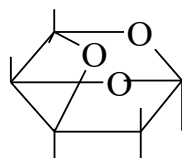
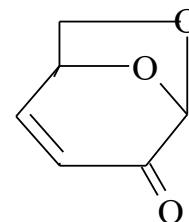


Основний вуглеводний компонент кондитерських виробів – сахароза, під час нагрівання у технологічному потоці у слабо кислому і нейтральному середовищі частково гідролізується з утворенням глюкози і фруктози. Далі утворюється суміш складних продуктів: карамелана, карамелена та інших сполук. Ступінь полімеризації утворених продуктів може бути різною.

Під час виготовлення кондитерських виробів, наприклад карамелі, під дією високої температури відбуваються перетворення концентрованих розчинів вуглеводів (із масовою часткою до 80%), тому основними продуктами карамелізації є *ангідриди* і *продукти їх конденсації*.



1,6-Ангідро-

1,4; 3,6-Диангідро-  
β-D-глюкопіранозаЛевоглюкозенон  
D-глюкопіраноза

Під час їх взаємодії з металами і амінокислотами утворюються різні складні за складом сполуки, які погіршують якість, підсилюють забарвлення і гігроскопічність готових продуктів.

### Функціональні властивості вуглеводів Солодкість вуглеводів

Відчуття солодкості в роті при вживанні низькомолекулярних вуглеводів характеризує важливу функцію їх в харчових продуктах. В табл. 2 надана характеристика відносної солодкості різних вуглеводів в порівнянні з сахарозою (солодкість якої прийнята за 100)

Таблиця 2. Відносна солодкість (ВС) різних вуглеводів і деяких штучних підсолоджувачів.

| Вуглеводи     | Відносна солодкість | Вуглеводи або підсолоджувач | Відносна солодкість |
|---------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|
| Сахароза      | 100                 | α-D-Лактоза                 | 16                  |
| β-D-Фруктоза  | 180                 | β-D-Лактоза                 | 32                  |
| α-D-Глюкоза   | 74                  | Ксилоза                     | 40                  |
| β-D-Глюкоза   | 82                  | Сорбіт                      | 63                  |
| α-D-Галактоза | 32                  | Ксиліт                      | 90                  |
| β-D-Галактоза | 21                  | Цикламати                   | 500                 |
| α-D-Маноза    | 32                  | Аспартам                    | 180                 |
| β-D-Маноза    | гірка               | Сахарин                     | 500                 |

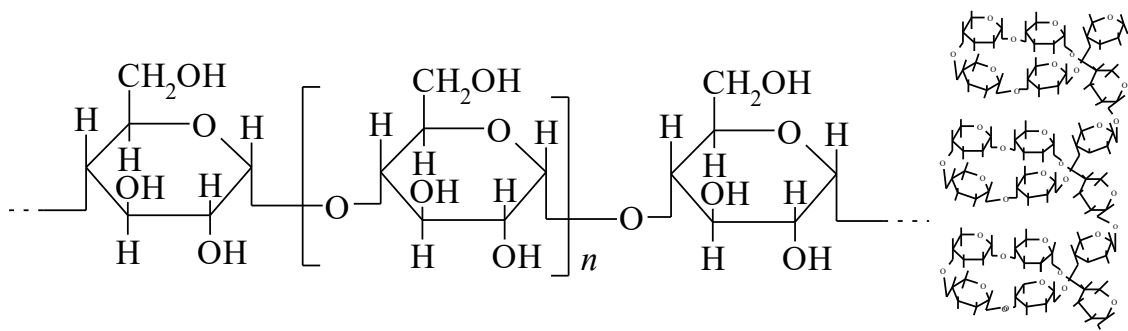
### Гідроліз крохмалю

До резервних полісахаридів рослин відноситься *крохмаль*. Він міститься у незначній кількості у листі і накопичується у насінні до 70% (зерна злаків – пшениця, рис, кукурудза), луковицях, серцевині стеблини та клубнях – до 30%. До овочів, що містять найбільшу кількість крохмалю, належать картопля, батат, пастернак. Крохмаль – найбільш важливий за харчовою цінністю вуглевод. Він відкладається у клітинах у вигляді гранул, за розміром і формою яких можна визначити їх походження. Гранули зазвичай містять крім полісахаридів незначну кількість білків та ліпідів.

*Крохмаль* – неоднорідний полісахарид, представляє собою суміш двох гомополісахаридів – *амілози* (має лінійну будову) і *амілопектину* (має розгалужену будову). Амілоза складає до 25% крохмалю і має молекулярну масу від 30 тис. до 500 тис. Амілопектин складає до 75% маси крохмалю і має молекулярну масу від 100 тис. до 1 млн. їх кількісне співвідношення у крохмалі залежить від джерела його знаходження.

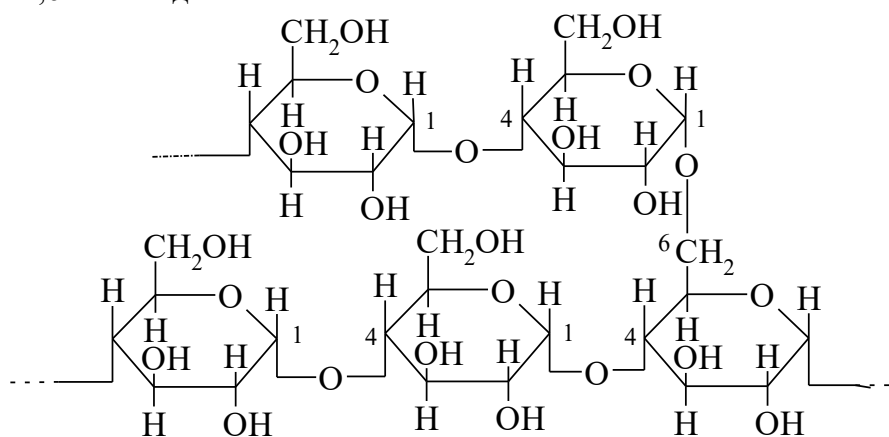
*Амілоза* складається із залишків α-D-глюкопіранози, що поєднані 1,4-глікозидним зв'язком, і має спіралеподібну будову. В структурі амілози утворюється канал, у який можуть

проникати молекули інших сполук, наприклад, йоду з утворенням комплексу з темно-синім забарвленням.



Фрагмент молекули амілози

**Амілопектин** складається із залишків  $\alpha$ -D-глюкопіранози що поєднані 1,4-глікозидним зв'язком, і має розгалужену будову внаслідок поєднання деяких залишків  $\alpha$ -D-глюкопіранози 1,6-глікозидним зв'язком:



Фрагмент молекули амілопектину

Молекули амілопектину мають сферичну форму і молекули йоду або інших сполук, які для амілози, можуть проникати у середину, про що свідчить поява червоно-пурпурного забарвлення.

Крохмаль та багато інших його похідних (прості ефіри, продукти часткової деструкції або окиснення та ін.) широко використовуються у харчовому виробництві (до 80% від усіх вуглеводів), під час виробництва паперу, текстильних виробів, клеїв та ін. Очищений крохмаль використовується у кондитерському виробництві, для одержання харчових концентратів, кулінарії, виробництві варених ковбас. Завдяки своїм властивостям крохмаль підвищує вологопоглинаючу здатність ковбасних виробів, що надає останнім соковитості.

У харчовому виробництві під час технологічної обробки крохмаль під дією вологи і тепла може адсорбувати вологу, набрякати, клейстеризуватися, підлягати деструкції. При гідролізі крохмалю під дією кислот відбувається ослаблення і розрив асоціативних зв'язків між макромолекулами амілози і амілопектину. Це приводить до утворення гомогенної маси. Далі розриваються  $\alpha$ -D-(1,4)- та  $\alpha$ -D-(1,6)-глікозидні зв'язки і за місцем розриву приєднуються молекули води. В процесі гідролізу збільшується кількість вільних альдегідних груп і зменшується ступень полімеризації, концентрація мальтози, трисахаридів, тетрасахаридів спочатку збільшується, а потім зменшується і зростає концентрація глюкози. Кінцевим продуктом є глюкоза. Кислотний гідроліз тривалий час був головним шляхом одержання глюкози з крохмалю.

Крохмаль гідролізується також і під дією амілолітичних ферментів –  $\alpha$ - і  $\beta$ -амілази. Амілази бувають двох типів: ендо- і екзоамілази.

Чітко вираженою ендоамілазою є  $\alpha$ -амілаза, яка здатна до розриву внутрішньомолекулярних зв'язків у високомолекулярних ланцюгах субстрату. Глюкоамілаза і  $\beta$ -амілаза є екзоамілазами, тобто ферментами, які атакують субстрат з не редукованого кінця.

$\alpha$ -Амілаза діє на ціле крохмальне зерно, атакує його, розрихлює поверхню і утворює канали і тріщини, тим самим розколює зерно на частини (див. рис. 1).

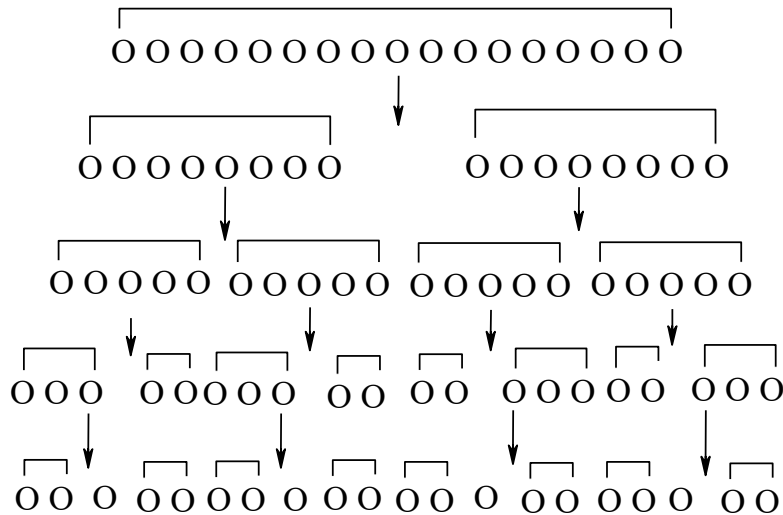


Рис.10. Гідроліз амілози  $\alpha$ -амілазою

Клейстеризований крохмаль гідролізується  $\alpha$ -амілазою з утворенням продуктів, які не забарвлюються бромом. Це в основному низькомолекулярні декстрини. Процес гідролізу крохмалю багатостадійний. Під дією  $\alpha$ -амілази на перших стадіях процесу в гідролізаті накопичуються декстрини, потім з'являються тетра- і тримальтози, які не забарвлюються йодом і які дуже повільно гідролізуються  $\alpha$ -амілазою до ди- і моносахаридів (глюкози).

$\beta$ -Амілаза ( $\alpha$ -1,4-глюканмальтогідролаза) є екзоамілазою проявляє спорідненість до передостаннього  $\alpha$ -(1,4)-зв'язку з нередукованого кінця лінійного ланцюгу амілози або амілопектину (див. рис. 1).

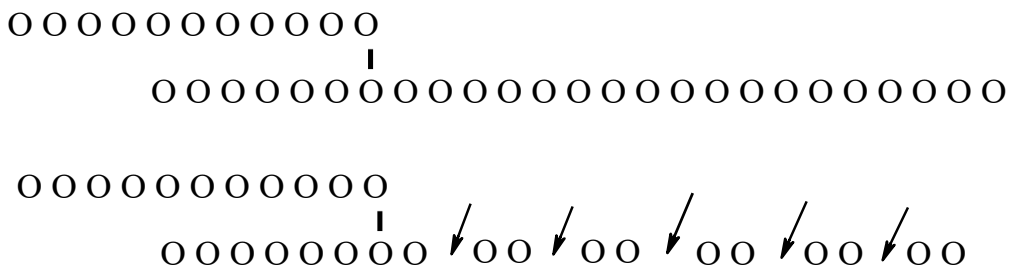
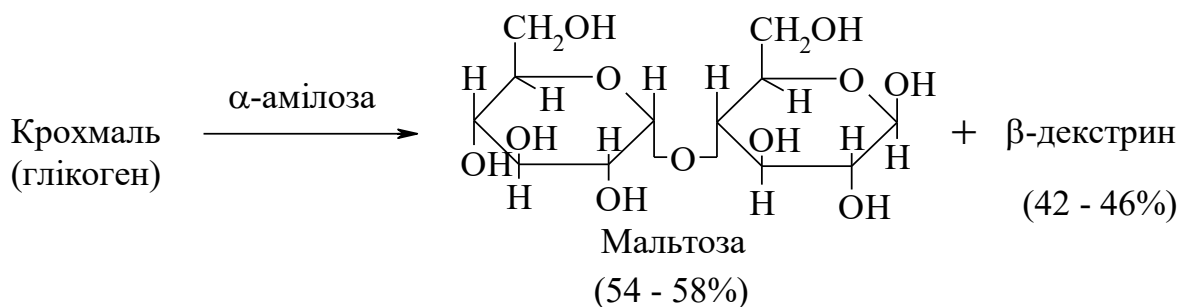


Рис.11. Гідроліз амілози

На відміну від  $\alpha$ -амілази,  $\beta$ -амілази практично не гідролізує нативний крохмаль: до мальтози в  $\beta$ -конформації. Схему можна записати наступним чином:



Ферментативний гідроліз крохмалю має місце в багатьох харчових технологіях, як один із необхідних процесів, що забезпечує якість кінцевого продукту – в хлібовипіканні (процес тісто приготування і випікання хліба), виробництві пива (отримання пивного суслу, сушка солоду,) хлібного квасу (отримання квасних хлібців), спирту (підготовка сировини для бродіння), різних сахаристих крохмалепродуктів (глюкози, патоки, сахарних сиропів).

Сахарні сиропи отримують кислотнo-ферментативним способом. Спочатку обробляють крохмаль кислотою, а потім ферментами  $\alpha$ -,  $\beta$ - і (або) глюкоамілазами. Використання такого комбінованого способу гідролізу крохмалю надає можливість отримувати сиропи необхідного складу.

#### Модифіковані крохмалі

Враховуючи вплив, який мають ті чи інші властивості крохмалю на якість харчових продуктів, доцільно використовувати в цілому ряді виробництв різні модифіковані крохмалі.

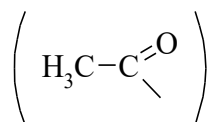
**Попередньо клейстеризований крохмаль.** Його отримують шляхом клейстеризації крохмальної суспензії, яку вміщують між двома зворотньообертаючими горизонтальними циліндрами, які нагріваються парою, потім висушують у вигляді тонкої плівки і подрібнюють. Цей крохмаль може бути отриманий також розпилюючою сушкою крохмального клейстеру. Особливість цього крохмалю полягає в тому, що він здатний до швидкої регідратації в воді, що дає можливість його в якості згущувача в харчових продуктах без нагрівання (наприклад, в пудінгах, начинках і т.п.).

#### Крохмаль модифікований кислотою.

Кислотний гідроліз за температури нижче температури клейстеризації має місце в аморфних зонах крохмального зерна, залишаючи кристалічні зони відносно не задіяними, причому в більшій ступені проходить гідроліз амілопектину, а не амілози. За звичай його отримують шляхом обробки крохмальної суспензії хлоридною або сульфатною кислотою за температури 25 – 55°C, при цьому термін обробки залежить від показника в'язкості, яку хочуть отримати, і може скласти 6 – 24 години. Цей крохмаль практично нерозчинний в киплячій воді. Завдяки здатності цього крохмалю утворювати гарячі концентровані клейстери, які при охолодженні дають гель, його можна з успіхом використовувати в якості помягшувача при виробництві цукерок, а також отримання захисних плівок.

**Етерифіковані крохмалі.** Оскільки D-глікопіранозилмономер (С3) може бути від 0 до 3. вважається, що комерційно більш доцільні похідні, які мають С3 менше ніж 0,1. така модифікація приводить до певних змін колоїдних та інших властивостей, які суттєві для харчових продуктів. введення гідроксиетильних груп при низькій С3 призводить до зниження температури клейстеризації, збільшенню швидкості набухання зерен, зменшує тенденцію до гелеутворення і ретроградації. Вони використовуються як харчові добавки-загущувачі в салатних приправах, начинках.

Ацетати крохмалю з низькою ступінню заміщення отримують обробкою зерен крохмалю оцтовою кислотою або краще її ангідридом за наявності каталізатора (як правило при рН 7 – 11; t° = 25°C; С3 = 0,5). Розчини ацетатів крохмалю дуже стабільні, оскільки



наявність ацетил-груп перешкоджає асоціації двох амілоз цих молекул і довгих бічних ланцюгів амілопектину.

Ацетати крохмалю в порівнянні зі звичайним кукурузним крохмалем мають нижчу температуру клейстеризації, занижену здатність до ретроградації, утворюють прозорі і стабільні клейстери. Завдяки цим властивостям ацетати крохмалю використовують в заморожених продуктах пекарських виробів, інстант-порошках і т. д.

### Глікоген

**Глікоген** – тваринний крохмаль, є запасним полісахаридом в організмі людей та тварин, це найважливіше джерело енергії. Глікоген міститься в усіх клітинах живого організму, проте найбільше його у печінці (до 20% від сирової маси) та у м'язах (до 4%). Він міститься також у дріжджах та вищих грибах. Глікоген можна виділити з тваринних тканин дією розчину трихлороцтової кислоти на холоді ( $w = 5 - 10\%$ ), або розчином КОН = 60%) і за температури 100 °С з наступним осадженням етанолом.

Глікоген – білий аморфний порошок, добре розчинний навіть у холодній воді, в якій він утворює опалесцюючий розчин. Розчин глікогену обертає площину поляризації світла вправо, кут питомого обертання його +196°.

Молекула глікогену побудована із залишків  $\alpha$ -D-глюкопіраноз, сполучених переважно глікозидним зв'язком  $\alpha$ -(1→4). Близько 7 – 9% зв'язків становлять  $\alpha$ -(1→6)-глікозидні зв'язки і близько 0,5 – 1%  $\alpha$ -(1→3)-глікозидні зв'язки. Глікоген за будовою нагадує амілопектин, і його молекули ще більш розгалужені. Зовнішні ланцюги молекул довші, ніж внутрішні. Від амілопектину глікоген відрізняється тим, що у нього більше бічних ланцюгів розгалуження повторюються через кожні 8 – 16 залишків глюкози. Загальна кількість залишків глюкози у молекулі глікогену вища, ніж у молекулах амілопектину. Молекулярна маса глікогену досягає багатьох мільйонів одиниць, а ступінь полімеризації 2500 – 25000. З йодом розчини глікогену дають забарвлення від винно-червоного до червоно-бурого залежно від походження глікогену.

Глікоген легко гідролізується кислотами до глюкози. В організмі тварин і людей глікоген синтезується з глюкози і накопичується в тканинах, а в період між вживанням їжі він розщеплюється за участю ферменту  $\alpha$ -амілази або фосфорилази і фосфатної кислоти (амілоліз або фосфороліз). Проте кількість глікогену, яка може відкластися про запас у тканинах, обмежена. Після запасання 50 – 60 г глікогену на кілограм тканини з глюкози починає синтезуватися жир, а не глікоген. З цього часу починається ожиріння організму.

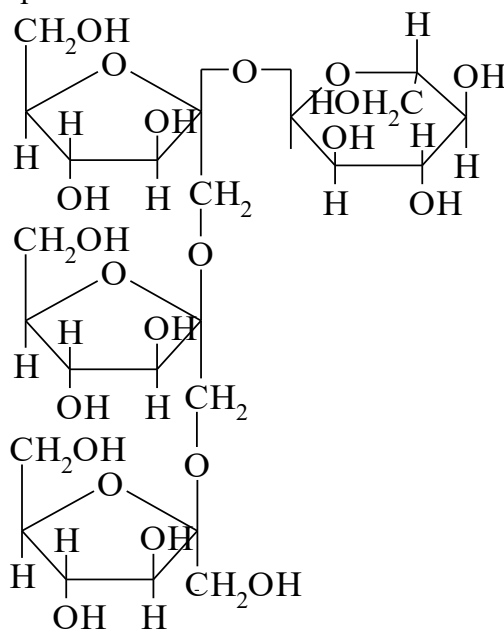
Процес утворення глікогену з глюкози і відкладання його в печінці і частково у м'язах активується гормоном підшлункової залози інсуліном. Кількість глікогену в печінці змінюється. Під час голодування, посиленої роботи м'язів, нестачі вітамінів тощо відбувається різке зниження вмісту глікогену, а за великої кількості вуглеводів, що поступають з їжею, кількість глікогену може збільшуватися.

Крім печінки та м'язів, глікоген відкладається в незначних кількостях в усіх тканинах та органах. За наявності надлишку вуглеводів в їжі та наявності великої кількості глікогену в печінці та м'язах спостерігається перетворення вуглеводів в жири.

### Інулін

До резервних полісахаридів відноситься *инулін*. Цей полісахарид складається із залишків  $\beta$ -D-фруктофуранози, поєднаних 2,1-глікозидним зв'язком причому, на одному кінці ланцюга і в середині розміщується по одному залишку глюкопіранози. Його емпірична формула  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  молекулярна маса інуліну не перевищує 5000 – 6000 умовних одиниць при довжині ланцюга 38 – 45 гексозних ланок. Розчини інуліну обертають площину поляризованого світла вліво, кут питомого обертання –39°. Інулін гігроскопічний, легко

розчинний у гарячій воді і важко – у холодній. Міститься в бульбах жоржин (10 – 12%), корені цикорію (10%), топінамбурі, артишоках, кок-сагізі, девясилі та інших речовинах. Розчин інуліну йодом не забарвлюється.

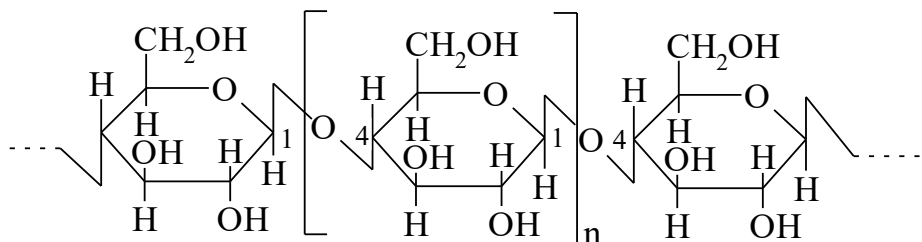


Фрагмент молекули інуліну

Естери інуліну і нікотинової кислоти – ефективні засоби регулювання кров'яного тиску. Припускають наявність в інуліну антигенної активності, а у зв'язку з цим можливості використання його для одержування антитіл різної специфічності.

#### *Клітковина*

Клітковина (целюлоза) складається із залишків  $\beta$ -D-глюкопіранози, що поєднані 1,4-глікозидним зв'язком:



Фрагмент молекули клітковини

Клітковина має молекулярну масу від 100 тис. до 1 млн. Вона не розчиняється у воді. Завдяки своїй стійкості це найбільш поширений в світі біополімер. Характерною особливістю клітковини, яка визначає в основному її механічні, фізико-хімічні та хімічні властивості, є лінійна конформація її молекул, яка зміцнена внутрішньо молекулярними водневими зв'язками. Лінійна макромолекули клітковини, розташовуючись приблизно паралельними пучками, утворюють за рахунок додаткових міжмолекулярних водневих зв'язків структури, регулярні у трьох вимірах, що характерно для кристалів. У волокні клітковини між кристалічними фрагментами розташовуються аморфні, наявністю яких обумовлена висока механічна міцність і нерозчинність волокон, проте як набрякання і реакційна здатність пов'язані з більш легко проникними для хімічних реагентів аморфними фрагментами.

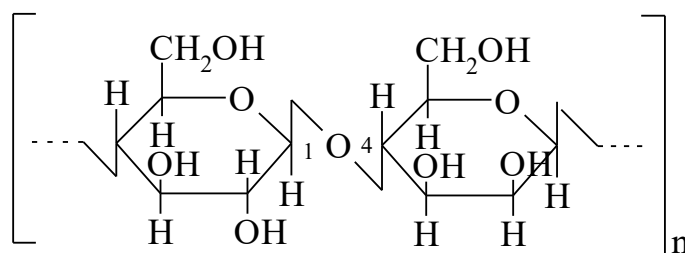
Клітковина виконує роль опорного матеріалу і є складовою частиною оболонки рослинних клітин. Клітковина має високу механічну міцність, розщеплюється спеціальним ферментом целюлазою в організмі травоядних тварин. Ферменти шлунково-кишкового

тракту людини не розщеплюють клітковину, тому її відносять до баластних речовин або харчових волокон. Клітковина посилює виділення жовчі, що сприяє кращому виведенню з організму холестерину. Ця її властивість використовується в лікувальному харчуванні при захворюваннях печінки, жовчного міхура, а також при атеросклерозі. Тому що клітковина викликає відчуття ситості після їжі і знижує засвоєність основних харчових речовин, її у вигляді овочів, ягід та виробів з висівок призначають при надмірній повноті та цукровому діабеті.

Макромолекули клітковини мають лінійну волокнисту будову.

Це волокниста речовина, міцна, без кольору, без запаху, не дає забарвлення з йодом, не розчиняється у воді і органічних розчинниках. Розчиняється в деяких розчинниках (наприклад, реактив Швейцера). Клітковина стимулює перистальтику кишківника, нормалізує життєдіяльність корисної кишкової мікрофлори, сприяє виведенню з організму холестерину.

*Геміцелюлози* — гетерополісахариди із порівняно невисокою молекулярною масою. Вони мають більш менш лінійну структуру молекул, але не утворюють фібрилярних структур і разом з пектиновими речовинами, які побудовані в основному з залишків уронових кислот, відіграють у клітинній стінці рослини роль матеріалу-цементу. До геміцелюлоз відносяться такі гетерополісахариди, як *глюкоманани* *галактоманани* *ксилани* що містять у бокових ланцюгах залишки манози, галактози, арабінози, ксилоли, глюкози та інших моносахаридів. Геміцелюлози широко використовуються для одержання кормових та харчових продуктів, серед яких слід відмітити агар, агарозу, ксиліт. Геміцелюлози відносяться до групи харчових волокон, які необхідні для нормального травлення.



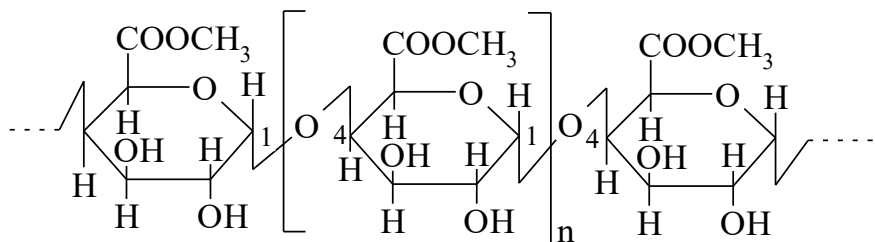
Фрагмент молекули геміцелюлози глюкоманану

До пектинових речовин відносяться *поліуроніди*, які присутні у розчинній або нерозчинній формі практично у всіх наземних рослинах і деяких водоростей. Нерозчинні пектинові речовини, такі як *протопектин*, складають більшу частину міжклітинної речовини і первинної стінки молодих рослинних клітин. Особливо багаті протопектином тканини, клітини яких не мають вторинної стінки, наприклад м'якоть плодів. Розчинні пектинові речовини містяться в основному у соках рослин. При дозріванні і зберіганні плодів нерозчинні форми пектину переходять в розчинні, з цим пов'язано пом'якшення плодів при дозріванні і зберіганні. Перехід нерозчинних форм пектину в розчинні відбувається під час теплової обробки рослинних продуктів. '

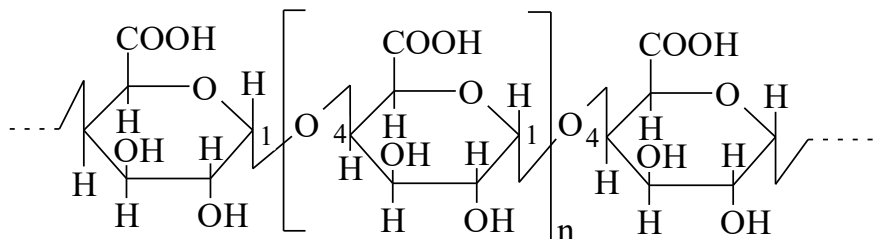
Найбільша кількість пектинових речовин знаходиться в плодах і коренеплодах. Отримують пектини з яблучних вичавків, буряка, кошиків соняшнику, цитрусових.

Головним моносахаридом, який входить до складу пектинових речовин, є D-галактуронова кислота, присутніми у меншій кількості є L-арабіноза і D-галактоза, рідко – D-ксилоза, L-фруктоза та ін. Частина залишків уронових кислот у пектинових речовинах етерифікована метиловим спиртом. Такі частково етерифіковані поліуроніди називають *пектиновими кислотами*, а полікарбоксільні сполуки – *пектовими кислотами*.





Фрагмент молекули пектинової кислоти



Фрагмент молекули пектової кислоти

Важливою властивістю пектинових речовин є утворення їх розчинами міцних гелів або драглів. Драглеутворення обумовлено міжмолекулярною асоціацією. Цьому процесу сприяє наявність у розчині сахарози і органічних кислот (лимонної, винної та ін.), що пов'язано з порушенням сольватації полімерних молекул у присутності цих сполук. Сильний вплив на властивість до драглеутворення має наявність у розчині неорганічних солей і ступінь естерифікації карбоксильних груп полісахаридів.

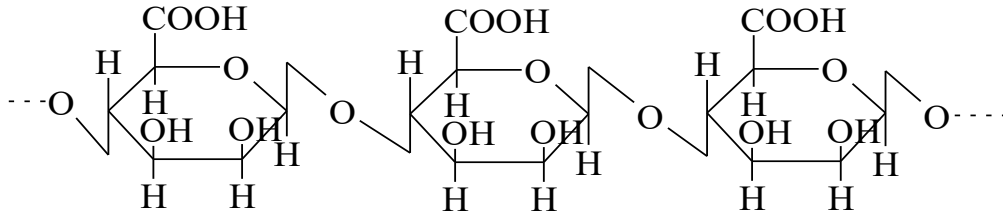
Пектинові речовини як драглеутворювачі широко використовуються у виробництві мармеладу, пастили, желе і джемів, а також в хлібопеченні, сироварінні. У харчовому виробництві джерелом пектинових речовин є яблука або лимони.

До фітополісахаридів відносяться також слизи, гуми (камеді). Камеді – це полісахариди, які виділяються у вигляді в'язких розчинів і утворюють склоподібну масу при порушенні цілісності кори багатьох дерев, оболонки рослин. Властивість утворювати камеді розповсюджена у рослин дуже широко. Найбільш відомі камедоносні рослини відносяться до родини бобових, трояноквітним та ін. Камеді є гетерополісахаридами, які складаються з декількох моносахаридів, серед яких може бути одна або кілька уронових кислот. Завдяки підвищеній в'язкості, клейкості, набряканню та іншим цінним властивостям камеді широко використовуються у харчовому виробництві як емульгатори, згущувачі, зв'язуючі речовини та стабілізатори.

Слизи – полісахариди, подібні до камедей, але містяться у непошкоджених рослинах. Джерелом слизу є кора, корні, листя, насіння та ін. Значну кількість слизу містять зерна жита та льону, звідки їх екстрагують водою. На сьогоднішній день слизи і камеді практично не розрізняють за хімічною будовою, але відмічають, що серед слизу більше полісахаридів з відносно простою структурою. Серед слизу зустрічаються багато нейтральних гетеро- і гомополісахаридів. Слизи набухають у воді і утворюють в'язкі розчини. Слизи овочевих рослин – гідрофільні полісахариди, які накопичуються в насінні, корінцях та інших продуктивних органах у слизових ходах. За хімічним складом нейтральні слизи подібні до геміцелюлози, а кислі – до камеді.

Слизи відіграють важливу роль під час набухання та проростання насіння. Наприклад, вже через декілька годин посіяне насіння кавуна покривається слизовою оболонкою і для такої насінини уже не страшні різкі перепади вологості ґрунту. Найбільшим шаром слизу покривається насіння васильків (базиліку), льону та подорожнику, що навіть перешкоджає висіванню намоченого насіння. Товсті слизові оболонки навколо насіння утворює кавун слизистонасінний та момордіка. Овочеві рослини з великою кількістю слизу дуже корисні для приготування дієтичних страв, які лікують гастрити та виразки шлунку.

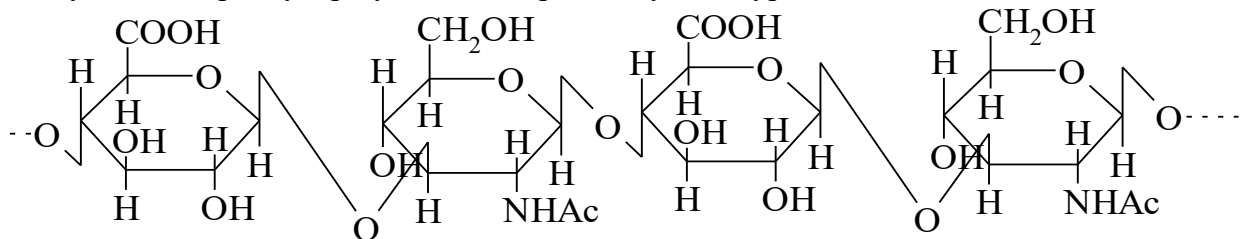
Полісахариди морських водоростей за своєю будовою суттєво відрізняються від полісахаридів наземних рослинних організмів. Хоча клітковина, яка приймає участь у побудові клітинних стінок водоростей, подібна звичайній клітковині, основну масу цих стінок і міжклітинної речовини складають так звані слизи водоростей — *агар*, *карагінан* та *альгінова кислота* та ін. Агар і карагінан одержують у промисловому масштабі з багатьох видів червоних водоростей. Агар є сумішшю полісахаридів агарози та агаро-пектину. Агароза побудована з D-галактози і 3,6-ангідро-L-галактози. Альгінову кислоту одержують з бурих водоростей.



Фрагмент молекули альгінової кислоти

Полісахариди водоростей широко використовуються у харчовому, текстильному та ін. виробництвах.

Поєднуючи тканина тваринних організмів містить значну кількість *кислих мукополісахаридів*. Це лінійні полімери з молекулами, які побудовані із залишків аміноцукрів та уронових кислот. Кислі властивості багатьох з них обумовлені наявністю карбоксильних груп і присутністю залишків сульфатної кислоти. Кислі мукополісахариди у поєднуючій тканині утворюють комплекси з білками. До таких полісахаридів відносяться *гіалуронова кислота*. Повний кислотний гідроліз цього полісахариду дає глюкозамін, оцтову кислоту, оксид карбону в результаті декарбоксілювання уронової кислоти.

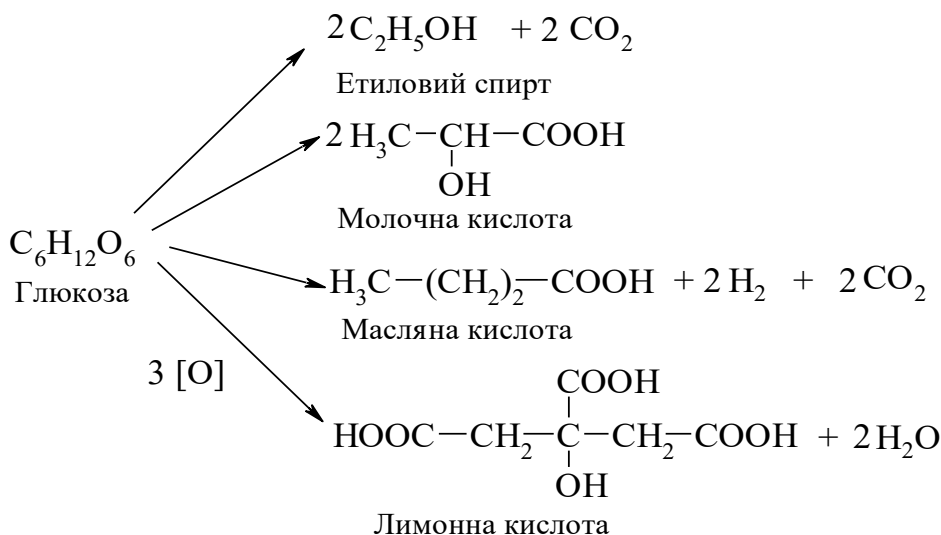


Фрагмент молекули гіалуронової кислоти

Важливою властивістю гіалуронової кислоти є утворення розчинів високої в'язкості. На цю властивість сильно впливає іонна сила і рН розчину.

### Бродіння вуглеводів

Процеси бродіння моносахаридів широко використовуються у харчових технологіях у виробництві хліба, пива, квасу, спирту, вина тощо. *Бродіння* – це процес розщеплення моносахаридів під дією різних факторів, мікроорганізмів. Бродіння розрізняють – спиртове, молочнокисле, маслянокисле і лимоннокисле.



*Спиртове бродіння* протікає під впливом мікроорганізмів і відіграє важливу роль у виробництві спирту, вина, хлібобулочних виробів. Поряд з основними продуктами, які одержують під час спиртового бродіння, спирту і діоксидом карбону, в результаті бродіння утворюються такі сполуки, як гліцерин, янтарна кислота, оцтова кислота, ізоаміловий та ізопропіловий спирти та інші. Ці продукти суттєво впливають на смак і аромат харчових продуктів.

*Молочнокисле бродіння* відбувається під час одержання кефіру та інших молочнокислих продуктів, сиру, квашенні капусти. Відомі дві групи молочнокислих бактерій. У першу з них входять гомоферментативні бактерії, які утворюють тільки молочну кислоту. Молочнокислі бактерії другої групи (гетероферментативні бактерії) утворюють, крім молочної, ще й оцтову кислоту, а також етиловий спирт (нерідко в досить значних кількостях), вуглекислий газ, мурашину кислоту та інші продукти. Співвідношення між цими продуктами залежить від багатьох умов (температура, рН середовища та ін.). Найчастіше це обумовлено спільною діяльністю молочнокислих бактерій із дріжджами. Такого роду спільні «закваски» часто створюються штучно і широко використовуються при випіканні хлібу, у виробництві хлібного квасу і ряду молочнокислих продуктів (сир, кефір, кисляк, кумис тощо).

Широко застосовується молочнокисле бродіння у виробництві молочної кислоти, яка використовується у ряді галузей харчової промисловості.

В результаті *маслянокислого бродіння* утворюється масляна кислота. Цей процес відбувається під час тривалого зберігання харчових продуктів. Масляна кислота має гіркий присмак. Накопичення цієї кислоти у складі продуктів погіршує їх смакові якості.

*Лимоннокисле бродіння* відбувається під дією пліснявих грибків. Промислове одержання лимонної кислоти відбувається шляхом зброджування грибом *Aspergillus niger* розчину сахарози.

#### 4. ЛІПІДИ

Ліпідами (від грецьк. *lipos* – жир) називається велика група природних сполук, які відіграють значну роль у життєдіяльності всіх живих організмів (тварин, рослин, бактерій тощо). Разом з білками та **вуглеводами** вони становлять основу структури клітинних і тканинних мембран таких організмів. Ліпіди сприяють утворенню енергетичного резерву (депо) в організмі, захищають тканини від дії механічного впливу, температури, води.

*Класифікація ліпідів.* До складу ліпідів входять різні за хімічною будовою структурні компоненти – вищі карбонові кислоти (ВКК), вищі спирти (ВС), аміноспирти, гліцерин, діоли, неорганічні кислоти (фосфатна), які утворюють здебільшого відповідні естери, а також етери та інші похідні. Така структурна різноплановість ліпідних речовин значно ускладнює їхню хімічну класифікацію. Загальною рисою ліпідів є нерозчинність у воді та розчинність в органічних розчинниках (нижчих спиртах, хлороформі та інших

галогеналканах, бензені, ацетоні, діалкілових етерах, оліях). На цій загальній властивості ґрунтується віднесення до ліпідів таких сполук, як ВКК та їх естери (жири), ВС та їх естери з ВКК (воски), інші естери ВКК з аміноспиртами тощо.

В основу сучасної хімічної класифікації ліпідів покладений принцип структурної подібності речовин, згідно з яким ліпіди поділяються на групи:

**Прості ліпіди** – це ліпіди, які не містять атомів Нітрогену, Фосфору, Сульфуру. Це естери ВКК і спиртів: жири, воски.

**Складні ліпіди**, молекули яких містять не тільки залишки високомолекулярних карбонових кислот, але і фосфатну або сульфатну кислоти. Це фосфоліпіди, гліколіпіди (цереброзиди).

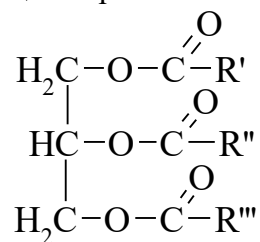
Єдиної системи класифікації ліпідних сполук практично немає. Віднесення до ліпідів сполук ізопреної будови (каротини, вітаміни А), стероїдів (стерини, жовчні кислоти, гормони), деяких жиророзчинних вітамінів тощо є дискусійним і остаточно ще не вирішеним питанням. Загальною властивістю цих сполук з ліпідами є нерозчинність у воді і розчинність у органічних розчинниках.

## ПРОСТІ ЛІПІДИ

До основних простих ліпідів належать такі найпоширеніші природні сполуки, як жири, а також воски.

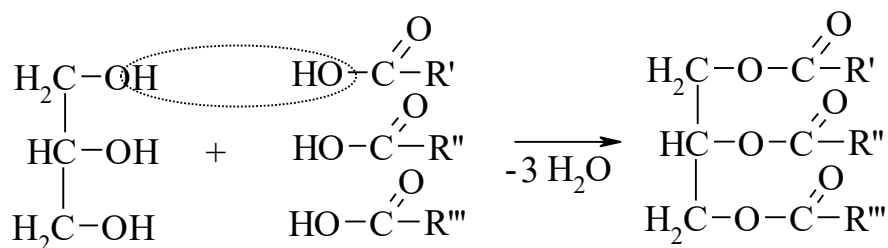
### Жири

**Жири** – це естери гліцерину та вищих карбонових кислот. Загальна формула:



де R', R'', R''' – радикали (алкільні залишки) вищих жирних карбонових кислот.

Хімічну природу жирів уперше дослідив у 1822 році французький хімік М. Шеврель, який здійснив їхній гідроліз при нагріванні з водою в присутності лугу. У 1854 році М. Бертло довів будову жирів, отримавши їх шляхом нагрівання гліцерину з вищими жирними кислотами в ампулах.



*Гліцерин* входить до складу усіх природних жирів. Оскільки при лужному гідролізі утворюються карбонові кислоти, останні отримали назву *жирні кислоти* або за сучасною аббревіатурою – ВКК. Зрозуміло, що різниця між різними жирами за фізичними та хімічними властивостями обумовлена виключно кислотами.

Нині відомо біля 50 природних насичених і ненасичених карбонових кислот, найпоширеніші з яких у складі жирів подано у табл. 1.

**Таблиця 1. Найважливіші кислоти, які виділені з природних жирів**

|                         | Тривіальна назва            | Формула  |
|-------------------------|-----------------------------|--|
| Вищі насичені карбонові | Масляна (C <sub>4</sub> )   | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH |
|                         | Капронова (C <sub>6</sub> ) | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH |

|  |  |   |
|--|--|---|
| кислоти  | Каприлова (C <sub>8</sub> )<br>Капринова (C <sub>10</sub> )<br>Лауринова (C <sub>12</sub> )<br>Міристинова (C <sub>14</sub> )<br>Пальмітинова (C <sub>16</sub> )<br>Стеаринова (C <sub>18</sub> )<br>Арахінова (C <sub>20</sub> )<br>Бегенова (C <sub>22</sub> )<br>Лігноцерінова (C <sub>24</sub> )<br>Церотинова (C <sub>26</sub> )<br>Монтанова (C <sub>28</sub> )<br>Мелісінова (C <sub>30</sub> ) | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>24</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>26</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> COOH  |
| Вищі ненасичені карбонові кислоти з одним подвійним зв'язком | Додеценінова (C <sub>12</sub> )<br>Тетрадеценінова (C <sub>14</sub> )<br>Пальмітолеїнова (C <sub>16</sub> )<br>Олеїнова (C <sub>18</sub> )<br>Петроселева (C <sub>18</sub> )<br>Вакценінова (C <sub>18</sub> )<br>Ейкозенова (гадолеїнова) (C <sub>20</sub> )<br>Ерукова (C <sub>22</sub> )<br>Нервонова (C <sub>24</sub> )  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> COOH |
| З двома подвійними зв'язками                                 | Лінолева (C <sub>18</sub> )  | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH  |
| З трьома подвійними зв'язками                                | Ліноленова (C <sub>18</sub> )<br>Елеостеаринова (C <sub>18</sub> )<br>Дигомо-γ-ліноленова (C <sub>20</sub> )   | CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -(CH=CH) <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH  |
| З чотирма подвійними зв'язками                               | Арахідонова (C <sub>20</sub> )   | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -(CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH   |
| З шістьма подвійними зв'язками                               | Докозагексенова (C <sub>22</sub> )   | CH <sub>3</sub> -(CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH   |
| З потрійним зв'язком   | Тарірова (C <sub>18</sub> )  | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -CH≡CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH  |
| З циклами у вуглецевому ланцюзі                              | Стеркулова (C <sub>20</sub> )<br>Хаульмутрова (C <sub>18</sub> )<br>Гіднокарпова (C <sub>16</sub> )  | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C} = \text{C}(\text{CH}_2)_8\text{COOH} \end{array}$<br><br>  |
| Гідрокси та кетокислоти                                      | Рицинолева (C <sub>18</sub> )<br>Ліканова (C <sub>18</sub> )   | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH<br>CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH=CH) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH  |

Для виділення кислот із жирів використовують різні методи: перегонку метилових ефірів, кристалізацію за низьких температур, утворення комплексів з сечовиною і з циклічними декстринами, хроматографію (паперову та газову – найефективніший метод на сьогодні).

Жирні кислоти, що містять один або більше подвійних зв'язків називаються **ненасиченими** карбоновими кислотами (*олеїнова* –  $C_{17}H_{33}COOH$ , *лінолева* –  $C_{17}H_{31}COOH$ , *ліноленова* –  $C_{17}H_{29}COOH$ ). Ступінь насиченості жирних кислот, які входять до складу жирів та інших ліпідів, визначає їх агрегатний стан: чим вище ненасиченість жирних кислот та менше атомів Карбону, тим нижче температура топлення. Рідкі жири називають *оліями*. У складі твердих жирів переважають ацили насичених кислот, а рідких – ацили ненасичених кислот.

Найбільш поширені з кислот містять від 12 до 18 атомів Карбону і мають нерозгалужені карбонові ланцюги з *парним* числом атомів Карбону. Виключення складають циклічні кислоти (хаульмугрова, стеркулова, гіднокарпова).

З усіх кислот, що містяться в природних жирах найбільш поширена олеїнова кислота. Лінолева та ліноленова менш поширені. Слід зазначити, що лінолева та ліноленова кислоти не синтезуються в організмі тварин і людини і потрапляють тільки з їжею. Вони необхідні для синтезу простагландинів і тромбоксанів. Тому ці кислоти отримали назву *незамінні карбонові кислоти*. Основними джерелами цих кислот є конопляна, льняна, соняшникова, кукурудзяна олії, олія з насіння ріпаку. Недостатність в організмі лінолевої кислоти може привести до уповільнення зростання і змін в клітинах шкіри, залоз внутрішньої секреції і статевих органів. Недостатність ліноленової кислоти приводить до зниження здібності до навчання.

Ненасичені кислоти з одним подвійним зв'язком зустрічаються в природі в *цис*-конфігурації. З декількома подвійними зв'язками частіше всього теж знаходяться в *цис*-(*Z*)-конфігурації. В 1990 роках з'явився ряд публікацій про шкідливість вживання *транс-жирів*, які утворюються при термічній обробці жирів і особливо гідрогенізації жирів (виробництво маргарину).

З насичених пальмітинова кислота поширена майже як і олеїнова. Вона входить до складу всіх жирів, причому в деяких жирах вміст її становить 15-50% від загального вмісту всіх кислот. В меншій мірі поширені стеаринова та міристинова кислоти. Великий вміст їх (25% і більше) в овечому та яловичому запасних жирах і в олії тропічних рослин (масло какао). Як правило, якщо насичена кислота міститься в жирі у великій кількості, вона постійно супроводжується невеликими кількостями її вищих та нижчих гомологів. Так жир, головною складовою якого є пальмітинова кислота, містить також міристинову та стеаринову кислоти.

Кількість будь-якої жирної кислоти може змінюватись в широких межах. Тому кислоти, що містяться в жирах, корисно розділити на дві категорії: головні та другорядні. Головні – це кислоти, вміст яких становить більше 10% від загальної маси жиру. Ця кількість може здаватися невеликою, але жири можуть містити до десяти і більше різних кислот. Природні жири можна класифікувати на основі кількості в них головних кислот. Така класифікація співпадає з класифікацією жирів за їх біологічним походженням. Другими словами, жири, що містяться в біологічно споріднених організмах, часто хімічно подібні. Крім того, в багатьох випадках другорядні кислоти можуть бути характерними для певної групи жирів. Наприклад, низькомолекулярні насичені кислоти (масляна) характерні для молока, або пальмітолеїнова – для жирів вищих наземних ссавців (вміст цієї кислоти 2 – 3%).

Вміст ВКК в деяких оліях та жирах наведений в *табл. 2*.

**Таблиця 2. Вміст вищих карбонових кислот, що входять до складу жирів та олій**

| Назва олій, жиру | Вміст ВКК, %  |
|------------------|---|
| Масло какао      | Міристинова – 0,1 – 0,4;<br>Пальмітинова – 25,5 – 28,0;<br>Стеаринова – 34,1 – 36,7;<br>Олеїнова – 32,1 – 36,5;<br>Лінолева – 2,3 – 3,8;<br>Арахінова – 0,9 – 1,2%. |

|                  |          |  |
|------------------|----------|--|
| Ляна олія        |          | Ліноленова – 45 – 55;<br>Лінолева – 22 – 30;<br>Олеїнова – 15 – 25;<br>Пальмітинова – 6 – 10%.   |
| Касторова олія   |          | Рицинова – 88%   |
| Соняшникова олія |          | Лінолева – 55 – 65;<br>Олеїнова – 33 – 36;<br>Пальмітинова і стеаринова – 5–10%.   |
| Соєва олія       |          | Лінолева – 55;<br>Олеїнова – 33;<br>Ліноленова – 3%.   |
| Тунгова олія     |          | Олеостеаринова – до 80;<br>Олеїнова – 15%.   |
| Оливкова олія    |          | Олеїнова – 80%   |
| Коров'яче масло  |          | Масляна – 3,7 – 4;<br>Пальмітинова – 25,4 – 26;<br>Стеаринова – 10,7 – 11,2;<br>Міристинова – 8,1 – 9,3;<br>Олеїнова – 32,4 – 32,8;<br>Лінолева – 3,7 – 4%.  |
| Жирова<br>людини | тканина  | Олеїнова – 55;<br>Ліноленова – 10;<br>Пальмітолеїнова – 5;<br>Пальмітинова – 30%.  |
| Жири<br>тварин   | наземних | Олеїнова – 40 – 60;<br>Пальмітинова – 25 – 30%<br>Лінолева – в невеликій кількості.  |
| Жири<br>тварин   | морських | Широкий діапазон ненасичених кислот C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub> , C <sub>22</sub> разом з другорядними кислотами C <sub>14</sub> , C <sub>24</sub> .<br>Головна насичена кислота – пальмітинова C <sub>16</sub> – 12 – 15%.<br>З ненасичених кислот переважають кислоти ряду C <sub>18</sub> – 30 – 45%.<br>Характерною є пальмітоолеїнова – 15 – 20% та наявність дуже ненасичених кислот C <sub>20</sub> , C <sub>22</sub> з чотирма, п'ятьма та шістьма подвійними зв'язками. |

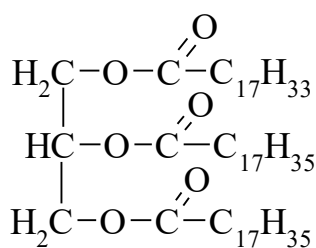
Знаючи жирнокислотний склад (табл. 2), наприклад, масла какао можна контролювати фальсифікації цього основного компоненту шоколаду (невідповідність складу ВКК або їх вмісту).

#### Будова гліцеридів

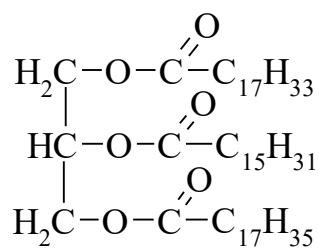
Природні жири, як правило, є повними естерами, тобто три гідроксила гліцерина етерифіковані трьома залишками вищих карбонових кислот. Такі повні естери гліцерину називають *тригліцеридами*. Однак зустрічаються і неповні естери, в яких залишок гліцерину зв'язаний лише з одним або двома залишками кислот (*моно-* і *дигліцериди*).

Гідроксили гліцерина можуть бути етерифіковані або тільки однією кислотою (наприклад, пальмітиновою або олеїновою), або двома чи трьома різними ВКК. Наприклад, зустрічаються жири, які мають залишки двох або трьох різних кислот:

- *олеодистеарин*, який має один залишок олеїнової кислоти і два залишки стеаринової кислоти;
- *олеопальмітостеарин* – має залишки олеїнової, пальмітинової і стеаринової кислот.



Олеодистеарин



Олеопальмітостеарин

*Тригліцериди* які мають три залишки якої-небудь однієї кислоти, зустрічаються лише в небагатьох жирах або отримують синтетично. Жири, які мають залишки однакових кислот ( $R' = R'' = R'''$ ) – називають *простими*. Якщо ж залишки  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  різні, то такі *тригліцериди* називають *змішаними*.

Як уже зазначалося, більшість жирів містять дві чи три головні кислоти і ще деякі інші кислоти в межах кількості. Ці кислоти розподілені таким чином між молекулами гліцериду, щоб при цьому утворювалась по можливості більша кількість змішаних гліцеридів («принцип рівномірного розподілу»). Іншими словами, кожна молекула гліцериду прагне набути найбільш гетерогенний склад.

Наприклад, оливкова олія, незважаючи на те, що вона містить дуже високий відсоток олеїнової кислоти (80% загальної кількості кислот), містить всього 30% триолеїна поряд з 45% діолеїнів з насиченими кислотами (пальмітиновою і стеариновою) і 25% лінолеодіолеїнів.

Склад масло какао: 55% – олеопальмітостеарин, 20% – олеодистеарин, тоді як трипальмітин, тристеарин та триолеїн міститься в незначних кількостях.

Склад ялового жиру: 32% – олеопальмітостеарин, 23% – пальмітодіолеїн, 15% – олеодипальмітин, 11% – стеародіолеїн, 17% – гліцеридів насичених кислот (пальмітодистеарин, тристеарин).

У природних тваринних тригліцеридих положення перше і третє зайняті переважно залишками насичених жирних кислот, а друге – ненасичених. У рослинних жирах може бути навпаки. Незважаючи на невеликий набір ВКК (5 – 8), що беруть участь в утворенні гліцеридів, значна кількість різних тригліцеридів пов'язана з різною будовою і положенням ацилів жирних кислот у молекулах тригліцеридів. Згідно з даними А.П. Нечасва і Т.В. Єрьоменко ця загальна кількість має такий вигляд:

|                                       |   |    |    |    |    |    |    |
|---------------------------------------|---|----|----|----|----|----|----|
| Кількість різних жирних кислот в жирі | 5 | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 1  |
| Кількість можливих гліцеридів         | 7 | 1  | 1  | 2  | 4  | 5  | 5  |
|                                       | 5 | 26 | 96 | 85 | 05 | 4  | 50 |

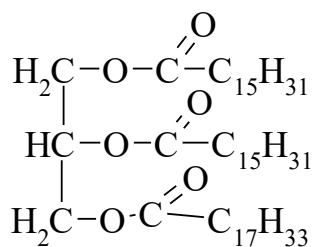
#### *Ізомерія і номенклатура жирів*

Ізомерія тригліцеридів пов'язана з різним положенням 1,2,3-арилів у молекулі тригліцериду, їх будовою, положенням подвійного зв'язку, також можлива *цис-* та *транс-*ізомерія. Також має місце оптична ізомерія, яка зумовлена наявністю хірального (асиметричного) атома Карбону в положенні  $C_2$ , що трапляється в разі різних арилів у першого і третього атомів Карбону гліцерину.

Естери гліцерину зазвичай називають гліцеридами або ж нумерують атоми Карбону гліцерину і зазначають положення замісників, додаючи при цьому слово гліцерин. Наприклад, 1,2,3-тристеарат гліцерину, або 1,2-дистеарат-3-олеїноат гліцерину.

Оскільки жири – естери вищих жирних кислот і пропантріолу, то систематичну назву можна побудувати за принципом назв естерів:





Пропантриїл-1,2-дигексадеканоат-3-октадецен-9-оат (IUPAC)  
або 1,2-дипальмітат-3-олеїноат гліцерину (олеодіпальмітат).

#### *Фізичні властивості*

Тригліцериди – тверді або рідкі речовини без смаку, запаху і кольору, з низькими температурами топлення і високими температурами кипіння. Завдяки високим температурам кипіння на них можна жарити їжу і жири не випарюються зі сковороди. Температура топлення залежить від типу кислот, які входять до складу. У гліцеридів спостерігається дивне явище «подвійного топлення». Так, чистий тристеарин топиться при 71°C. Однак, якщо тристеарин розтопити, а потім охолодити, то при повторному нагріванні він плавиться спочатку при 55°C, потім твердне і знову топиться при 71°C. Це явище обумовлено наявністю трьох поліморфних кристалічних форм. Оскільки природні жири – суміш змішаних триацилгліцеридів, вони топляться за різних температур в широкому інтервалі.

*Тваринні жири* (яловичий, баранячий, свинячий) – тверді, вони містять в основному залишки насичених кислот (*пальмітинової і стеаринової*).

*Рослинні жири* (олії) – рідини, молекули яких містять переважно залишки ненасичених кислот (*олеїнової, лінолевої, ліноленової*) та деяких інших.

Консистенція жирів, тобто ступінь їх густини або м'якості залежить від співвідношення насичених і ненасичених кислот, які входять до складу жирів.

Жири майже не розчинні у воді, спирті, можуть утворювати колоїдні дисперсії та емульсії, які стабілізуються в присутності ПАР (емульгаторів): білків, мила, сульфокислот. Жири дуже мало розчинні у воді. Але добре розчинні в діетиловому та петролейному етерах. Вони легші за воду ( $\rho = 0,91$ ).

Для хімічної характеристики жирів використовують так звані числа, які визначаються аналітичним шляхом: *число омилення, йодне число та кислотне число*.

*Число омилення* (ЧО) – це число міліграмів калій гідроксиду (KOH), затраченого на нейтралізацію жирних кислот при омиленні 1 г жиру. Чим нижче число омилення, тим більша молекулярна маса жирних кислот, які входять до складу цього жиру, і навпаки, чим вище число омилення, тим менша молекулярна маса кислот, які входять до складу жиру.

У рапсової олії ЧО дорівнює – 172 – 174 (високомолекулярні кислоти), ЧО триолеїну ( $\text{C}_{18}$ ) – 192, коров'ячого жиру – 226, кокосової олії – 246 (низькомолекулярні кислоти).

*Йодне число* (ЙЧ) є показником ненасиченості жиру. Йодне число – це кількість грамів йоду, який приєднується (за місцем подвійних зв'язків) до 100 г жиру. Чим вище йодне число – тим більш ненасиченим є даний жир, тим більше подвійних зв'язків міститься в жирних кислотах. Приєднання йоду не відбувається кількісно, тому йодне число має умовне значення і використовується для оцінки якості висихаючих олій (використовуються при виробництві оліфи для приготування фарб) – значення більше 130. Йодне число лляного масла дорівнює 170 – 180. Йодні числа невисихаючих олій менші 90 (оливкова олія – 75 – 88). Соняшникова олія напіввисихаюча – 127 – 136.

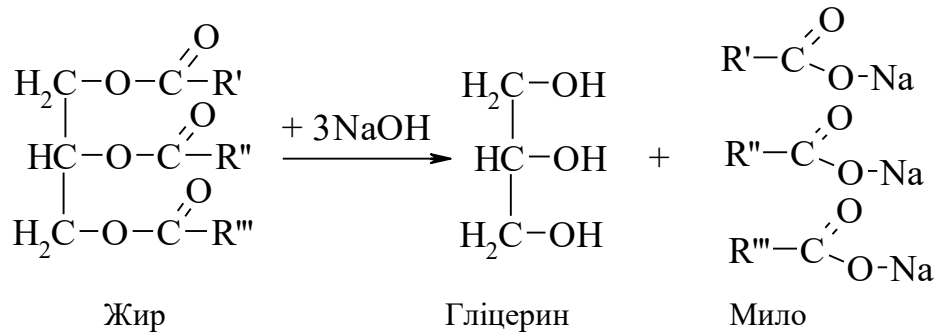
*Кислотним числом* (КЧ) називається показник, який характеризує кількість вільних жирних кислот в жирі. Кислотне число виражається в міліграмах калій гідроксиду, витраченого на нейтралізацію вільних жирних кислот, які містяться в 1 г жиру. По значенню кислотного числа, можна визначити якість жиру.

#### *Хімічні властивості*

Характерні реакції естерів, але мають певні особливості.

1. Гідроліз, або омилення – найважливіша реакція, яка відбувається під впливом кислот, лугів, ферментів.

а) омилення лугами:

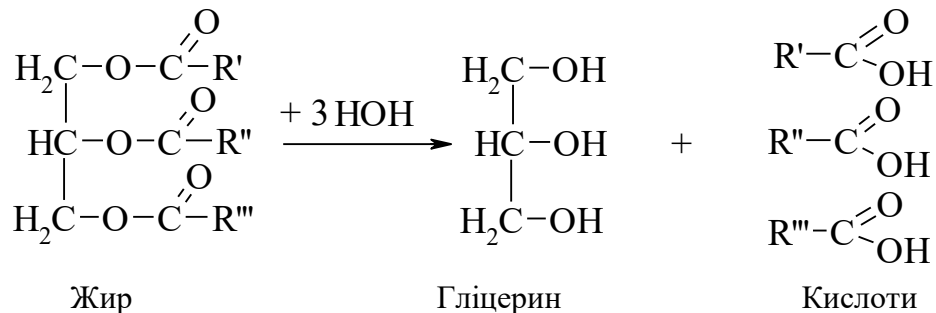


Солі лужних металів називають *милами*, внаслідок чого утворилися терміни «омилення» і «реакція омилення», що відповідають сучасному терміну «гідроліз».



Коли лужний гідроліз жирів потрібно прискорити, його проводять в спиртовому розчині, а не у воді.

б) омилення водою:

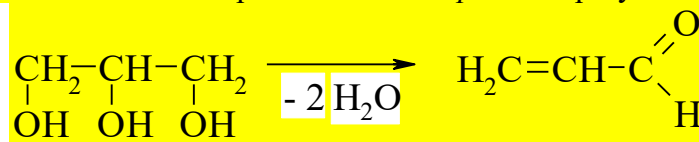


Продуктами омилення водою, є вільні жирні кислоти (не розчинні у воді) та гліцерин.

У тваринних і рослинних організмах гідроліз жирів відбувається під дією ферменту – *ліпази*. Продукти гідролізу всмоктуються у вигляді вищих жирних кислот та гліцерину. Жири – енергетично дуже цінні продукти харчування. Загалом жири вважаються висококалорійними продуктами, зловживати якими недоцільно. При засвоєнні 1 г жиру виділяється 38,8кДж (9,3кКал). За рахунок жирів забезпечується 25 – 35% добової потреби людини в енергії. Рекомендована норма жиру в раціоні людини 90 – 107 г на добу. Недостатність жирів у харчуванні або систематичне використання продуктів зі зниженим вмістом жирів приводить до порушення роботи нервової системи, зниження імунітету. Проте надлишкове вживання жирів теж небажане – викликає ожиріння, виникають серцево-судинні захворювання.

Для омилення жирів в промисловості використовують насіння рицини, яке містить багато ліпази.

Гідролітичний розпад жирів та олій, ліпідів зерна та продуктів його переробки, м'яса, риби є однією з причин погіршення їх якості та псування. Цей процес прискорюється із збільшенням вологості продуктів, що зберігаються, підвищенням температури, активності ферменту ліпази. Гідроліз відбувається у багатьох технологічних процесах та під час кулінарної обробки продуктів (під час варіння та жарки). Продукт гідролізу – гліцерин перетворюється на шкідливий для здоров'я людини *акролеїн* в результаті дегідратації:



### Акролеїн

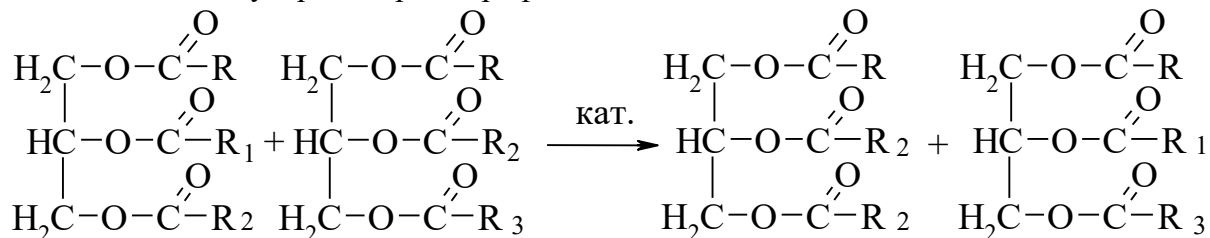
Акролеїн має різкий неприємний запах, викликає сльозовиділення.

Кількість вільних жирних кислот, які містяться у продуктах і утворюються при гідролізі жирів, визначається *кислотним числом*.

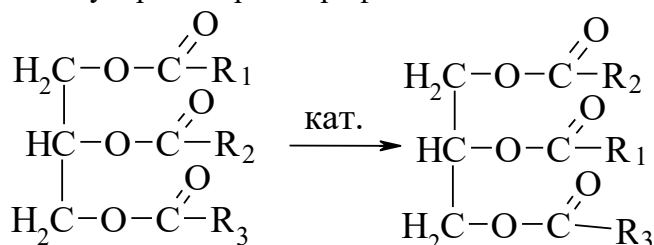
### 2. Переестерифікація

Гліцериди за наявності каталізаторів (луги, метилат натрію, етилат натрію, натрій, калій) здатні обмінюватися ацилами як міжмолекулярно так і внутрішньомолекулярно.

Реакція міжмолекулярної переестерифікації:



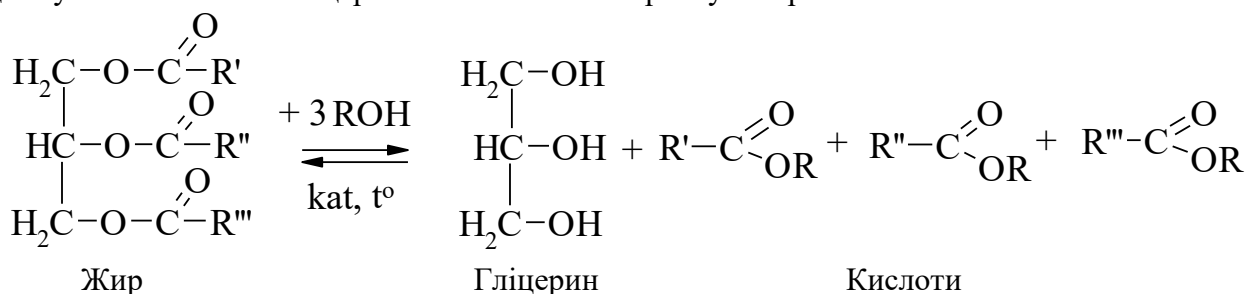
Реакція внутрішньомолекулярної переестерифікації:



Переестерифікація приводить до зміни фізико-хімічних властивостей жирів і олій і дозволяє одержувати жири з необхідними для харчової технології властивостями без зміни їх жирнокислотного складу. Переестерифіковані жири використовуються в харчовій промисловості для одержання аналогів молочного жиру, кондитерського жиру, комбінованих жирів або продуктів з заданими властивостями.

### 3. Алкоголіз

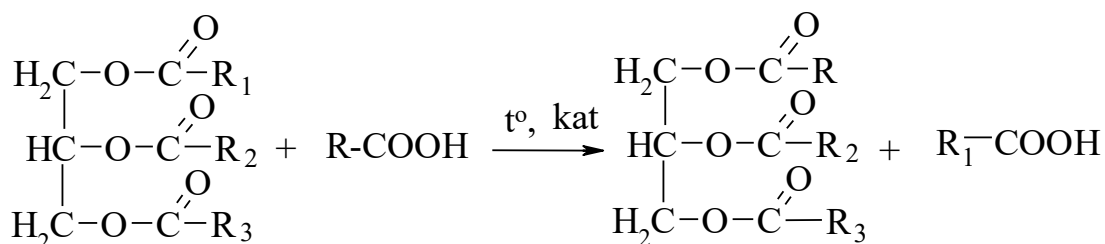
Гліцериди під час нагрівання зі спиртами за наявності каталізаторів (луги, алкоголяти лужних металів, сульфатна кислота) утворюють естери відповідної кислоти і спирту. При цьому вивільнюється гліцерин. Такий обмін спиртів у естерах називають *алкоголізом*.



Зі збільшенням молекулярної маси спирту алкоголіз уповільнюється. Наприклад, для соняшникової олії з використанням етилового спирту (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) перебіг процесу алкоголізу досягає 35,3%, а з використанням амілового спирту (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH) – 11,5%. Положення рівноваги можливо здвинути зі зміною співвідношення тригліцеридів і спирту (використання надлишків), або виведенням із зони реакції одного із продуктів (наприклад, гліцерину) реакції.

### 4. Ацидоліз

Під час нагрівання до 250 – 300°C тригліцеридів з жирними кислотами за наявністю каталізаторів (сульфатна кислота, бор трифлуорид) відбувається обмін ацилів (R<sub>1</sub> на R):



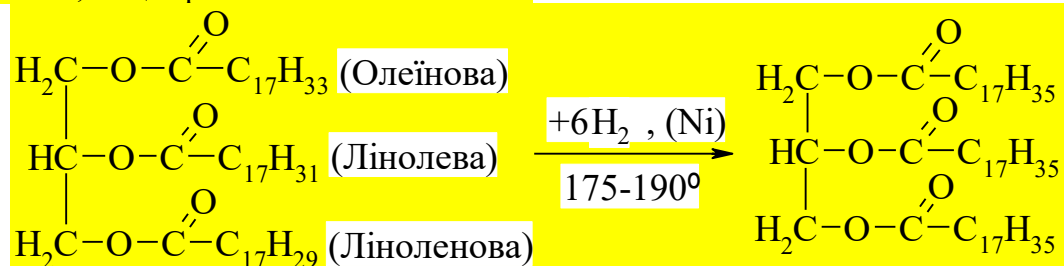
Алкохоліз і ацидоліз – окремі випадки реакції переестерифікації. Ці реакції зумовлені наявністю в молекулах гліцеридів естерних груп.

##### 5. Гідрогенізація жирів

Не менш важливі для практики реакції, які відбуваються з перетворенням вуглеводневих залишків. До таких реакцій належать реакції *гідрогенізації* (або *гідрування*) гліцеридів. *Гідрогенізація жирів* – це процес приєднання водню до залишків ненасичених кислот, які входять до складу жирів, в результаті чого ці залишки переходять в залишки насичених кислот. А жири при цьому з рідких перетворюються на тверді. Вперше гідрогенізацію жирів здійснив С. Фокін у 1906 році. Найчастіше гідрують соняшникову, соєву, арахісову олії.

Гідрування приводить до зміни жирнокислотного складу жирів та олій і дозволяє одержати продукт із більшою температурою топлення, твердістю, стійкістю до окиснення, пластичністю.

Реакцію здійснюють воднем під час нагрівання до 180 – 240°C за наявності каталізаторів (подрібнений нікель). Змінюючи відповідно умови реакції, можливо здійснювати гідрування селективно, тобто гідрувати спочатку залишки ліноленової кислоти, потім лінолевої і, якщо треба – олеїнової кислоти.



1-Олеїноіл-2-лінолеїл-3-лінолеоїл  
(Рідкий жир)

Тристеароїл, три стеарин  
(Твердий жир)

Продукт реакції називається *саломасою* («штучним салом») і служить основою для виготовлення маргарину, інших харчових жирів, застосовується у виробництві мила. Для виготовлення маргарину саломасу емульгують у молоці, попередньо обробленому бактеріями *Bacillus aidii levolactiti*, які продукують молочну кислоту. Далі до утвореної емульсії додають для кольору каротин або яєчний жовток, для запаху вершкового масла – бутандіон, для запобігання окисненню – антиоксиданти на зразок 2-трет-бутил-4-метоксифенолу, лецитин (природний ПАР), сіль, цукор, вітаміни D тощо.

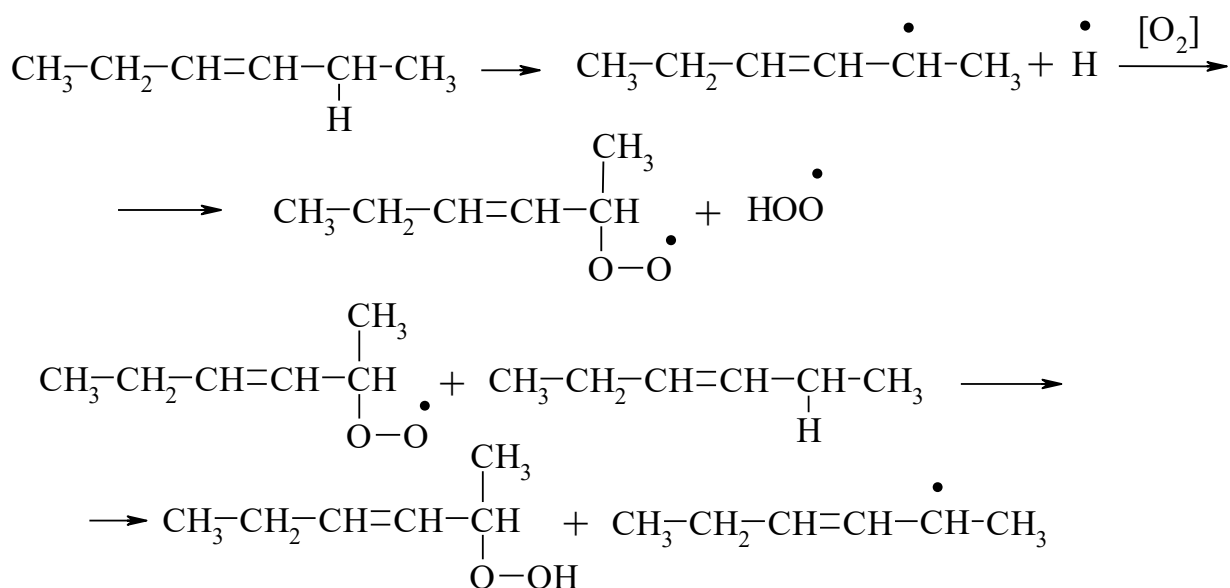
При неповному гідруванні отриманий саломас застосовується для виготовлення м'яких сортів маргарину.

Необхідно зауважити, що існує думка про певну шкідливість гідрованих рослинних олій для людини. Систематичне вживання таких жирів та продуктів на їхній основі (печиво – до 30 – 50% *транс*-ізомерів, картопля фрі – близько 40%, чіпси – 30% тощо) збільшують ризик ішемічних захворювань на серце, мозок; сприяють іншим видам атеросклерозу. Це пов'язують з появою в таких оліях (жирах) *транс*-карбонівих кислот. Останні виникають в жорстких умовах процесу гідрування внаслідок ізомеризації *цис*-конфігурації, яка здебільшого притаманна природним ненасиченим кислотам. Кількість *транс*-карбонівих кислот у кінцевому продукті може досягати 15 – 20% від суміші всіх ВКК.

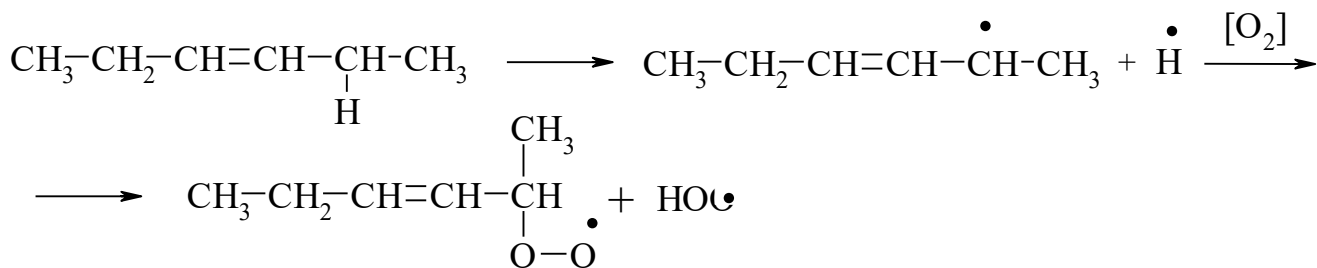
##### б. Окиснення жирів

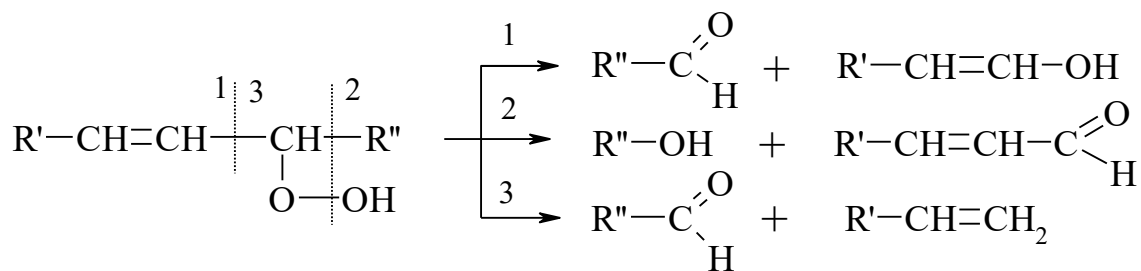
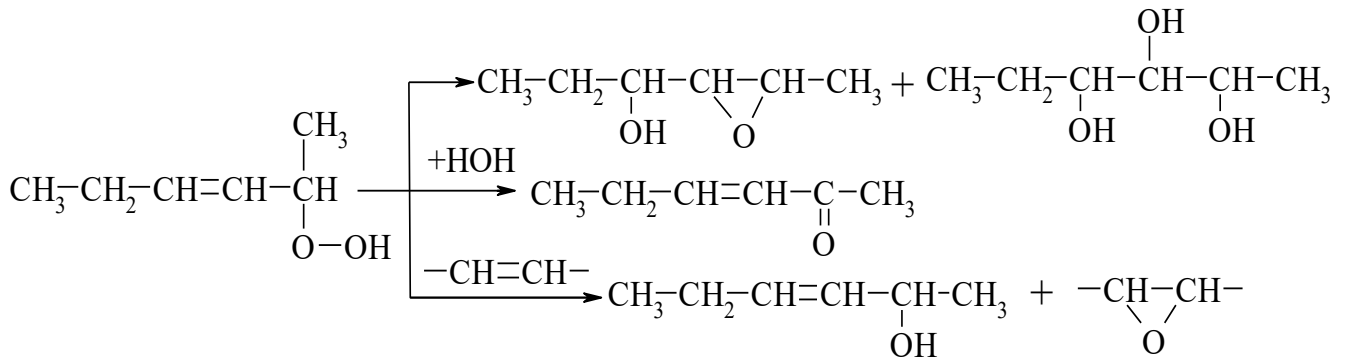
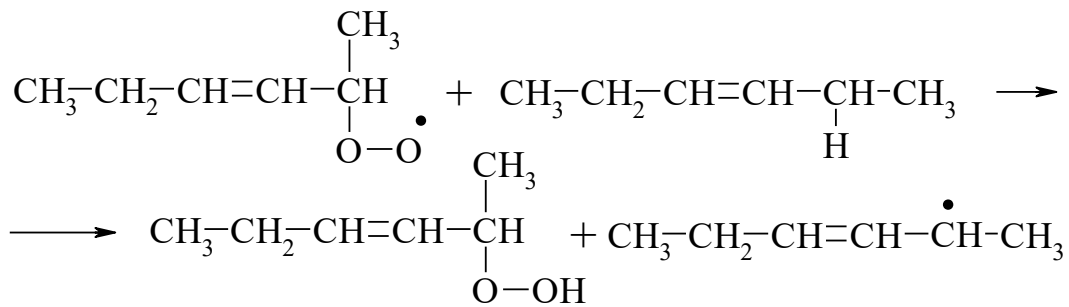
Під впливом світла і кисню повітря, а також при дії води у жирів з'являється неприємний смак і запах. Цей процес окиснення і часткового гідролізу називають *згірклістю* жирів. Ненасичені кислоти окиснюються в місці подвійних зв'язків, утворюючи пероксидні сполуки. Надалі відбувається розрив карбонового ланцюга за місцем подвійного зв'язку, у результаті чого утворюються альдегіди і кислоти з коротким ланцюгом, типу масляної кислоти з неприємним запахом. Ці продукти перетворень надають жиру гіркого присмаку.

Механізм окиснення жирів, розкритий М. Семьоновим, оснований на пероксидній теорії Баха і Енглера. На першій стадії окиснюється переважно група -CH<sub>2</sub>, яка розташована в α-положенні відносно подвійного зв'язку. В результаті гемолітичного розриву зв'язку між Гідрогеном і Карбоном в α-положенні утворюється радикал, який при взаємодії з киснем повітря утворює пероксидний радикал. Після взаємодії цього радикалу з новою молекулою жиру утворюються гідро пероксид і новий радикал.



Первинні продукти окиснення жирів - гідроперокси. Це нестійкі сполуки, вони перетворюються на вторинні продукти окиснення жирів - епоксисполуки, кетони, альдегіди, спирти та їх похідні. Під час утворення вторинних продуктів окиснення може відбутися розрив карбонового ланцюга.





В результаті полімеризації та поліконденсації продуктів окиснення відбувається так зване «зшивання» молекул і обрив ланцюга, що приводить до утворення низькомолекулярних сполук.

Швидкість реакції окиснення зростає зі збільшенням: ступеня ненасиченості ВКК, які входять до складу жиру; рівня вологості; температури та вмісту кисню; присутності іонів металів (заліза, марганцю, міді). Надзвичайно великий вплив на швидкість окиснення має присутність антиоксидантів - речовин, що утворюють з вільними радикалами стабільні сполуки. До природних антиоксидантів відносяться токофероли, сполуки фенольної природи - кварцетин. Активність антиоксидантів зростає в присутності їх синергістів, зокрема, лимонної та аскорбінової кислот, лецитину.

В тваринному організмі кислоти жирів окиснюються до діоксиду вуглецю і води. На сьогодні відомі всі проміжні стадії цього складного процесу. Окиснення починається з  $-\text{CH}_2-$  групи, що знаходиться в  $\beta$ -положенні відносно карбоксильної групи ( $-\text{COOH}$ ).  $\beta$ -кетокислота, яка при цьому утворюється, розкладається в результаті гідролізу з утворенням нової кислоти і оцтової кислоти.



Щойно утворена кислота підлягає подібному окисненню до тих пір, поки не утвориться ацетооцтова кислота  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$ . Остання окиснюється в тканинах (головним чином в м'язах) до  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ .

Воски

До простих ліпідів відносяться *воски* - жироподібні аморфні речовини з температурою топлення 36 - 90 °С. За хімічною природою це естери вищих карбонових кислот і вищих спиртів, які здебільшого мають парну кількість атомів Карбону (табл.3). Крім згаданих естерів, у воску містяться вільні ВКК і ВС, алкани та інші домішки. Завдяки тому, що до складу восків входять головним чином насичені ВКК і спирти, воски в хімічному відношенні достатньо інертні речовини і важко окиснюються киснем повітря. Воски важко гідролізуються.

Таблиця 3. Вищі спирти

| Формула  | Тривіальна назва |
|--|------------------|
| <b>Насичені</b>  |                  |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2\text{OH}$                                  | Лауриловий       |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2\text{OH}$                                  | Міристиловий     |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2\text{OH}$                                  | Цетиловий        |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_2\text{OH}$                                  | Стеариловий      |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_2\text{OH}$                                  | Карнаубіловий    |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{CH}_2\text{OH}$                                  | Церіловий        |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_2\text{OH}$                                  | Монтановий       |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2\text{OH}$                                  | Мірициловий      |
| <b>Ненасичені</b>  |                  |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2\text{OH}$ | Олеїловий        |

Більшість восків - тверді, пружньопластичні, інколи за кімнатної температури навіть крихкі речовини. Тільки деякі воски мають за кімнатної температури рідку консистенцію. Воски широко розповсюджені у природі. У рослин вони вкривають тонким шаром листя, стеблі, плоди і оберігають їх від змочування водою, висихання та дії мікроорганізмів. Бджолиний віск оберігає мед, личинок бджіл. Ланолін - тваринний віск - оберігає волосся і шкіру від дії води. У фітопланктону воски виконують функцію клітинного палива.

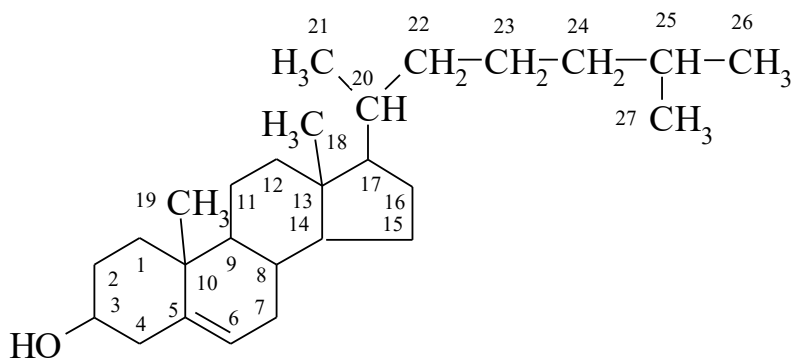
За походженням воски поділяють на тваринні (бджолиний, ланолін, спермацет), рослинні (карнаубський, лляний) і викопні (монтанний).

#### *Тваринні воски*

Це бджолиний, який виділяють своїми залозами бджоли; вовняний, який накопичується в відносно великих кількостях в вовні овець; спермацетове масло і спермацет, який в свою чергу міститься в порожнинах черепної коробки кашалота.

*Бджолиний віск* містить до 72% естерів здебільшого церилового та мірицилового спиртів пальмітинової, церотинової, меліси нової кислот, з яких мірицилпальмітат  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{30}\text{H}_{61}$  складає 33%, вільних ВКК - 13%, алканів до 12%. Температура топлення становить 62 - 70°C, ЧО = 85 - 107; КЧ = 18 - 22. Віск важко гідролізується спиртовим розчином КОН. Бджолиний віск застосовується як компонент полірувальних засобів та лікарських препаратів.

*Ланолін* (від грецьк. lana - вовна, oleum - олія) добувають з жиropoty овець (на овечій вовні вміст такого воску досягає 25%). Це світло-жовта речовина зі слабким специфічним запахом, температура топлення становить 36 - 42°C. За хімічним складом це суміш естерів цетилового, церилового спиртів, а також, на відміну від інших восків, холестерину та його гідроксипохідних, з міристиновою, пальмітиновою, церотиновою кислотами. Характерним для ланоліну є вміст церотино-церилового естеру  $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{COOC}_{26}\text{H}_{53}$ .



Холестерин

Ланолін стійкий до окиснення, на відміну від інших восків утворює стійкі водні емульсії. Завдяки цьому його використовують як мазеву та кремову основу, до якої вводять водорозчинні лікарські препарати.

*Спермацет* (від грецьк. *sperma* - сім'я, *ketos* - морська тварина) міститься в черепній порожнині (спермацетовому мішку) кашалота. Він на 98% складається з цетилпальмітату  $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$  (цетиловий естер пальмітинової кислоти). Температура топлення становить 45 - 54°C. Запах специфічний, дещо нагадує запах ворвані. Використовують як кремову та мазеву основу у парфумерії, як фармацевтичні препарати для лікування хронічних виразок.

#### Рослинні воски

*Карнаубський віск* покриває листя бразильської воскової пальми *Copernicia cerifera*. Він містить до 80% естери мірицилового спирту з карнаубовою  $C_{23}H_{47}COOH$  і церотиновою кислотами; інших естерів ВКК  $C_{16} - C_{28}$  і ВС  $C_{30} - C_{32}$ ; вільних ВС (переважно монтанового). Карнаубський віск - тверда, крихка маса, яку можна розтерти в порошок. Колір її від сірвато-жовтого до зеленувато-жовтого. Температура топлення становить 83 - 91°C. Використовують у кондитерській промисловості для надання глянцею шоколадним та цукровим драже.

*Ляний віск*, який покриває стеблини льону, містить приблизно 35% естерів церилового спирту з олеїною, ліноленою, пальмітиною і стеариною кислотами.

#### Викопні воски

Крім тваринних і рослинних восків, відомий також *монтановий* (буровугільний) віск - мінеральний викопний продукт. Його виділяють із бурого вугілля (або з торфу) екстракцією бензином або бензино-бензеновою сумішшю при нагріванні. Такий неочищений віск складається приблизно із власне монтанового воску 70%, смоли 20% і асфальтенів 10%. Хімічний склад є сумішшю вільних ВКК ( $C_{24} - C_{30}$ ) головним чином монтанової, їхніх естерів з ВС ( $C_{24} - C_{30}$ ), вільних ВС, алканів тощо. З метою очищення сирого монтанового воску проводять його знесмолення. Монтанового віск з температура топлення 77 - 87°C широко використовується як мастила, полірувальні пасти і креми.

### СКЛАДНІ ЛІПІДИ

До складних ліпідів відносяться речовини, молекули яких крім залишків жирних кислот і спиртів містять також похідні ортофосфатної кислоти (фосфоліпіди), залишки вуглеводів (гліколіпіди), азотисті сполуки - холін, коламін, серін. Складні ліпіди містяться майже у всіх тканинах людського і тваринного організму, переважно у клітинних мембранах, особливо у мозкової і нервовій тканинах.

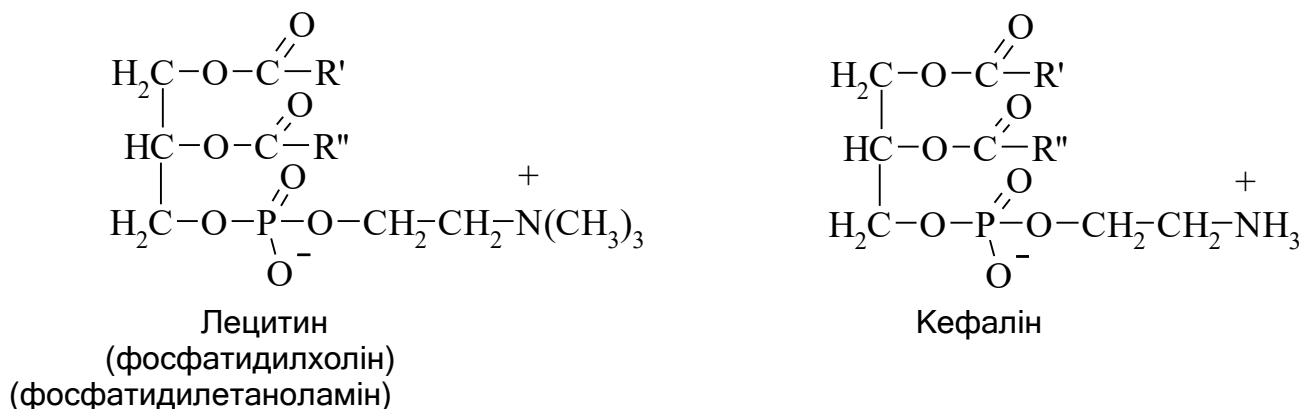
#### Фосфоліпіди



**Фосфоліпіди** (фосфатиди) - ліпіди, які при гідролізі крім гліцерину і вищих жирних кислот дають фосфатну кислоту і аміноспирт. Фосфоліпіди розділяються на два класи: *лецитини* і *кефаліни* (цефаліни), які відрізняються аміноспиртом.

Лецитини (від грецьк. *lethitos* - жовток) містять холін  $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$ . Кефаліни містять коламін (етаноламін)  $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ , а також серин -  $\text{HO-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ .

Лецитини (фосфатидилхоліни) вперше були виділені в 1845 р. з яєчного жовтка. Вони також містяться у печінці, серцевому м'язі. Особливо багато їх в рослинних продуктах - насінні олійних культур, гороху, злаків. За хімічною будовою вони є *діацилгліцерофосфатами*, в яких фосфатна група додатково естерифікована холіном.

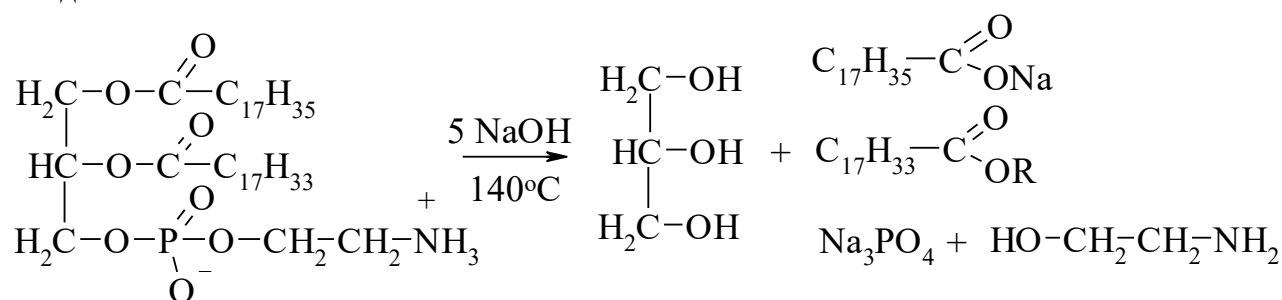


В утворенні молекул фосфатидилхолінів беруть участь як насичені так і ненасичені вищі жирні кислоти. В більшості випадків до складу лецитинів входить один залишок насиченої і один залишок ненасиченої жирних кислот (здебільшого  $\text{C}_{16} - \text{C}_{22}$ ).

Лецитини добувають із природних джерел послідовними екстракцією ліпідів, виділенням фракційним осадженням та хроматографічним розділенням на силікагелі.

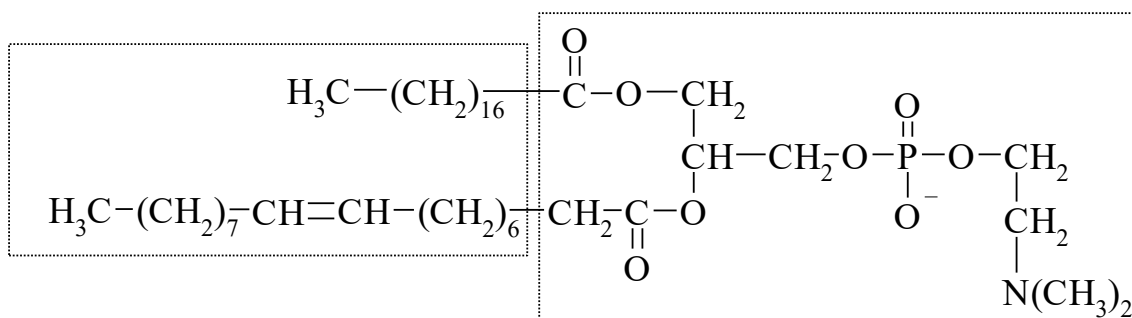
Лецитини розчинні в спирті і етері, кефаліни – тільки в етері.

Кефаліни – суміш фосфатидилетаноламінів із фосфатидилсеринами. До складу здебільшого входить стеаринова і олеїнова кислоти. На прикладі фосфатидилетаноламіну можна прослідкувати за його гідролізом, який відбувається аналогічно і для інших складних ліпідів:



У результаті повного гідролізу утворюється суміш гліцерину, стеарату та олеату натрію, етанол амін і фосфат натрію.

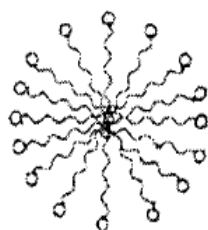
Фосфатиди є поверхнево-активними речовинами. В молекулі міститься гідрофільний (полярний) фрагмент, який називається «голівкою», і гідрофобний (неполярний) – «хвіст». До «голівки» належать залишки карбоксильної групи карбонових кислот, азотовмісної складової та фосфатної кислоти, а до «хвоста» – залишки аліфатичної частини ВКК. Тому фосфоліпіди є амфифілами (мають спорідненість як до полярних розчинників, так і до неполярних).



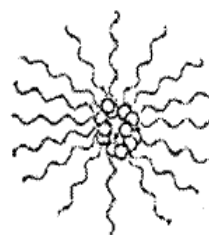
Гідрофобний «хвіст»

Полярна «головка»

В неполярних розчинниках молекули фосфоліпідів утворюють міцели, у яких гідрофобні частини складають зовнішній шар, а гідрофільні – внутрішній. В полярних розчинниках – навпаки. Структуру міцел у розчинниках різної природи можна представити так:



у полярних розчинниках



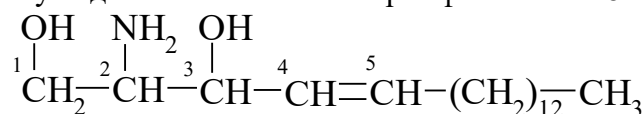
у неполярних розчинниках

Завдяки амфифільній природі фосфоліпіди можуть утворювати емульсії. Використовуються як емульгатори у хлібопекарному та кондитерському виробництві і для одержання маргаринової продукції.

### Гліколіпіди

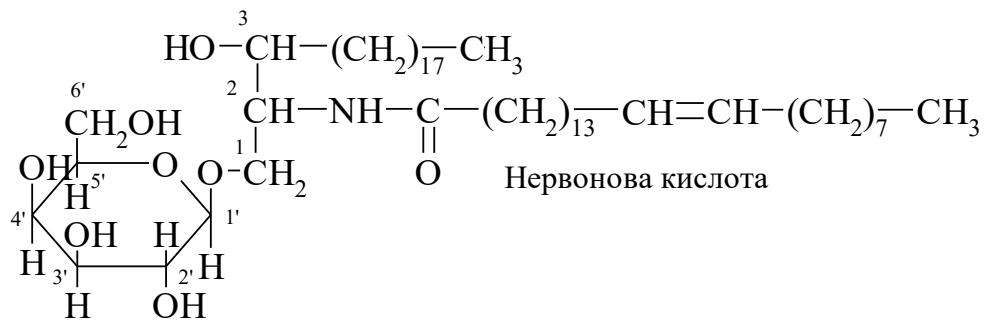
*Гліколіпіди* – сполуки, що містять залишки вуглеводів, сполучених із ліпідною основою. Виконують структурні функції, приймають участь у побудові мембран, їм належить важлива роль у формуванні клейковинних білків пшениці, які визначають хлібопекарну якість борошна. Гліколіпіди розділяють на дві основні групи: *цереброзиди* і *гангліозиди*.

В молекулах гліколіпідів роль полярного компоненту виконує не фосфат, а залишок вуглеводу (галактози, глюкози, манози або олігосахариду), з'єднаний з центральною ланкою естерним зв'язком. На відміну від гліцерофосфоліпідів, побудованих на основі гліцерину, центральною ланкою може бути двоатомний аміноспирт сфінгозин з 18 атомами Карбону:



*Цереброзиди* в значній кількості містяться в головному мозку, де виконують важливу структурну і метаболічну функції в мембранах нервових клітин. Вуглеводним компонентом їх є D-галактоза або D-глюкоза; аміноспирт – сфінгозин; нервонова (C<sub>24</sub>), церебронова CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH(OH)COOH, лігноцерінова кислоти.

Залишок сфінгозину



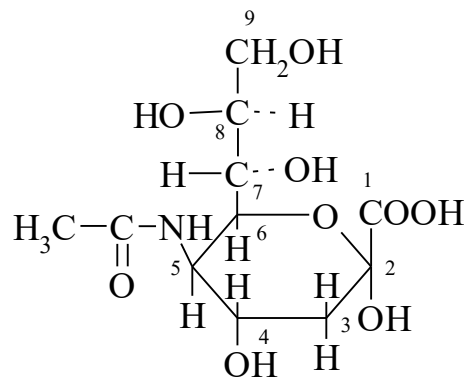
#### Галактоцереброзид (нервон)

До складу галактоцереброзиду (1'-β-D-галактопіранозил-*N*-нервоноїлсфінгозину) входить нервонова кислота, сполучена амідним зв'язком із сфінгозином, і β-D-галактоза, приєднана β-глікозидним зв'язком до гідроксилу сфінгозину при C<sub>1</sub>.

Цереброзиди – тверді речовини, що не розчиняються у воді, але розчиняються в органічних розчинниках. При кислотному гідролізі розщеплюються на складові: сфінгозини, ВКК і моносахариди.

Цереброзиди використовуються як діагностичні біопрепарати.

*Гангліозиди* містяться переважно в сірій речовині мозку, у мембранах нервових тканин і беруть участь у регуляції росту і адгезії тканин, передачі нервових імпульсів, імунологічних процесах тощо. У структурному відношенні гангліозиди подібні до цереброзидів, відрізняються тим, що замість моносахариду вони містять складний олігосахарид, до складу якого входить принаймні один залишок *N*-ацетилнейрамінової (сіалової) кислоти:



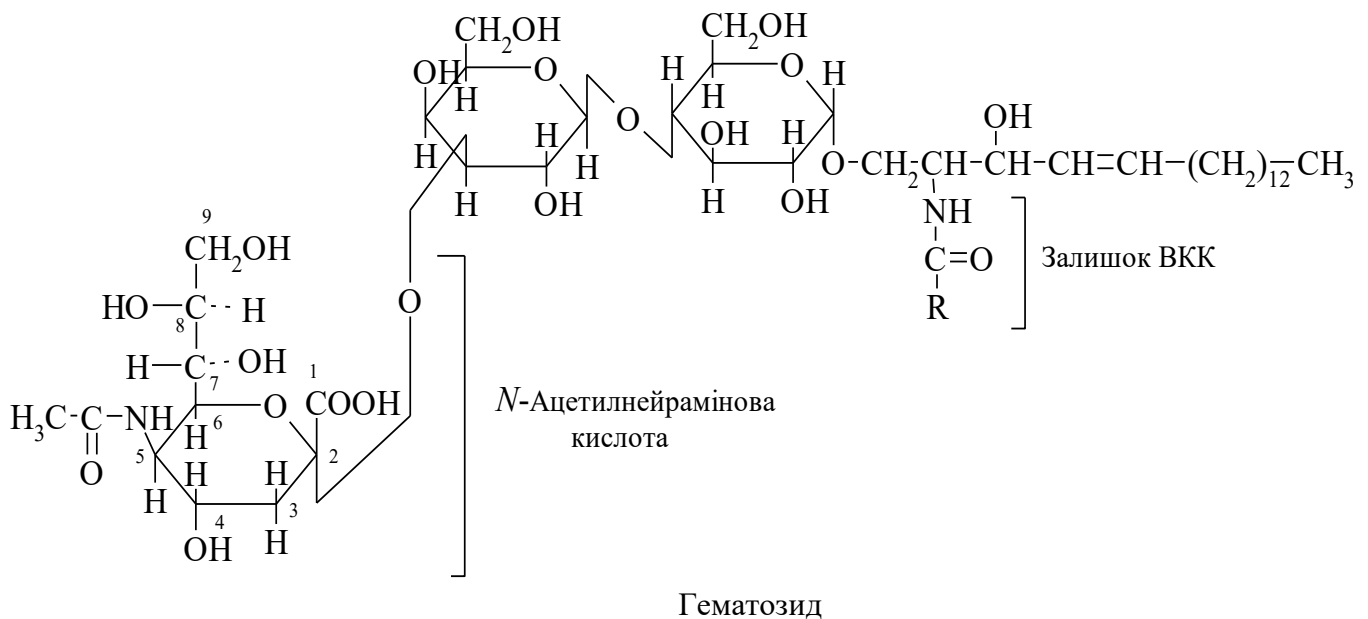
Піранозна форма  
*N*-ацетилнейрамінова (сіалова) кислота

Одним з найпростіших представників гангліозидів є гематозид, який виділено із стромы еритроцитів.

Галактоза

Глюкоза

Сфінгозин



## 5. ВІТАМІНИ

**Вітаміни** – група низькомолекулярних органічних сполук відносно нескладної будови і різної хімічної природи. Це група природних органічних сполук, об'єднаних властивостями абсолютної необхідності їх для гетеротрофного організму, в якості складової частини продуктів споживання. Вітаміни містяться в цих продуктах в дуже малих кількостях, і тому відносяться до мікронутрієнтів.

Вітаміни (від латинської *vita* – «життя») – сполуки, які необхідні організму для нормальної життєдіяльності. Вони є складовою частиною харчів, необхідних організму у невеликій кількості і приймають участь в багатьох біохімічних реакціях, виконуючи каталітичну функцію в складі активних центрів багатьох різних ферментів або виступають інформаційними регулюючими посередниками, виконуючи сигнальні функції екзогенних прогормонів і гормонів. Концентрація вітамінів в тканинах і добова потреба в них невелика, але при недостатці надходження вітамінів в організм наступають характерні і небезпечні патологічні зміни.

Більшість вітамінів не синтезуються в організмі людини і тварини. Тому вони регулярно і в достатній кількості повинні надходити в організм з продуктами харчування або у вигляді вітаміно-мінеральних комплексів і харчових добавок. Виняток складає вітамін групи К, необхідна кількість якого в нормі синтезується в товстому кишечнику людини за рахунок діяльності бактерій, і вітамін В<sub>3</sub>, який синтезується бактеріями кишечника з амінокислоти триптофану. Першоджерелами вітамінів головним чином являються рослини. Людина отримує необхідну кількість вітамінів або безпосередньо з рослинною або з тваринною їжею. З порушенням надходження вітамінів в організм пов'язані три принципові патологічні стани: нехватка вітаміну – гіповітаміноз, відсутність вітаміну – авітаміноз, надлишок вітаміну – гіпервітаміноз. Ознаки хвороби зникають при введенні в їжу тварин відсутніх в ній сполук. Відкриття вітамінів привело до зміни поглядів на харчування.

Відкриття вітамінів як незамінних нутрієнтів належить петербурзькому вченому-лікарю М.І. Луніну (1881), який експериментально довів, що для нормальної життєдіяльності організму необхідні деякі органічні речовини, що діють в занадто малих дозах.

За пропозицією К. Функа, який першим виділив з рисових висівок у кристалічному вигляді речовину, що лікує поліневрит, ці складові харчової сировини почали називати вітамінами. Назва обумовлена тим, що при хімічному дослідженні виділеної речовини в ній була знайдена аміногрупа. Оскільки ця речовина виявилася життєво важливим компонентом харчової системи, назва «амін життя» або «вітамін» стали застосовувати й до інших подібних речовин, хоча, як виявилось згодом, не всі вони містять у своєму складі азот.

## Класифікація вітамінів.

Перша класифікація вітамінів полягала в емпіричному позначенні їх латинськими літерами за відповідними групами. Наприклад, вітамін **A** (група **A**), вітамін **D** (група **D**). З часом для вітамінів однієї групи, що зустрічаються у природі разом, але мають різну хімічну будову та біологічну дію, почали додавати цифрові індекси, наприклад, вітамін **B<sub>1</sub>**, **B<sub>12</sub>** тощо. Крім того, в назвах інколи вказують хімічну природу вітамінів або їх біологічну дію з префіксом *анти-*, наприклад, вітамін **B<sub>3</sub>** – пантотенова кислота або антидерматичний, вітамін **C** – аскорбінова кислота або антицинговий (антискорбутний). Таким чином для багатьох вітамінів існує потрібна класифікація: за групою, хімічною структурою та біологічною дією.

Крім того, використовується ще й фізична класифікація вітамінів, яка розділяє їх на дві великі групи за ознакою розчинності у воді і жирах: водорозчинні та жиророзчинні вітаміни. Таке розділення вітамінів характеризує не лише фізико-хімічні властивості різних вітамінів, але й їх біологічні властивості.

До жиророзчинних вітамінів відносяться вітаміни **A**, **D**, **E**, **K**. Багато з цих вітамінів отримано в кристалічному вигляді і їх хімічна структура визначена. Вони містяться у харчових продуктах, багатих ліпідами. Ці вітаміни депонуються переважно в ліпідах біологічних мембран, а також в клітинах тканин, багатих на ліпіди (жирова тканина, печінка). До групи водорозчинних вітамінів належать аскорбінова кислота (вітамін **C**), біотин (вітамін **H**) і група вітамінів з однаковим символом «**B**»: тіамін (вітамін **B<sub>1</sub>**), рибофлавін (вітамін **B<sub>2</sub>**), ніацин (вітамін **B<sub>5</sub>**), піридоксин (вітамін **B<sub>6</sub>**), пантотенова кислота (вітамін **B<sub>3</sub>**), фолатин (вітамін **B<sub>9</sub>**), колабамін (вітамін **B<sub>12</sub>**), нікотинова кислота, холін, інозит, *n*-амінобензенова кислота, фолієва кислота. Водорозчинні вітаміни не здатні накопичуватися в будь-якій кількості про запас, тому їх потрапляння до організму з їжею має бути систематичним. Усе це визначає велику потребу у водорозчинних вітамінах, особливо, під час посиленої втрати організмом води.

Згадані вище водорозчинні та жиророзчинні вітаміни мають велике значення для науки про харчування.

На цей час В.Б. Спірічевим (2005 р.) запропоновано нову класифікацію вітамінів, яка базується на характері їх специфічних функцій.

До *першої* найчисельнішої групи входять вітаміни, з яких в організмі утворюються коферменти та простетичні групи різних ферментів. До цих вітамінів, які інколи називають *ензимовітамінами*, відносяться водорозчинні вітаміни групи **B**, а також вітамін **K**, що здійснює коферментні функції в реакції карбоксилування залишків глутамінової кислоти у ряді кальційзв'язуючих білків. До цієї ж групи може бути з певною долею умовності віднесений і вітамін **A**, що у формі ретиналя є простетичною групою зорового білка родопсину, який бере участь в процесі фото рецепції. Інша форма вітаміну **A** – ретилфосфат може виконувати функцію коферменту – переносника залишків вуглеводів (цукрів) у синтезі глікопротеїдів клітинних мембран.

*Другу* групу утворюють вітаміни – *прогормони*, активні форми яких мають гормональну активність. До них належать вітамін **D**, активний метаболіт якого 1,2,5-діоксिवітамін **D**, функціонує як гормон у процесах обміну кальцію. До цієї ж групи можна віднести і вітамін **A**, гормональною формою якого є ретиноева кислота, що відіграє важливу роль в процесах зростання та диференціювання епітеліальних тканин.

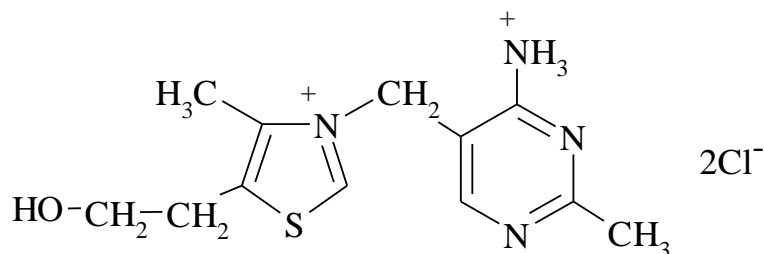
До *третьої* групи можна віднести *вітаміни-антиоксиданти*: аскорбінову кислоту (вітамін **C**) і вітамін **E** (токоферол), що входять до системи антиоксидантної захисної системи організму, яка протистоїть негативній дії активних, вільно радикальних форм кисню. В цю групу можна включити також каротин, лікопін, лютеїн та іншу каротиноїди, які незалежно від наявності або відсутності у них здатності перетворюватися на вітамін **A** мають власну, не пов'язану з цим перетворенням, антиоксидантну активність важливу для

організму. Антиоксидантну активність мають і багато біофлавоноїдів. Деякі вітаміни представлені не одним, а декількома близькими за хімічною будовою речовинами. Подібні сполуки, що відіграють одну і ту ж саму біологічну роль, але розрізняються вітамінною активністю, називаються *вітамерами*. Наприклад, вітамін **D** – кальцієферол має дві основні форми: **D<sub>2</sub>** – ергокальцієферол і **D<sub>3</sub>** – холекальцієферол. У природі також існують сполуки, які мають неідентичну, але схожу з вітамінами структуру, але спричиняють дію, яка базується на конкуренції із самими вітамінами. Такі сполуки називаються *антивітамінами*.

### Водорозчинні вітаміни

**Комплекс вітамінів В.** Як вже зазначалось, першим був виявлений водорозчинний вітамін **В**, або просто вітамін **В**. Пізніше вдалося показати, що цей вітамін складається із декількох факторів харчування, тому його тепер називають комплексом вітамінів **В**. По мірі відкриття нових факторів цього комплексу їх позначали цифровими індексами – **В<sub>1</sub>**, **В<sub>2</sub>**, **В<sub>3</sub>** і т.д.

**Вітамін В<sub>1</sub>** (тіамін, аневрин, аневрин) – гідрохлорид 4-метил-5-β-гідроокіетил-*N*-(2'-метил-4'-аміно-5'-метилпіримідилтіазол) був відкритий Х. Ейкманом у 1906 р., а в кристалічному вигляді виділив А. Віндаус з дріжджів тільки в 1931 р.



Тіаміну хлорид

Вітамін **В<sub>1</sub>** складається з двох гетероциклічних кілець – піримідину й тіазолу. У кислому середовищі тіамін стійкий навіть при 140°C. У лужному середовищі розпадається на складові та втрачає вітамінні властивості.

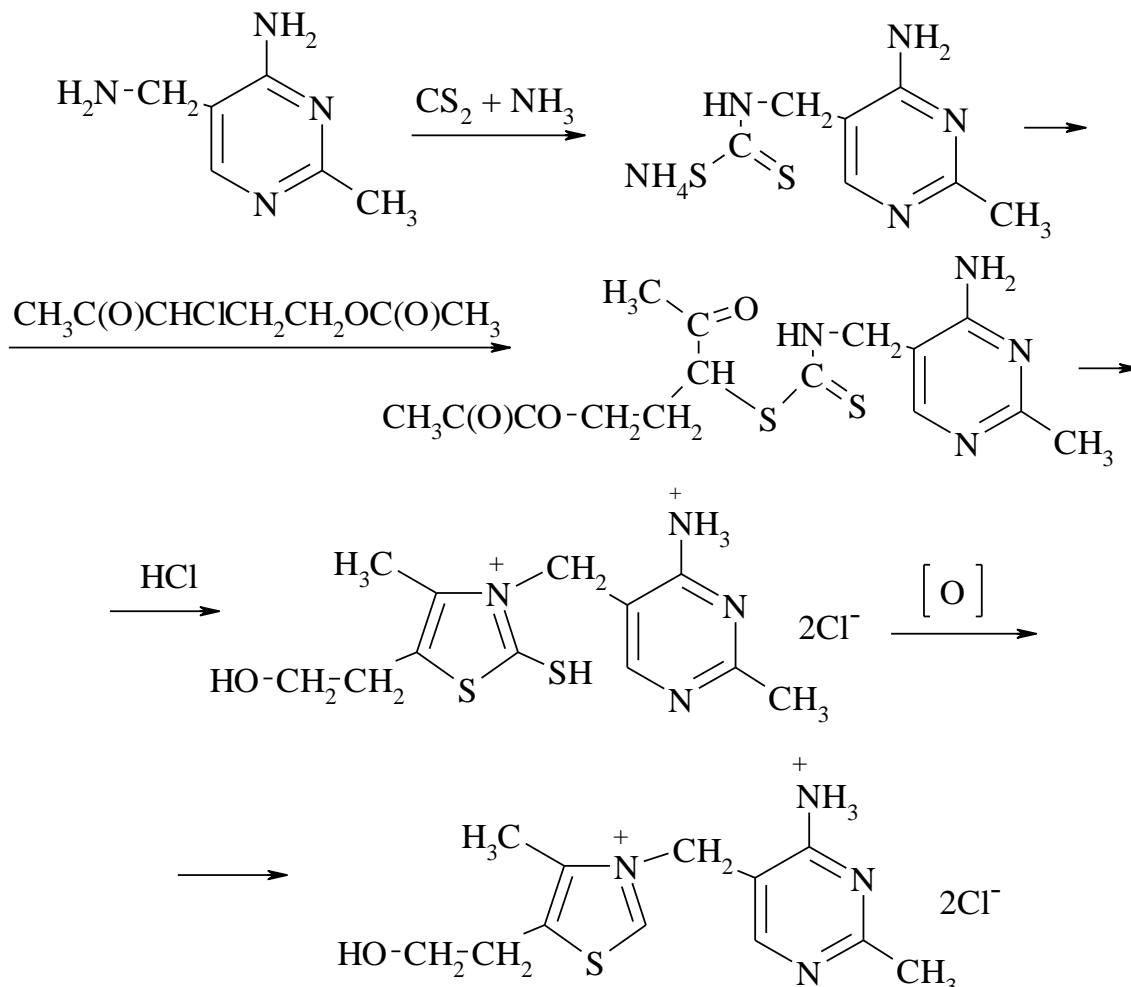
*Добова потреба людини* в цьому вітаміні 1 – 3 мг/добу. Потреба організму у вітамінах для дітей та жінок, що годують груддю складає 1 – 2 мг/добу, а точніше 1 міліграм на 1000 ккал за умови без жирової дієти. Враховуючи, що тіамін бере участь, здебільшого, у вуглеводному обміні, встановлена пряма залежність між рівнем тіаміну в їжі і кількістю вуглеводів, які було спожито. За умови збільшення останніх у дієті відповідно підвищується і потреба у тіаміні.

Таблиця 1. Вміст вітаміну **В<sub>1</sub>** у харчових продуктах

| Харчовий продукт | Вміст, мг % | Харчовий продукт           | Вміст, мг % |
|------------------|-------------|----------------------------|-------------|
| Печінка яловича  | 0,4         | Морква                     | 0,15        |
| Мозок            | 0,2         | Сухі пивні дріжджі         | 15,6        |
| Яйце куряче      | 0,3         | Проростки пшениці          | 2,0         |
| Злакові рослини  | 0,6         | Горіхи (фундук)            | 0,4         |
| Капуста          | 0,22        | Хліб з муки грубого помолу | 0,3         |

Тіамін відіграє важливу роль в процесі нормального окиснення вуглеводів в організмі. З'єднуючись з двома молекулами фосфорної кислоти, тіамін утворює кофермент кокарбоксілазу. За відсутності цього коферменту піровиноградна кислота не розщеплюється і накопичується в крові та в тканинах. Ранні симптоми дефіциту тіаміну в харчах полягають у втраті апетиту (анорексія, стомлюваності, втраті маси тіла, запорах). Тіамін стимулює апетит тільки в тому випадку, якщо анорексія виникла в наслідок його відсутності. При дефіциті тіаміну в організмі у людини розвивається специфічний патологічний стан, який називається поліневритом. Тривале вживання великих доз вітаміну **В<sub>1</sub>** може призвести до передозування, що супроводжується порушенням координації ферментних систем..

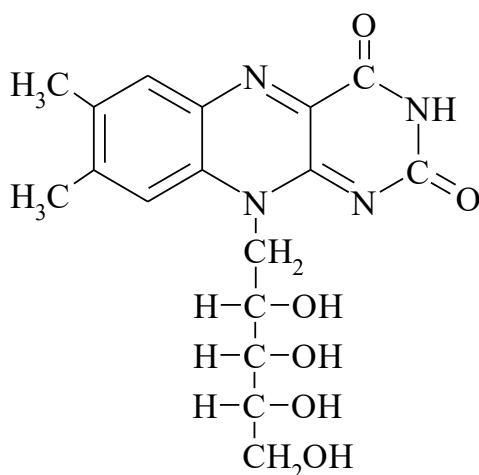
Хорошим джерелом тіаміну служать харчові продукти: пивні дріжджі, ростки пшениці, м'ясо (нежирна свинина), цільне зерно, печінка, бобові, а також молоко, овочі та фрукти. Біле борошно дуже бідне на вітамін. Для підвищення поживної цінності борошна та інших продуктів харчування до них додають синтетичний тіамін. В природі тіамін синтезується ростковими клітинами та деякими мікроорганізмами. Синтетично тіамін можна отримати за такою схемою:



Вітамін **B<sub>1</sub>** широко застосовується в медичній практиці для лікування різних захворювань. Для профілактики гіпо- і авітамінозу вітаміну **B<sub>1</sub>** використовується в комплексі з рибофлавіном (вітаміном **B<sub>2</sub>**) і нікотиною кислотою, наприклад, при вітамінізації хлібобулочних виробів.

Вітамін **B<sub>1</sub>** використовують для збагачення продуктів із риск, дитячого харчування, молока та молочних продуктів, зернових продуктів швидкого приготування. Вітамін **B<sub>1</sub>** стійкий до дії кисню, кислот, редукуючи речовин, чутливий до дії світла, температури. У лужному середовищі легко руйнується, наприклад, при додаванні лужних розпушувачів: соди, карбонату амонію. Розщеплюється і під впливом ферменту тіамінази, який міститься у сирій рибі, але руйнується при її варінні.

**Вітамін B<sub>2</sub>** (рибофлавін, вітамін росту) – 6,7-диметил-9-(1'-D-рибитил)ізоаллоксазин. Вперше рибофлавін було описано в 1879 р. як жовтий пігмент коров'ячого молока. Будову рибофлавіну встановили та підтвердили синтезом в 1935р. одночасно групи П. Каррера і Р. Куна. Рибофлавін має наступну будову: гетероциклічне кільце ізоаллоксазина жовтого кольору сполучене із залишком п'ятитомного спирту рибітола N-глікозидним зв'язком. Звідси назва – рибофлавін.



Рибофлавін.

За своєю біологічною роллю рибофлавін подібний до тіаміну, а як попередник формує флавінові коферменти і ферменти, які беруть участь в окисно-відновних реакціях, в окисненні жирних кислот, в окисному декарбоксилуванні кетокислот.

Основними джерелами рибофлавіну та його коферментних форм є молоко, овочі, печінка, нирки та дріжджі. Тваринний організм не здатний до синтезу рибофлавіну і отримує його з їжею або в результаті діяльності кишкової мікрофлори. Рибофлавін зустрічається в природі у вільному стані, але частіше у вигляді фосфорильованої похідної по первинній гідроксильній групі (рибофлавін-5'-фосфат, флавіномононуклеотид).

Добова потреба організму в рибофлавіні складає 2 – 4 мг/добу, лікувальні дози можуть досягати 5 – 19 мг/добу. Добова потреба у новонароджених – 0,4 – 0,6 мг/добу, у дітей та підлітків – 0,8 – 2,0 мг/добу.

Таблиця 2. Вміст вітаміну В<sub>2</sub> у харчових продуктах

| Харчовий продукт  | Вміст вітаміну В <sub>2</sub> , мг % |
|-------------------|--------------------------------------|
| Печінка (яловича) | 1,5                                  |
| Яйце куряче       | 0,6                                  |
| Молоко            | 0,2                                  |
| Пшениця           | 0,3                                  |
| Капуста           | 0,2                                  |
| Морква            | 0,05                                 |

Дефіцит вітаміну В<sub>2</sub> у людини призводить до зупинки росту (у дітей), зниження апетиту, схуднення, слабкості, почервоніння, свербіння та запалення очей, підвищеної світлочутливості, порушенні зору унаслідок васкуляризації рогівки, недокрив'ї, спостерігається осередкова не випадіння волосся (алопеція), себорейний лускатий дерматит біля носа, довкола рота і на тілі в цілому, свербіння та запалення шкіри зовнішніх статевих органів, депресія та деградація особи.

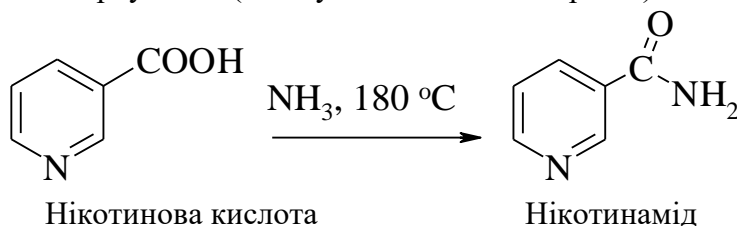
У медичній практиці застосовують вітамін В<sub>2</sub> при кон'юктивітах, виразках рогівки і катаракті, при різних захворюваннях шкіри (дерматози, нейродерміти, себорея), при отруєннях моно оксидом вуглецю, токсикозі, ураженні печінки, виснажливій м'язовій роботі. Вітамін В<sub>2</sub> застосовують для вітамінізації хлібобулочних виробів, він входить до раціону курчат для стимуляції росту, а також до комбікормів для сільськогосподарських тварин. Деяка кількість вітаміну В<sub>2</sub> потрапляє в організм людини в результаті діяльності кишкової мікрофлори.

**Вітамін РР** (ніацин, антипеларгічний вітамін) – амід ніотинової кислоти. Ніотинова кислота та її амід стали відомими ще в ХІХ ст. у зв'язку з дослідженнями нікотину та інших ніотинових алкалоїдів, а з природних джерел (дріжджі, рисові висівки)



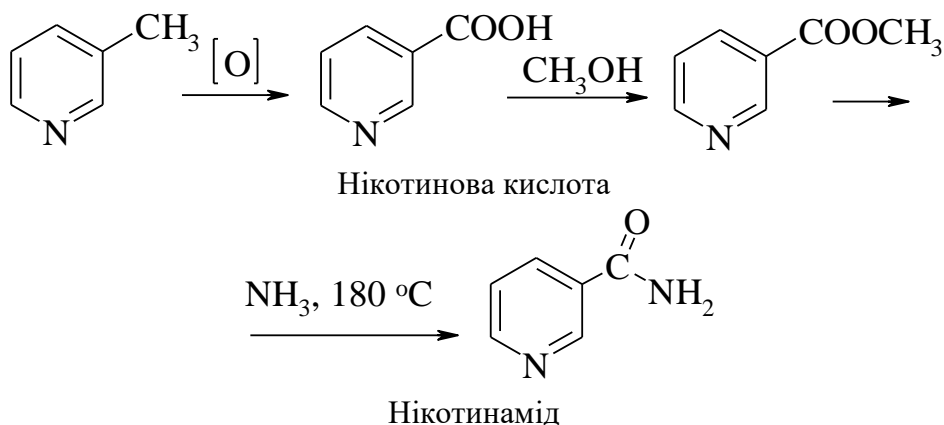
вона була виділена в 1911 – 1912 рр. К. Функом.. Відкриття вітаміну **PP** пов'язане з вивченням пелагри – захворювання шкіри. Почалися пошуки препаратів, що мають лікувальну дію. Таким препаратом виявилася нікотинава кислота, яка в 1937 році К. Ельвехером була віднесена до вітамінів. Нікотинамід було виділено в 1934 – 1935 рр. з м'язів Р. Куном та з коферментних форм вітаміну О. Варбургом і Г. фон Ейлером. Нікотинава кислота, а особливо її амід, виявляють властивості антипеларгічного вітаміну.

*Нікотинава кислота* (вітамін **B<sub>3</sub>**, β-піридинкарбонова кислота, ніацин, провітамін **PP**) – це кристалічна речовина білого кольору, яка має слабо кислий смак, майже без запаху. Вона добре розчиняється у воді (1г в 100 мл), причому в киплячій воді розчинність різко зростає (1г в 15мл). Серед інших вітамінів нікотинава кислота має найбільш високу стійкість щодо дії чинників зовнішнього середовища. Вона мало руйнується під час варіння (15 – 20%), добре виносить автоклавування, не підпадає під руйнівний вплив сонячного світла, повітря або лужних розчинів. Усі і властивості нікотинавої кислоти забезпечують її збереження в продуктах харчування (в тому числі і під час варіння).



На відміну від інших вітамінів ніацин може синтезуватися в організмі людини з незамінної амінокислоти – триптофану, якого багато в білках тваринного походження, але практично немає в рослинних білках (на утворення 1мг нікотинамиду потрібно 60 мг триптофану). Велика кількість вітаміну **PP** знаходиться в рисових і пшеничних висівках, печінці, дріжджах.

В промисловості використовується декілька синтетичних способів отримання нікотинавої кислоти та її амиду:

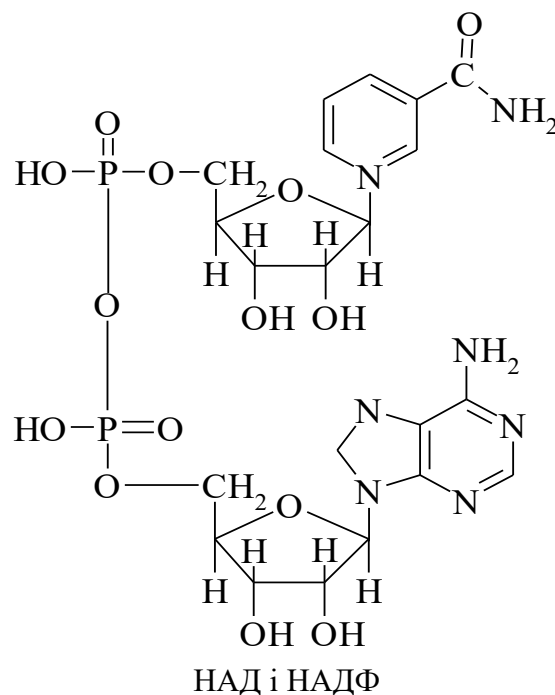


*Добова потреба* дорослої людини в цьому вітаміні 15 – 25 мг/добу, новонароджених – 3 – 8 мг/добу, дітей-підлітків – 10 – 15 мг/добу.

Таблиця 3. Вміст вітаміну **PP** у харчових продуктах

| Харчові продукти | Вміст вітаміну <b>PP</b> , мг % | Харчові продукти      | Вміст вітаміну <b>PP</b> , мг % |
|------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Печінка          | 1,5                             | Дріжджовий екстракт   | 58                              |
| Риба             | 0,6                             | М'ясо куряче          | 8                               |
| Молоко           | 0,2                             | Відбивка яловича      | 6                               |
| Пшениця          | 0,3                             | Соеві боби            | 2                               |
| Картопля         | 0,2                             | Родзинки              | 0,6                             |
| Морква           | 0,05                            | Хліб з муки цілісного | 4                               |

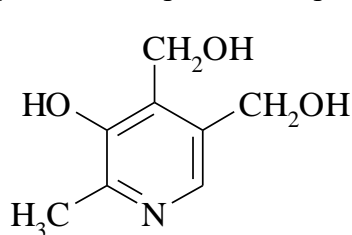
Ніацин, що надходить з їжею, всмоктується у шлунку і в тонкому кишку вику методом простої дифузії. З кров'ю він транспортується в печінку та інші тканини, де проникає всередину клітин. Причому нікотинова кислота швидше надходить до клітин ніж нікотинамід. У вільному стані ніацин присутній в клітинах у незначних кількостях. Здорова людина не дуже чутлива до дефіциту або навіть відсутності нікотинової кислоти і нікотинаміду в продуктах харчування. Оскільки провітаміном ніацину є триптофан, то нестача цієї незамінної амінокислоти в кукурудзі або сорго є причиною захворювання пелагрою там, де вони ставали основним продуктом харчування. В організмі людини триптофан перетворюється в нікотинамідаденіндинуклеотид (НАД) через ряд проміжних стадій.



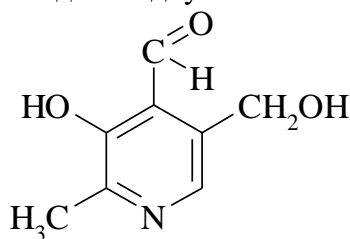
Під час використання нікотинової кислоти в клінічній практиці виявилася сильна судинорозширююча дія препарату. Ніацин використовується для лікування червоного плоского лишая, патології пародонту, запаленні губ, при медикаментозному стоматиті, невриті, невралгії. Вітамін **PP** застосовується для вітамінізації хлібобулочних виробів, а також входить до складу раціону сільськогосподарських тварин (на 1 тону корму додається 60 г вітаміну **PP**).

Вітамін **PP** добре зберігається в продуктах харчування, не руйнується під дією світла, кисню повітря, в лужних і кислих розчинах. Кулінарна обробка не призводить до значних втрат ніацину, проте частина його (до 25%) може переходити під час варіння м'яса і овочів у воду.

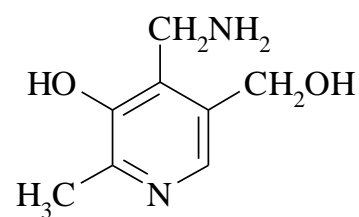
**Вітамін B<sub>6</sub>** (піридоксин, піридоксаль, піридоксамін) вперше виділено з полірованого рису в 1932 р., а його будова встановлена і підтверджена синтезом в 1939 р. Існує у трьох формах, які в організмі переходять одна в одну.



Піридоксин



Піридоксаль



Піридоксамін

Кристали піридоксаміну безбарвні з температурою плавлення 160°C, добре розчиняються у воді та деяких органічних розчинниках. Кристали піридоксину плавляться при температурі 195°C і майже не розчиняються в органічних розчинниках.

Фосфорильовані похідні піридоксину є коферментами ферментів що відіграють важливу роль у перетворенні амінокислот.

Вітамін **B<sub>6</sub>** синтезується рослинними і мікробними клітинами. Найбільша кількість його міститься в печінці, яйцях, дріжджах, моркві, молоці, фруктах.

Вітамін **B<sub>6</sub>** потрапляє в організм з їжею та всмоктується в тонкому кишку вику методом простої дифузії. З потоком крові він легко проникає всередину клітин.

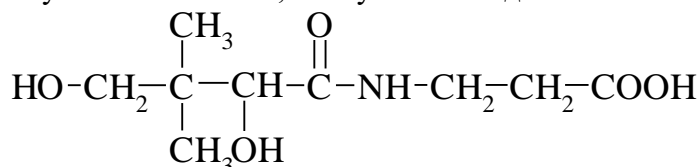
Добова потреба дорослої людини в цьому вітаміні – 3 – 4 мг/добу, новонародженого – 0,3 – 0,5 мг/добу, дітей та підлітків – 0,6 – 1,5 мг/добу.

Таблиця 4. Вміст вітаміну **B<sub>6</sub>** в деяких харчових продуктах

| Харчові продукти | Вміст вітаміну, мг % | Харчові продукти  | Вміст вітаміну, мг % |
|------------------|----------------------|-------------------|----------------------|
| Яйце куряче      | 0,12                 | Пекарські дріжджі | 2,0                  |
| Молоко коров'яче | 1,5                  | Скумбрія          | 1,03                 |
| Печінка          | 0,64                 | Горіхи (фундук)   | 0,59                 |
| Морква           | 0,53                 | Соеві боби        | 0,38                 |
| Овес             | 3,3                  | Картопля          | 0,33                 |
| Пшениця          | 3,3                  | Банани            | 0,29                 |

Відсутність піридоксину в харчах викликає захворювання шкіри у свиней, корів, псів та мавп у нерідко приводить до їх загибелі. У людини таких симптомів до цього часу не помічено.

**Вітамін B<sub>5</sub>** (пантотенова кислота) вперше виділив Р. Вільямсон в 1933 р., а в 1940 році була розшифрована хімічна структура і здійснено його синтез. За хімічною будовою пантотенова кислота є похідною β-аланіну або димером β-аланіну та 2,4-дигідрокси-3,3-диметилбутанової кислоти, сполучених амідним зв'язком:



Вітамін **B<sub>5</sub>** (пантотенова кислота)

Пантотенова кислота, або (+)-D-3-(2',4'-дигідрокси-3',3'-диметилбутириламіно)-пропанова, є термічно і хімічно нестійкою. При дії розведених розчинів кислот і лугів гідролізується на вихідні сполуки – пантолактон і β-аланін, а при нагріванні – розщеплюється.

Пантотенова кислота є гігроскопічною в'язкою олією, яка розчиняється у воді, спирті та інших полярних розчинниках. Унаслідок наявності хорального центру вона має оптичні властивості ( $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +37,5^\circ$  у воді). При цьому біологічну активність проявляє лише правообертаючий D-ізомер, а рацемат володіє 50%-ою вітамінною активністю.

Основними харчовими джерелами пантотенової кислоти для людини є печінка, ячний жовток, дріжджі зелені частини рослин. Пантотенова кислота, крім того, синтезується мікрофлорою кишечника.

Добова потреба дорослої людини становить 3 – 5 мг/добу, для новонароджених – 3 мг/добу, для дітей і підлітків – 5 мг/добу.

Таблиця 5. Вміст пантотенової кислоти у харчових продуктах

| Харчові продукти  | Вміст вітаміну, мг % | Харчові продукти    | Вміст вітаміну, мг % |
|-------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| Пекарські дріжджі | 11                   | Пшениця (проростки) | 2,0                  |

|             |      |                   |     |
|-------------|------|-------------------|-----|
| Куряче яйце | 1,3  | М'ясо куряче      | 1,2 |
| Печінка     | 5,0  | Овес              | 1,2 |
| Риба        | 2,03 | Соеві боби        | 0,8 |
| Картопля    | 1,2  | Горіхи (волоські) | 2,0 |

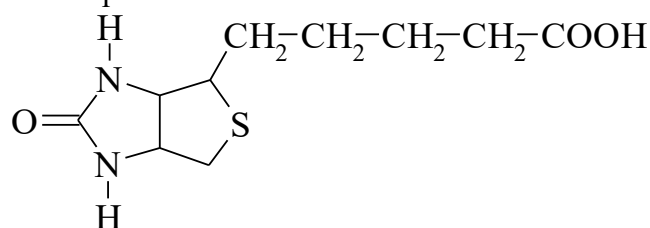
Дефіцит пантотенової кислоти в крові людей є причиною розвитку периферичного невриту. Авітаміноз призводить до втрати ваги, пошкоджень шкіри, облісіння, порушення функцій шлунково-кишкового тракту. Найбільш яскравим симптомом В<sub>5</sub>-авітамінозу у людини є оніміння пальців ніг, що супроводжується відчуттям поколювання, потім виникає пекучий біль в пальцях і підошвах, що поширюється до гомілки.

У медичній практиці пантотенова кислота використовується при порушеннях обмінних процесів, токсикозі. У дітей її використовують для лікування гіпотрофії і рахіту.

Кулінарнообробка не призводить до значного руйнування пантотенової кислоти, але до 30% її може переходити у воду під час варіння. Вона чутлива до дії кислот, основ.

**Вітамін Н** (біотин) виділив з яєчного білка і отримав у кристалічному стані у 1936 році Р. Кегль. У 1939 – 1940 рр. вийшла серія робіт П. Гіюргі, присвячена харчовому чиннику, необхідному для захисту від токсичної дії сирого яєчного білка, а також від дерматиту. Структура його була ідентифікована в 1942 р. А. Дю Віньо, який отримав цей вітамін у кристалічному стані. При цьому з'ясувалось, що біотин ідентичний вітаміну Н.

Кристали біотин безбарвні, мають форму голок і температуру плавлення 220°C, добре розчиняються в спирті і воді. Вітамін, виділений з яєчного жовтка, є α-біотином, а з молока або печінки – β-біотином. За хімічною будовою біотин є гетероциклічною сполукою. Молекула біотину складається з імідазольного і тіофенового циклів, а бічний ланцюг представлений залишком валеріанової кислоти.



Біотин

Біотин стійкий до дії кисню і карбонатної кислоти, але руйнується під дією пероксиду водню, хлоридної, нітратної кислот і лугів.

У продуктах тваринного походження біотин зв'язаний з білками, а в рослинах – знаходиться у вільному стані. Біотин, зв'язаний з білками, надходить з їжею, за допомогою протеїназ переходить у вільний стан і всмоктується в тонкому кишковоки. Під час потрапляння до крові він знов з'єднується з білками (альбуміном) і надходить у тканини. Затримується біотин, головним чином, з сечею і калом. Вільний біотин здатний утворювати нерозчинний комплекс з глікопротеїном курячих яєць – авідином. Комплекс не руйнується у шлунково-кишковому тракті, тому при споживанні сирих яєць біотин не всмоктується, хоча і міститься в харчових продуктах.

Біотин називають антисеборейним, оскільки він запобігає розвитку специфічного порушення функції сальних залоз шкіри.

Добова потреба дорослої людини в цьому вітаміні приблизно 250 мкг/добу, у дітей добова потреба складає 100 – 200 мкг/добу, причому частина його надходить з їжею, а частина синтезується мікрофлорою кишковоки.

Таблиця 6. Вміст біотину у харчових продуктах

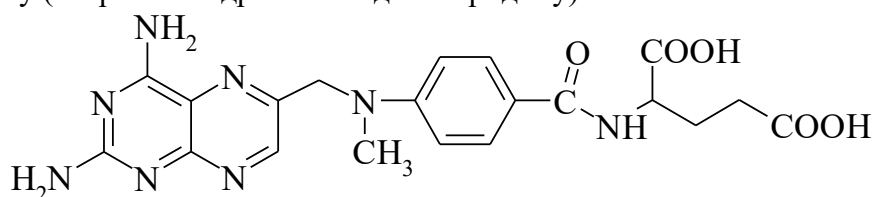
| Харчові продукти     | Вміст вітаміну, мг % | Харчові продукти | Вміст вітаміну, мг % |
|----------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| Пекарські дріжджі    | 200                  | Зелений горошок  | 35                   |
| Печінка яловича      | 200                  | Печериці         | 16                   |
| Яйця курячі (жовток) | 30                   | Цибуля зелена    | 28                   |

|            |    |                                 |    |
|------------|----|---------------------------------|----|
| Молоко     | 40 | Капуста кольорова               | 17 |
| Боби соєві | 60 | Хліб з муки<br>цілісного помолу | 6  |

Недостатність біотину у людини не виявлена. Гіповітаміноз вітаміну **Н** був відтворений у волонтерів, що отримували з їжею велику кількість білка яєць – авідину. У перший же місяць у них розвивався дерматит, що супроводжувався м'язовими болями, підвищенням рівня холестерину в крові, блювотою. Ці симптоми усуваються за допомогою біотину. Біотин входить до складу полівітамінних препаратів.

У процесі кулінарної обробки продуктів харчування біотин практично не руйнується. Використовується як стимулятор для зростання хлібопекарських дріжджів.

**Вітамін В<sub>9</sub>** (фолієва кислота, фолацин, антианемічний вітамін) – за хімічною будовою є похідною птеридину (1,3,5,8-тетразанафталену, молекулу якої можна уявити як поєднання піримідинового і піразинового циклів. Птеридиновий залишок входить до складу фолієвої кислоти у вигляді 2-аміно-4-оксоптеридину у лактамній формі, тобто у вигляді залишку птерину (птерини – гідроксипохідні птеридину).



Метотрексат

Оптично активна за рахунок асиметричного атому Карбону [  $\alpha$  ]<sup>20</sup><sub>D</sub> = +16° (7,6 г в 1 л 0,1н NaOH).

Фолієву кислоту вперше було виділено в 1938 р. з екстракту печінки. У великій кількості міститься в листі шпинату, моркві та інших овочах. В організмі людини фолієва кислота не синтезується. Потреба організму в цьому вітаміні задовольняється за рахунок надходження з продуктами харчування та синтезу мікроорганізмами кишковика.

Фолієва кислота широко розповсюджена у всіх тваринах, рослинах і мікробних клітинах. Особливо високий вміст фолієвої кислоти в листях зелених рослин і таких продуктах харчування, як печінка, зелені овочі, дріжджі. Синтетично фолієву кислоту можна отримати конденсацією 2,4,5-триаміно-6-оксипіримідину, 2,3-дигало пропіонового альдегіду і *n*-амінобензоїл-L-(+)-глутамінової кислоти.

Терміном «фолацин» об'єднують велику групу споріднених сполук, родоначальником яких є фолієва кислота. Фолацин синтезується мікробним і рослинними клітинами. Основними джерелами фолатів є дріжджі, бобові рослини, салат, капуста.

Добова потреба у вітаміні **В<sub>9</sub>** для дорослої людини становить 0,5 – 1,0 мг/добу і, здебільшого, поповнюється за рахунок його синтезу мікрофлорою кишківника. У новонароджених ця величина складає 0,04 – 0,05 мг/добу, у дітей і підлітків – 0,1 – 0,3 мг/добу.

Таблиця 7. Вміст фолацину у харчових продуктах

| Харчові продукти | Вміст вітаміну, мг % | Харчові продукти  | Вміст вітаміну, мг % |
|------------------|----------------------|-------------------|----------------------|
| Дріжджі          | 400                  | Апельсин          | 31                   |
| Квасоля          | 150                  | Соеві боби        | 370                  |
| Петрушка         | 116                  | Проростки пшениці | 331                  |
| Зелена цибуля    | 100                  | Горох             | 180                  |
| Чорна смородина  | 150                  | Шпинат            | 150                  |
| Сир              | 33                   | Горіхи            | 48                   |
| Банани           | 33                   |                   |                      |

Вітамін **В<sub>9</sub>** відіграє важливу роль в синтезі пуринових та піримідинових нуклеотидів, а отже, нуклеїнових кислот і білка. Істотну роль в метаболічних процесах відіграють також

окремі фрагменти фолієвої кислоти, зокрема, пара-амінобензенова кислота, яка є чинником росту для мікроорганізмів, водоростей, рослин, крім того, вона бере участь в пігментації волосся у ссавців. *Дефіцит фолацину* в їжі або порушення його всмоктування призводять до розвитку мікроцитарної анемії саме у зв'язку з порушенням біосинтезу пуринових нуклеотидів й тімидилової кислоти. Це викликає пригнічення біосинтезу ДНК, білків і розмноження кровотворних кліток з коротким періодом життя (еритроцити, тромбоцити тощо). При дефіциті фолацину у вагітних також порушуються процеси біосинтезу ДНК і білків, що призводить до виникнення вад плоду, зниження метаболізму в структурах головного мозку.

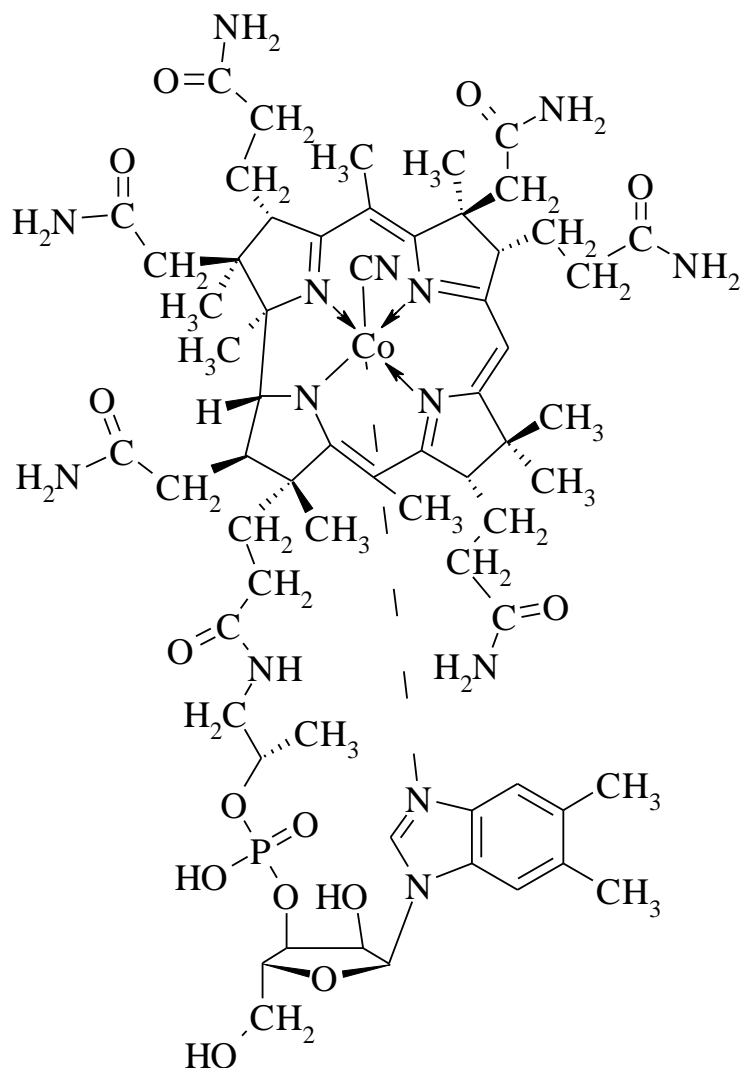
Якщо дитину вигодовують виключно молоком або молочними продуктами в період від 6 місяців до 2-х років, анемія часто супроводжується цингою. У дітей великі дози вітаміну **В<sub>9</sub>** можуть викликати диспепсію, підвищення збудливості ЦНС. Тривале вживання великих доз вітаміну **В<sub>9</sub>** не рекомендується через можливість зниження в крові вмісту вітаміну **В<sub>12</sub>**.

Антивітаміном фолієвої кислоти є аміноптерин. Він відрізняється від фолієвої кислоти тим, що ОН-група в положенні 4 заміщена на NH-групу. Аміноптерин та інші менш токсичні похідні фолієвої кислоти мають протилежну дію: гальмують біосинтез нуклеїнових кислот, білків, розмноження клітин, у тому числі й пухлинних.

Фолієва кислота руйнується при термообробці, дії світла. При пастеризації молока втрачається 75% фолієвої кислоти. Легко руйнується в овочах при їх переробці (до 90%). Проте в м'ясопродуктах і яйцях вона більш стійка. При кулінарній обробці м'яса її втрати невеликі.

**Вітамін В<sub>12</sub>** (ціанкобаламін). Ціанкобаламіни є групою речовин, що відповідають властивостям вітаміну **В<sub>12</sub>**. Вперше цей вітамін був отриманий в кристалічному вигляді в 1948 р. Е. Рікетсом і Е. Смітом, а в 1961 – 1971 рр. хімік-органік Р.Б. Вудворд здійснив синтез вітаміну **В<sub>12</sub>**. Його кристали темно-червоного кольору добре розчинні у воді і не розчиняються в органічних розчинниках. **В<sub>12</sub>** чутливий до дії світла – під дією світла ціанкобаламін переходить в оксикобаламін.

**Кобаламін** – єдиний з вітамінів містить у своєму складі метал – іон кобальту. Хімічна будова вітаміну **В<sub>12</sub>** дуже складна: він складається з двох частин – найважливіша з яких корзинний гетероцикл, з яким координаційно пов'язаний іон кобальту. Вітамін **В<sub>12</sub>** не синтезується ні рослинами, ні тваринами. Його синтезують лише деякі види мікроорганізмів, Молекула вітаміну **В<sub>12</sub>** складається з так званої планарної групи, яка містить відновлені піррольні кільця з атомом кобальту в центрі, і розташованих перпендикулярно до неї двох нуклеозидних груп, які мають диметилбензімідазол та аденін, як азотисті основи та L-D-рибофуранозу як вуглевод.



### Вітамін В<sub>12</sub>

Добова потреба дорослих становить 2 – 4 мкг, для новонароджених – 0,3 – 0,5 мкг, для дітей і підлітків – 1,5 – 3,0 мкг.

Таблиця 8. Вміст вітаміну В<sub>12</sub> у деяких харчових продуктах

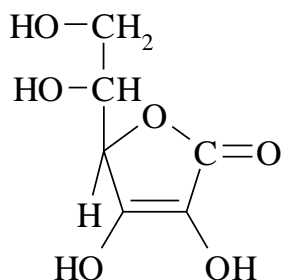
| Харчові продукти | Вміст вітаміну, мкг % | Харчові продукти | Вміст вітаміну, мкг % |
|------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
| Печінка свиняча  | 26                    | Свинина          | 2                     |
| Нирки свинячі    | 15                    | Яловичина        | 2                     |
| Риба             | 2,0                   | Скумбрія         | 6                     |
| Баранина         | 2                     | Сир              | 1,1                   |
| Яйце куряче      | 1,1                   | Молоко незбиране | 0,4                   |

Авітаміноз В<sub>12</sub> виникає не як наслідок недостатнього потрапляння кобалоїну з їжею, а в результаті того, що він не засвоюється в кишковикі. Нестача вітаміну В<sub>12</sub> призводить до порушення утворення еритроцитів та лейкоцитів, при цьому вражаються бокові стовпи спинного мозку, у частини хворих можливі зміни психіки: занепокоєння, дезорієнтація, депресія, психози.

У медичній практиці вітамін В<sub>12</sub> використовують для лікування деяких видів анемії, причому найбільший ефект виявляється при поєднаному його вживанні з фолієвою кислотою, а також при ураженнях спинного мозку та периферичних нервів, природжених порушеннях обміну вітаміну В<sub>12</sub>. Крім того, застосовують при захворюваннях печінки, нервової системи, шкіри, для лікування поліартритів, ревматизму.

У сільському господарстві вітаміном **V<sub>12</sub>** збагачують корми. Руйнується він при тривалій дії світлових променів, в кислому і лужному середовищі; термостабільний.

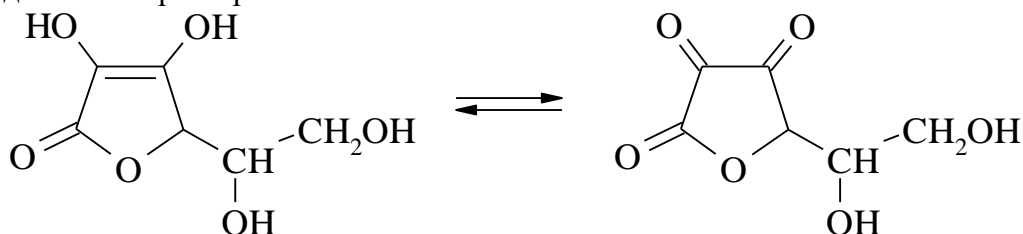
**Вітамін С** (L-аскорбінова кислота,  $\gamma$ -лактон-2,3-дегідро-L-гулонової кислоти) – безбарвні кристали, Тпл. 190 – 192°C (з розпадом), добре розчиняються у воді і майже нерозчинні в органічних розчинниках.



Аскорбінова кислота

Аскорбінова кислота має два асиметричні атоми Карбону і є оптично активною сполукою, утворюючи чотири оптичні ізомери та два рацемати. Найбільш активним стереоізомером є L-аскорбінова кислота. Вона є досить сильною кислотою: кислотний характер обумовлений наявністю двох зворотно дисоціюючих фенольних гідроксилів.

Одна з основних властивостей аскорбінової кислоти – це здатність до зворотних окисно-відновних перетворень.



L-Аскорбінова кислота

L-Дегідроаскорбінова кислота

Здавна була відома корисна дія соків і напоїв деяких рослин на людський організм, насамперед з плодів шипшини, ягід чорної смородини, горобини, із фруктів, свіжих овочів, хвої, червоного перцю. Згодом з'ясувалося, що це зумовлено наявністю в таких рослинах аскорбінової кислоти або вітаміну С.

Відкриття вітаміну С пов'язане з лікуванням цинги, захворюванням обумовленим дефіцитом свіжих овочів у харчовому раціоні. Назва походить від здатності ефективно лікувати цингу (скорбут) від  $\alpha$ -анти та англ. *Scorbut* – *цинга*. Вперше аскорбінову кислоту в кристалічному стані виділив М. Безсонов (1922 р.) із соку капусти, а її хімічну будову встановили Р. Херберт, Е. Хорст, Г. Елер (1933 р.) завдяки синтезу її з L-ксилози. Більшість тварин (жуйні, шури, птиці) здатні синтезувати аскорбінову кислоту, інші – морські свинки, мавпи, люди – отримують її лише з їжею. Вітамін С наявний в багатьох тканинах тваринного організму та мікробних клітинах.

*Добова потреба* у вітаміні С складає для дорослої людини 80 – 100 мг, для новонароджених – 20 – 30 мг, для дітей і підлітків – 30 – 80 мг. Головним природним постачальником вітаміну С є свіжі овочі і фрукти, особливо такі як перець і плоди цитрусових – лимон, апельсини, грейпфрути, але багато його в тваринних тканинах, оскільки більшість тварин можуть біосинтезувати аскорбінову кислоту. Багато аскорбінової кислоти міститься в помідорах, свіжій капусті, полуницях. Бідні вітаміном С зернові, м'ясо, яйця і молоко.

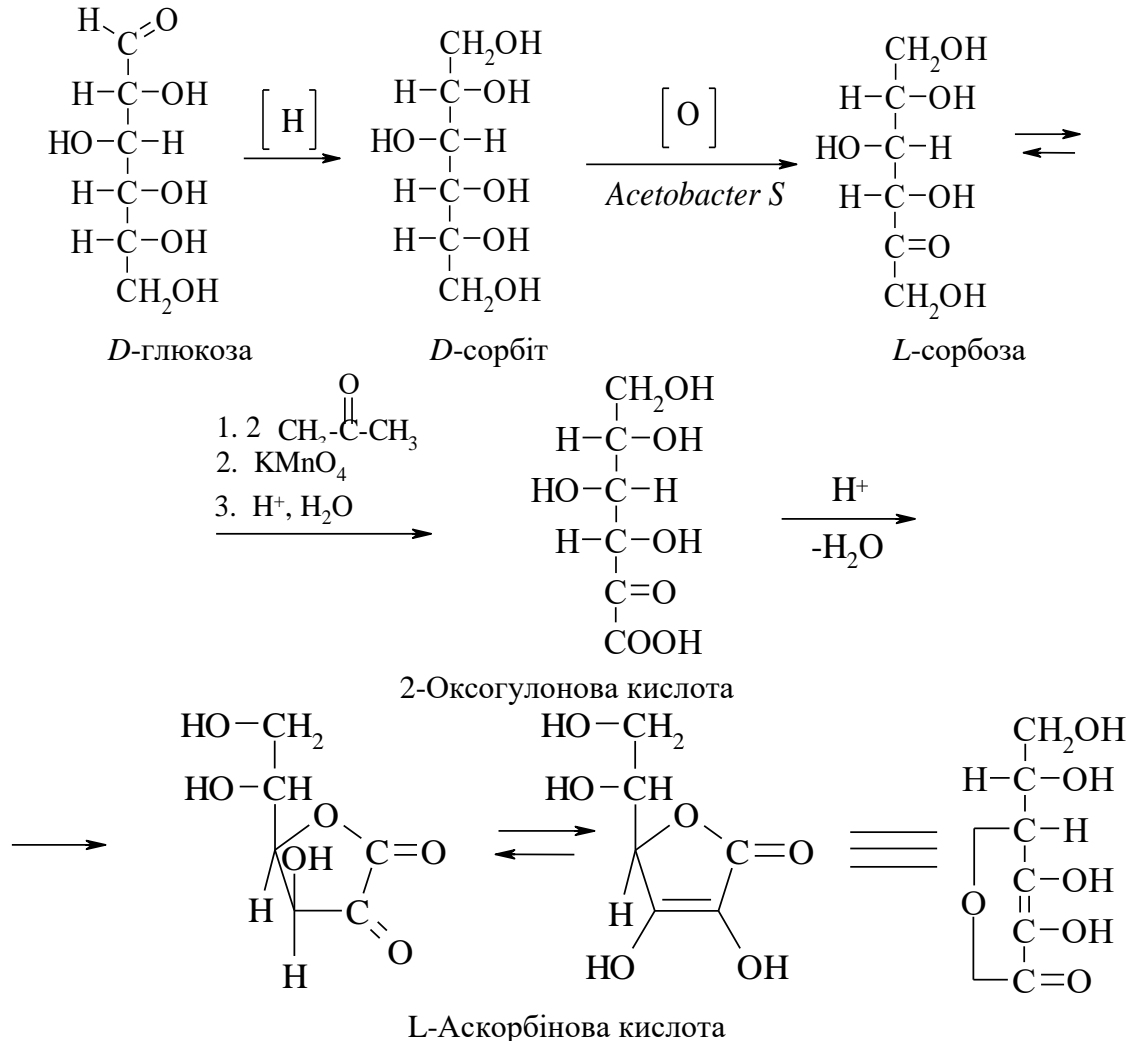
Таблиця 9. Вміст вітаміну С у деяких харчових продуктах

| Харчові продукти | Вміст вітаміну, мкг /100г | Харчові продукти | Вміст вітаміну, мкг/100г |
|------------------|---------------------------|------------------|--------------------------|
| Плоди шипшини    | 2000 – 4500               | Капуста          | 30 – 40                  |
| Горіх грецький   | До 3000                   | Картопля молода  | 20 – 40                  |



|                      |           |                |           |
|----------------------|-----------|----------------|-----------|
| (неспілий)           |           |                |           |
| Смородина чорна      | 100 – 400 | Томати         | 20 – 40   |
| Перець червоний      | 100 – 400 | Яблука         | 5 – 40    |
| Кріп                 | 135       | Цибуля зелена  | 16,5 – 33 |
| Полуниця             | 60        | Виноград       | 0,4 – 12  |
| Цитрина              | 55        | Цибуля (ріпка) | 2 – 10    |
| Печінка та селезінка | 20 – 50   | Молоко         | 0,7 – 2,6 |
| Мандарини            | 25 – 45   | М'ясо          | 0,9       |

В промисловості L-аскорбінову кислоту одержують з D-глюкози, при відновленні якої утворюється D-сорбіт, який при взаємодії з ацетоном переводять в діацетон-L-сорбозу. При окисненні останньої утворюється діацетон-2-кето-L-гулонова кислота, енолізацією і лактонізацією (проходить одночасно) якої отримують аскорбінову кислоту.



Виділення L-аскорбінової кислоти у вигляді її концентратів із рослинної сировини практикується в меншій мірі.

При повному окисненні аскорбінова кислота перетворюється на 2,3-дикетогулонову та треонову кислоти. Частково вітамін С виводиться з організму з сечею у незмінному вигляді.

Вітамін С у природних умовах існує в трьох формах: аскорбінова кислота, дегідроаскорбінова кислота та аскорбіген (комплекс аскорбінової кислоти з білком), і всі вони беруть участь в багатьох біохімічних реакціях клітинного метаболізму. Аскорбінова кислота бере участь в обміні заліза: у кишковику забезпечує відновлення тривалентного заліза в двовалентне, що є обов'язковою умовою його всмоктування; вивільняє залізо із зв'язаної транспортної форми в крові, що прискорює його потрапляння до тканин. Аскорбінова кислота бере участь в метаболічному розщепленні тирозину, лізину, в процесах

гідроксилування, які необхідні для побудови фібріального колагену (білки, що утворюють довгі нитки – фібри, наприклад, волосся).

*Дефіцит вітаміну С* може бути екзогенним через дефіцит аскорбінової кислоти в їжі та ендогенним, зумовленим порушенням процесів всмоктування і функціонування її в організмі. За умови дефіциту вітаміну С знижується можливість використання запасів заліза для синтезу гемоглобіну в клітинах кісткового мозку і участь фолієвої кислоти в утворенні кровотворних кліток. Усе це призводить до анемії.

У медичній практиці вітамін С застосовується для лікування гіповітамінозу, стимуляції кровотворення разом із фолієвою кислотою, вітаміном В<sub>12</sub> і залізом, інфекційних захворюваннях, хворобі печінки і нирок, при гострих захворюваннях дихальних шляхів, кровоточивості ясен, а також для стимуляції регенеративних процесів та при ураженнях сполучної тканини.

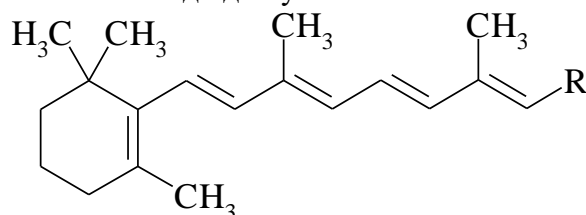
Аскорбінова кислота є антидотом при отруєнні аніліном або оксидом вуглецю. Вітамін С застосовується індивідуально або у складі різних полівітамінних препаратів. У маленьких дітей С-авітаміноз виявляється хворобливістю кінцівок, занепокоєнням або апатією, зниженням кількості гемоглобіну, лейкоцитів і тромбоцитів у крові.

Вітамін С у крайній нестійкий, легко руйнується киснем повітря за наявності слідів заліза і міді, стійкіший в кислому середовищі, ніж у лужному, мало чутливий до світла. Значна частина аскорбінової кислот розпадається або втрачається під час кулінарної обробки продуктів харчування. Через нестійкість його вміст в овочах і плодах при її зберіганні швидко знижується. Виключення – свіжа і квашена капуста. Від 70 до 90% вітаміну С, що міститься в капусті та в зелених овочах, розпадається при їх 30-хвилинному нагріванні у киплячій воді. Ще більші втрати вітаміну викликає бікарбонат натрію, який часто додають для збереження зеленого забарвлення овочів. Вітамін С використовується для збагачення соків, водорозчинних напоїв, сухих сніданків, молока, як хлібопекарський поліпшувач, для збереження кольору м'ясних продуктів разом із нітратами та нітридами.

#### Жиророзчинні вітаміни.

**Вітамін А** (ретинол) – кристалічна речовина, розчинна в жирах і органічних розчинниках, не розчинна у воді. Став першим з відкритих вітамінів, тому його сполуку стали позначати буквою А у відповідності з алфавітною номенклатурою. Вперше вітамін А був виділений з моркви, тому від англійського *carrot* (морква) пішла назва групи вітамінів А – каротиноїди.

За рахунок подвійних зв'язків активно реагує з галогенами (знебарвлює бромну воду), розчином перманганату калію. Концентрована хлоридна кислота швидко руйнує ретинол, у відсутності оксисену ретинол стійкий до дії лугів.



R=CH<sub>2</sub>OH – Ретинол (вітамін А<sub>1</sub>)

R=CHO – Ретиналь

R=COOH – Ретиноєва кислота (вітамін А<sub>2</sub>)

За хімічною будовою вітамін А<sub>1</sub> є циклічним ненасиченим спиртом, який складається з циклогексенового фрагменту β-іону та двох ланок ізопрену і має повну назву 9,13-діетил-7-(1,1,5-триметил-5-циклогексен-6-іл)-7,9,11,13-нонатетраєн-15-ол. Усі π-зв'язки ретинолу, як і всіх інших вітамінів групи А, окрім 11-*цис*-ретиналю, мають *транс*-конфігурації.

Таблиця 10. Вміст вітаміну А у тваринних і рослинних продуктах

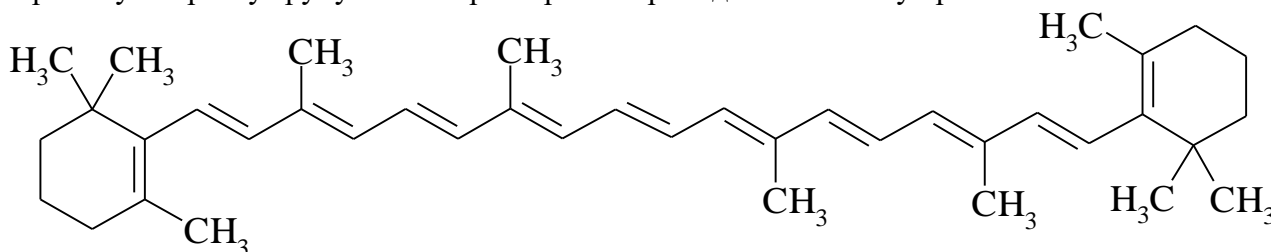
| Рослинний продукт | Кількість вітаміну А, мг % | Тваринний продукт | Кількість вітаміну А, мг % |
|-------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|
|-------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|

|                 |         |                  |      |
|-----------------|---------|------------------|------|
| Шпинат          | 37      | Печінка          | 254  |
| Морква          | 11      | Яйце куряче      | 10   |
| Томат           | 7,2     | Масло вершкове   | 7,5  |
| Капуста         | 5-7     | Молоко коров'яче | 1    |
| Диня            | 2,1-6,2 | Сир              | 3,25 |
| Перець червоний | 1,75    | Риб'ячий жир     | 19   |

Власне вітамін А міститься лише в тваринних продуктах( печінка, риб'ячий жир, вершкове масло тощо). У рослинній їжі містяться каротиноїди – провітамін А (*альфа*- і *бета*-каротин, лютеїн, лікопен, зеаксантин тощо). Всього відомо близько 500 каротиноїдів. Найбільш відомим каротиноїдом є *бета*-каротин (у печінці він перетворюється на вітамін А в результаті окиснення). Вітамін А<sub>2</sub> відрізняється від ретинолу наявністю додаткового подвійного зв'язку в β-іоновому кільці.

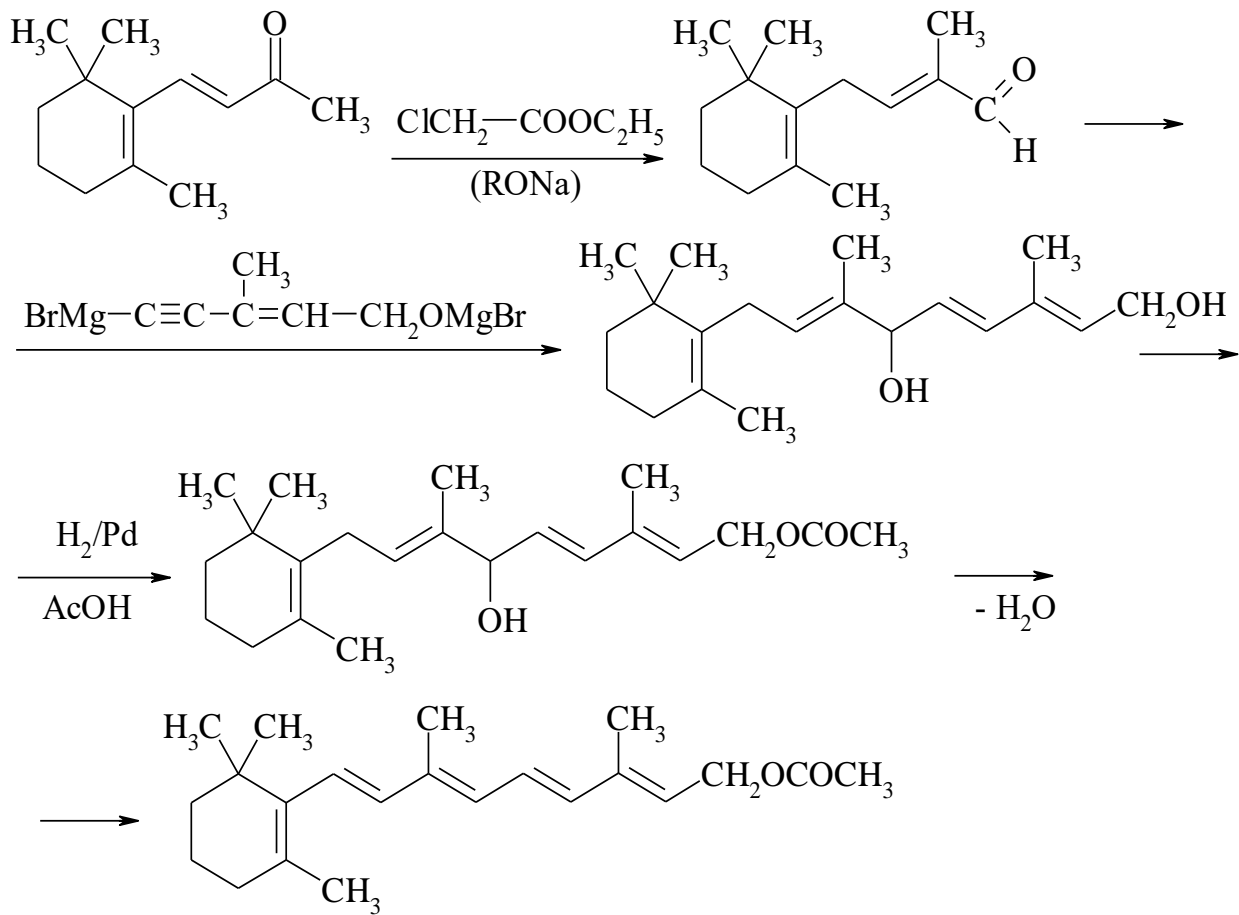
Добова потреба дорослої людини у вітаміні А складає 1,5 мг, новонародженого – 0,5 мг, дітей і підлітків – 0,5 – 1,5 мг.

Вітамін А потрапляє в організм як у вільному стані так і у етерифікованому вигляді. В організмі тварин пігменти α-, β-, γ-каротини і крептоксантин перетворюються у вітамін А внаслідок ферментативного розщеплення переважно β-каротину. В хімічному відношенні він є половиною молекули β-каротину з окисненим кінцевим атомом Карбону, що утворив первинну спиртову групу. Таке перетворення проходить в живому організмі.

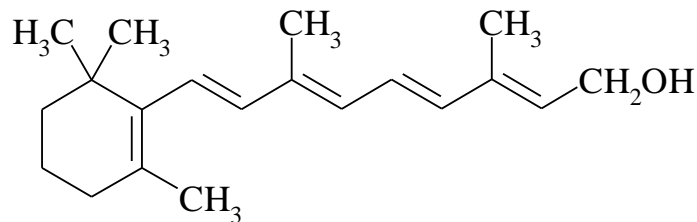


β-Каротин

Синтетичний ретинол в промисловому масштабі отримують ацетату або пальмітату за такою схемою:

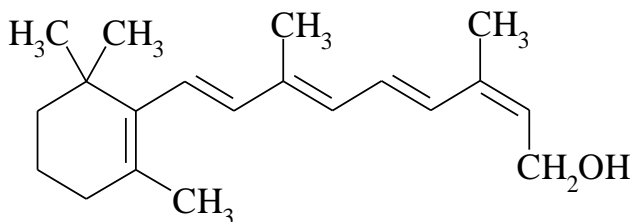


Другим відомим вітаміном цієї групи є вітамін А<sub>2</sub> (3,4-дегідроретинол наявністю подвійного зв'язку в положенні С<sub>3</sub>):

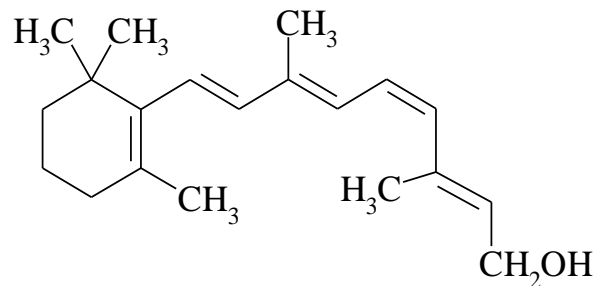


Вітамін А<sub>2</sub>

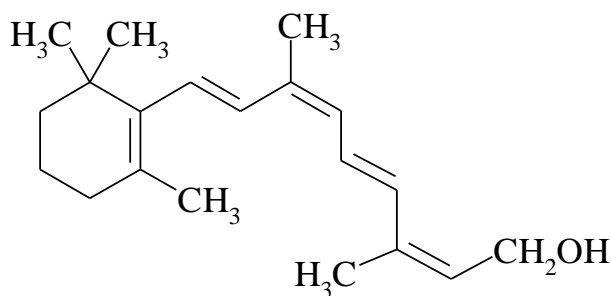
Вітамінна активність дегідроретинолу в 2 – 3 рази менша ніж ретинолу (вітаміну А<sub>1</sub>). Вітаміни групи А<sub>1</sub> існують у вигляді оптичних ізомерів, але тільки сполуки з *транс*-конфігурацією проявляють фізіологічну активність, *цис*-ізомери такою активністю не володіють.



13-*Цис*-ретинол

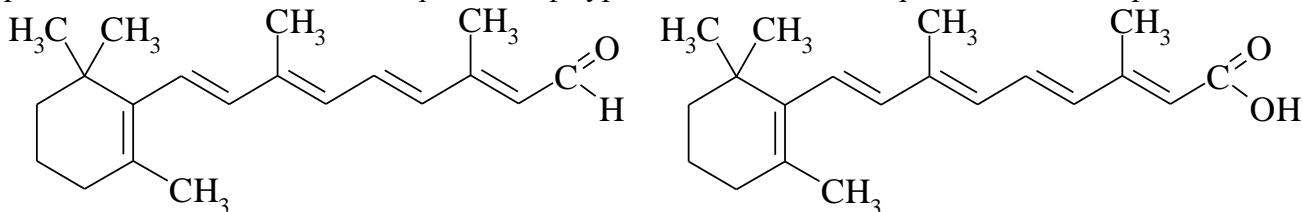


11-*Цис*-ретинол



9-Цис-ретинол

Крім вітамінів  $A_1$  і  $A_2$  вітамінну активність проявляють також 3,4-дегідроретиналь, ретиноєва кислота з повною *trans*-конфігурацією, відповідні жирнокислотні естери.



3,4-Дегідроретиналь

Ретиноєва кислота

При *дефіциті вітаміну А* спостерігається затримка росту та ряд інших специфічних симптомів. Вітамін **А** часто ще називають антиінфекційним вітаміном, оскільки він перешкоджає проникненню інфекції та її розповсюдженню в організмі. Дія вітаміну полягає в тому, що він безпосередньо знищує шкідливі організми, а в тому, що підтримує нормальний стан слизових оболонок. Відсутність вітаміну **А** приводить також до безпліддя, що викликається враженням слизових оболонок статевих шляхів. Однією з ознак відсутності вітаміну **А** є порушення адаптації до темряви, так звана «*куряча*» або «*нічна*» сліпота.

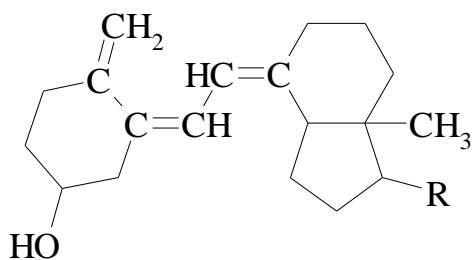
Не менш важка картина розвивається і при гіпервітамінозі у зв'язку з передозуванням вітаміну. При цьому спостерігається гальмування багатьох синтетичних процесів, що супроводжуються зниженням ваги, втратою апетиту, підвищенням вмісту ліпідів та холестеролу в крові, спостерігається випадання волосся, порушується мінеральний обмін. При цьому спостерігається процес демінералізації кісток.

У разі тривалого вживання (3 – 6 місяців) підвищених кількостей ретинолу (75 – 500 мг/ на добу) у дітей від 1 до 4 років спостерігається відсутність апетиту, швидка збудливість та інші. Незабаром після відміни препарату ці явища починають зникати.

У медичних цілях використовують природні і синтетичні препарати вітаміну **А** для лікування гіпо- та авітамінозі, інфекційних і простудних захворювань, уражень шкіри, захворювань очей, захворювань органів травлення, для профілактики каменеутворення в жовчних і сечовивідних шляхах, підвищеної функції щитоподібної залози. Можливе вживання вітаміну **А** як засобу профілактики у людей, робота яких пов'язана з напруженою зору, для стимуляції зростання і розвитку у дітей, посилення регенерації тканин, що погано гояться, підвищення опірності інфекціям та для профілактики безпліддя.

Ретинол легко окислюється та руйнується під дією світла просто неба. При кулінарній обробці руйнується до 30% вітаміну **А**.

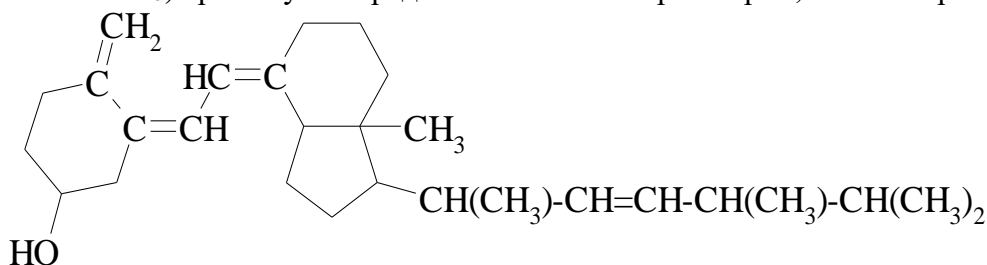
**Вітамін D** (кальциферол). До вітамінів групи **D** (кальциферолів) належать жиророзчинні речовини, близькі за хімічною будовою, які виявляють антирахітну дію. Найактивнішими серед них ергокальциферол (вітамін **D<sub>2</sub>**) і холекальциферол (вітамін **D<sub>3</sub>**).



R=—CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>) — Холекальциферол (вітамін D<sub>3</sub>);

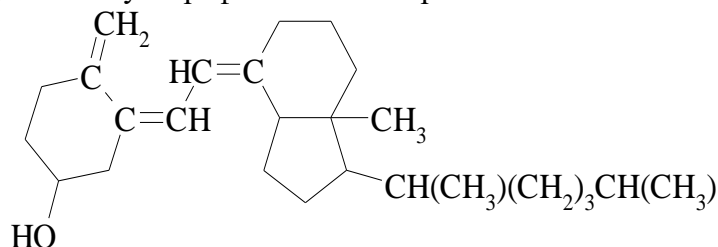
R=—CH(CH<sub>3</sub>)-CH=CH-CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — Ергокальциферол (вітамін D<sub>2</sub>)

Ще у XVII столітті було відоме захворювання рахіт, яке виліковувалося деякими продуктами харчування, у тому числі, риба'чим жиром. Пізніше вчені виявили вплив сонячного світла на це захворювання. У 1924 р. було встановлено, що в їжі під дією ультрафіолетового опромінення відбувається активація якихось антирахітичних чинників. Суміші цих речовин ідентифікували як стерини. У 1932 р. А. Віндаус після опромінення ергостерину з дріжджів отримав речовину, що має антирахітичну дію і називається ергокальциферолом або вітаміном D<sub>2</sub>. У 1936 р. з риба'чого жиру був виділений препарат, названий вітаміном D<sub>3</sub>, причому попередником його є не ергостерин, а холестерин.



Вітамін D<sub>2</sub> (ергокациферол)

Антирахітичний вітамін D представлений двома вітамерами — вітаміном D<sub>2</sub> (ергокациферолом) і вітаміном D<sub>3</sub> (холекальциферолом). Вони утворюються з попередників — провітамінів при дії на них ультрафіолетового опромінення.

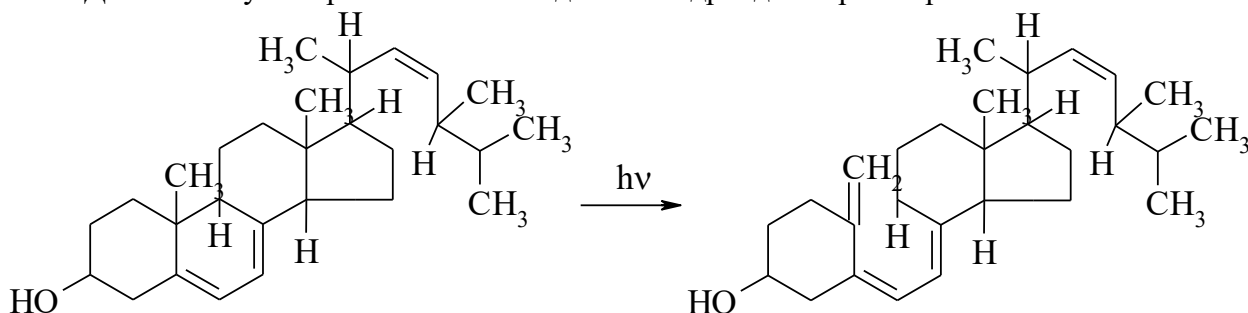


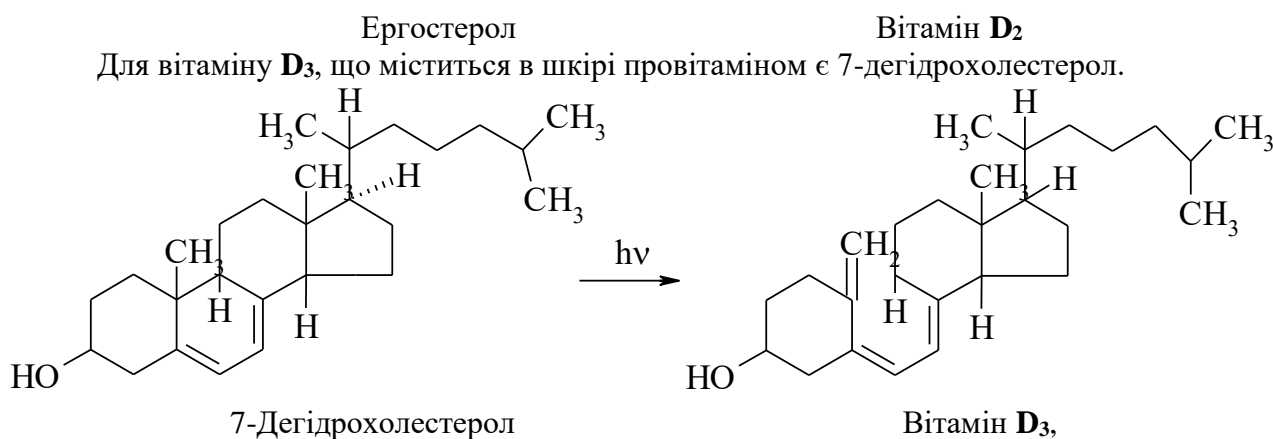
Вітамін D<sub>3</sub>(холекальциферол)

Ергокальциферол вважається вітаміном рослинного походження, а холекальциферол тваринного.

Вітаміни групи D схожі за будовою та властивостями, є безбарвними кристалами, вони оптично активні, добре розчиняються в ацетоні та нерозчинні у воді. Температура плавлення складає 120 і 90°C відповідно, максимум поглинання в ультрафіолеті при λ= 265 нм.

Для вітаміну D<sub>2</sub> провітаміном є виділений з дріжджів ергостерин.





Провітаміни групи **D** широко розповсюджені в природі. Особливо багато їх в печінці риб і тварин, вершковому маслі, яйцях, молоці.

Добова потреба в цьому вітаміні для дорослих складає 2,5 мкг, для новонароджених – 10 мкг, для дітей і підлітків – 12,5 мкг.

Слід зазначити, що ні ерго-, ні холекальциферол біологічно не активні і не можуть виконувати свої регуляторні функції. Їх біологічно активні форми утворюються в ході метаболізму.

Таблиця 11. Вміст вітаміну **D** в продуктах харчування

| Харчовий продукт | Вміст вітаміну <b>D</b> , мкг/ г |
|------------------|----------------------------------|
| Печінка скумбрії | 1400                             |
| Печінка камбали  | 80                               |
| Печінка тріски   | 3,0                              |
| Печінка яловича  | 0,025                            |
| Яйце куряче      | 0,05                             |
| Масло вершкове   | 0,03                             |

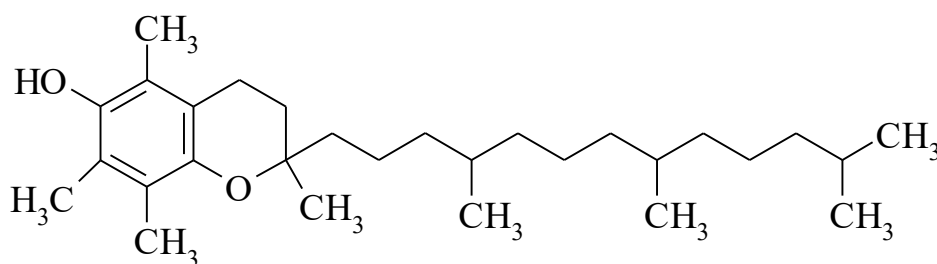
Промислове виробництво вітаміну **D<sub>2</sub>** полягає у фотоізомеризації ергостеролу, який добувають з дріжджів або міцелію грибів (відходів виробництва пеніциліну з вмістом стеролів 0,5%).

У новонароджених і недоношених дітей запаси вітаміну **D** невеликі або відсутні. У жіночому молоці міститься тільки 4% добової потреби немовляти у вітаміні **D**. Тому вже з перших днів необхідно за рекомендацією лікаря-педіатра вводити в раціон дитини вітамін **D**. Якщо цього не робити, то, зазвичай, до третього тижня життя у дитини розвивається рахіт. При цьому падає вміст кальцію в крові.

Розвиток симптомів гіпервітамінозу обумовлений надлишковим споживанням вітаміну та його здатність акумулюватися в організмі. Серед чинників, що сприяють розвитку гіпервітамінозу, слід відзначити білкове голодування, **A**- і **C**-гіповітамінози та підвищену чутливість дитячого організму до високих доз вітаміну **D**. Особливо високу чутливість до токсичної дії вітаміну **D** мають діти, хворі на рахіт. У дорослих при **D**-гіпервітамінозі відзначається погане самопочуття, гострі головні болі, анорексія, анемія, втрата апетиту, болі в шлунку, м'язах, суглобах, оніміння та тремтіння рук і ніг, потіння. Спостерігаються порушення жирового обміну, підвищення  $\text{Ca}^{2+}$  в крові і сечі.

Вітамін **D** не руйнується під час кулінарної обробки, проте дуже чутливий до світла, дії кисню, іонів металів.

**Вітамін E** ( $\alpha$ -токоферол) був відкритий як антистерильний фактор. Токоферолі – група вітамінів, здатних запобігати розвитку безпліддя у тварин та підтримувати функцію розмноження (від грец. *Tokos* – потомство, *phero* – несу).



α-Токоферол

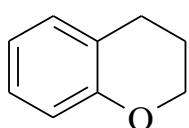
Вперше вплив вітамінної активності речовини з листя салату на здатність деяких тварин відновлювати потомство помітили Г.Еванс і А.Бішо, які в 1922р. відкрили жиророзчинний вітамін, названий ними токоферолом (дослівно «сприяючий пологам»). Пізніше він дістав назву вітаміну Е. У 1936 р їм вдалося з олії зародків пшениці виділити дві речовини з властивостями вітаміну Е, яким дали назву α- і β-токофероли.

Вітаміни групи Е містяться в рослинних оліях (соняшниковій, соєвій, арахісовій, кукурудзяній), салаті, капусті, насінні злаків, у меншій мірі в м'ясі, вершковому маслі, яєчному жовтку.

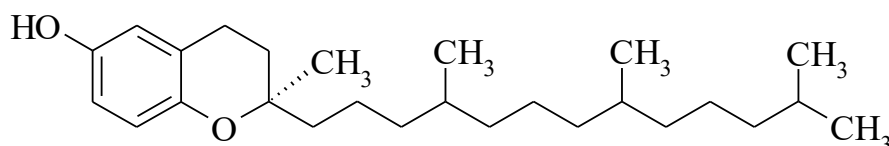
Таблиця 12. Вміст вітаміну Е в харчових продуктах

| Харчовий продукт         | Вітамін Е, мкг/г | Харчовий продукт         | Вітамін Е, мкг/г |
|--------------------------|------------------|--------------------------|------------------|
| Олія із зародків пшениці | 2620 – 2740      | Зародки пшениці          | 158              |
| Олія соєва               | 1150             | Висівки дрібні           | 32               |
| Олія бавовникова         | 830 – 1100       | Борошно пшеничне I сорту | 15               |
| Олія соняшникова         | 510              | Зерна пшениці            | 9                |
| Олія арахісова           | 340              | Висівки великі           | 3                |

За хімічною будовою токофероли можна розглядати як метильні похідні токолу або 2-метил-2-(4'R, 8'R,12'-триметилтридецил)-6-гідроксихроману, який, у свою чергу, є похідним хроману (бензо-γ-дигідропірану), до якого в положенні 2 приєднані три гідровані ланки ізопрену.



Хроман



Токол

Усі природні токофероли, що проявляють біологічну активність, є похідними ароматичної сполуки токола і відрізняються один від одного тільки кількістю і місцем розташування метильних груп та деякими особливостями бічного ланцюга. Позначаються різні токофероли грецькими літерами α-, β-, γ-, δ-, ε-, η-, ξ-токофероли. Найактивнішу вітамінну дію має: токоферол(5,7,8-триметилтокол).

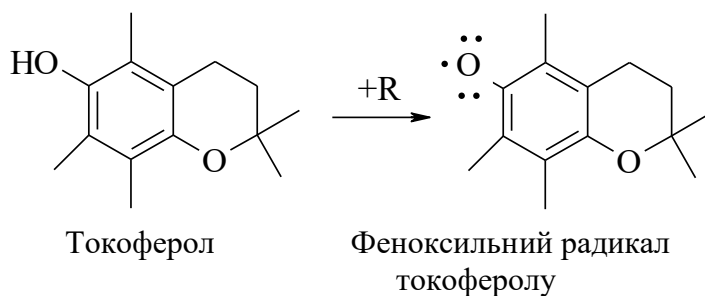
Природні токофероли мають три хіральні атоми Карбону (2,4', 8') з R-конфігурацією. Це забезпечує можливість існування для кожної форми токоферолів восьми енантіомерів і чотирьох пар рацематів.

Токофероли розчиняються в етанолі, ацетоні, хлороформі, оліях, повільно окислюються при нагріванні або значно швидше в присутності лугу. Стійкі до дії кислот і лугів при температурі до 100°C, темніють на світлі та чутливі до УФ-опромінювання. Естери токоферолів (ацетати, *n*-нітрофенілуретани) значно стабільніші до дії кисню та світла.

Головна біологічна роль вітамінів Е полягає в їхній антиоксидантній дії, особливо при пер оксидному окисненні ліпідів клітинних мембран, точніше ненасичених вищих карбонових кислот, які входять до їх складу. При цьому токофероли здатні зв'язувати



активні проміжні радикали в процесах окиснення внаслідок передачі радикального ланцюга на молекулу токоферолу з утворенням стабільних фенокиських радикалів:

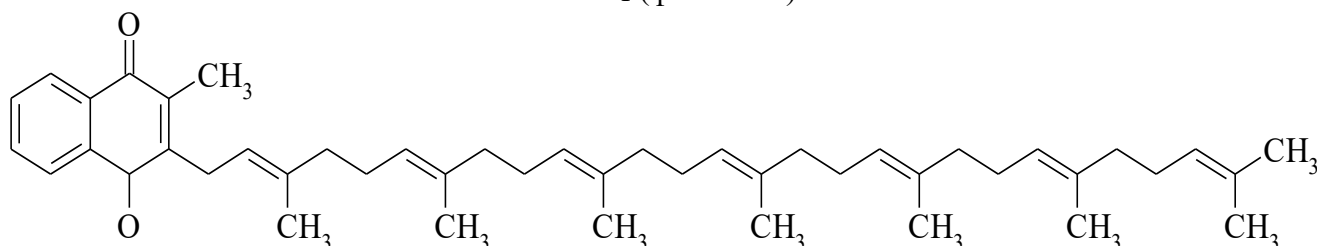
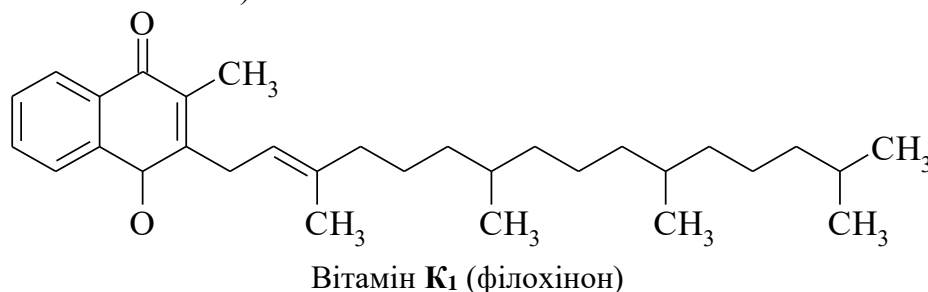


Традиційно вітаміни групи **Е** виділяють з рослинних олій. Розроблено також декілька методів синтез вітамінів групи **Е**.

У тварин недостача токоферолу приводить не тільки до безпліддя, але і до враження міокарду та інших м'язових тканин. У людей гіповітаміноз **Е** проявляється рідко й добова потреба (біля 5мг для дітей і 10 – 25мг для дорослих, особливо для вагітних і мам, що годують немовлят) легко задовольняється при нормальному харчуванні.

**Вітамін К** – це велика група вітамінів коагуляції, або антигеморрагічних вітамінів (філохінон, менахінони), Вітамін **К** (від англійського «коагуляція» - згортання), було відкрито в 1929 р. датським біохіміком Х. Дамом як антигеморрагічний фактор у курчат. *Геморрагія* – захворювання, яке пов'язане з порушенням цілісності стінок кровоносних судин і підшкірною та внутріш'язовою кровотечею, зумовленою низькою швидкістю згортання крові. Його рослинний різновид – **К<sub>1</sub>** (філохінон), виділений з люцерни в лабораторії П. Каррера в 1939 р. З рибного борошна було виділено та охарактеризовано групу вітамінів **К<sub>2</sub>** (менахінони), які відрізняються лише довжиною бічного ланцюга та класифікуються за числом ізопреноїдних залишків або за кількістю атомів карбону в ланцюзі. На довершення Дойзи синтезував штучний вітамін **К<sub>3</sub>** – медіон.

Вітамін **К** представлений, здебільшого, двома сполуками – вітамінами **К<sub>1</sub>** (філохінон) і **К<sub>2</sub>** (фарнохінон або менахінон).



Вітамін **К<sub>1</sub>** – це світло-жовта рідина, нестійка при нагріванні в лужному середовищі та опроміненні. Вітамін **К<sub>2</sub>** – жовтий кристалічний порошок, який також нестійкий у зовнішньому середовищі. Обидва препарати не розчиняються у воді, але розчиняються в органічних розчинниках: бензолі, хлороформі, гексані. Активність вітаміну **К** знижується за умов дії радіації та рентгенівських променів, заморожування, прийманні аспірину.

Вітаміни **К<sub>1</sub>** і **К<sub>2</sub>** необхідні людині для нормалізації або прискорення процесу згортання крові. Вітамін **К** застосовують також при захворюваннях шлунково-кишкового

тракту, перед великими оперативними втручаннями для зменшення крововтрат, у разі виражених явищ променевої хвороби.

Окрім природних вітамінів **K<sub>1</sub>** і **K<sub>2</sub>**, відома велика кількість їх синтетичних аналогів, які часто виявляють більш високу біологічну активність.

На вітаміни **K** особливо багаті зелені частини рослин, крім того, він синтезується в достатній кількості бактеріями тонкого кишечника (мікрофлорою шлунку). З тваринних тканин і органів найбільш багатою цим вітаміном є печінка. Тому дефіцит вітамінів **K** буває тільки у новонароджених; у дорослих дефіцит може бути зумовлений або знешкодженням шлункових мікроорганізмів сульфамідними препаратами, або антибіотиками.

Денною нормою споживання вітаміну **K** для чоловіків від 19 до 30 років – 70 мкг, старших за 30 років – 80 мкг; для жінок від 19 до 30 років – 60 мкг, старших за 30 років – 65 мкг.

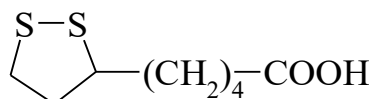
Таблиця 14. Вміст вітаміну **K** в харчових продуктах

| Харчовий продукт            | Вміст вітаміну, мг % | Харчовий продукт | Вміст вітаміну, мг % |
|-----------------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| Олія соєва                  | 542                  | Морква           | 3,2                  |
| Боби соєві (свіжі)          | 189                  | Шпинат           | 4,4                  |
| Капуста білокачанна (свіжа) | 148                  | Печінка свиняча  | 0,8                  |
| Ячний жовток                | 147                  | Томати           | 0,6                  |
| Брокколи (варена)           | 131                  |                  |                      |

Вітамін **K** стійкий до підвищених температур, руйнується під дією світла та в ужному середовищі.

**Вітамін N** (ліпоева кислота) відкритий в 1951 р. як фактор росту дріжджів, як чинник зростання молочнокислих бактерій, ряду інших мікроорганізмів, міститься в багатьох рослинних і тваринних організмах. Це кристалічний порошок світло-жовтого кольору, помірно розчинний у воді і значно краще в нижчих спиртах, бензені. Солі лужних металів ліпоевої кислоти у воді розчиняються добре.

За хімічною будовою ліпоева кислота або 5-(1,2-ди-тіолан-3-іл)пентанова кислота є циклічним дисульфідом.

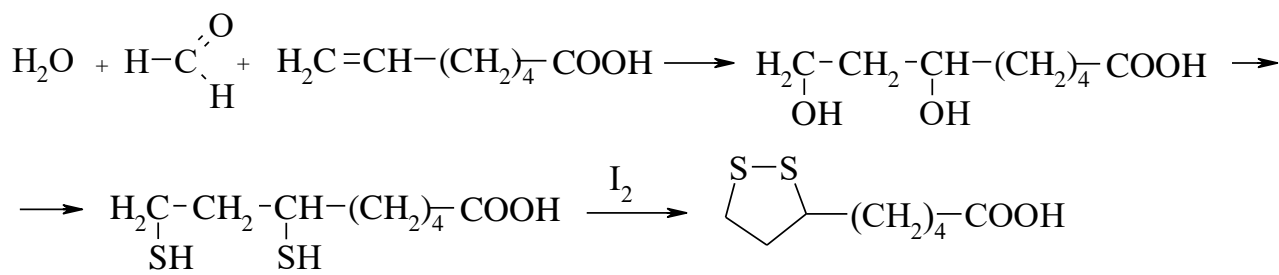


Ліпоева кислота

Завдяки здатності переходити з сульфідної форми (окисненого стану) до сульфгідрильної форми (відновленого стану) ліпоева кислота бере участь в окисно-відновних реакціях, а також в процесах перенесення атомів гідрогену та ацильних груп. Крім того ліпоева кислота виявляє властивості антиоксиданта, бере участь в регулюванні вуглеводного, ліпідного та холестеролового обміну речовин, детоксикації при різних отруєннях тощо. За біохімічною дією наближається до вітамінів групи **B**.

(+)-Ліпоева кислота досить поширена в рослинах, тваринах, мікроорганізмах. В організмі міститься переважно в печінці, серці, нирках. Тому добувається з печінки великої рогатої худоби шляхом гідролізу розведеною сульфатною кислотою, наступною екстракцією органічним розчинником та кінцевим очищення на оксиді алюмінію.

Розроблений Е. Брауде і Р. Лінстедом в 1956 р. метод синтезу ліпоевої кислоти полягає в конденсації 6-гептенової кислоти з формальдегідом у кислому середовищі за реакцією Г. Прінса.



Ліпоєва кислота

Для людини *добова потреба* в ліпоєвій кислоті становить 1 – 2 мг. Ця кількість утворюється мікрофлорою кишковика.

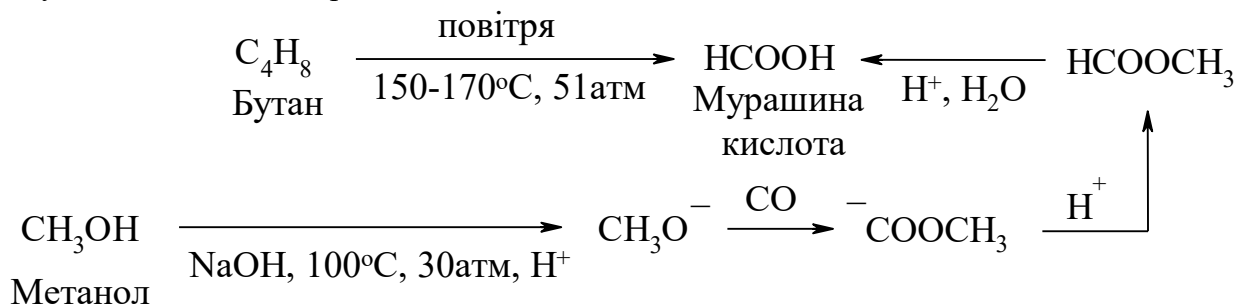
Ліпова кислота знаходить застосування в медицині для нормалізації ліпідного обміну, лікування деяких захворювань печінки (цироз, хвороба Боткіна), цукрового діабету, атеросклерозу, деяких отруєнь.

## 6. Харчові кислоти

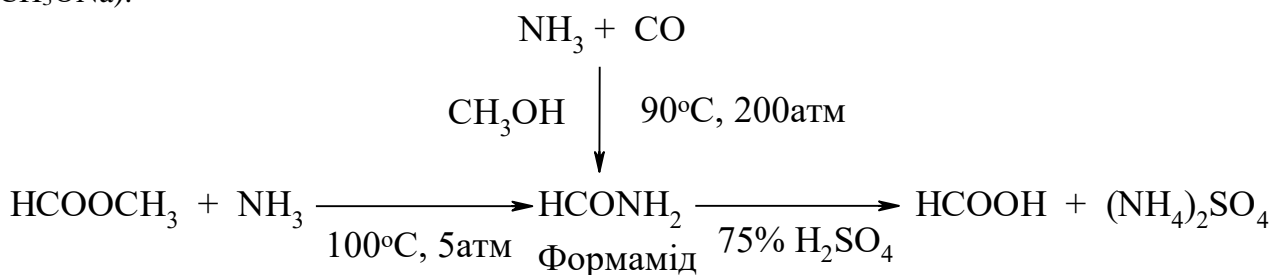
Карбонові кислоти – важливий клас органічних сполук. Їх широко використовують як у харчовій промисловості, так і для приготування соковитих кормів у сільському господарстві. Жирні кислоти мають властивості консервантів, регуляторів кислотності. Деякі з них проявляють вітамінну та біологічну активність.

### . Нижчі карбонові кислоти

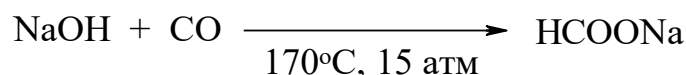
**Метанова (мурашина) кислота.** В харчовій промисловості широке використання у якості харчового підкиснювача, консерванту фруктових напівфабрикатів і соків, дезинфеканту діжки тари для вина та пива знайшла найпростіша метанова (мурашина) кислота. Її виробляють у великих кількостях (біля 0,5 млн. т на рік) двома методами. При синтезі оцтової кислоти рідкофазним окисненням бутану або низько октанового бензину мурашина кислота утворюється як побічний продукт (одна частина на 5 – 6 частин оцтової кислоти). Суміш кислот розділюють у ректифікаційних колонах. Іншим способом мурашину кислоту синтезують шляхом карбонілювання метанолу (лужний каталіз) до метилформіату з наступним кислотним гідролізом:



У зв'язку зі зворотністю реакції гідролізу метилформіату існує метод його перетворення в кислоту через формамід. Цей естер амідують, діючи амоніаком за умов нагрівання та невеликого тиску. Реалізовано також метод прямого синтезу формаміду взаємодією амоніаку і монооксиду Карбону (II) при високому тиску в метанолі (каталізатор  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ):



Метаноати (форміати) використовують у якості регуляторів рН, смакових речовин і солезамінників. Сіль натрію синтезують барботажем оксиду Карбону (II) через 30%-ий розчин лугу в автоклаві:

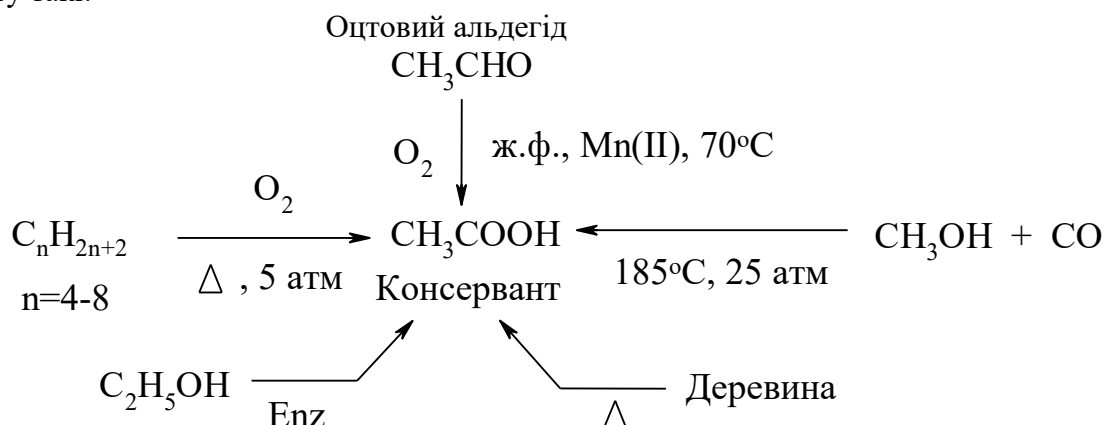


Метаноат  
натрію

**Етанова (оцтова) кислота** – найдавніший хімічний консервант і регулятор смаку харчових продуктів. Її використовують у якості столового оцту (3 – 9%-ий розчин у воді) для приготування майонезі, соусів, приправ і маринадів (фруктово-ягідних, овочевих, рибних). У якості консервантів антибактеріальної дії використовують її солі калію, натрію і кальцію. Крім того, ацетат кальцію є стабілізатором дисперсійних харчових систем, головним чином емульсій. Оцтова кислота сильно пригнічує ріст і розвиток бактерій, особливо роду *Clostridium*.

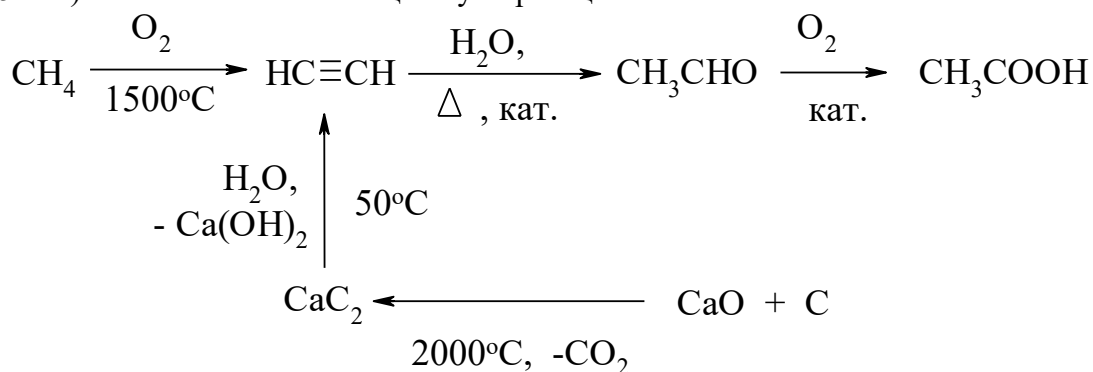
При виготовленні сушеної риби її обробляють оцтовою або пропановою кислотами. Ці духмяні кислоти є репелентами проти комах, а також птахів і гризунів. Вимочування риби в оцтовій кислоті дозволяє легко зняти з неї луску, тому що кислота пом'якшує з'єднувальні тканини. Більш того, слабке нагрівання риби у кислому середовищі (40°C) призводить до повного видалення шкіри, що використовується для приготування рибного фаршу.

Виробництво оцтової і пропанової кислот перевищує 4 млн. т на рік. Основні методи синтезу такі:

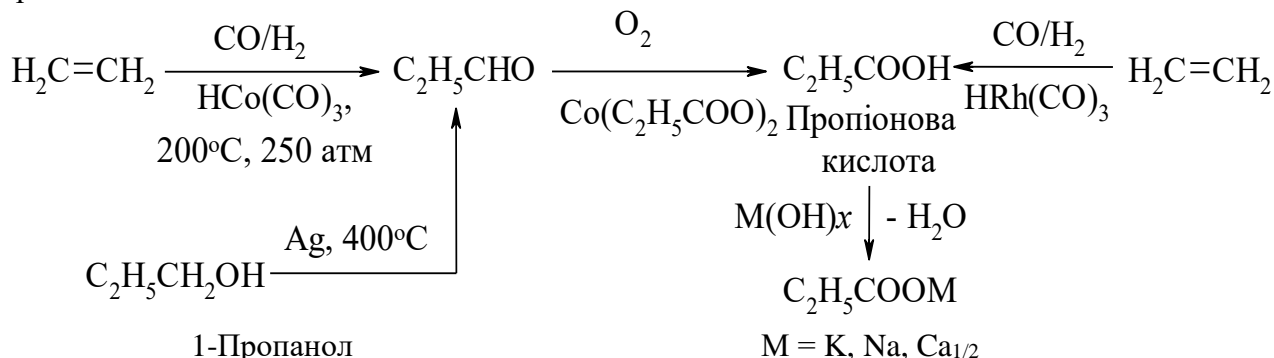


Самий давній метод добування синтетичної оцтової кислоти полягає у нагріванні деревини без потрапляння повітря. Деревина перетворюється на активне вугілля, а газу, що при цьому виділяються на оцтову кислоту. Цей метод має лише історичне значення.

У великих кількостях оцтову кислоту отримують окисненням ацетальдегіду. Гідратацію ацетилену раніше проводили за реакцією Кучерова. Але при цьому частина каталізатору відновлюється до токсичного меркуріуму. Тому розроблено парофазний спосіб на кадмій-кальцій-фосфатних контактах (400°C). Ацетальдегід окиснюють в рідкій фазі (75°C, 5 атм) киснем за наявності ацетату марганцю.



**Пропанова кислота** та її солі (пропаноати), які додають у харчові продукти в невеликих кількостях (хліб, зерно, плавлені сири), запобігають утворенню плісняви. Ці добавки добувають шляхом перероблення етену прямим гідрокарбонілюванням до пропаналу з подальшим його окисненням до кислоти :



1-Пропанол

M = K, Na, Ca<sub>1/2</sub>

**Сорбінова кислота – бактерицид, емульгатор, антиокисник.**

Гекса-2,4-(*цис*-, *транс*-)-дієнова кислота (сорбінова) та її солі (сорбати) пригнічують розвиток пліснявих грибів, дріжджів і бактерій. Сорбінову кислоту вперше виділили з соку плодів горобини (*Sorbus*). Сорбінова кислота та її солі входять до популярної групи консервантів, які використовують у виробництві йогуртів, соків, соусів, безалкогольних напоїв, а також сиру, згущеного молока, маслин, хрусткої картоплі, сушених плодів, хлібобулочних виробів, м'ясних і рибних продуктів. У якості емульгатору сорбінову кислоту використовують у жирно-емульсійних виробках (маргарин, плавлені сири). В організмі людини вона легко метаболізується до вуглекислого газу і води:

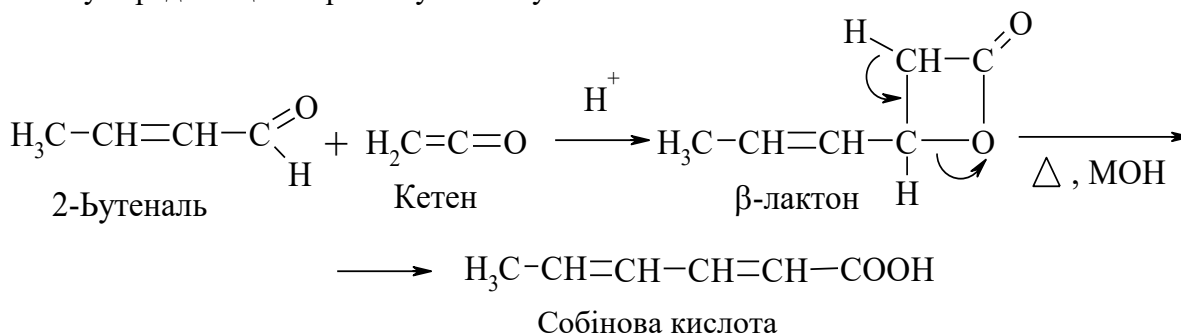
Харчові концентрати.



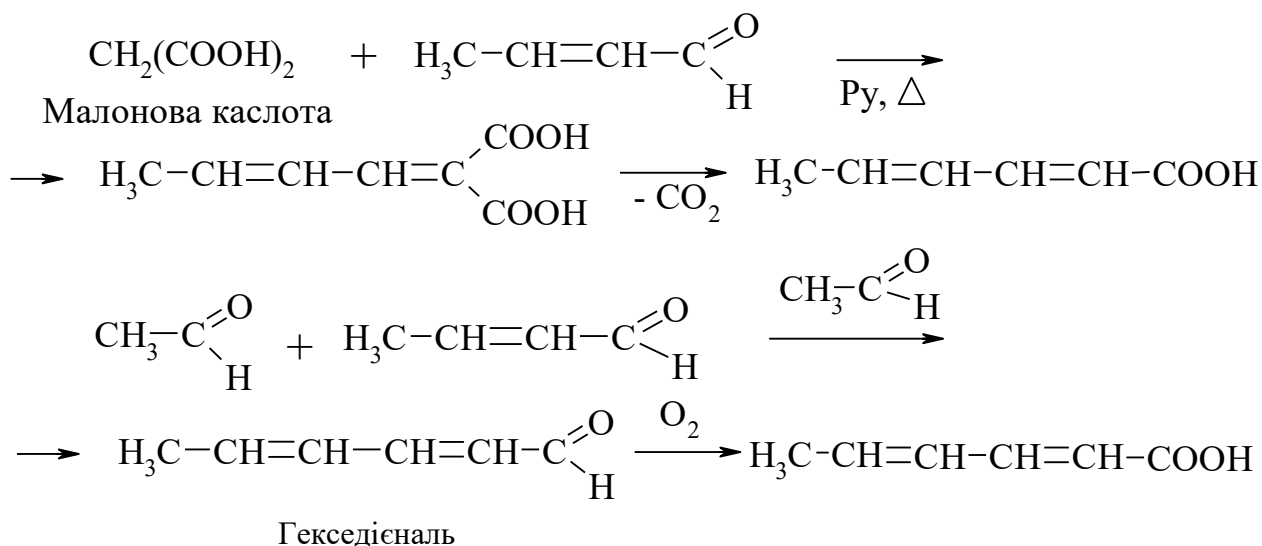
R = H, Сорбінова кислота; R = K, Na, Ca<sub>1/2</sub>, Сорбати

Разом з SO<sub>2</sub> сорбінову кислоту використовують для консервування столових і десертних вин. Вона не має таких високих антибактеріальних властивостей, як SO<sub>2</sub>, але добре пригнічує розвиток дріжджів і пліснявих грибів. Це дозволяє зменшити дозування SO<sub>2</sub>, підвищена кількість якого може бути шкідливою.

Виробництво сорбінової кислоти і сорбатів ґрунтується на реакції приєднання кетену по карбонільній групі бутеналю, яка легко протікає під дією кислотних каталізаторів. Проміжний β-лактон потім ізомеризується при нагріванні у лужному середовищі в сорбати, а в кислому середовищі в сорбінову кислоту:



Для добування сорбатів використовують також конденсацію бутеналу з маленовою кислотою (або її солями) або з етаналем. В останньому випадку проводять послідовну тримеризацію ацетальдегіду в умовах кротонової конденсації, а на завершу вальній стадії проміжний гексадіеналь окиснюють повітрям до кислоти:



В останні роки сума продаж сорбінової кислоти досягла 0,2 млрд. доларів на рік.

### Вищі жирні кислоти

#### Ненасичені вищі кислоти в якості стабілізаторів

До класу вищих жирних кислот відносять карбонові кислоти з кількістю атомів Карбону більше шести. У харчовій промисловості такі ненасичені кислоти як міристинова, пальмітинова, стеаринова використовуються у вигляді солей  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  як запобіжний засіб проти злежування та грудкування твердих сипких харчових продуктів – сухого молока, розчинних концентратів супів, концентратів розчинних напоїв та інших продуктів швидкого приготування. Крім того їх додають у якості емульгаторів і стабілізаторів. Вільні жирні кислоти використовують у якості стабілізаторів піни у виробництві хліба, ігристих вин, пива, зефіру та суфле. Стеаринова кислота виступає піногасником у виробництві молочних продуктів і цукру на стадіях згущення шляхом упарювання.

Стабілізатори пін, антизлежувачі.

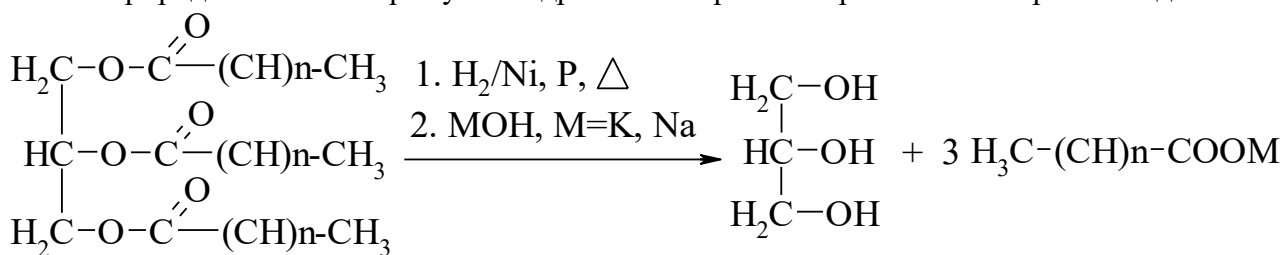
$\text{M} = \text{H}$ ,  $n = 12$  – міристинова кислота;

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOM}$        $\text{M} = \text{H}$ ,  $n = 14$  – пальмітинова кислота;

$\text{M} = \text{H}$ ,  $n = 16$  – стеаринова кислота;

$\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Ca}^{1/2}$

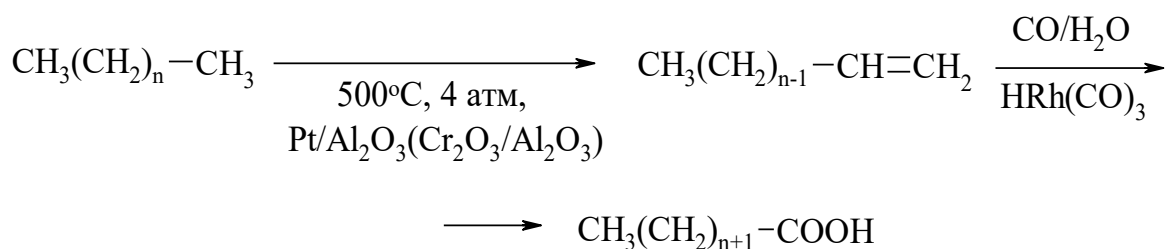
Природні кислоти отримують гідролізом тваринних і рослинних жирів – ліпідів.



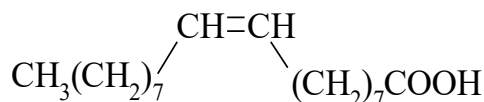
#### Жир

На теперішній час основним методом добування вищих кислот є безперервний гідроліз ліпідів водою за підвищених температур (200 – 250°C) і тиску (25 – 50 атм) без луку. Процес відбувається у проті точних реакторних колонах. Вільні кислоти відмивають від гліцерину водою, а потім розділюють і очищують ректифікацією.

У зв'язку з розробленням селективних методів дегідрування вищих парафінів до вищих олефінів впроваджені також методи гідрокарбосилування фракції  $\alpha$ -олефінінів до вищих жирних карбонових кислот на карбонілах металів (150°C, 5 – 10 атм):



**Цис-9-Октадецена кислота (олеїнова)** є ефективним піногасником у дріжджових технологіях (наприклад при виробництві спирту), при виробництві цукру і молочних продуктів:

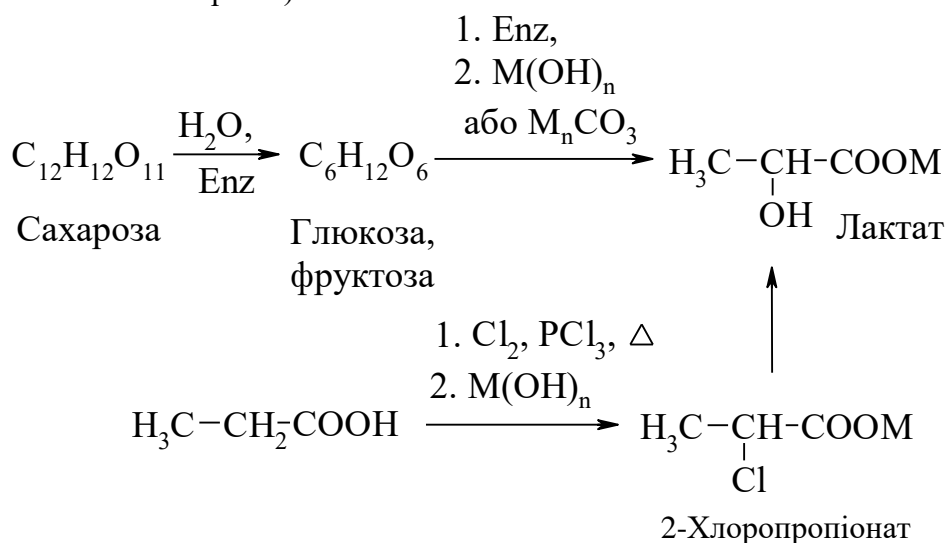


Піногасник – олеїнова кислота

Багато рослинних олій мають від 48 до 98% ненасичених кислот, які містять один, два або три подвійні зв'язки. Причому залишок ненасиченої кислоти приєднаний до С-2 гліцеринового фрагмента. У ріпаковій, лляній та оливковій оліях їх вміст перевищує 90%, а в соняшниковій досягає 90%. В риbachьчому жирі в основному містяться високо ненасичені вищі жирні кислоти. Олеїнову кислоту виділяють з природних олій і жирів шляхом гідролізу. Потім суміш кислот ректифікують, а чисту олеїнову кислоту добувають після багаторазової перекристалізації охолодженням (-40°C) з метанольних або ацетонових розчинів.

### Гідроксизаміщені монокарбонові кислоти

**2-Гідроксипропанова кислота (молочна)** вперше була виявлена у прокислому молоці. Її використовують у якості регулятора кислотності безалкогольних напоїв, кисломолочних продуктів, сирів, карамелі та хлібобулочних виробів. У якості консерванту її використовують при квасінні овочів та виготовленні кормів для тварин. Підкислення тіста молочною кислотою використовують для покращення його хлібопекарських якостей, тому що  $\alpha$ -амілаза, яка перетворює крохмаль на декстрин, втрачає значну частину своєї активності і вміст водорозчинних декстринів в хлібному м'якшущу знижується, а об'єм хліба збільшується. Метод підкислення використовують особливо для виправлення дефектів борошна, яке отримали з пророслого або пошкодженого морозом зерна. Солі молочної кислоти (лактати) проявляють властивості регуляторів кислотності, підсилювачів антиоксидантів (для зберігання жирів), вологоутримуючих агентів (в тому числі у виробництві тютюнових виробів).



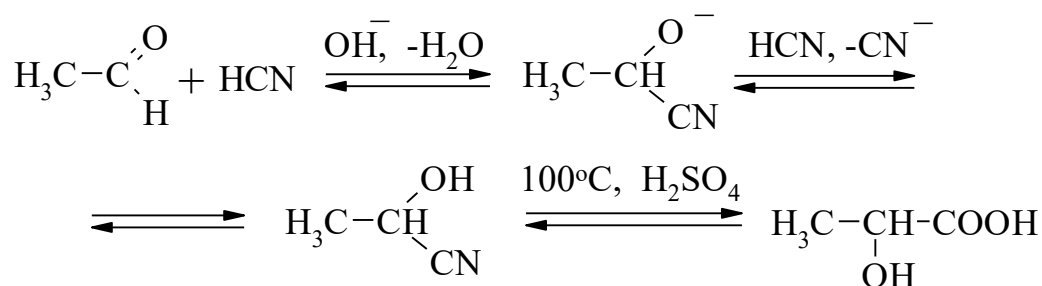
Регулятори кислотності, синергісти анти окисників.

M = H – Молочна кислота;

M = K, Na, Ca<sub>1/2</sub>, Mg<sub>1/2</sub> – Лактати.

Виробляють молочну кислоту (18) молочнокислим бродінням рафінадної патоки та меласи (продуцент – *Bacterium delbruckii*). Бродіння проводять впродовж 6 – 8 діб за температури 48-50°C і періодичному барботажі повітря і нейтралізації кислоти гідроксидом кальцію. Завершують бродіння прогріванням культуральної рідини при 70 – 80°C. Лактат кальцію розкладають сульфатною кислотою і добувають вільну молочну кислоту.

Хімічним шляхом молочну кислоту добувають шляхом гідролізу 2-хлоропропіонатів, які синтезують барботажем хлору скрізь рідку пропанову кислоту за наявності каталізаторів ( $\text{PCl}_3$ , або фенол 100 – 150°C). Її також виробляють з ацетальдегіду та HCN через ціангідрин з подальшим гідролізом. Електрофільне приєднання ціан-аніону по карбонільній групі екзотермічно відбувається під каталітичним впливом гідроксиду або карбонату натрію (0 – 20°C):



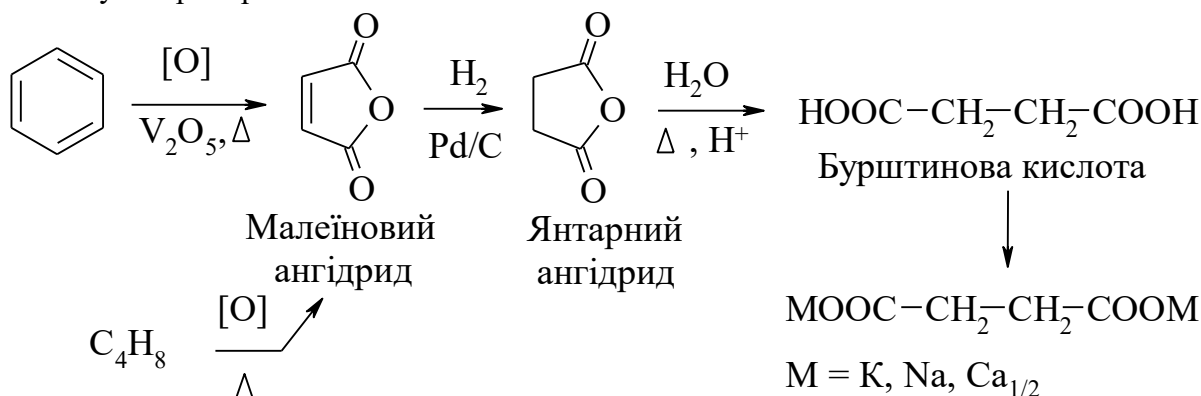
Ціангідрин

### Дикарбонові кислоти – смакові регулятори кислотності

**Бутандіова кислота** (бурштинова), її ангідрид та її солі (сукцинати калію, натрію та кальцію) є смаковими регуляторами рН. Їх використовують у складі харчових порошоків тривалого зберігання (сухі дріжджі), так і швидкого приготування (супів, десертів і безалкогольних напоїв). Бурштинову кислоту виділяють з відходів бурштину та у якості побічного продукту з реакційних сумішей при виробництві адипінової або оцтової кислот (при окисненні бутану або бензену).

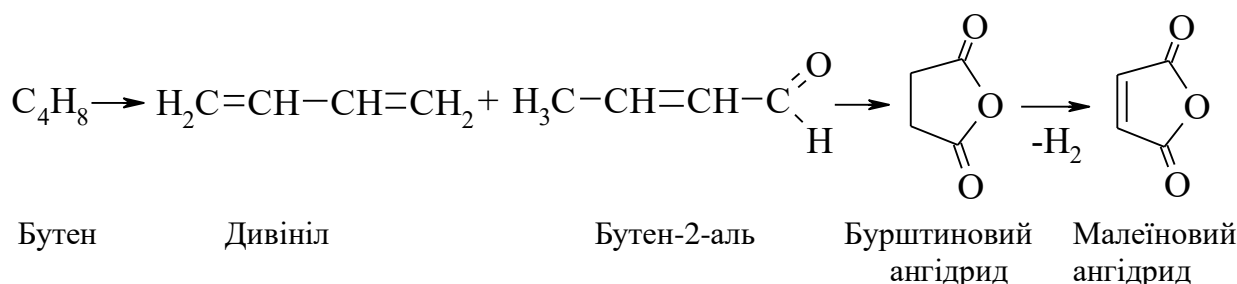
Ці сполуки синтезують з бензену через малеїновий ангідрид окисненням у паровій фазі при 400°C над твердим оксидом ванадію у якості каталізатору. Малеїновий ангідрид гідрують воднем на Палладії, нанесеному на вугілля та  $\text{CaCO}_3$ . Отриманий бурштиновий ангідрид потім гідролізують при нагріванні в кислому середовищі до бурштинової кислоти. Нейтралізацією кислоти лугами або карбонатами металів отримують її похідні:

Регулятори рН



Крім бензену, у синтезі ангідриду використовують бутени, які окиснюють в тих самих умовах. Реакція відбувається через стадії утворення дивінілу (з 1-бутену), бутен-2-оля (з 2-бутену), а потім бурштинового ангідриду:

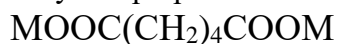




### Двоосновна адипінова кислота

Ще одна ненасичена двоосновна кислота – адипінова (гександіова) та її солі натрію, калію ті амонію (адипінати) знайшли використання як смакові регулятори кислотності в жувальній гумці, десертах (сухих і желеподібних), порошках для приготування безалкогольних напоїв, а також начинки в здобних хлібобулочних і борошняних кондитерських виробках:

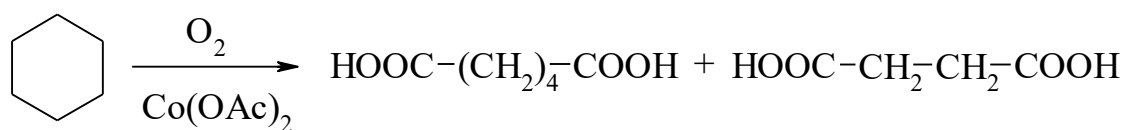
Регулятори рН.



M = H – Адипінова кислота;

M = K, Na, NH<sub>4</sub> – Адипінати

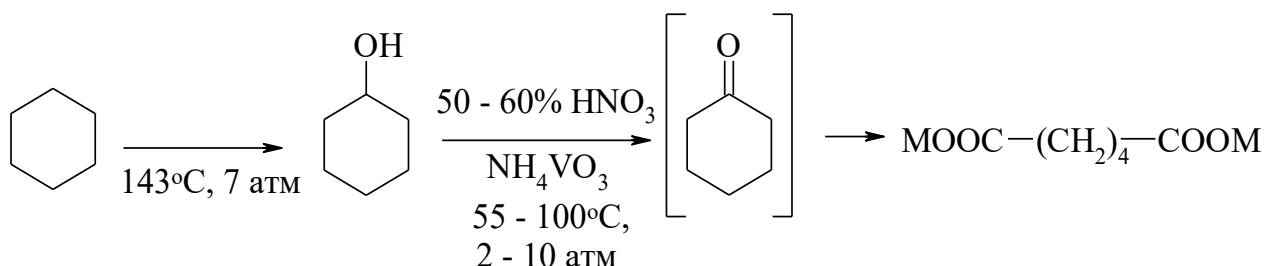
Потреби адипінової кислоти дуже великі – її виробляють більше ніж 1 млн. т на рік. Частіше використовують рідкофазний метод окиснення циклогексану повітрям до спирту, який на другій стадії окиснюють нітратною кислотою за наявності каталізатору при 55°C або без нього при 150°C. Деяку кількість адипінової кислоти синтезують прямим рідкофазним окисненням киснем за наявності діацетату кобальту. Окиснення відбувається більш глибоко до утворення бурштинової кислоти, яку видаляють як побічний продукт:



Циклогексан

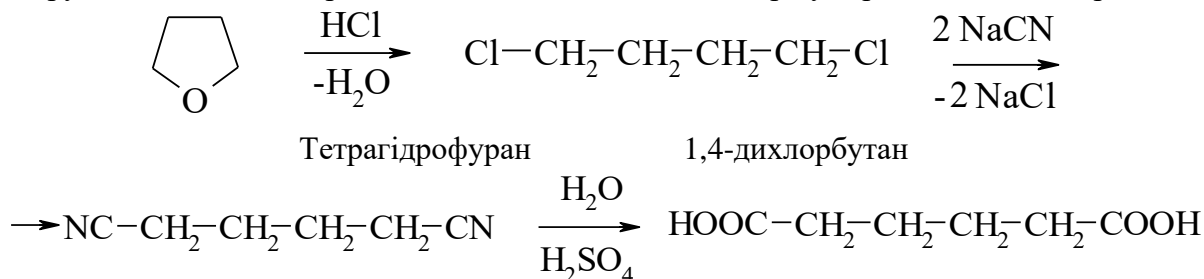
Бурштинова кислота

Адипінова кислота



Адипінати

При іншому способі виробництва адипінової кислоти переробляють тетрагідрофуран в 1,4-дихлорбутан під дією хлороводню. Потім нуклеофільно заміщують атоми Хлору на ціаногрупи. Кислотний гідроліз 1,4-диціанопохідного завершує трьох стадійний процес:



Тетрагідрофуран

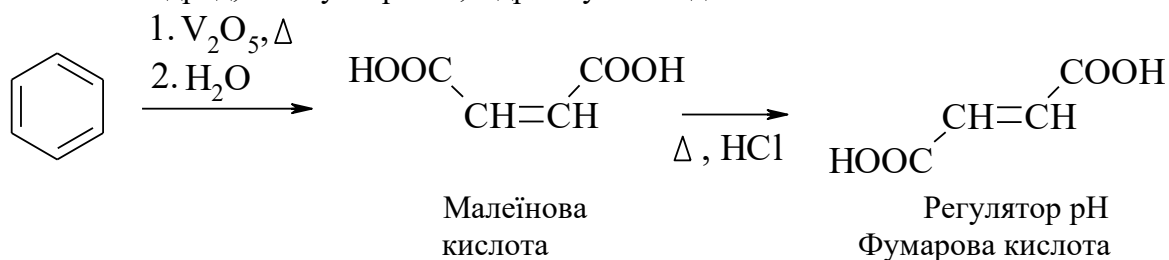
1,4-дихлорбутан

Адипінова кислота

### Природна транс-бутадіонова кислота

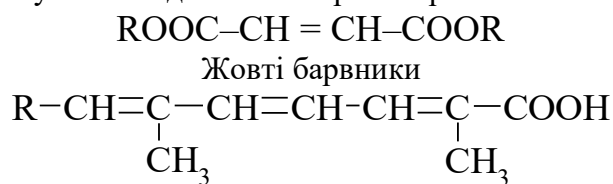
Природна транс-бутадіонова кислота («фумарова» – від назви гриба-продуценту *Aspergillus fumaricus*) використовується у якості регулятора кислотності (її добова норма не повинна перевищувати 6мг на кг маси людини). Її виробляють за допомогою кисло-

каталізуємої ізомеризації малеїнової кислоти. *Цис*-кислоту, в свою чергу, отримують гетерогенним окисненням бензену над п'яти окисом ванадію при 350 – 400°C у паровій фазі. Малеїновий ангідрид, який утворився, гідролізують водою:

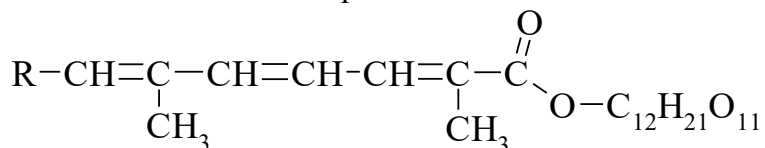


### Вища двоосновна кислота

Вища двоосновна кислота, яка має довгий ланцюг спряжених подвійних зв'язків, міститься у рильцях квітів шафрану (*Crocus sativus*) та гарденії. Під назвою кроцетин, а також її дисахарид використовують у якості жовтих харчових барвників, які, в свою чергу, виділяють шляхом екстрагування водою або спиртом з рослин.



Кроцетин

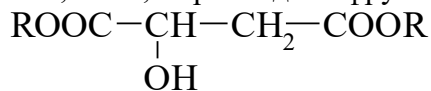


Кроцин

### Гідроксизаміщені дикарбонові кислоти.

**Яблучна кислота.** Переважаючою кислотою, яка міститься в ягодах, овочах і яблуках є яблучна (70% від кількості усіх кислот у незрілих яблуках). Крім того, вона поряд з іншими гідроксизаміщеними карбоновими кислотами (молочною та лимонною), утворюється під час випікання хліба та бере участь у створенні його смаку і аромату. Ця кислота у вигляді солі кальцію присутня в тютюні.

*2-Гідроксибутанова* (яблучна, гідроксибурштинова) кислота знайшла використання у виробництві вин, фруктових консервів, безалкогольних напоїв і кондитерських виробів для регулювання смаку та кислотності. Її солі (малати) зазвичай використовують для регулювання кислотності в джемах, желе, мармеладах і фруктових консервах.

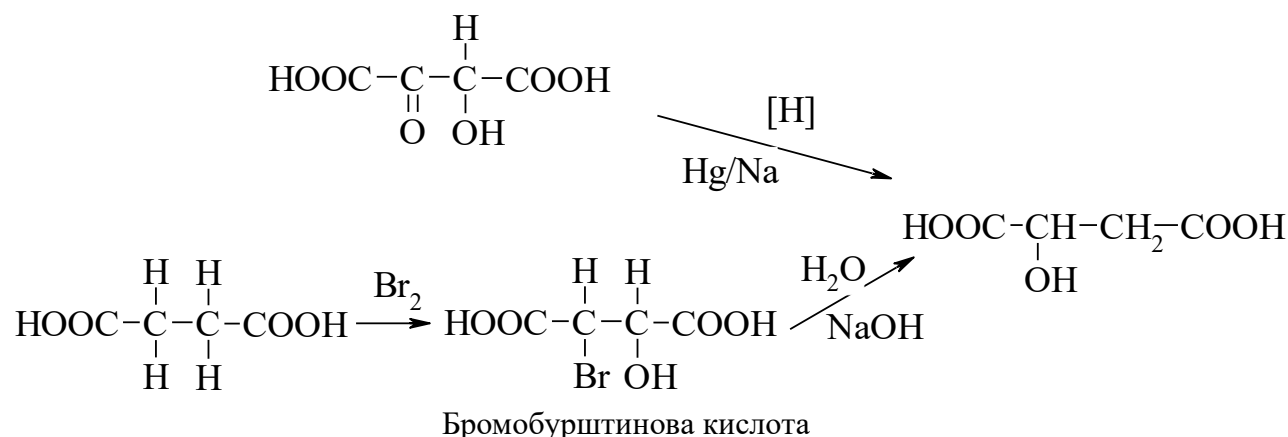
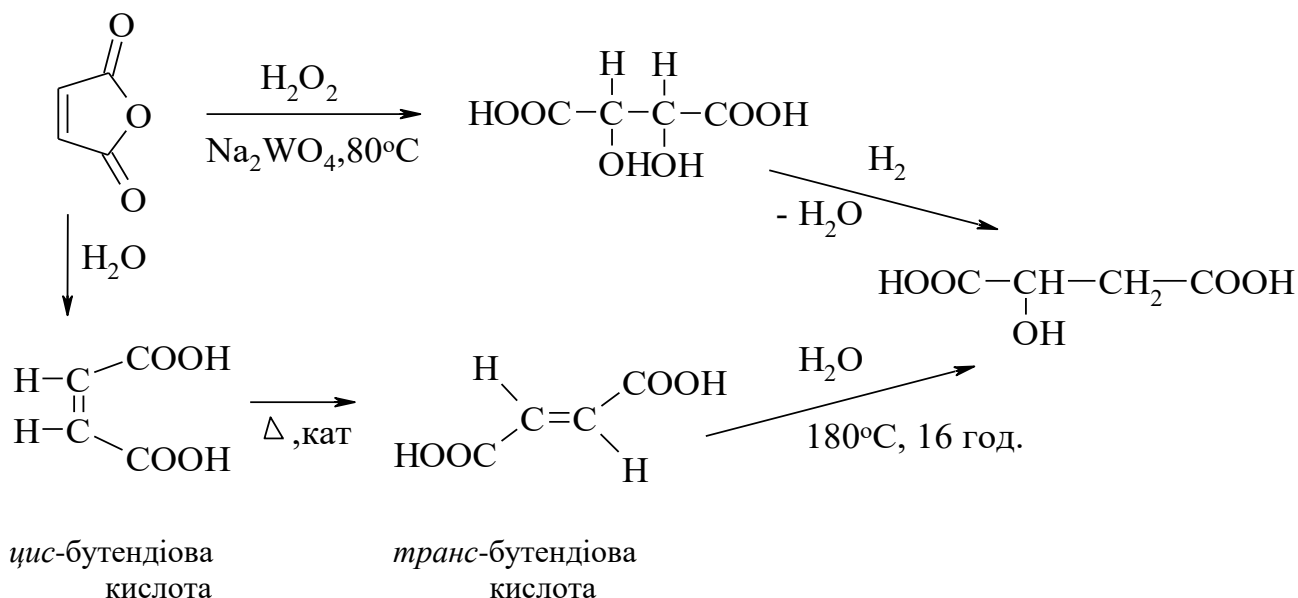
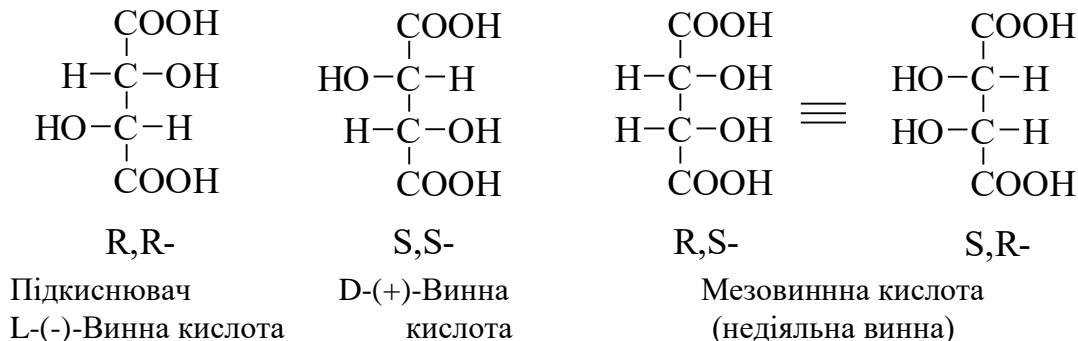


R = H – Яблучна кислота;

R = K, Na, NH<sub>4</sub>, Ca<sub>1/2</sub> – Малати

Рацемічну кислоту отримують відновленням D-, L-винної (виноградної) або оксалилоцтової кислоти кислот, а також гідролізом бромобурштинової кислоти. В промислових масштабах її синтез здійснюють гідратацією *цис*- і *транс*-бутадієнових кислот. Малеїнову (*цис*-ізомер) кислоту термічно ізомерізують у фумарову за наявності каталізатора (йод, сульфур, тіосечовина та інші донори радикалів, які використовують для пришвидшення реакцій вулканізації каучуків). Приєднання води до фумарової кислоти відбувається за умов тривалого нагрівання під тиском в автоклавах. Після охолодження з реакційної суміші відокремлюють кислоту, яка не прореагувала, а D-, L-яблучну кристалізують після упарювання фільтрату з виходом до 70%.

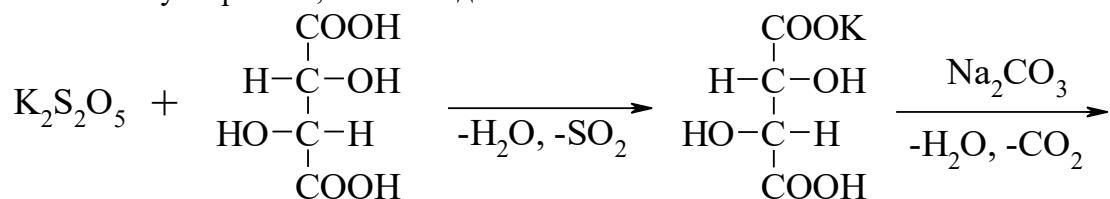
2,3-Дигідроксибутандіова кислота (природна D-винна) використовується у виробництві виноматеріалів, безалкогольних напоїв (і шипучих пігулок для їх приготування), овочевих і фруктових консервів, кондитерських виробів і морозива. Вона є регулятором кислотності, комплексоутворювачем для зв'язування йонів заліза. Вона міститься у винограді (до 1%) у вигляді калієвої та кальцієвої солей (тартратів). L-винна кислота у природі не зустрічається, тому мезовинну кислоту не використовують у харчовій промисловості.



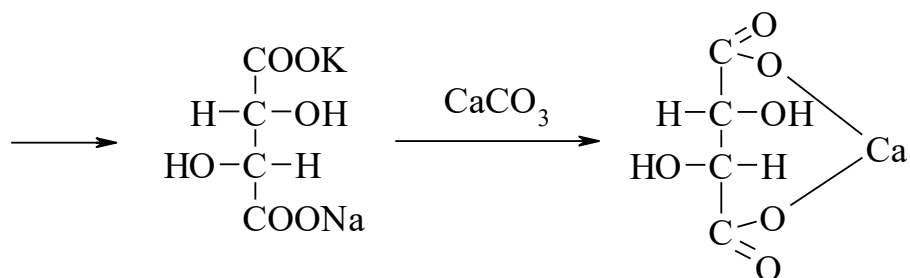
Винна кислота знайшла використання у виноробстві для видалення діоксиду сульфуру при сульфатації вин для надання їм антимікробних і антиокисних властивостей. При цьому утворюється винний камінь, який видаляють з винних діжок 2%-им розчином соди. Розчин сегнетової солі потім використовують для виготовлення виннокислого вапна. У випадках надлишкової кислотності винного сусла, яке утворюється в несприятливі для визрівання винограду роки, проводять його «виправлення». Цей прийом має на увазі

зв'язування надлишку винної кислоти карбонатом кальцію (крейдування сусла). Нейтральна кальцієва сіль, яка при цьому утворилась випадає в осад, а сусло декантують:

Комплексоутворювачі, антиоксиданти



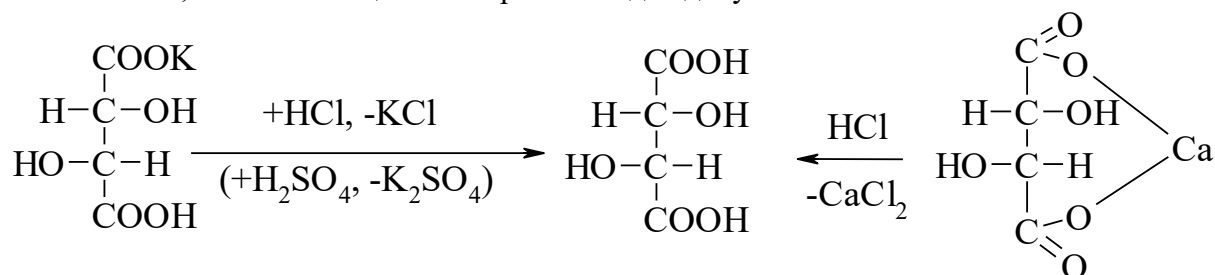
Винний камінь



Сегнетова сіль

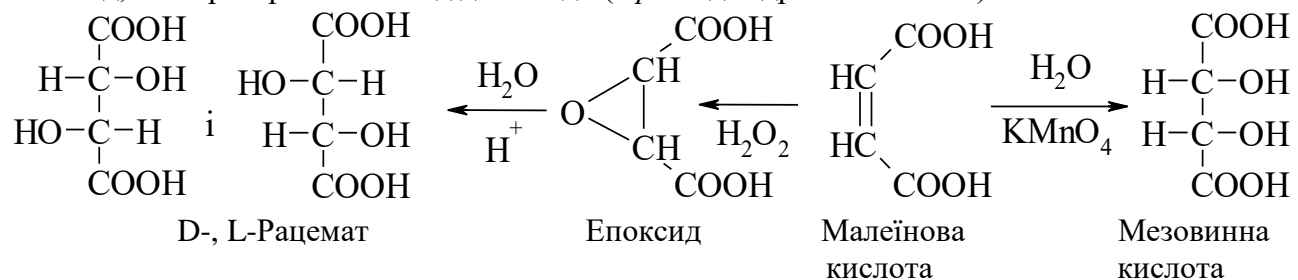
Виннокисле вапна.

D-Винну кислоту отримують обробленням мінеральними кислотами кислої калієвої солі – відходу виноробства. Калієву сіль виділяють у великих кількостях із соків і виноматеріалів при їх охолодженні. Осад сирого винного каменю, який відкладається на внутрішній поверхні ємкостей, складається з 83% калієвої солі та на 5 – 6% з кальцієвої солі винної кислоти, яка також є цінною сировиною для добування вільної кислоти:



Треба відзначити, що при отриманні червоних вин бродінню піддають не тільки сік, але й мезгу (твердий залишок після вичавлювання соку). Для кращого видалення з неї барвних та дубильних речовин фенольного типу (антоціанів, танінів) мезгу підкислюють ( $pH \geq 3,9$ ) винною або лимонною кислотами.

Хімічним способом добування суміші винних кислот і мезовинної кислоти є спосіб окиснення малеїнової кислоти за різних умов. Так, мезовинна кислота утворюється при окисненні малеїнової кислоти калій перманганатом (реакція Вагнера). Рацемічну D-, L-винну кислоту отримують окисненням пероксидом водню у сильних органічних кислотах через епоксид, який розкривається під дією води (*транс*-дегідроксинювання):



D-, L-Рацемат

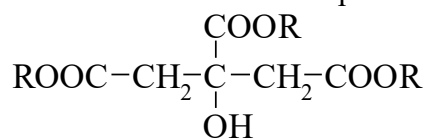
Епоксид

Малеїнова  
кислота

Мезовинна  
кислота

## Поліосновні карбонові кислоти

3-Гідрокси-3-карбоксіпентан-1,5-діова кислота (лимонна кислота) є одною з найпопулярніших смакових добавок. Вона має м'який смак, не подразнює слизові оболонки шлунково-кишкового тракту та повністю засвоюється організмом.



R = H – Регулятор рН.

R = Na, K, Mg<sub>1/2</sub>, Ca<sub>1/2</sub>, NH<sub>4</sub>

Антиокиснювач лимонна кислота;

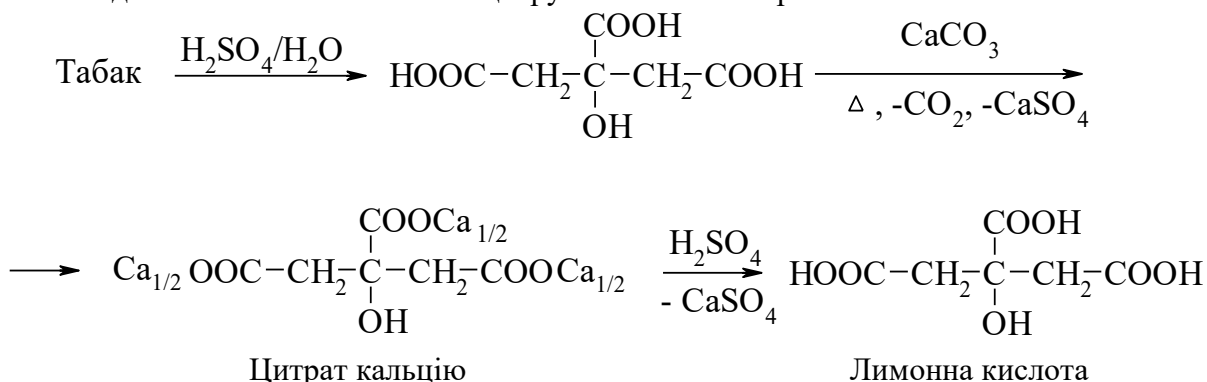
Цитрати,

харчові емульгатори,

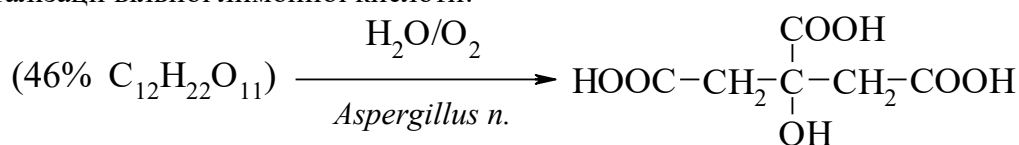
регулятори рН, стабілізатори.

Лимонну кислоту використовують у якості підкислювача, синергисту антиоксидантів і стабілізатора забарвлення. Її додають до виноматеріалів, овочевих і фруктових консервів, маргаринів. Майонезів, морозива, плавлених сирів та ін. Одно-, дво- та тризаміщені солі калію, натрію, кальцію, амонію та магнію лимонної кислоти (цитрати) використовують для регулювання кислотності харчових систем у якості стабілізаторів, комплексоутворювачів, заміників солі в кондитерському виробництві, при виготовленні безалкогольних напоїв (наприклад лимонадів), консервованих рибних продуктів, у виробництві плавленого сиру та інших молочних продуктів. Цитрати добре запобігають псуванню жирів. Лимонна кислота міститься у великих кількостях у плодах цитрусових, малині, чорній смородині та журавлині. В сухому листі тютюну та бавовні її вміст досягає 12%, в гранатовому соці – 9%, в лимонному – 6%. Серед кислот незрілих яблук на лимонну кислоту приходиться 20%.

Лимонну кислоту виділяють із сухого листа тютюну, махорки або бавовни шляхом екстрагування слабким (2%-им) розчином сульфатної кислоти при 20°C. Екстракт потім упарюють і нейтралізують карбонатом кальцію при кип'ятінні. Суспензію цитрату кальцію відокремлюють і розкладають 50%-им розчином сульфатної кислоти. Розчин кислоти (35) освітлюють активованим вугіллям, упарюють до сиропу, а потім охолоджують, тим самим утворюється кристалічна лимонна кислота (вихід до 40%). Значну кількість лимонної кислоти виділяють аналогічно з соків цитрусових та інших рослин:



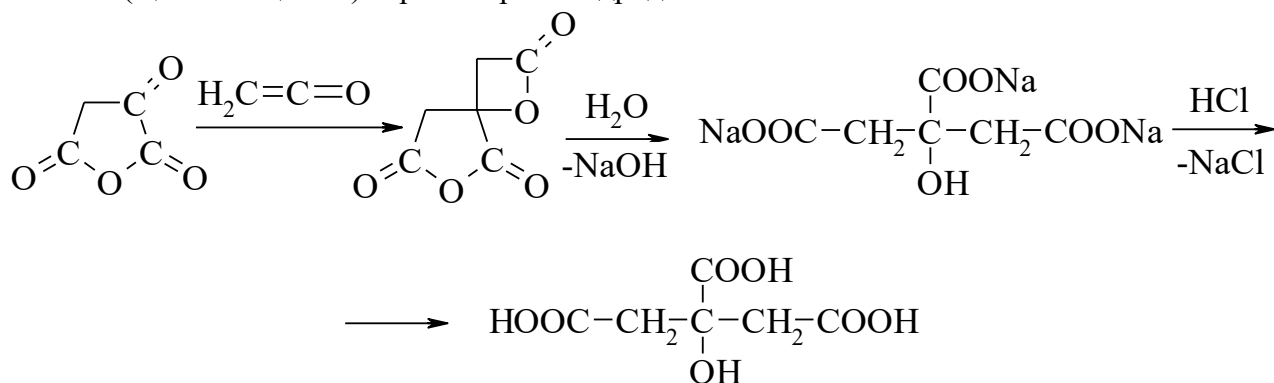
Лимонну кислоту добувають лимоннокислим бродінням сахарів бурякової та тростинної меляси з використанням культури *Aspergillus niger*. Вхідну мелясу, яка містить до 46% сахарози, розводять водою, додають джерела нітрогену, фосфору, калію та ін. Потім готове живильне середовище (12 – 15% сахарози) засівають канідіями гриба та аерують 5 – 7 діб при 32 – 36°C до вмісту в культуральній рідині 1 – 2% сахаридів, а органічної кислоти – 12 – 20%. Міцелій грибу відфільтровують (він іде на харчування худобі), а розчин обробляють вапняним молоком. Цитрат кальцію відокремлюють, розкладають сульфатною кислотою і добутий розчин після очищення активованим вугіллям упарюють, охолоджують для кристалізації вільної лимонної кислоти:



## Меляса

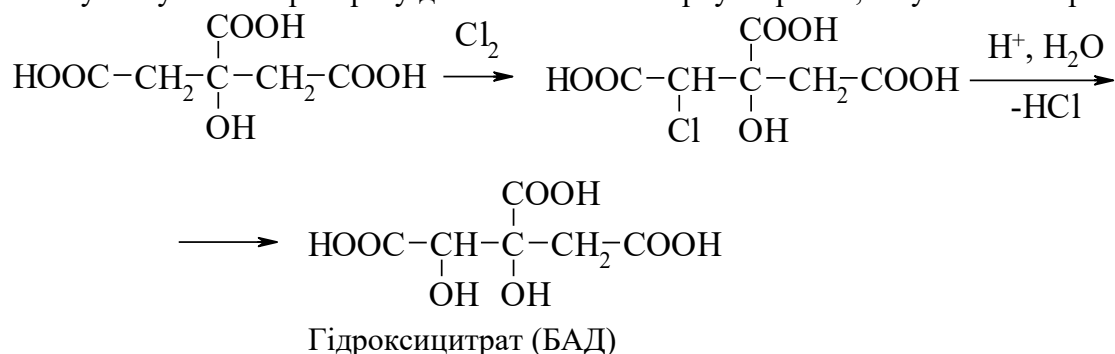
## Лимонна кислота

Синтетично лимонну кислоту виробляють з кетену та ангідриду 2-гідроксибутанової кислоти (щавлевооцтової) через спиртоангідридолактон:



Завдяки вдосконаленню мікробіологічних способів виробництва на теперішній час почали працювати установки для виробництва харчової лимонної кислоти з парафінової сировини великої одиничної потужності (40 — 55 тис. т на рік). Світове виробництво харчової лимонної кислоти перевищує 0,5 млн. т.

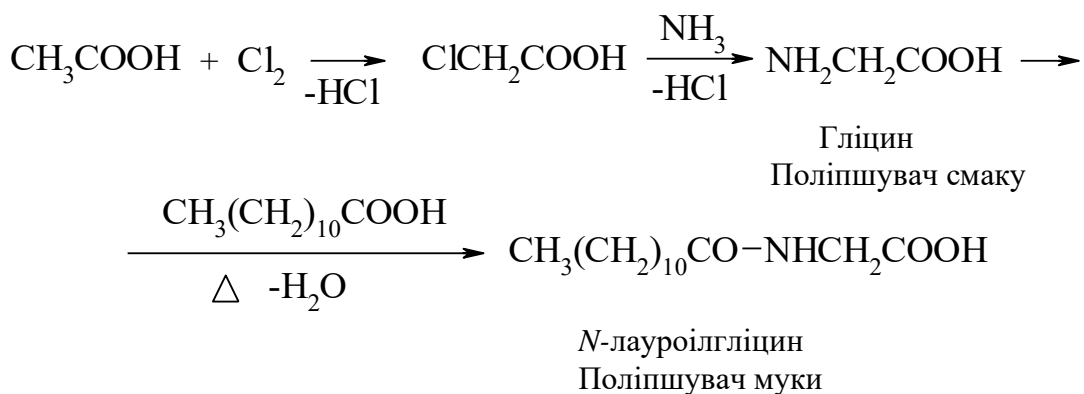
Похідні лимонної кислоти мають анорексогенну дію, тому рослинний екстракт тамаринда малабарського (*Garcinia cambodgia*), який містить гідроксицитрат, використовують у якості препарату для запобігання жирутворення, лікування ожиріння.

**Амінокислоти**

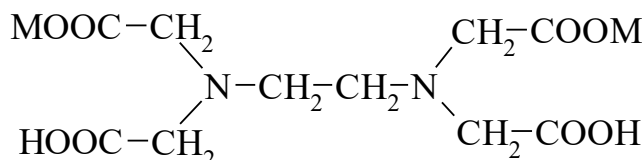
Цілий ряд амінокислот, насамперед тих, які не синтезуються в організмі людини, так званих  $\alpha$ -L-амінокислот (аргінін, валін, лейцин, лізин, метіонін та ін.), повинен потрапляти у достатньої кількості з їжею або у вигляді харчових добавок. Синтетичне та мікробіологічне виробництво дієтичних і кормових амінокислот, яке розпочалось із 1960-х років, стало на теперішній час крупнотонажним завдяки їх широкому застосуванню у медицині у якості лікарських засобів, у сільському господарстві у якості зріст стимулюючих і кормзберігаючих добавок, в харчовій промисловості у якості смакових, консервуючих речовин і біологічно активних добавок. Про практичне значення деяких індивідуальних кислот говорять обсяги їх хімічного і ферментативного синтезів: триптофан виробляють у кількості від 0,2 до 0,3 тис. т на рік, гліцин – 7 – 10 тис. т, лізин – біля 150 тис. т, метіонін – 200 – 400 тис. т, глютамінову кислоту і глютамат – більше 400 тис. т.

**Похідні амінооцтової кислоти**

Найпростіша  $\alpha$ -амінокислота – 2-амінооцтова (гліцин) використовується як харчова добавка для посилення смаку і аромату напоїв, в тому числі і горілки. Крім того, вона має самостійне значення як живильний компонент при лікувальному парентеральному харчуванні сумішами амінокислот. Її виробляють реакцією нуклеофільного заміщення атому Хлору в хлороцтовій кислоті на аміногрупу при дії амоніаку. На основі N-ацилювання гліцину отримують N-лауроілгліцин, який використовують у якості консерванту та покращувала борошна і хліба:

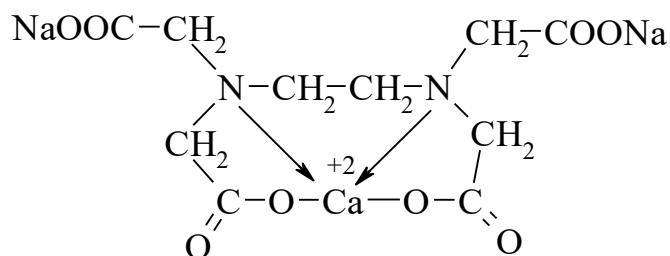


Ще одною важливою похідною гліцину є *етилендіамінотетраоцтова* кислота (ЕДТА,6). Вона є сильним хелатуючим агентом і використовується у вигляді динатрієвої солі (трилон Б) для зменшення жорсткості води, як антикоагулянт крові, харчовий консервант і анти окисник. Трилон Б і кальцій-динатрієвий комплекс використовують у виробництві маргаринів, фруктових-ягідних соків (у них краще зберігається вітамін С), при консервуванні риби, грибів, картоплі (від потемніння), крабів і креветок. Як комплексоутворювачі, вони ефективні для освітлення вина (головним чином трилон Б) та його стабілізації шляхом видалення катіонів важких металів – феруму (III), цинку та ін. Термін зберігання пива значно збільшується після оброблення комплексом. Комплексна сіль виступає антидотом при отруєнні йонами важких металів.



M – H – Комплексон II, ЕДТА;

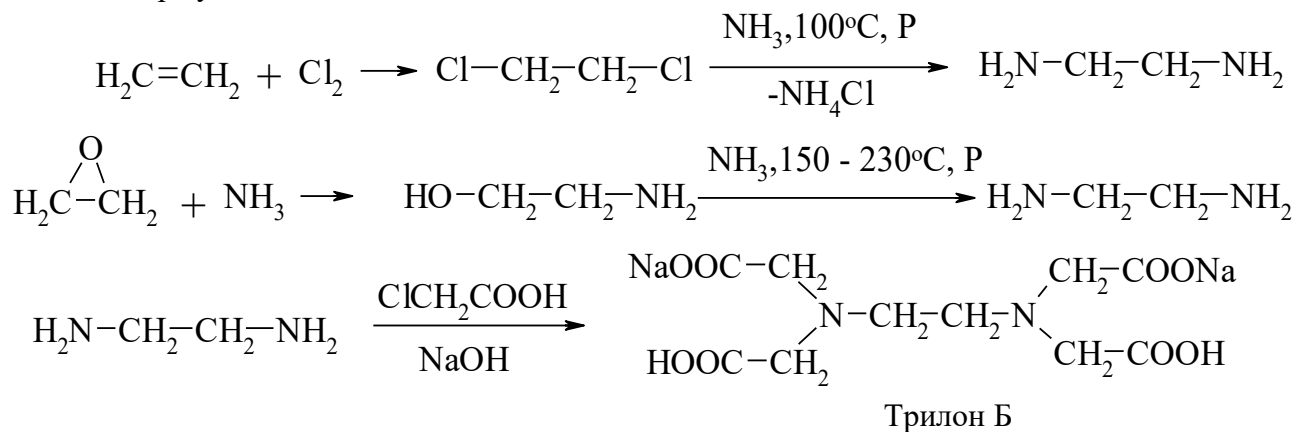
M = Na – Антиокиснювач комплексон III, трилон Б.

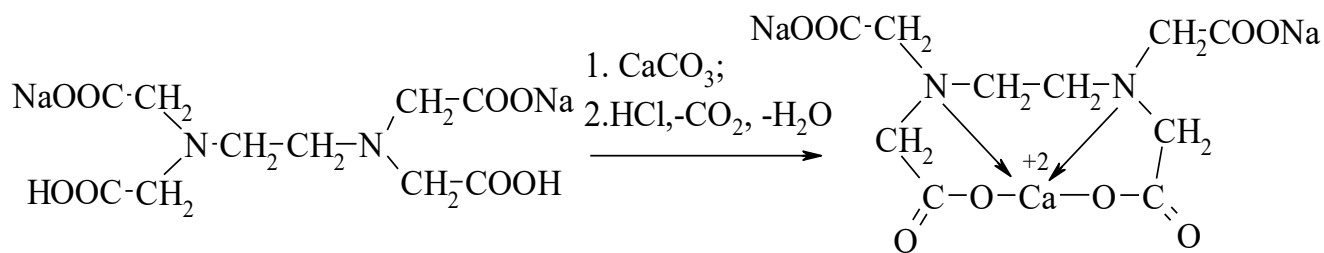


Комплексна сіль –антидот важких металів.

Антиокислювач.

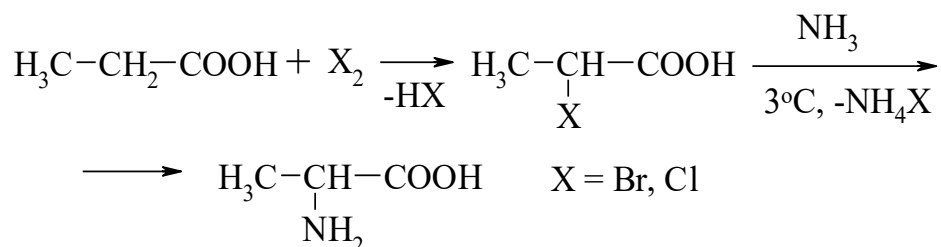
Одержують комплексо́ни за такою схемою:





### Похідні амінопропанових кислот

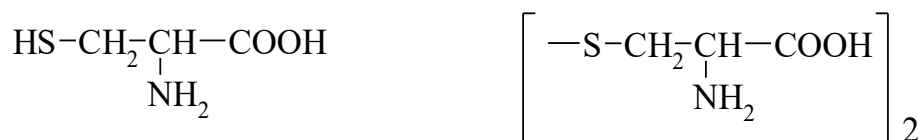
2-Амінопропанова кислота ( $\alpha$ -аланін) входить до складу штучного корму для риби, тому що збуджує у них апетит. Синтез  $\alpha$ -аланіну здійснюють у дві стадії: бромованням пропанової кислоти до її 2-бромпохідного та нуклеофільним заміщенням атома Бром у аміногрупу. Другу стадію проводять при охолодженні під тиском, з використанням водного розчину амоніаку. Після видалення галогеніду амонію упарений фільтрат розводять метанолом і виділяють  $\alpha$ -аланін шляхом кристалізації при охолодженні з виходом до 70%. У випадку хлоропропанової кислоти потрібні більш жорсткі умови, між тим вихід  $\alpha$ -аланіну знижується:



Кормова добавка аланін

2-Аміно-3-меркаптопропанова кислота (L-цистеїн), його димер L-цистин і їх натрієві солі та калієві солі використовують у якості технологічних добавок для покращення хлібопекарських властивостей борошна та якості хліба.

Поліпшувачі хліба

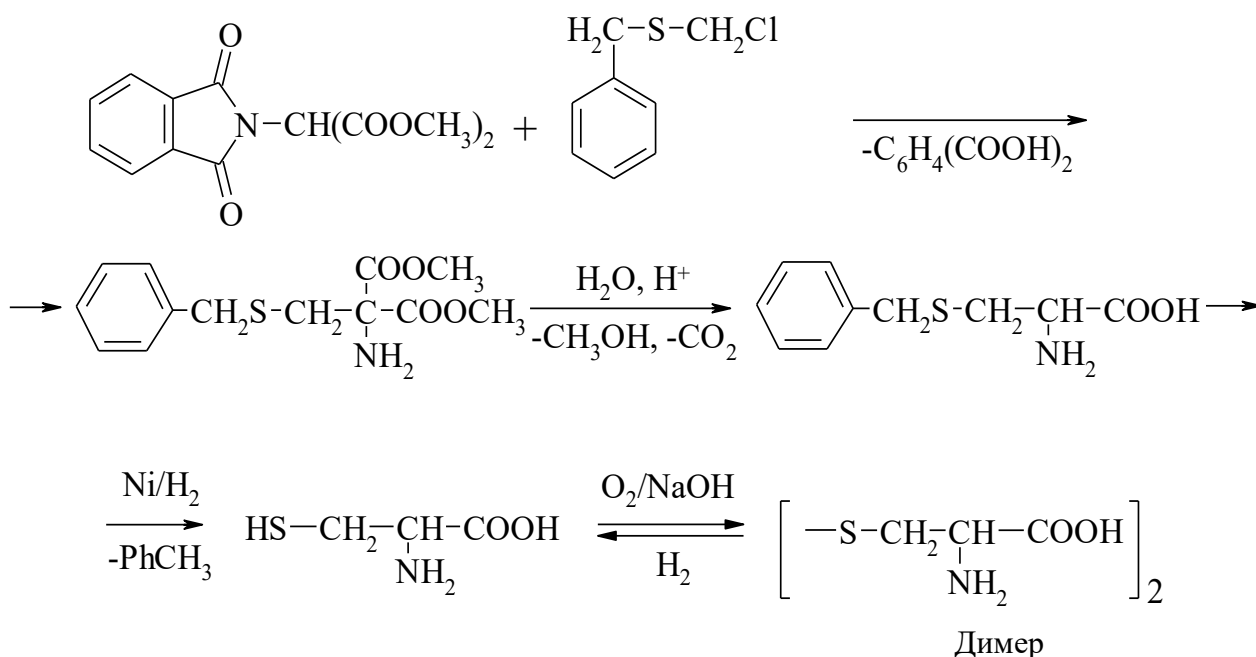


L-Цистеїн

L-Цистин

Цистеїн отримують за допомогою 2-(N-фталїмідо)малонового естеру, на якій діють сульфідом. Проміжний амінотіоестер спочатку гідролізують і декарбоксілюють нагріванням у хлоридній кислоті. А потім знімають S-бензильний захист у тіоестері цистеїну гідруванням на нікелевому катализаторі. Цистеїн легко окиснюється повітрям у лужному середовищі до димеру, з якого мономер можна регенерувати відновленням:





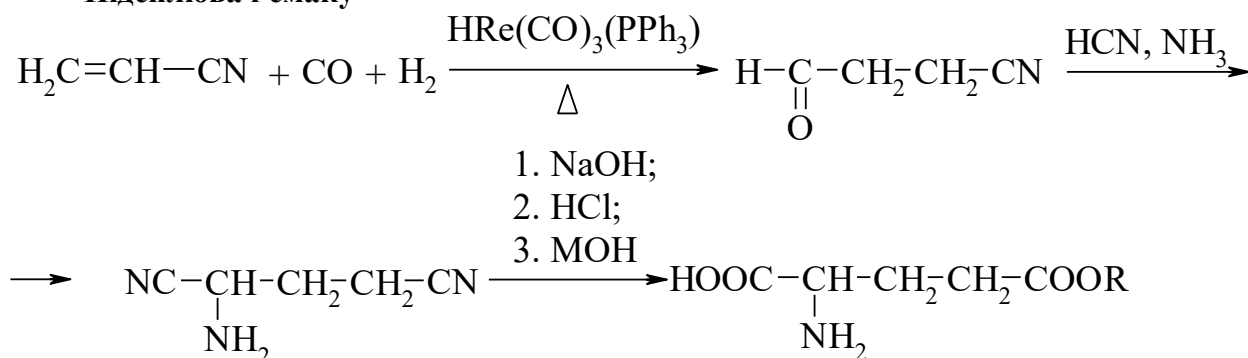
Цистин добувають з природних білків кератинів, які містяться у вовні, рогах і пір'ї сільськогосподарських тварин. Ретельно оброблену миючим засобом баранячу вовну нагрівають у хлоридній кислоті (20%-ий розчин), відфільтровують і фільтрат (гідролізат) підлужують ацетатом натрію. При охолодженні цистин кристалізується. Осад розчиняють і знебарвлюють кип'ятінням у 3%-му розчині хлоридної кислоти за наявності активованого вугілля. Цистин знов осаджують ацетатом натрію і промивають гарячою водою від домішок тирозину (вихід цистину до 3%).

#### Двоосновні амінокислоти. Глутамати.

*Глутамінова кислота* та її солі стимулюють смакові рецептори, виділення шлункових соків і активізує діяльність шлунково-кишкового тракту. Вони посилюють відчуття смаку, особливо його гірку та солону складові. Харчовий продукт, який має такі добавки, набуває свіжості тільки що приготовленої їжі. Свіжі фрукти, овочі, м'ясо дійсно містять деяку кількість глутамінової кислоти, завдяки якій підтримується відповідний рівень їх смаку і аромату. Зберігання і перероблення знижують її вміст. Речовини як підсилювачі смаку і аромату, а також як замітники солі додають в сухі супи, бульйони, чіпси, соуси, кетчупи, крабові палички, м'ясні та інші продукти. Глутамати кальцію та магнію знайшли використання при лікуванні захворювань центральної нервової системи (епілепсії, психозів; у дітей при поліомієліті та затримці розумового розвитку).

Глутамінову кислоту синтезують на основі акрилонітрилу, який гідро карбонілюють за наявності каталізаторів (триарилфосфінкарбонілі кобальту та ренію) нітрil альдегіду. Останній перетворюють по методу Штрекера в амідонітрil глутарової кислоти, який потім омилюють за наявності лугу при 100°C у D-, L-динатрійглутамат. Розщеплення рацемату на енантіомери здійснюють кристалізацією його розчину за наявності L-глутамінової кислоти (L-форма солі при цьому випадає в осад):

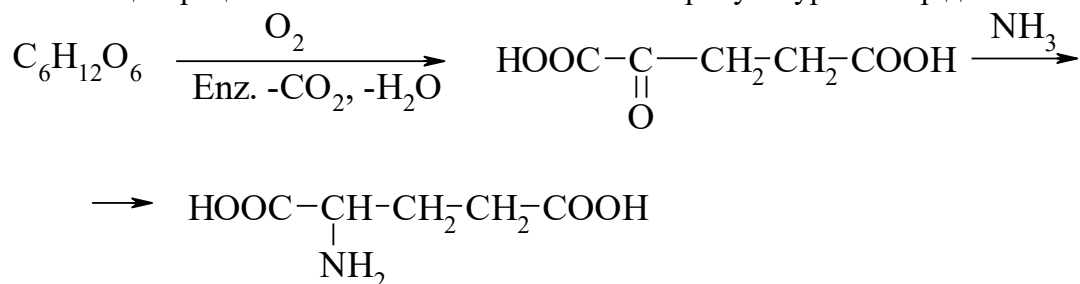
#### Підсилювач смаку



R = H – Глутамінова кислота.

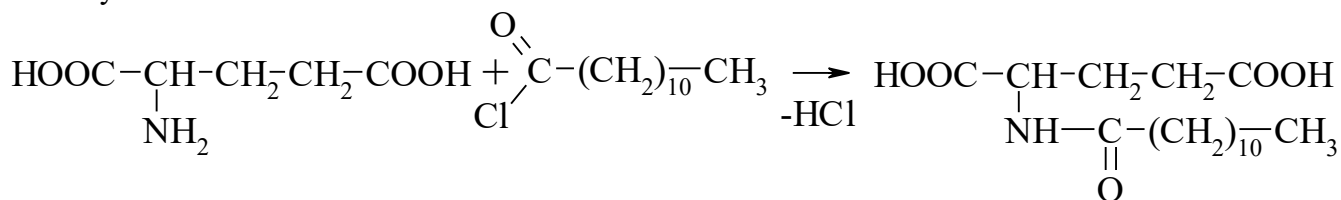
R = K, Na, Ca<sub>1/2</sub>, Mg<sub>1/2</sub>, – глутамати.

Глутамінову кислоту також отримують біотехнологічно з 2-оксо-1,5-пентадіоївої кислоти рослинних білків, відходів цукрового виробництва глюкози, а також метану, етану, *n*-парафінів, оцтової і фумарової кислот. Джерелом нітрогену є сечовини та солі амонію. У якості продуцентів використовують бактерії роду *Micrococcus* і *Brevibacterium*. Ферментацію проводять при 28 – 30°C з безперервною подачею повітря протягом 48 – 72 годин до досягнення концентрації 50 г глутамінової кислоти в літрі культуральної рідини:

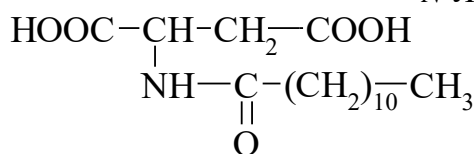


В промислових обсягах глутамінову кислоту виділяють з пшениці та кукурудзи. Після відмивки водою крохмалю з пшеничного борошна отримують нерозчинну клейковину, яку гідролізують нагріванням в концентрованій хлоридній кислоті протягом декількох годин. Осад відфільтровують, а фільтрат знебарвлюють кип'ятінням з активованим вугіллям. Потім рідину відокремлюють, охолоджують і глутамінову кислоту кристалізують у вигляді гідрохлориду, насичуючи розчин хлороводнем. Вільну кислоту виділяють дією органічної основи. Глутамат натрію (R = Na) синтезують з кислоти дією їдкою натру (до pH 6,9).

Треба відмітити, що амід глутамінової кислоти (*N*-лауроїлглутамінову кислоту) використовують у якості консерванту та покращувача хліба і борошна. З тією ж метою використовують аналогічний амід іншої двоосновної амінокислоти – *N*-лауроїласпарагінову кислоту.



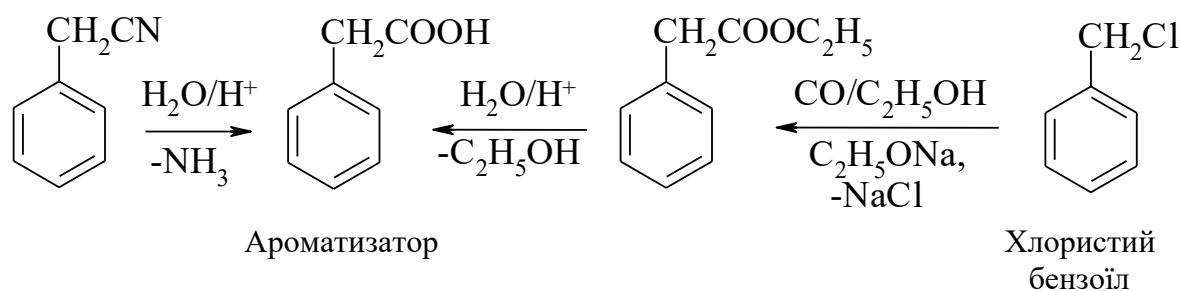
*N*-Лауроїлглутамінова кислота



*N*-Лауроїласпарагінова кислота

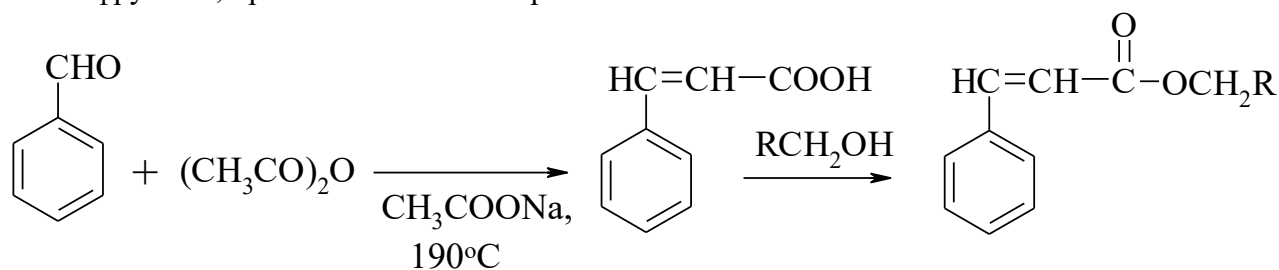
### Фенілоцтова (ароматизатор) і корична (консервант) кислоти

Фенілоцтова кислота має в малих концентраціях медовий аромат з квітковим тоном. Її вводять до складу харчових і парфумерних виробів. У виробництві цієї кислоти використовують гідроліз нітрилу. Альтернативний спосіб ґрунтується на етоксікарбонілюванні хлористого бензилу за наявності акцептор хлор-аніону з подальшим гідролізом проміжного естеру:



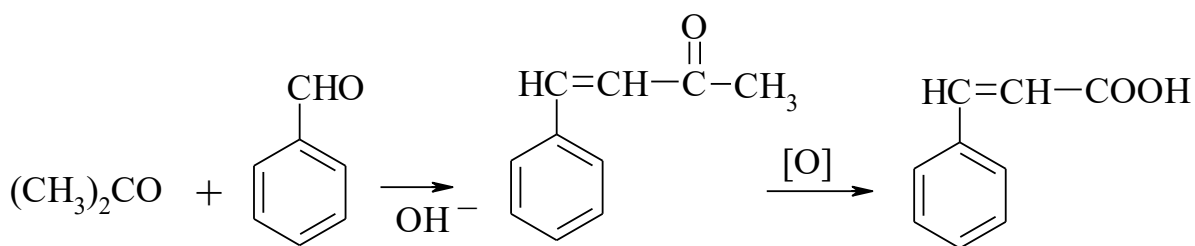
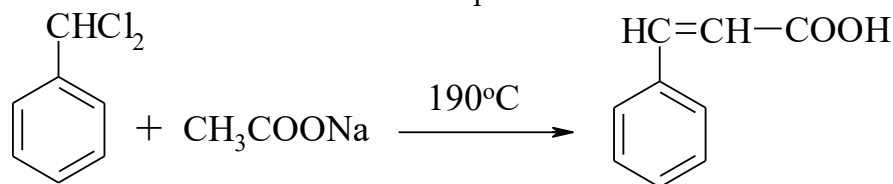
Корична кислота міститься у вигляді естерів в смолі амбрового дерева – стираксі (до 23%). Її використовують як віддушку та фіксатор аромату в милах і парфумерних композиціях. Завдяки антибактеріальним властивостям і не токсичності коричну кислоту дозволено використовувати у якості харчового консерванту.

Коричну кислоту добувають реакцією Перкіна – нагріванням бензальдегіду з ацетангідридом, або термічною конденсацією дихлорметилбензену з ацетатом натрію. Крім того, її частково добувають з бензальдегіду через бензальцетон, який окиснюють до кислоти хлорнуватистою кислотою. Естери коричної кислоти – алкіл-, бензил-, фенетилцинамат мають фруктові, пряні та бальзамічні аромати:



Корична кислота

Фенетилцинамат



Бензальцетон

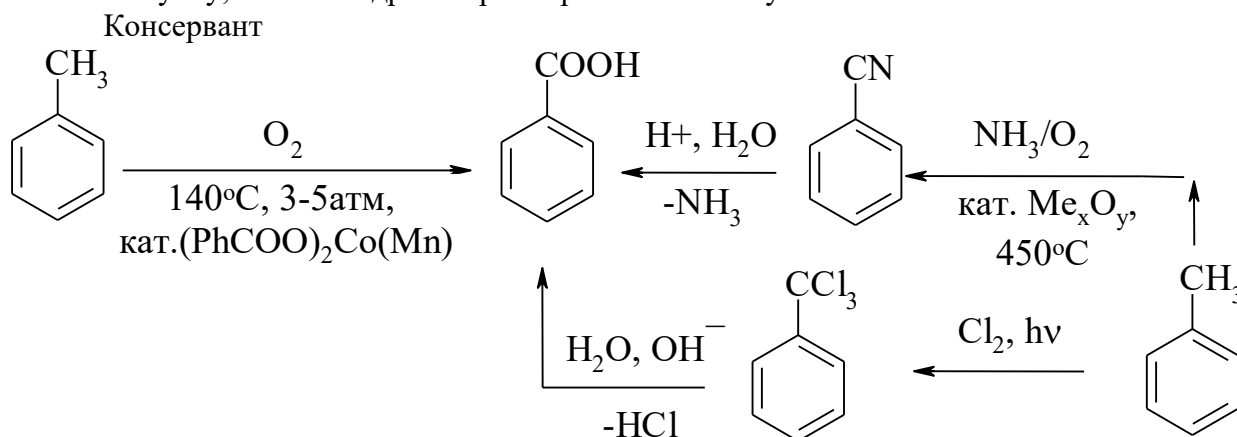
Консервант *транс*-корична кислотаАроматизатори R = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ph, Bn

### Бензенова кислота (консервант)

Бензенова кислота і її солі (бензоати калію, натрію та кальцію) – бактерициди, які широко використовують у якості консервантів соків, джемів, мармеладі, соусів, безалкогольних напоїв, маргаринів і риб'ячої ікри. Як інгібітор ферментів, бензенова кислота уповільнює обмін речовин і розвиток бактерій, дріжджових мікроорганізмів і пліснявих грибів, причому найбільший антибактеріальний ефект спостерігається у кислому середовищі. Кислота як у вільному стані, так і у вигляді естерів зустрічається в гвоздичній олії, перуанському бальзамі та бензеновій смолі (росному ладані – продукті соковиділення дерев *Styrax benzoin*, які мають пряний ванільний запах). Бензенову смолу, яка містить коричну кислоту та її естери з різними спиртами, використовують окремо в парфумерних

виробах, як ароматизатори і фіксатори запаху, а в харчових продуктах – як підсилювач і модифікатор аромату та смаку.

Отримують бензенову кислоту окисненням толуену в рідкій фазі за наявності каталітичних кількостей бензоатів кобальту або марганцю. Іншим способом є окисний амоніліз толуену, а також гідроліз трихлорометилбензену:



### Ферменти

Біологічно активними компонентами ряду харчових продуктів є ферменти – біологічні каталізатори білкового типу, які прискорюють біологічні реакції при виготовленні їжі. Вже більше 5 тис. років тому в Вавілоні вже вмели варити пиво використовуючи ферменти прокисшого мучного хліба, додаючи його в якості зброжуючого елемента. Аналогічно варили пиво і в Стародавньому Єгипті. Аристотель описав використання сичужного ферменту в сироварінні ще у IVст. до н.е.

Вже у давнину люди оцукрювали зерновий крохмаль найрозповсюдженішим ферментом амілазою. Бродіння використовували з давніх давен для виготовлення інших харчових продуктів – хліба, вина, оцету. Джерелом цього ферменту було проросше зерно (солод), плісняві гриби. У Японії вже 25 сторіч використовують гриб *Aspergillus oryzae*, який вирощують на розпареному рисовому зерні. Потім оцукренний крохмаль використовують для виготовлення sake, пива та ін. На початку XIX ст. було відкрита каталізуюча дія амілази при розщепленні крохмалю до сахарози. Тоді ж було встановлено, що спиртове бродіння здійснюється дріжджовими мікроорганізмами, які виділяють речовини, які потім назвали ензимами.

Промислове виробництво амілаз почалось наприкінці XIX сторіччя, коли навчилися вирощувати плісняві гриби на харчових відходах (висівки, знежирене молоко), екстрагувати з них ферменти водою, а потім осаджувати етиловим та ізопропіловим спиртами або ацетоном.

З 1960-х років для розщеплення целюлоз у харчовій сировині почали використовувати целюлази. Цими ферментами обробляють деякі види овочів для виготовлення дитячого та диєтичного харчування. Ці ферменти дозволяють підвищити вихід томатного соку, агар-агару, соєвих білків і вітамінів. Крім того, їх використовують у виробництві круп'яних і макаронних виробів, кукурудзяних пластівців швидкого приготування.

### Загальні властивості ферментів.

Біохімічні процеси, що протікають при зберіганні сировини і при виробництві харчових продуктів, пов'язані з дією власних ферментів харчової сировини, а також ферментів, що вносяться в ході технологічного процесу у вигляді ферментних препаратів. Останні можуть бути тваринного, рослинного або мікробного походження.

Ферменти прискорюють хімічні реакції в 100 – 1000 разів завдяки тому, що при взаємодії з субстратом вони утворюють фермент – субстратний комплекс, і для цього потрібно значно нижча енергія активації (порівняно з протіканням реакції без ферменту); на другій стадії цей комплекс розпадається на продукти реакції і вільний фермент, який може взаємодіяти з новою молекулою субстрату.

Багато ферментів є двокомпонентними, тобто складаються з білкової частини – апоферменту і пов'язаного з ним небілкового компонента – коферменту, який бере участь у дії ферменту в якості обов'язкового кофактора. В якості коферментів можуть виступати вітаміни та їх похідні, нуклеотиди і нуклеозиди.

#### **Одиниці активності ферментів.**

Для характеристики активності ферментів використовуються різні одиниці:

- *Стандартна одиниця ферменту* - це така кількість ферменту, яка каналізує перетворення одного мікромолю даного субстрату за одну хвилину при заданих умовах. Стандартна одиниця ферменту позначається буквою **E** (одиниця) або буквою **U** (unit).

- *Катал* - каталітична активність, здатна здійснювати реакцію зі швидкістю рівною 1 молю в секунду в заданій системі вимірювання активності. Каталітична активність в 1 катал (кат) при практичному застосуванні виявляється занадто великою величиною, тому в більшості випадків каталітичні активності виражають у мікрокаталах (мккат), нанокаталах (нкат) або пікокаталах (пкат). Стандартна одиниця ферменту перебуває з каталом в наступному співвідношенні:  $1 \text{ E (U)} = 16,67 \text{ нкат}$ .

У більшості випадків ферменти мають сувору специфічність, а також лабільність, тобто можуть змінювати свою активність під дією рН, температури, у присутності активаторів та інгібіторів та ін.

*Активаторами* називають речовини, які підвищують активність ферментів. У ролі активаторів можуть виступати деякі метали, амінокислоти та інші речовини. *Інгібіторами* називають речовини, які знижують активність ферментів.

#### **Імобілізовані ферменти**

У різних харчових технологіях довгий час застосовувалися лише препарати вільних ферментів, термін використання яких – один виробничий цикл. Завдяки досягненням молекулярної біології, біохімії та ензимології на теперішній час організовано виробництво ферментів тривалої (продовженої) дії чи іммобілізованих ферментів, тобто зв'язаних ферментних препаратів.

Сутність іммобілізації ферментів полягає в приєднанні їх в активній формі тим чи іншим способом до ізольованої фази (інертної матриці), яка зазвичай нерозчинна у воді і часто являє собою високомолекулярний гідрофільний полімер, наприклад, целюлозу, поліакриламід і т. п.

Іммобілізація часто призводить до змін основних параметрів ферментативної реакції. Як правило, її швидкість знижується.

Іммобілізовані ферменти як каталізатори багаторазової дії можна використовувати, в основному, для трьох практичних цілей: аналітичних, лікувальних і препаративних (промислових).

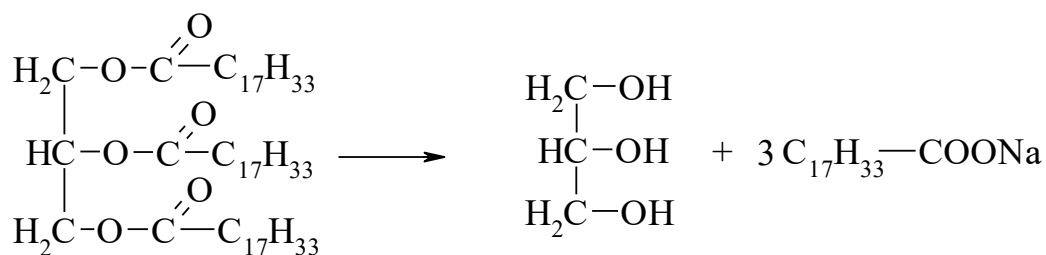
У разі препаративного застосування основну роль грає вартість, а також можливість автоматизації процесу. Незважаючи на великі потенційні можливості використання іммобілізованих ферментів у виробництві, в даний час реалізовано лише небагато, наприклад: поділ D- і L-амінокислот; отримання сиропів з високим вмістом фруктози; можливе використання іммобілізованих ферментів при виробництві сирів, стабілізації молока і видаленні лактози з молочних продуктів.

#### **Гідролітичні ферменти.**

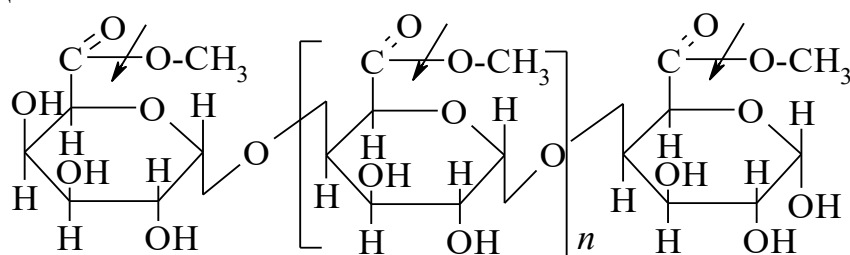
Для галузі харчової промисловості найбільший інтерес представляють три підкласи ферментів класу гідролаз. Це ферменти, що діють на складноестерні зв'язки естерази: діючі на глікозидні сполуки – *глікозідази* і діючі на пептидні зв'язку – *протеази*.

Основні ферменти підкласу естераз.

**Ліпаза** або **тріацилгліцеролліпаза** широко розповсюджена в природі. Зазвичай ліпази каталізують реакцію розщеплення тригліцеридів. Причому переважніше гідролізуються зв'язки в положенні 3 і 1 і лише потім в положенні 2. Встановлено, що ліпази швидше відщеплюють залишки високомолекулярних жирних кислот, ніж нижчі карбонові кислоти.



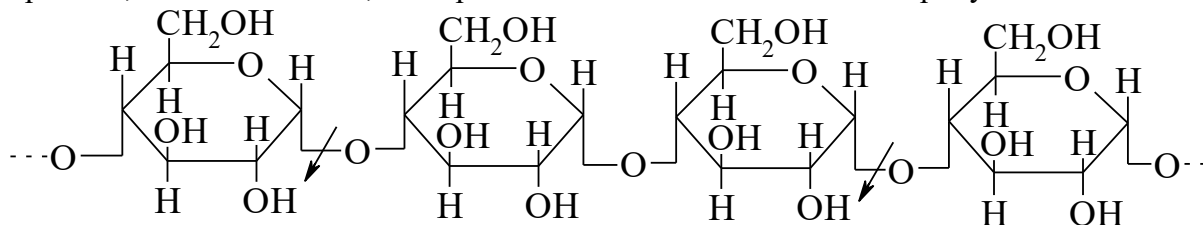
**Пектінестераза** синтезується вищими рослинами, мікроскопічними грибами, дріжджами і бактеріями. Пектінестераза каталізує гідроліз складноєфірних зв'язків у молекулі розчинної пектину, в результаті чого утворюється метиловий спирт і полігалактуронова кислота. При цьому драглеутворююча здатність кислоти нижче, ніж у самого пектину. Завдяки цим властивостям фермент пектінестераза застосовується для освітлення плодкових соків і вина.



#### Глікозідази.

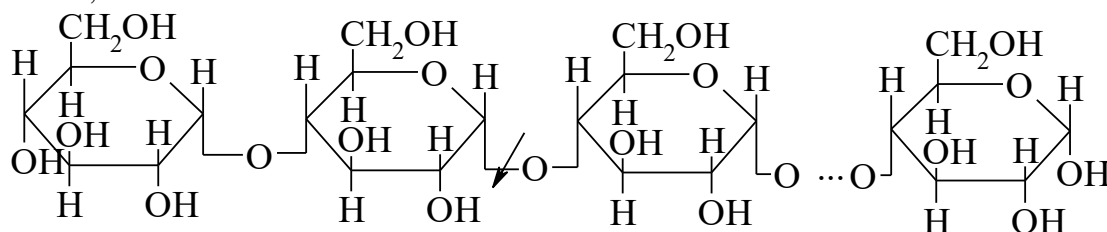
Основною формою запасних вуглеводів у насінні і бульбах рослин є крохмаль. Ферментативні перетворення крохмалю лежать в основі багатьох харчових технологій.

**$\alpha$ -Амілаза.** Ці ферменти виявлені у тварин (в слині і підшлунковій залозі), в рослинах (проросле зерно пшениці, жита, ячменю), вони виробляються пліснявими грибами і бактеріями. Всі ці ферменти гідролізують крохмаль, глікоген і споріднені  $\alpha$ -1,4-глікозидом з утворенням, головним чином, декстринів і невеликої кількості дисахариду – мальтози.



**$\beta$ -Амілаза.** Це група ферментів в основному рослинного походження. Її джерелами є зерно пшениці, а також пшеничний і ячмінний солод, соєві боби, бульби картоплі.

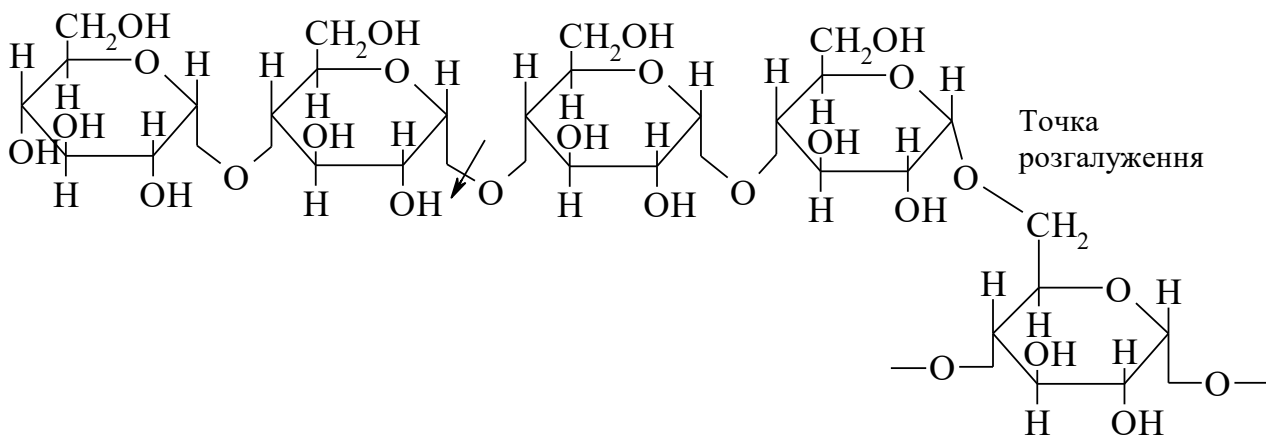
$\beta$ -Амілаза відщеплює мальтозу від кінця глікозидного ланцюга, розриваючи глікозидні зв'язки  $\alpha$ -1,4 через один до тих пір, доки не зустрінеться точка розгалуження зі зв'язком  $\alpha$ -1,6.



Нередукуючий кінець

Амілоза

Редукуючий кінець



мілопектин

**γ-Амілаза.** продукується різними видами цвілевих грибів роду *Aspergillus*. Ці ферменти розщеплюють як амілозу, так і амілопектин до глюкози. Вони здатні гідролізувати α-1,4- та α-1,6-гликозидні зв'язки, тому даний фермент використовується в промисловості для ферментативного отримання глюкози.

**Інулаза** здійснює гідроліз інуліну та інших поліфруктозанів. У результаті утворюється фруктоза (95 %) і глюкоза (5 %).

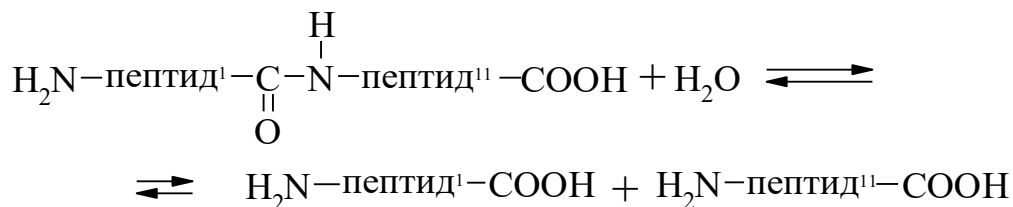
Інулаза міститься в тих же рослинах (топінамбур, цикорій), в яких присутній інулін. Існують інулази мікробного походження.

**Целюлолітичні ферменти.** Ферментативне руйнування целюлози і споріднених їй полісахаридів (геміцелюлози, лігніну) – складний процес, що вимагає участі комплексу ферментів.

Застосування целюлолітичних ферментів представляє великий інтерес, тому що може забезпечити отримання різних біотехнологічних продуктів (глюкози, етанолу, ацетону, мікробної біомаси).

**Протеолітичні ферменти.** Основний реакцією, яка каталізується протеолітичними ферментами, є гідроліз пептидного зв'язку в молекулах білків і пептидів. За сучасною класифікацією розрізняють ендо- та екзопептидази. Ферменти першої групи (ендопептидази) можуть гідролізувати глибинні пептидні зв'язки та розщеплювати молекулу білка на більш дрібні 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. За типом походження протеази поділяють на рослинні, тваринні і мікробні.

**Протеази тваринного походження** вже давно і широко використовуються в харчовій промисловості.



**Трипсин** секретується підшлунковою залозою у вигляді неактивного попередника трипсиногену. Високоочищений трипсин застосовується для медичних цілей, а також у харчовій промисловості для виробництва гідролізатів.

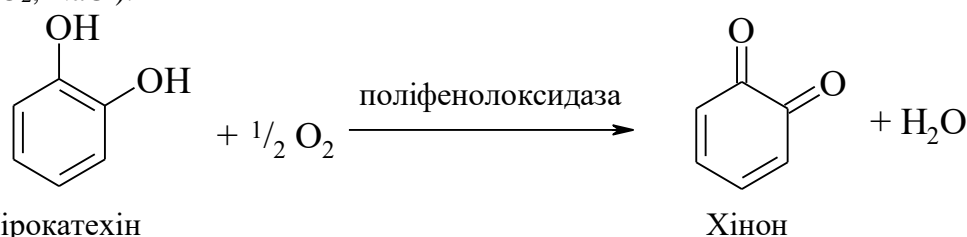
**Пепсин** виробляється слизової шлунка у вигляді пепсиногену. Пепсиноген перетворюється в активний пепсин під дією HCl.

**Реннін** – цей фермент має багато схожості з пепсином і міститься в соку четвертого відділу шлунка телят. Реннін утворюється з попередника – проренніна. Пепсин і ренін є основними компонентами промислових препаратів, які використовують для згортання молока.

Мікробні протеази – надзвичайно різноманітні і широко застосовуються (на їх частку припадає близько 40%-ів від усіх використовуваних ферментів). Найбільше застосування знайшли лужна **серинова протеаза**, яка використовується в миючих засобах; грибна протеаза з *Mucor*, яка замінила телячі сичуга у виробництві сиру, а грибна протеаза з *A. oryzae* (в комплексі з амілазою), використовувана в хлібопеченні.

### Оксидоредуктази

**Поліфенолоксидаза** може каталізувати окислення моно-, ди-, та поліфенолів. З дією цього ферменту пов'язано утворення темнозбарвлених сполук – меланінів при окисленні киснем повітря амінокислоти тирозину (потемніння зрізів картоплі, яблук, грибів та інших рослинних тканин). У харчовій промисловості основний інтерес до цього ферменту зосереджений на запобіганні зазначеного ферментативного потемніння, що може бути досягнуто шляхом теплової інактивації ферменту (бланшіровка) або додаванням інгібіторів ( $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ).

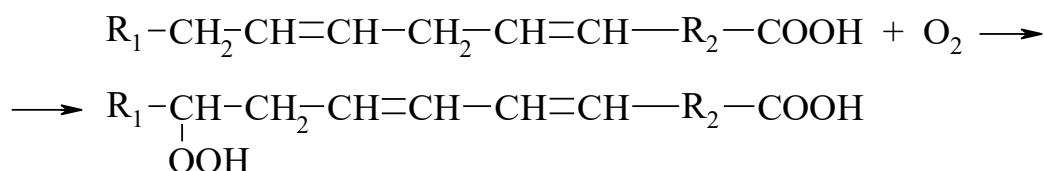


Пірокатехін

Хінон

**Каталаза** каталізує розкладання пероксиду водню по реакції самоокиснення – самовідновлення. У живому організмі каталаза захищає клітини від згубної дії пероксиду водню. Хорошим джерелом для отримання промислових препаратів каталази є культури мікроорганізмів і печінка великої рогатої худоби.

**Ліпоксигеназа** каталізує окиснення поліненасичених високомолекулярних жирних кислот (лінолевої та ліноленової) киснем повітря з утворенням гідропероксидів. Ліпоксигеназі належить важлива роль у процесах дозрівання пшеничного борошна, пов'язаних з поліпшенням його хлібопекарських властивостей. При цьому відбувається освітлення борошна, зміцнення клейковини, зниження активності протеолітичних ферментів і інші позитивні зміни.

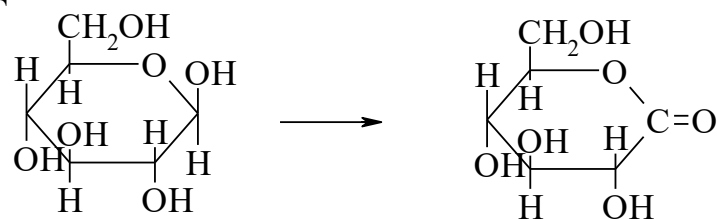


**Глюкозооксидаза** окиснює глюкозу з утворенням глюконової кислоти. Високоочищені препарати глюкозооксидази отримують з цвілевих грибів роду *Aspergillus* і *Penicillium*. Препарати глюкозооксидази знайшли застосування в харчовій промисловості як для видалення слідів глюкози, що необхідно при обробці харчових продуктів, якість і аромат яких погіршуються через те, що в них містяться відновлюючі моносахариди; наприклад, при отриманні з яєць сухого яєчного порошку.

#### 1-я стадія:

+ Белок-ФАД·Н<sub>2</sub>

+ Белок-ФАД



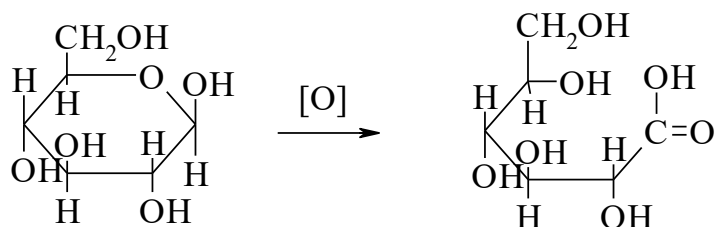
β-D-глюкопіраноза

Лактон глюконової кислоти

#### 2-я стадія:

Спонтанне розщеплення

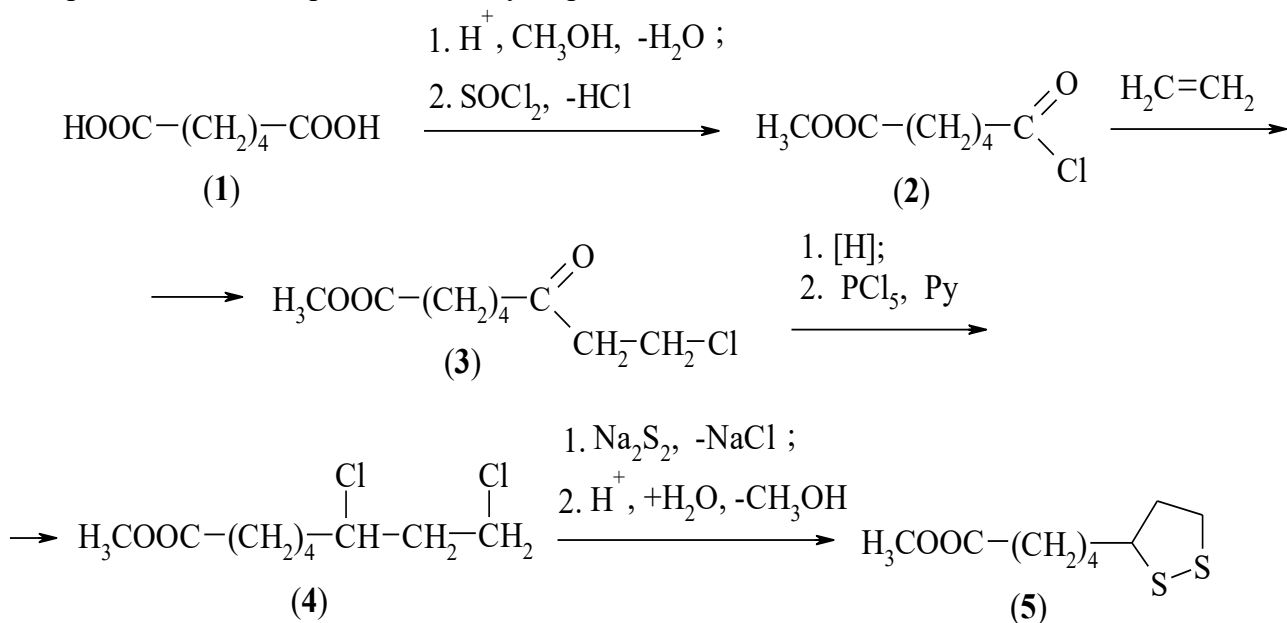




D-Глюконова кислота

### Ліпоева кислота в якості біологічно-активної добавки.

Потужним синергістом вітаміну В<sub>1</sub> в процесах гліколізу є ліпоева кислота – кофермент, який має будову 3-(4-карбоксибутил)-1,2-дитіолану (5). Вона є вітаміном для молочно кислих бактерій (активний (+)-(S)-ізомер). Ліпоеву кислоту вводять у харчові продукти у якості біологічно-активної добавки. Вона бере участь у вуглеводному метаболізмі, відповідає за постачання енергії до міокарда, тим самим запобігаючи захворюванням серця. Крім того вона впливає на обмінні процеси жирів і використовується у лікувально-профілактичних цілях при небезпеці ожиріння, знижуючи утворення жиру. Як синергіст вітаміну В<sub>1</sub> в процесах гліколізу, ліпоева кислота не тільки активізує його, але й знижує вірогідність нейропатії та катаракти при цукровому діабеті. Рацемічну кислоту (5) отримують з адипінової кислоти (1) через естер її монохлорангідриду (2), який при взаємодії з етенем утворює продукт приєднання (3). Після подовження карбонільного ланцюга до восьми здійснюють відновлення карбонільної групи до гідроксильної, а потім заміщують на атом Хлору. Дихлорид (4) потім обробляють полісульфідом натрію ( $\text{Na}_2\text{S} + \text{S} \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_2$ ), що призводить до гетероциклізації з утворенням дитіоланового кільця:



БАД, (R,S) – Ліпоева кислота

### 7. Харчові добавки

У харчовій промисловості застосовують велику групу речовин, яку називають загальним терміном – **харчові добавки (ХД)**. Під цим поняттям об'єднують групу речовин природного або синтетичного походження, які використовують для удосконалення технології, збереження якості, поліпшення органолептичних характеристик харчових продуктів або додання їм нових властивостей.

Зазвичай, до цієї групи *не відносять* сполуки, що підвищують харчову цінність продуктів – вітаміни, мікроелементи, інші біологічно-активні добавки (БАДи). До харчових добавок не відносять також речовини, що самостійно застосовуються в їжу.

Застосування ХД допустимо тільки в тому випадку, коли вони, навіть при тривалому використанні не загрожують здоров'ю людини.

### **Класифікація ХД**

Усі ХД можна класифікувати за трьома ознаками:

- 1) за функціональним призначенням
- 2) за джерелом одержання
- 3) за хімічною будовою

У свою чергу, за функціональним призначенням усі ХД поділяють на 5 основних груп:

- 1) смакові речовини – сполуки, що впливають на смак продукції (регулятори смаку, підсолоджувачі, регулятори кислотності, солоні речовини, тощо);
- 2) ароматизатори;
- 3) речовини, що покращують зовнішній вигляд харчових продуктів (барвники, речовини, що коригують колір, тощо);
- 4) речовини, що впливають на структуру та фізико-хімічні властивості харчових продуктів (регулятори консистенції, згущувачі, тощо);
- 5) речовини, що подовжують терміни зберігання сировини та готової продукції (консерванти, антиоксиданти).

### **Міжнародна класифікація ХД за функціональним призначенням**

Міжнародні вимоги, стандарти та класифікація ХД регламентуються *Об'єднаним комітетом експертів міжнародної сільськогосподарської організації (ІЕСФА)* та харчовим кодексом (*Кодекс Аліментаріус*), прийнятим Міжнародною комісією продовольчої та сільськогосподарської організації ООН (FAO) та Всесвітньою організацією охорони здоров'я (ВООЗ). Ці документи обов'язкові для виконання у всіх країнах, що входять до складу ВТО.

У країнах Євросоюзу для класифікації ХД розроблено систему нумерації *INS (International Numbering System)*, що діє з 1953 р. В наш час ця система застосовується і в Україні.

Для кожної з добавок встановлено унікальний номер, який починається з літери **Е**. Надання певній ХД індексу **Е** означає:

- 1) дана конкретна речовина перевірена на безпечність;
- 2) речовина може бути застосована в рамках встановленого рівня безпечності;
- 3) для кожної речовини встановлено критерії чистоти.

Хоч більшість ХД можна вважати цілком безпечними, сучасні методи досліджень органічних сполук постійно призводять до коригування цього списку.

Згідно запропонованій системі кодифікації ХД, їх класифікація у відповідності з призначенням виглядає наступним чином (основні групи):

- E100 — E199 — барвники;
- E200 і далі — консерванти;
- E300 і далі — антиоксиданти;
- E400 і далі — стабілізатори консистенції;
- E450 і далі, E1000 — емульгатори;
- E500 і далі — регулятори кислотності, агенти для розрихлення;
- E600 і далі — підсилювачі смаку та аромату;
- E700 і далі — запасні індекси для інших можливих ХД;
- E900 і далі — агенти для глазурування, для покращення якості хліба.

Деякі ХД, що включені до цієї системи кодифікації, мають комплексні технологічні функції, що залежать від особливостей харчової системи. Наприклад, добавка E300

(аскорбінова кислота та її солі) може бути антиоксидантом, консервантом, регулятором кислотності, також ця сполука має вітамінну цінність.

Кількість ХД, що застосовуються в різних країнах, досягає 500, не рахуючи духмяних речовин та ароматизаторів, які не кодифікуються.

За *джерелом походження* усі ХД поділяють на

- синтетичні;
- напівсинтетичні (одержані за допомогою хімічної модифікації природних речовин);
- натуральні.

За хімічною будовою ХД поділяють на

- неорганічні (наприклад, фосфати,  $TiO_2$ , різні неорганічні солі, тощо);
- органічні природні (натуральні барвники, воски, природні полімери – целюлоза), ефірні олії та ін.;
- органічні синтетичні, які в свою чергу класифікують згідно класифікації органічних речовин: аліфатичні, аліциклічні, ароматичні, гетероциклічні.

**Основні цілі введення ХД:**

- вдосконалення технології підготовки, переробки, транспортування, зберігання харчової сировини;
- збереження природних якостей харчових продуктів;
- покращення органолептичних властивостей харчових продуктів.

ХД дозволяють використовувати лише в тому випадку, якщо вони навіть при тривалому застосуванні не наносять шкоди організму людини.

### **Смакові речовини**

Смакові речовини покращують смак та аромат харчових продуктів. Додають їх до їжі в незначних кількостях для додання специфічного присмаку та стійкого запаху. Першими смаковими речовинами були прянощі. Класичні види прянощів – усі види перцю, кориця, гвоздика, ваніль, імбир, кардамон, мускатний горіх, тощо. Всього застосовується близько 200 прямих рослин.

Прянощі підвищують дію їжі на нюхові, смакові рецептори людини, до того ж вони покращують її засвоєння. Сучасні дослідження довели, що велика кількість прямих рослин мають й інші корисні властивості – зокрема, антиоксидантні та бактерицидні, завдяки цьому можуть бути використані в якості консервантів.

До смакових речовин відносять:

- ароматизатори (речовини, що підсилюють смак та аромат);
- інтенсивні підсолоджувачі, цукрозамінники;
- солоні речовини;
- регулятори кислотності (кислоти та підкислювачі).

### **Ароматизатори**

Ароматизатори застосовують для надання (або для підсилення наявного) смаку та аромату харчовим продуктам.

Ароматизатори вводять до харчових продуктів у таких кількостях, щоб вміст ароматичних речовин приблизно відповідав їх кількості у відповідних продуктах, які не піддавались переробці. Не допускається застосування ароматизаторів для усунення змін аромату харчових продуктів, що обумовлений їх псуванням, або низькою якістю сировини.

Смакові та ароматичні речовини усе частіше використовують в харчовій промисловості. Це викликано поширенням глибокої переробки сировини у сучасних харчових технологіях. В результаті переробки харчові продукти вивільняються від легких ароматичних речовин. З таких «рафінованих» продуктів одержують цілі групи різноманітних харчових систем: йогурти, паштети, сири, ковбаси з структурованого соєвого білку (або з його додаванням). Використання ароматизаторів дозволяє надавати таким продуктам будь-якого смаку та аромату. Існування ряду харчових продуктів обумовлено наявністю ароматизаторів (безалкогольні напої, льодяники, харчові концентрати).

Класифікують ароматизатори в різних країнах по-різному. В Україні ароматизатори поділяють на

- натуральні;
- ідентичні натуральним;
- синтетичні.

**Натуральні** ароматизатори містять тільки природні ароматичні компоненти (наприклад, м'ятна олія, ванільний екстракт, тощо).

**Ідентичні натуральним** ароматизатори містять хімічні сполуки, що входять до складу сировини рослинного або тваринного походження (наприклад, ментол, що входить до складу м'ятної олії, або ванілін, що входить до складу стручків ванілі). До складу ароматизатору з такою назвою можуть входити як природні, так і синтетичні речовини.

**Синтетичні** (штучні) ароматизатори – сполуки, одержані синтетичним шляхом або хімічною модифікацією сполук, що зазвичай не входять до складу природної сировини (наприклад, ізоамілацетат – ароматизатор «Дюшес»). Синтетичні ароматизатори складають приблизно 20% від загальної кількості дозволених для використання духмяних речовин.

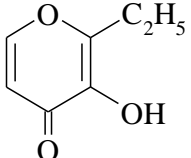
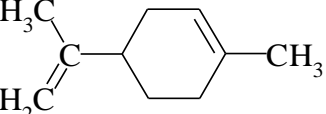
Як натуральні, так і синтетичні духмяні речовини мають свої недоліки та переваги. Так, природне походження духмяної речовини ще не означає її більшої безпечності для користувача. Натуральна сировина може містити деякі токсичні речовини, що потрапили з природного джерела в процесі вилучення духмяного компонента (залишки пестицидів, важкі метали та ін.). Якість же синтетичних речовин для використання в харчовій промисловості суворо контролюється на всіх стадіях виробництва та перевірки їх як готової продукції. З іншого боку, основні компоненти натуральних ароматичних речовин краще вивчені за довгий період їх використання, емпірично встановлено їх недоліки та переваги. Технологічні домішки в синтетичних продуктах не завжди декларуються виробником, а їх шкідливий вплив часто може бути виявленим лише з часом.

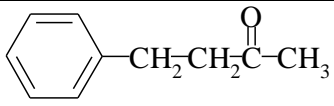
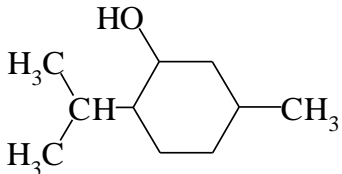
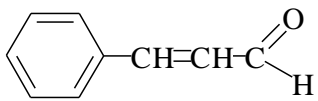
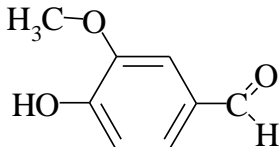
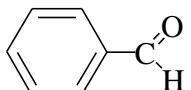
В країнах ЄС ароматизатори не класифікують за походженням, тому дізнатися про походження того чи іншого компонента ароматичної суміші за позначенням на етикетці неможливо.

Як вже було зазначено вище, ароматизаторам Е-коди не надають. Це пов'язано з тим, що ароматизатори можуть бути складними сумішами органічних речовин, а їх кількість у світі складає десятки тисяч.

Що ж стосується хімічної будови ароматизаторів, то переважно вони належать до наступних класів органічних речовин: спирти, феноли, карбонільні сполуки, етери та естери, похідні ароматичних та гетероциклічних сполук.

#### **Деякі розповсюджені духмяні речовини та їх запах**

| Речовина      | Запах            | Формула   |
|---------------|------------------|---|
| Ізоамілацетат | Груша            | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_3$                             |
| Етилпропіонат | Фруктовий        | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$                        |
| Етилбутират   | Ананас           | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$             |
| Етилмальтол   | Цукор, льодяники |  |
| Лимонен       | Апельсин         |  |

|                   |                |   |
|-------------------|----------------|---|
| Кетон малини      | Малина         |  |
| Ментол            | М'ята          |  |
| Коричний альдегід | Кориця         |  |
| Ванілін           | Ваніль         |  |
| Бензальдегід      | Гіркий мигдаль |  |

#### **Методи добування ароматизаторів:**

- 1) Фізичний (екстракція, дистиляція, розчинення, змішування);
- 2) хімічний (синтез, синтетична модифікація природних речовин);
- 3) димоутворення при горінні (ароматизатори копчення).

**Дозування ароматизаторів.** Дозування ароматизаторів визначають шляхом експерименту. Кількість духмянних речовин визначають, враховуючи специфіку технології конкретної продукції. Як правило, ця кількість складає 0.1-2 кг на тону готової продукції. Перевищення дозування може погіршити запах.

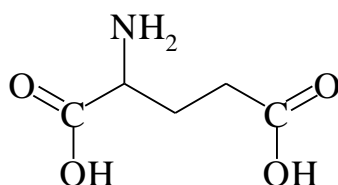
#### **Речовини, що підсилюють смак і аромат, модифікатори смаку**

Речовини, що підсилюють смак і аромат харчових продуктів, стимулюють закінчення смакових нервів (рецептори). Самі ці речовини можуть не мати ні смаку, ні аромату, проте, впливаючи на відповідні рецептори людини, змінюють смак їжі, підсилюють його, роблять їжу смачнішою.

За теорією смакових відчуттів вважається, що сприйняття солоного, кислого, гіркоого, солодкого смаків забезпечується спеціальними рецепторами білкової природи, що містяться на язика. Останнім часом до цих смакових відчуттів додали смак «умамі» - м'ясний.

До модифікаторів смаку відносять невелику групу сполук. Це похідні глютамінової, гуанілової, інозинової кислот, рибонуклеотиди та похідні мальтола. Внесення цих речовин в харчові продукти (на стадії технологічного процесу або безпосередньо в їжу перед її вживанням) відновлює природні смакові властивості продуктів, що могли бути частково втрачені в процесі кулінарної обробки.

**Глютамінова (α-аміноглутарова) кислота** є однією з найважливіших амінокислот рослинних та тваринних білків. Глютамінова кислота та її солі мають індекси **E620-E625**. Найбільше застосування має монозаміщений глютамат натрію (**E621**). Ці речовини стимулюють нервові закінчення та посилюють смакові відчуття, в результаті чого з'являється відчуття задоволення їжею, яке одержало назву «глютаміновий ефект». Дія глютамінової кислоти та її солей має вибірковий характер: гіркий та солоний смаки посилюються більше, а солодкий менше.



Глютамінова кислота

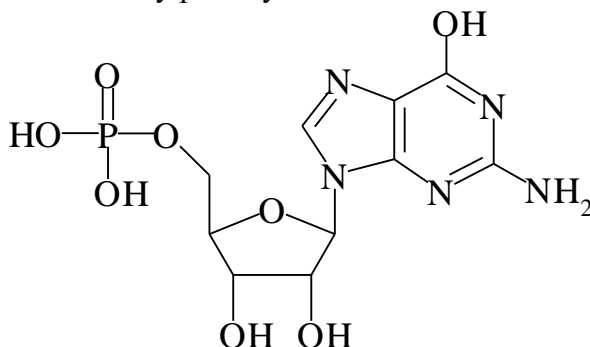
«Глютаміновий ефект» виявляється при споживанні свіжозібраних овочів та фруктів, свіжого м'яса, деяких інших продуктів. Присутність навіть невеликих кількостей глютамінової кислоти та її солей впливає на особливості смаку та аромату продуктів харчування. Оптимальний вплив глютамінової кислоти виявляється у слабо лужному середовищі (рН 4 – 6.5), при подальшому зниженні значення рН «глютаміновий ефект» зникає. Похідні глютамінової кислоти уповільнюють окиснення жирів, виявляючи властивості консервантів.

Глютамінова кислота не відноситься до незамінних амінокислот, проте є основою для багатьох біохімічних процесів, що відбуваються в організмі. Зважаючи на сильний вплив цієї ХД на організм людини, застосування її у продуктах дитячого харчування недопустимо.

*Одержання глютамінової кислоти.* Відомо кілька методів одержання глютамінової кислоти: гідроліз білків, хімічний синтез, мікробіологічний синтез. Найбільш перспективним та широко застосованим є мікробіологічний синтез цієї ХД.

Застосовуються глютамінова кислота та її солі при виготовленні консервів, концентратів, а також у багатьох інших кулінарних виробках.

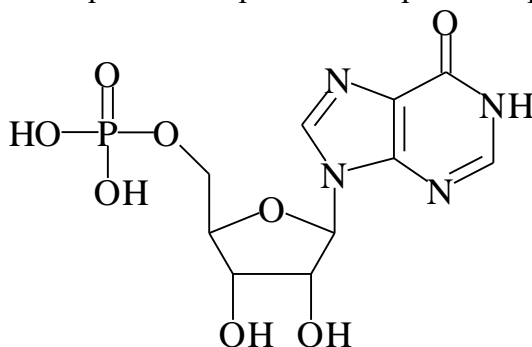
**Гуанілова кислота та її солі (E626-E629).** Гуанілова кислота – мононуклеотид, що складається з нітрогенвмісної основи – гуаніну, вуглевода – D-рибози та молекули фосфатної кислоти. Зазвичай, входить до складу рибонуклеїнових кислот.



Гуанілова кислота

Гуанілова кислота та її солі мають набагато сильніший вплив на смакові рецептори, ніж глютамінова кислота та глютамат (у 200-250 разів). Застосовуються при виготовленні консервів, приправ.

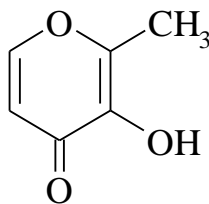
**Інозинова кислота та її солі (E630-E631).** Інозинова кислота (або інозину монофосфат) – нуклеотид, що є монофосфатом відповідного рибонуклеозиду гіпоксантину. Її калієві, кальцієві та натрієві солі мають здатність посилювати та модифікувати смак та аромат. Ефект нагадує ефект екстрактивних речовин тваринних продуктів.



## Інозинова кислота

Найбільший ефект характерний для її динатрієвої солі, він в 45-50 разів більший за «глутаміновий ефект». Здатністю посилювати смак володіють і деякі інші рибонуклеотиди.

**Мальтол – E637** – знайдений у хлібі. Ця сполука є не тільки модифікатором смаку, але ароматизатором.



Мальтол

**Солоні речовини.** До цих сполук відносять хлорид натрію – харчову добавку, що покращує смакові характеристики продуктів, а також є консервантом. Відіграє важливу роль в у підтриманні водно-солевого обміну в організмі. Потреби організму людини у хлориді натрію складає 10-15г на добу.

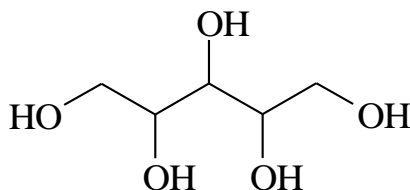
**Підсолоджувачі**

**Підсолоджувачі (цукрозамінники)** – речовини, що використовуються для надання солодкого смаку. З цією метою широко застосовуються як природні речовини, так і речовини синтетичного походження, на сьогодні в світі використовується більше 100 найменувань цукрозамінників.

Принциповою особливістю підсолоджувачів є відсутність (або невелика величина) енергетичної цінності у порівнянні з цукром. Оскільки солодкість цих сполук часто на декілька порядків перевищує солодкість сахарози, їх додають до харчових продуктів в дуже обмеженій кількості.

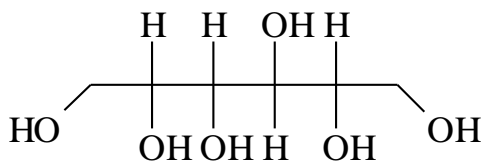
Традиційними підсолоджувачами є фруктоза, сиропи різного походження на її основі, а також ксиліт та сорбіт. Фруктоза або фруктовий цукор – природна речовина, яка в 1,7 рази солодша від цукру, міститься у фруктах, ягодах, деяких овочах, бджолиному меді. Вона легко і повністю засвоюється організмом.

Ксиліт, що відноситься до п'ятиатомних спиртів, є безбарвною кристалічною речовиною:



Ксиліт не має запаху, добре розчинний у воді, має такий самий солодкий смак, як і цукор, енергетична цінність 4 ккал/г. Одержують гідролізом бавовняного лушпиння, кукурудзяних качанів або березової кори. Спочатку отримують ксилозу, яку відновлюють до ксиліту. Добова доза ксиліту 30-50 г.

D-Сорбіт відноситься до шестиатомних спиртів, має солодкий смак, інтенсивність якого в порівнянні з сахарозою складає 0,6, калорійність близька до цукру – 3,5 ккал/г.



Він є проміжним продуктом при синтезі фруктози та аскорбінової кислоти.

Останнім часом все більшого застосування в якості цукрозамінника отримала стевія. Ця рослина може використовуватись як у свіжому вигляді, так і в висушеному, а також у

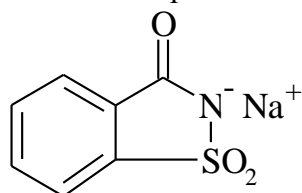
вигляді екстракту. Комплекс солодких речовин стевії складається з восьми компонентів, які різняться між собою як по ступеню солодкості, так і за кількісним складом у листі. За хімічною будовою солодкі речовини стевії є тетрациклічними дитерпеновими глікозидами, які солодші за сахарозу в 250-300 разів. Стевія не токсична, добрий антиоксидант, знижує кров'яний тиск та рівень холестерину в крові, підвищує імунітет, гармонізує роботу всіх систем організму. Прикладом у використанні стевії може бути Японія. Там її використовують у виробництві близько 40 % харчових продуктів.

Відомі й інші речовини природного походження з інтенсивним солодким смаком, наприклад, монелін – речовина білкової природи, яка солодша за сахарозу в 2000 разів, тауматин, що також має білкову природу. Солодкість тауматину відносно цукру більша в декілька десятків тисяч раз. Тауматин дозволений для використання в багатьох країнах світу, в тому числі в США, Японії, країнах ЄС, Російській Федерації, Україні. Негативною стороною його застосування є низька термічна стабільність.

Однак, необхідно враховувати той факт, що сировинна база природних цукрозамінників безпосередньо залежить від сільськогосподарського виробництва, а це означає, що існують як об'єктивні, так і суб'єктивні проблеми. Також необхідно пам'ятати, що природні продукти містять біологічно активні речовини, які можуть чинити небажану дію при їх неконтрольованому вживанні. Очевидним вирішенням цієї проблеми стала розробка синтетичних підсолоджувачів.

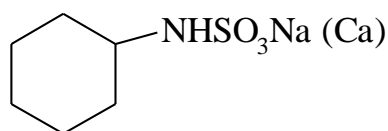
“Найстарішим” цукрозамінником є сахарин, синтезований у 1879 р. американськими хіміками Фальбергом і Ремсенем. Спочатку його застосовували як антисептик і консервант, а потім, виявивши солодкі властивості, почали використовувати як цукрозамінник у харчуванні людей. Сахарин у 300 разів солодший за цукор, солодкий смак відчувається навіть при розведенні 1:100 000. Однак при концентрації, яка перевищує 0,1%, його смак відчувається як гіркий.

Сахарин – імід орто-сульфобензенової кислоти – біла кристалічна речовина без запаху, добре розчиняється в гарячій (1:28) і погано – в холодній воді, і тому частіше використовується у вигляді добре розчинної натрієвої солі:



Фармакологічний комітет України не дав дозволу на реєстрацію цього цукрозамінника.

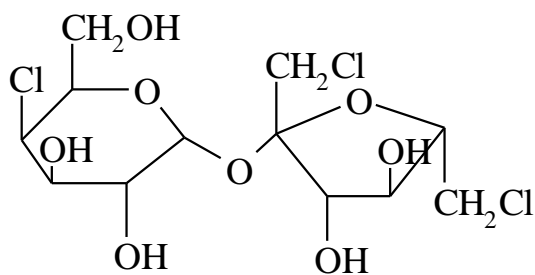
Як цукрозамінники використовуються також цикламат – натрієві або кальцієві солі цикламової кислоти:



У 2000 р. Європейський союз з харчових продуктів дозволив використовувати цикламат як цукрозамінники в дозі 10 мг на 1 кг маси тіла. В даний час цикламат застосовується більш ніж у 50 країнах світу

Цукрозамінник сукралоза солодший за сахарозу в 600 разів. За хімічною структурою – це дисахарид, у якого три гідроксильні групи замінені на атоми хлору:

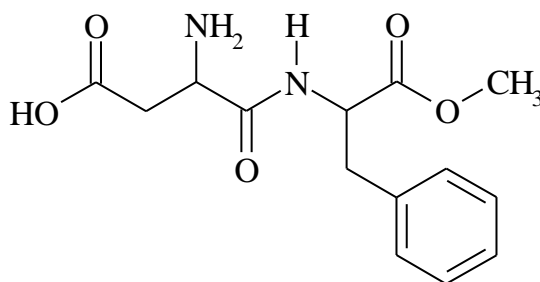




Сукралоза

Сукралоза добре розчиняється у воді, термостабільна, не токсична, не приймає участі в метаболічних процесах. Денна доза споживання, визначена Комітетом з харчових добавок ВООЗ, не повинна перевищувати 1 мг/кг маси тіла.

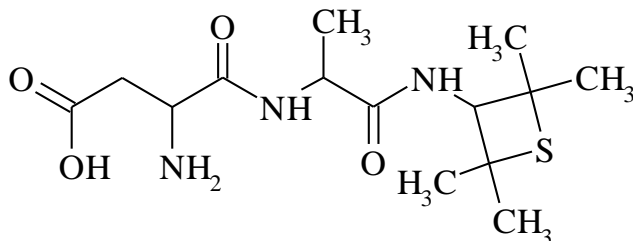
З малокалорійних синтетичних цукрозамінників широко застосовується аспартам, який вміщує в своїй молекулі дві протеїногенні амінокислоти – аспарагінову та фенілаланін:



Аспартам

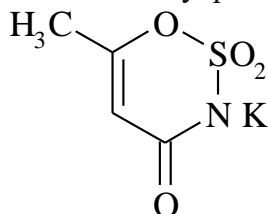
Вперше був синтезований В.М. Степановим в 1965 р. За інтенсивністю солодкості перевищує сахарозу в 200 разів. Цікаво, що кожна із амінокислот, які входять до його складу, солодкого смаку не має. Безпечна доза вживання аспартаму складає 40 мг/кг на добу

До синтетичних речовин, які мають солодкий смак, відноситься також алітам, який був розроблений компанією "Pfizer". Ця сполука, як і аспартам, є дипептидом, до складу якого входить аспарагінова кислота.



Цей цукрозамінник в 2000 раз солодший за цукор, має дуже низьку калорійність, яку можна не враховувати в дієтичному харчуванні. Алітам добре розчиняється у воді, більш стійкий до кип'ятіння, ніж аспартам. Ретельні дослідження підтвердили безпечність алітаму для людей і тварин. Комітет з харчових добавок ВООЗ визначив для цього цукрозамінника добову дозу в 1 мг/кг маси тіла.

На сьогодні одним із найбільш вживаних цукрозамінників є ацесульфам калію:



Це – білий кристалічний порошок, добре розчинний у воді. За інтенсивністю солодкого смаку перевищує сахарозу в 200 разів, добре поєднується з іншими цукрозамінниками. Встановлено, що він не бере участі в обмінних процесах, не

накопичується в організмі і за 24 години практично повністю виводиться нирками в незмінному вигляді. Ця сполука витримує високу температуру, тому може бути використана при виготовленні продуктів, які зазнають інтенсивну термічну обробку, зокрема, стерилізацію.

Таблиця **Відносна солодкість найбільш поширених цукрозамінників з інтенсивним солодким смаком відносно сахарози**

| Підсолоджувач    | Відносна солодкість |
|------------------|---------------------|
| Сахароза         | 1                   |
| ЦиклаMAT         | 30                  |
| Сахарин          | 150                 |
| Аспартам         | 180-200             |
| Ацесульфам калію | 200                 |
| Стевіозид        | 50-450              |
| Сукралоза        | 600                 |
| Алітам           | 2000                |
| Монелін          | 1500-2000           |
| Тауматин         | 2000-3000           |

#### **Речовини, що покращують зовнішній вигляд харчових продуктів. Барвники.**

Основною групою речовин, що визначають зовнішній вигляд продуктів харчування є харчові барвники та речовини, що сприяють збереженню кольору.

Барвники використовувались для покращення зовнішнього вигляду їжі здавна. Вже багато сторіч тому з цією метою використовували різні частини рослин, а також інші речовини органічного та мінерального походження, хоч вони не завжди були стійкими. На початку ХХ ст. були синтезовані перші синтетичні барвники, що за своєю яскравістю, багатством відтінків та стійкістю перевершували природні барвники.

Згідно Директиві Європейського парламенту та Ради ЄС харчові барвники визначають як хімічні синтетичні речовини або продукти природного походження, що надають або посилюють колір харчового продукту. До барвників відносять також натуральні природні компоненти харчових продуктів або біологічних об'єктів, що зазвичай не вживають в їжу. До ХД – барвників не відносять:

- харчові продукти (ягоди, плоди, тощо);
- прянощі та спеції, що застосовують в процесі приготування блюд певного смаку, які мають здатність забарвлювати продукти харчування (какао, кава, паприка, тощо);
- барвники, що застосовують для забарвлення неїстівної зовнішньої оболонки частин харчових продуктів.

**Класифікація барвників. (E100-E199).** Харчові барвники поділяють на натуральні та синтетичні. В свою чергу, синтетичні барвники поділяють на органічні та неорганічні (мінеральні).

Існує цілий ряд продуктів, у яких використання барвників не допускається: мінеральна вода, молоко, не ароматизовані кисломолочні вироби та вершки, борошно, крупи,

крохмаль, цукор, томатна паста, тощо. Використання синтетичних барвників гостро поставило питання оцінки безпечності цих речовин.

### **Натуральні (природні) барвники**

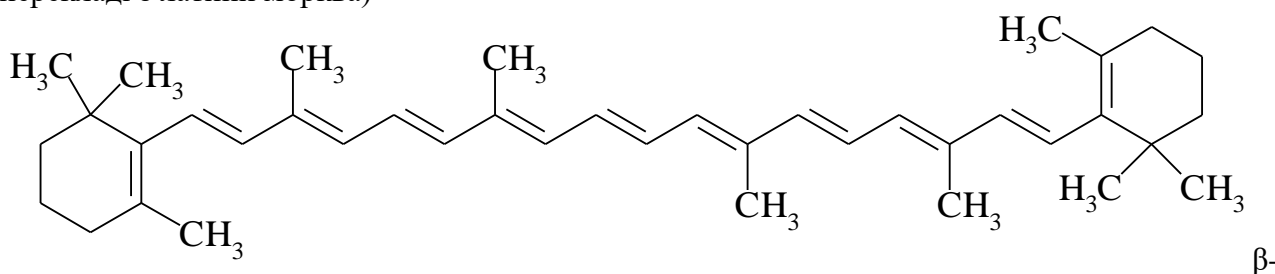
Натуральні барвники зазвичай виділяють з природних джерел у вигляді суміші компонентів, тому забезпечити їх постійний склад дуже важко. Серед натуральних барвників виділяють наступні класи:

- каротиноїди
- хлорофіли;
- антоціанові сполуки;
- флавоноїди та ін.

Деякі натуральні барвники, їх суміші мають значну біологічну активність (наприклад, вітамінну – каротиноїди; антиоксидантну – флавоноїди, каротиноїди, антоціани), тощо.

Сировиною для одержання є частини дикорослих та культурних рослин, а також відходи від переробки плодів, з яких барвники вилучають різними методами (пресування, екстракція водою або органічними розчинниками, тощо).

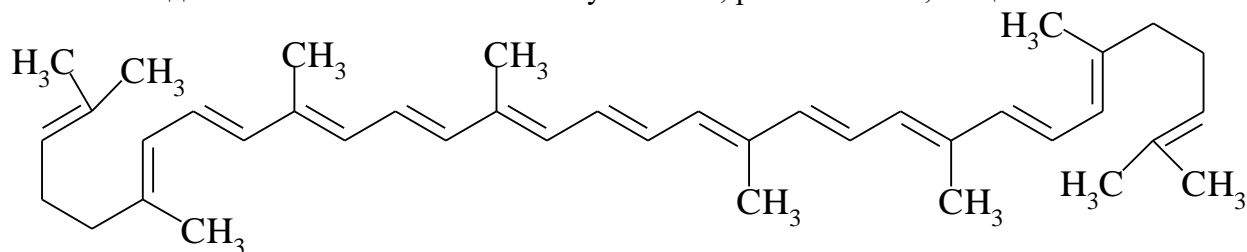
**Каротиноїди** складають велику групу барвників. Вуглеводні ізопренового ряду загальної формули  $C_{40}H_{56}$  (каротини), та їх оксигенвмісні похідні (каротиноїди) – рослинні червоно – жовті пігменти, що забезпечують колір деяких овочів та фруктів, яєчно жовтка, інших продуктів. Вони нерозчинні у воді, проте розчинні в жирах та органічних розчинниках. Склад визначається сировинним джерелом, з якого їх вилучають екстракцією. Прикладом є  $\beta$ -каротин, який міститься у моркві та дав назву цьому ряду барвників (карота в перекладі з латини морква)



Каротин

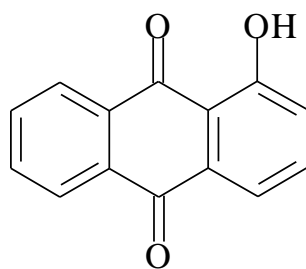
$\beta$ -Каротин одержують кількома методами: екстракцією з природної сировини, синтетичним багатостадійним синтезом, а також мікробіологічним шляхом. Ця речовина застосовується для надання кольору маргарину, майонезу, кондитерським виробам, безалкогольним напоям, тощо.  $\beta$ -Каротин не тільки барвник, але й провітамін А, антиоксидант, ефективний профілактичний засіб проти онкологічних та інших захворювань.

З пігментів цієї групи відзначимо також лікопін, жовто-оранжевий барвник, що також має антиоксидантні властивості. Міститься у помідорах, рослині анато, тощо.



Лікопін

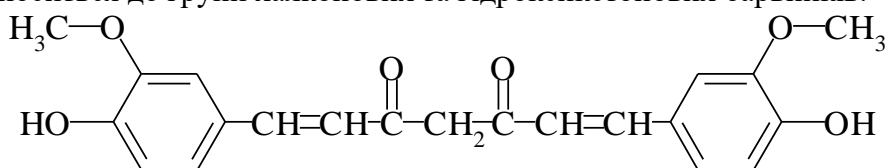
Ще до однієї групи відносять антрахінонові барвники. В якості хромофорної групи вони містять гідроксиантрахінон, що має стійке забарвлення. До природних пігментів цієї групи відносять алізарин, кармін, алканін, кермес.



Гідроксиантрахінон

Кармін – червоний барвник, похідне тетрагідроксиантрахінона. Карміни одержують екстракцією з кошенілі – висушених та розтертих комах *Dactylopius coccus*, що мешкають на кактусах у країнах Південної Америки та Африки. Барвник стабільний до нагрівання, дії кисню та світла. Застосовується в кондитерській, безалкогольній, лікєро-горілчаній промисловості. Останнім часом барвники цієї групи одержують синтетичним шляхом.

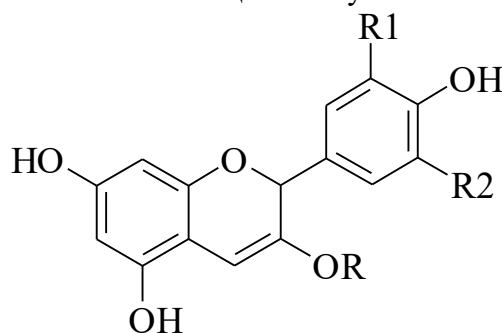
Куркуміни – жовтий природний барвник. Одержують з багаторічних рослин родини імбирних. Відноситься до групи халконових та гідроксикетонових барвників.



Куркумін

Куркумін не розчиняється у воді та використовується у вигляді спиртового розчину у кондитерській, лікєро-горілчаній, харчо-концентратній промисловості.

Антоціанові барвники. Широко розповсюджені водорозчинні барвники, що в якості основного компоненту містять антоціани, забарвлені рослинні глікозиди, що відносяться до класу флаваноїдів (антоціанова частина є в цих сполуках є агліконом).



Загальна формула антоціанів

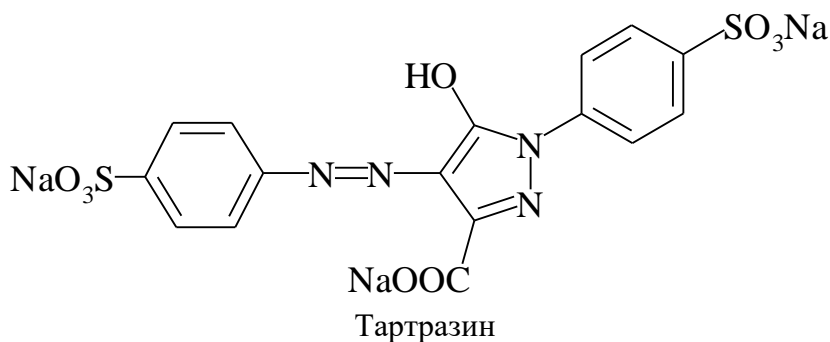
Зазвичай, вони надають фіолетового, синього, коричнево-червоного забарвлення. Колір антоціанових барвників залежить від комплексоутворення з іонами металів, а також від рН середовища. Антоціанові барвники застосовують у харчовій промисловості (E163). Одержують їх з рослинної сировини, що має, як правило, фіолетове, або темно-синє забарвлення: соку бузини, чорноплідної горобини, темних сортів винограду, червонокочанної капусти. Для одержання антоціанових барвників з рослинної сировини використовують забарвлені рослини або їх частини.

### Синтетичні барвники

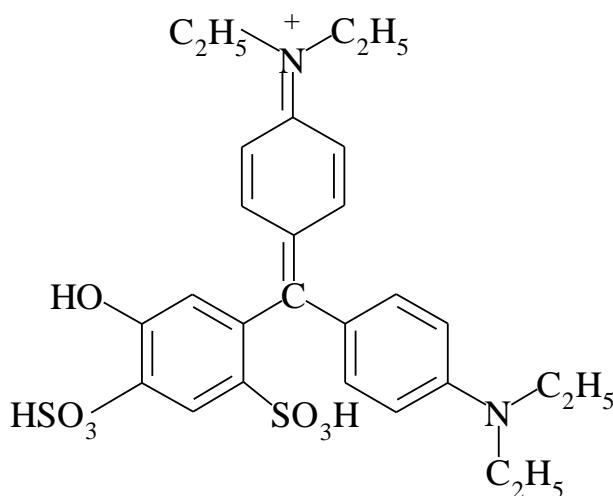
Синтетичними або штучними називають харчові барвники, що одержані синтетичними методами та не зустрічаються у природі. Вони мають значні технологічні переваги у порівнянні з більшістю натуральних барвників. Ці сполуки дають яскраві кольори, які легко відтворюються та менш чутливі до різних видів переробки. Їх широке застосування пов'язане з легкістю дозування та їх відносною дешевизною. Суміші барвників дозволяють одержувати кольори та відтінки, які неможливо створити за допомогою індивідуальних барвників.

Синтетичні харчові барвники представлені декількома класами органічних сполук:

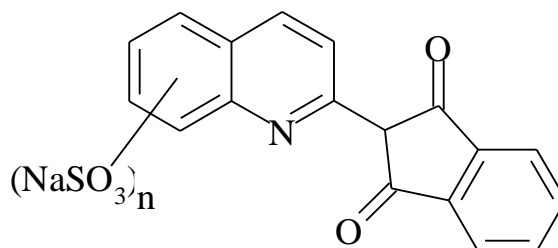
– азобарвники (Тартразин, Жовтий «захід сонця», Кармуазин, Пунцовий 4R, Чорний блискучий),



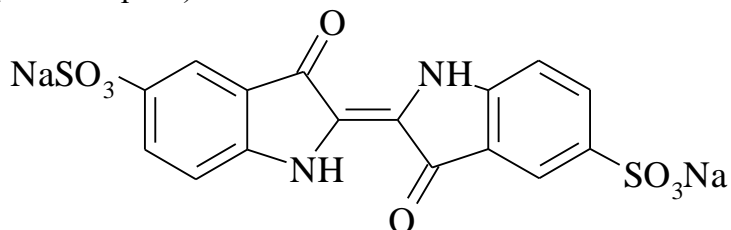
– триарилметанові барвники (Синій патентований V, Синій блискучий FCF, Зелений S),



– хіноліниві (Жовтий хіноліновий),



– індигоїдні (Індигокармін)



Синтетичні барвники в харчових технологіях застосовують як в індивідуальному стані, так і в композиціях, розведені наповнювачами, що спрощує їх використання. Головним

чином застосовують їх водні розчини. При обранні барвника та його дозуванні необхідно враховувати не тільки колір, але й фізико-хімічні властивості харчових систем, особливості технології.

Максимально дозволене дозування синтетичних харчових барвників складає 500 г/т, рекомендоване – 10-50 г/т готового харчового продукту.

### Речовини, що змінюють структуру та фізико-хімічні властивості харчових продуктів

**Загущувачі (E400-E449).** До цієї групи ХД відносять речовини, що регулюють або формують консистенцію харчових продуктів, тобто речовини для загущення, гелеутворення, стабілізації фізичного стану харчових систем.

Загущувачі – речовини, що використовуються для підвищення в'язкості харчових продуктів, а гелеутворювачі – для надання харчовим продуктам властивостей гелю. Дія цих речовин ґрунтується на зв'язуванні вільної вологи, що й призводить до загущення харчової системи. Чіткої різниці між згущувачами та гелеутворювачами немає.

За хімічною будовою добавки цієї групи є полімерними сполуками полісахаридної будови. Виключенням є гелеутворювач желатин, що має білкову природу. В макромолекулах цих полісахаридів рівномірно розподілені гідрофільні угруповання, що взаємодіють з водою. До основних представників відносять модифіковані крохмалі та целюлози, пектини, полісахариди морських водоростей, тощо.

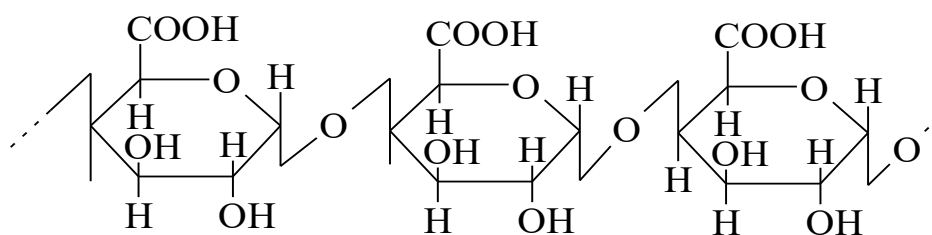
**Модифіковані крохмалі (E1400- E-1499).** У світовій практиці для модифікації крохмалю дозволено 5 видів хімічної обробки:

- естерифікація оцтовим та бурштиновим ангідридами, сумішами ангідридів оцтової та адипінової кислот, деякими неорганічними кислотами;
- алкілування гідроксильних груп оксидом пропілену;
- окиснення гіпохлоридом натрію;
- кислотний гідроліз під дією хлоридної, сульфатної кислот;
- відбілювання пероксидом водню.

Після хімічної обробки крохмаль набуває властивостей швидко та легко утворювати клейстери, стійкі до нагрівання, дії кислот.

**Целюлоза та її похідні (E460-E469).** Для модифікації целюлози також застосовують реакції, що призводять до утворення її етерів та естерів: (метил-, етил-, карбоксиметилцелюлоза). Подібно до целюлози, вони мають лінійну будову, проте, на відміну від неї, здатні розчинятися у водному середовищі та не випадати в осад.

**Пектини (E420-E429).** Входять до складу клітинних стінок та міжклітинних утворень рослин, де у зв'язаному стані знаходяться у вигляді пропектину. У промисловості пектини одержують кислотним або ферментативним гідролізом пропектину. Основною складовою частиною пектинових речовин є полігалактуронова (пектинова) кислота – полісахарид утворений із залишків галактуронової кислоти в  $\alpha$ -піранозної форми, які зв'язані між собою  $\alpha$ -1,4-глікозидним зв'язком:



Полігалактуронова кислота

У пектинових речовинах атоми Гідрогену гідроксильної групи можуть бути заміщені метильними групами (9 – 12%), а атоми Гідрогену карбоксильних груп – іонами  $\text{Ca}^{2+}$  чи  $\text{Mg}^{2+}$ . Традиційно модифіковані крохмалі, целюлоза та пектини застосовуються при

виготовленні хлібо-борошняних виробів, молочних емульсійних продуктів, кондитерських виробів.

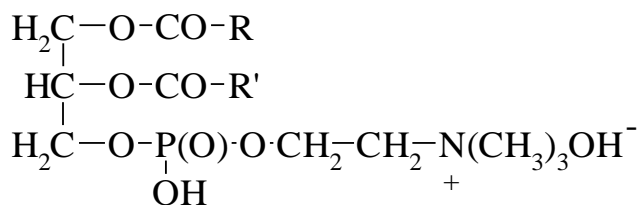
**Полісахариди морських рослин.** Серед полісахаридів водоростей найважливішими є *агароїди* та *карагінани*. Ці ХД є типовими гелеутворювачами. Їх застосовують у виробництві желе, мармелада, зефіру, тощо.

**Желатин** – гелеутворювач білкової природи. Його отримують з колагену – з'єднувальної тканини тварин.

**Емульгатори (E400-419, E440-449)** – речовини, здатні утворювати та стабілізувати емульсію, що надає можливість утворення та збереження дисперсних фаз двох або більше речовин, що не змішуються між собою. В якості емульгаторів застосовують *камеді, лецитин, моно- та дигліцериди, етери, естери сахарози* та ін.

Емульгатори створюють та підтримують однорідну суміш з тих продуктів, що не змішуються у природі. Застосовуються у виробництві майонезу, маргарину, спреду, різноманітних десертах, соусах, тощо. До числа найперших емульгаторів, що почали застосовувати у кулінарії, були білок та жовток курячого яйця.

Одним з найбільш розповсюджених емульгаторів є *лецитин*. Його виробляють з соєвої олії при низькотемпературній обробці. До складу цієї ХД входять фосфоліпіди, олія, вітаміни А, Е. Лецитини відносять до жироподібних речовин – фосфоліпідів. За своєю будовою вони є змішаними гліцеридами жирних кислот (пальмітинової, стеаринової, олеїнової) та фосфатної кислоти, у якій один з трьох гідроксилів утворює естер з аміноспиртом холіном:



**Речовини, що подовжують терміни зберігання сировини та готової продукції (консерванти, антиоксиданти) (E200-E400).**

Консерванти - ХД, що подовжують терміни зберігання продуктів, захищають їх від псування, що викликане бактеріями, дріжджами, пліснявою.

Захищати продукти від псування намагалися ще у давньому світі. Першими консервантами були кухонна сіль, мед, вино, пізніше – винний оцет та етиловий спирт.

Ефективність застосування консервантів залежить від їх концентрації, природи та кислотності середовища.

Умовно консерванти можна розділити на 2 групи за їх дією. Консерванти першої – діють безпосередньо на клітини мікроорганізмів, другої – діють за рахунок зниження рН середовища, активності води та концентрації кисню.

На жаль, жоден з відомих консервантів не є універсальним для усіх харчових продуктів. Кожен консервант має свій спектр дії. Тому сумісне застосування кількох консервантів та поєднання з фізичними методами консервування (висушуванням, нагріванням, охолодженням, тощо, є найбільш ефективним. В наш час з метою оптимізації позитивної дії консервантів для кожної групи харчових продуктів розроблено їх спеціальні суміші. Антимікробна дія консервантів посилюється в присутності аскорбінової кислоти.

До консервантів відносять сполуки Сульфуру: сульфід натрію ( $\text{Na}_2\text{S}_0_3$ ), гідросульфід натрію ( $\text{NaHS}_0_3$ ). Антимікробна дія цих сполук обумовлена вивільненням ангідриду сульфатної кислоти  $\text{S}_0_3$ .

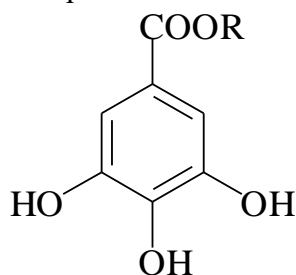
Нітрати та нітроти натрію і калію ( $\text{NaN}_0_3$ ,  $\text{KN}_0_3$ ,  $\text{NaN}_0_2$ ,  $\text{KN}_0_2$ ) широко застосовуються при виробництві ковбасних виробів, м'ясних та молочних продуктів. В продуктах дитячого харчування застосування цих речовин не допускається.

Нафтохінони застосовують для стабілізації безалкогольних напоїв та забезпечують пригнічення росту дріжджів. З них найбільш широке застосування одержали юглон (5-окси-

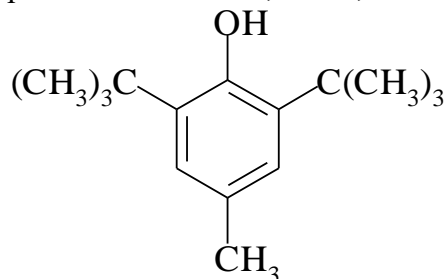
1,4-нафтохінон) и плюмбагін (2-метил-5-окси-1,4-нафтохінон). Ці консерванти вважають безпечними для людини. Ці сполуки мають рослинне походження (юглон міститься в шкірці волоського горіха).

До консервантів другої групи відносять карбонові кислоти та їх солі (бензенова, сорбінова, мурашина, оцтова, пропіонова та ін.). Ці сполуки розглянуті в розділі

**Антиоксиданти** – інгібітори окиснення, природні або синтетичні речовини, здатні уповільнювати процес окиснення. Найбільш відомі антиоксиданти: аскорбінова кислота (вітамін С), токоферол (вітамін Е), β-каротин (провітамін А) та лікопін. До них також відносять поліфеноли: флавін и флавоноїди (містяться в овочах), таніни (в какао, кофе, чаї), антоціани (у червоних та темно-синіх ягодах). Антиоксиданти застосовують для збільшення стійкості харчових продуктів, що містять жири. Крім природних застосовують синтетичні антиоксиданти: пропіловий та додециловий естери галової кислоти, іонол, тощо.



Естери галової кислоти



Іонол

#### **Вимоги до консервантів:**

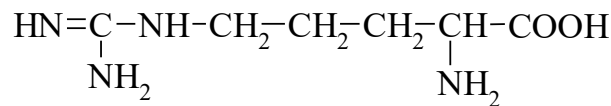
- консерванти повинні бути нешкідливими для організму людини (у застосованій кількості) або легко видалятися з продукту перед його застосуванням (наприклад, S03).
- бути ефективними у невеликих кількостях;
- не погіршувати харчову цінність продуктів та не надавати їй стороннього небажаного присмаку;
- не вступати в хімічні реакції з матеріалами, з яких зроблено обладнання або тара.

### **8. Біологічно активні добавки (БАД)**

**Біологічно активні добавки (БАД)** – це природні та синтетичні речовини, які у якості мікронутрієнтів мають фізіологічну, а іноді профілактичну або фармакологічну дію на організм людини. Введення таких речовин добре впливає на метаболітичні та регуляторні процеси, зміцнюють організм людини, тварин, покращують життєздатність і якість життя. Сучасний рівень харчових виробництв, фармацевтичної промисловості та біотехнології дозволяє здійснити побажання Гіппократа про те, щоб їжа була б одночасно й профілактичним засобом, який захищає людину і хатніх тварин від головних хронічних захворювань.

Оздоровлення людей за допомогою додавання спеціальних БАД у звичайні харчові продукти сформувалась у самостійну лікувально-профілактичну галузь лише за останні 25 років. БАД дозволяють понизити кількість їжі, яку вживає людина, особливо тої, яка погано засвоюється, екзотичної та дорогої. Подібними добавками відновлюють необхідний рівень природних мікронутрієнтів, який знижується у разі кулінарного оброблення, консервування харчових продуктів. На теперішній час широко розповсюджена практика додавання в харчову сировину в лікувально-профілактичних цілях амінокислот, вітамінів, вищих жирних кислот, фосфоліпідів тощо. Вітаміни нормалізують антиоксидантну дію, покращують клітинне дихання, процеси обміну речовин. Серед індивідуальних харчових амінокислот слід зазначити L-аргінін, який виявляє гіпотензивний ефект. Вищі жирні кислоти розширюють стінки судин, зміцнюють клітинні мембрани.

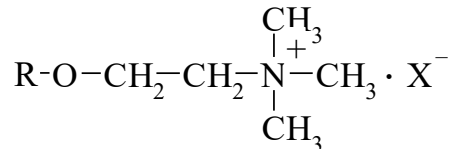




Аргінін

**Холін – БАД для нормалізації мозкової діяльності**

**Гідроксид 2-гідроксіетил(триметил)амонію**, який називають **холіном**, зустрічається в багатьох рослинних і тваринних тканинах. Він є БАД, яку можна розглядати у якості ліпотропного фактору (сприяє ефективному метаболізму жирів при профілактиці ожиріння). Тобто холін попереджає відкладання жирів в організмі, особливо у печінці. Крім того, холін корисний для розвитку центральної нервової системи молодого організму та для стимуляції діяльності нервових клітин. Відомо, що вміст природного холіну в нервовій тканині підвищено внаслідок його перетворення в організмі на ацетилхолін:



R = H, X = OH – харчова БАД – Холін;

R = Ac, X = Cl – Нейромедиатор ацетилхолін;

R = H, X = Cl, Br – Емульгатори.

Біодія ацетилхоліну не обмежується перетворенням нервового сигналу. Він уповільнює серцеві скорочення, розширює периферійні нервові судини та знижує артеріальний і внутрішньоочний тиск. Галогенопохідні холіну додають у харчові продукти широкого асортименту у якості емульгаторів.

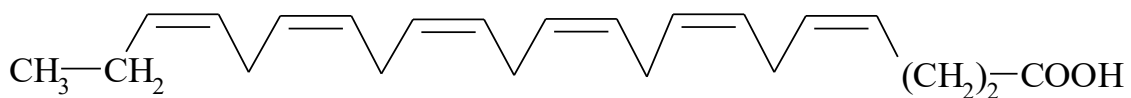
**Поліненасичені вищі карбонові кислоти у якості БАД**

Лінолева кислота при метаболізмі переходить в арахідонову, яка в свою чергу перетворюється на біорегулятори риб'ячого жиру, молока, яєць, сала. У якості харчових БАД ω-3-поліненасичені вищі жирні кислоти забезпечують стабільність клітинних мембран, покращують консистенцію крові, його зсідання, прискорюють виділення холестерину, пригнічують літогенез. Всі ці фактори зменшують можливість виникнення ожиріння.

БАД ω-поліненасичені вищі жирні карбонові кислоти (ВЖК).



Ейкозапентаєнова кислота



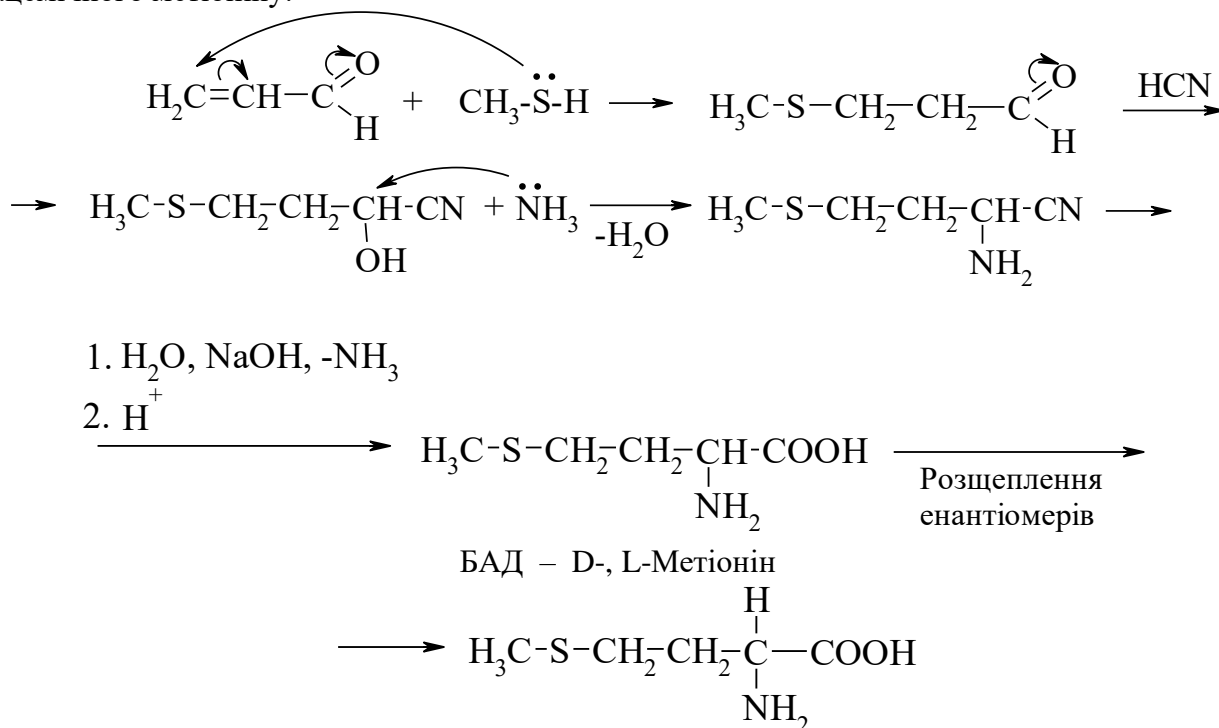
Докозогексаєнова кислота

Вищезазначені БАД рекомендують в профілактиці та лікуванні серцево-судинних захворювань. Вони проявляють гіпохолестеринемічну дію, зменшуючи агрегацію тромбоцитів і нормалізуючи артеріальний тиск і серцевий ритм (за рахунок збільшення текучості мембран кардіоміоцитів). Регулярне вживання цих БАД знижує ризик виникнення інфарктів, інсультів та ішемічної хвороби серця. ω-3-поліненасичені вищі жирні кислоти корисні для профілактики цукрового діабету знижуючи ризик гіперінсулінемії. Слід зазначити, що докозогексаєнова кислота міститься в клітинах центральної нервової системи, в тому числі в зорових, і в якості мікронутрієнту може розглядатися як профілактичний засіб для запобігання пошкоджень сітківки ока у хворих на цукровий діабет. Також обидві кислоти використовують у профілактиці хвороби Альцгеймера, а також як протиканцерогенний засіб при лікуванні раку товстого кишковика та молочної залози.

**Метіонін у якості БАД**

2-Аміно-4-метилтіобутанову кислоту (метіонін) використовують у великих масштабах у якості харчової та кормової добавки, наприклад у соєве борошно та інші вироби, які отримують зі соєвих бобів. В першу чергу це пов'язано з їх великою харчовою цінністю. В сільському господарстві метіонін використовують, в першу чергу, у якості стимулятора росту( у вигляді порошку або рідкого препарату) на птахофермах. Метіонін використовують при лікуванні токсичних уражень печінки при діабеті. Для метіоніну характерна активна участь в утилізації жирних кислот, що сприяє метаболізму жирів і біосинтезу лецитину та інших фосфоліпідів, важливих для продукування організмом енергії. У якості БАД метіонін використовують у профілактиці ожиріння, остеоартрозів і порушень мозкової діяльності. В організмі людини метіонін метаболізує до S-аденозілпохідного, яке бере участь в багатьох біохімічних процесах синтезу нуклеїнових кислот, протеїнів, нейромедіаторів, поставляючи метильні угруповання. Аденозілметіонін зміцнює нейрони та нейрональні рецептори центральної нервової системи, активізує регенеративні процеси хрящової тканини суглобів, зменшуючи їх запалення.

Метіонін добувають синтетично, виходячи з акролеїну та тіометанолу. Реакція приєднання тіометанолу по С=C зв'язку акролеїну дає метилтіопропаналь. Останній по реакції Штрекера легко ціанують по карбонільній групі з утворенням ціангідрину, в якому на другій стадії амоніаком нуклеофільно заміщують ОН-групу на (NH<sub>2</sub>-) аміногрупу. На наступній стадії утворений гемінальний амініонітрил гідролізують у лужному середовищі до рацемічного метіоніну:



#### L-Метіонін

#### Похідні амінопентанової та аміногексанової кислот

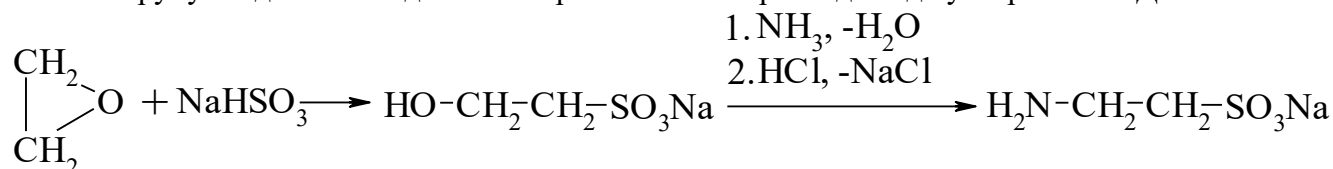
За останні 15 років склалося уявлення про те, що монооксид Нітрогену (NO) є ендогенною молекулою багатофункціональної дії. Ця сигнальна молекула утворюється в організмі з аргініну під дією ферменту NO-синтетази. Монооксид Нітрогену має лікувальну дію, розслаблюючи гладким м'язи судин, знижуючи кров'яний тиск і знімаючи ішемічні болі у серці. В організмі він виконує роль нейромедіатора, розвиває імунні реакції і бере участь у формуванні довготривалої пам'яті. За відкриття цієї найпростішої біомолекули та встановлення її функцій вченим присудили Нобелівську премію в області медицини у 1998 році. На теперішній час їдуть інтенсивні роботи по синтезу та пошуку нових лікарських засобів, які генерують NO в організмі.



Аргінін у якості БАД призначають з лікувально-профілактичною метою (2 – 3 г на добу) від розвитку серцево-судинних захворювань. При серцевої недостатності її дозування збільшують в 2 – 5 разів, що забезпечує виділення NO, зменшення агрегації тромбоцитів (кількості бляшок), розширення кров'яних судин і проявлення гіпотензивного ефекту.

2-Аміносульфо кислота (таурин) є м'якою кардіотонічною харчовою БАД, що зумовлено її впливом на вироблення біоенергії в серцевому м'язі. Вона також знижує концентрацію холестерину та ліпідів, що позитивно впливає на боротьбу з цукровим діабетом.

Синтезують таурин з оксирану, нуклеофільно розщеплюючи гетероцикл дією гідросульфату натрію. Наступне заміщення гідроксильної групи в 2-гідроксіетансульфанаті на аміногрупу і підкислення до ізоелектричної точки призводить до утворення БАД:

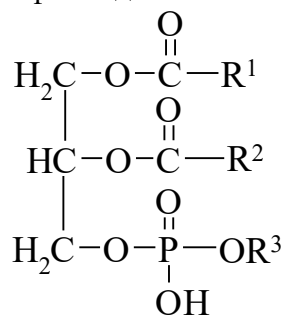


БАД – Таурин

### Похідні фосфатидових кислот

До складу гліцерофосфоліпідних антиоксидантів входять фосфатидові кислоти і такі їх похідні як фосфатидилхоліни (лецитини), фосфатидилетаноламіни (цефаліни), фосфатидилсерини та фосфатидилінозити. Їх структура складена з залишку гліцерину, в якому два гідроксили (в положеннях 1,2) етеріфіковані вищими жирними кислотами (насиченими і ненасиченими з парною кількістю атомів Карбону від 16 до 24), а третій – ортофосфатною кислотою або її моноестером з холіном, етанол аміном, сирином або інозитом. Фосфоліпіди є важливими складовими клітинних мембран.

Емульгатори і БАД гліцерофосфоліпіди



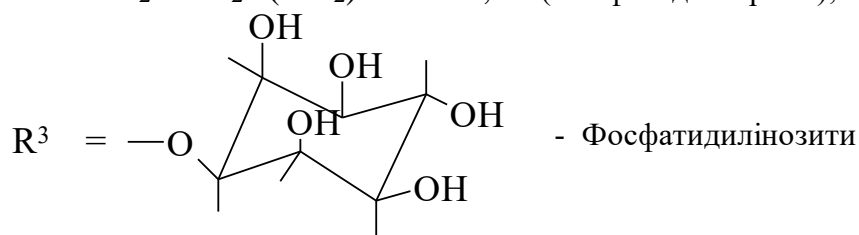
$\text{R}^1$  та  $\text{R}^2$  = групи вищих ( $\text{C}_{15}$  –  $\text{C}_{23}$ ) алкілів та алкенолів;

$\text{R}^3 = \text{H}$ , – Фосфатидові кислоти;

$\text{R}^3 = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ , – Лецитини (фосфатидилхоліни);

$R^3 = CH_2-CH_2-N^+H_3$ , – Цефаліни;

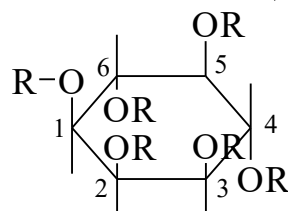
$R^3 = CH_2-CH_2-(NH_2)-COOH$ , – (Фосфатидилсерини);



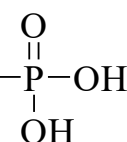
У якості БАД лецитини корисні для профілактики і лікування ожиріння, серцево-судинних захворювань цукрового діабету. За допомогою лецитинів відбувається ферментативна етерифікація холестерину у печінці, знижується вага у хворих і ризик виникнення атеросклерозу. Фосфатидилхоліни крім гіпохолестеринемічної дії зменшують агрегацію тромбоцитів, збільшують вміст ацетилхоліну в головному мозку, тим самим запобігаючи віковій дегенерації нервової системи. Вони корисні для підтримання нормального функціонування центральної і периферичної нервових систем.

Фосфатидилсерини у якості мікронутрієнтів ефективно гальмують вікове погіршення розумової діяльності, в тому числі емоційних реакцій пам'яті, поведінкових навичок. Вони також захищають мозок від шкідливої дії ендогормонів, які виробляються в стресових ситуаціях. Фосфоліпіди стимулюють біосинтез нейромедіаторного ацетилхоліну, гальмують дегградацію нейронів мозку і контролюють у ньому метаболізм глюкози.

У якості анти окисника, який видаляє йони заліза, і який освітлює вино, у харчовій промисловості використовують природну речовину – повний фосфат гексагідроксициклогексану (фітінова кислота, фітін). Це похідне інозиту у вигляді кальцієвих і магнієвих солей присутне у деяких рослинах. Фітін можна виділити з олійного жому насіння, пшеничних і рисових висівок. З нього шляхом кислотного або ферментивного гідролізу добувають шестиатомний спирт циклогексанового ряду – мезо-інозит, який вважають рістовим фактором дріжджів і має вітаміноподібну дію.



$R = H$ , – Мезо-інозит (інозит);

$R =$   – Антиокиснювач фітінова кислота, фітин

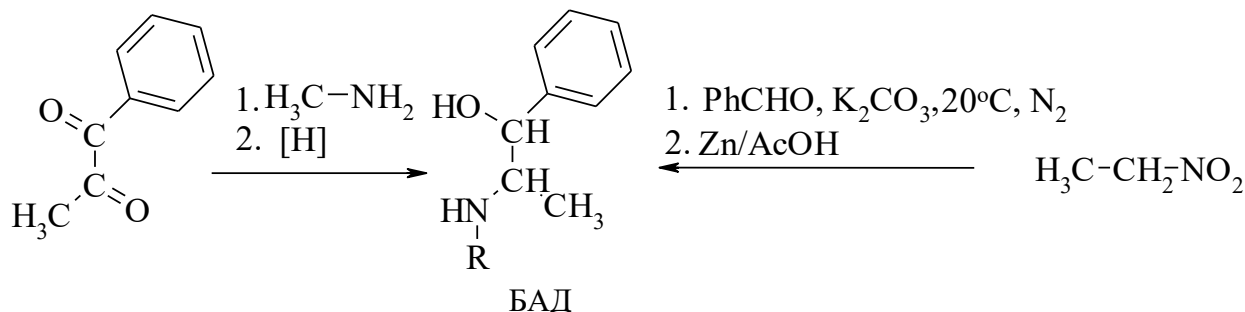
Інозит відповідає за метаболізм та засвоєння жирних кислот. Його відносять до групи важливих ліпотрофних факторів, які беруть участь в утворенні фосфоліпідів, тому цю сполуку використовують у харчових продуктах у якості БАД для активізації лі полізу та зниження надлишкової маси тіла, в профілактиці цукрового діабету, а саме проти діабетичної нейропатії (порушенні збудливості нейронів і провідності нервового імпульсу).

### Ефедрин

Природний алкалоїд ефедрин використовують у якості БАД для профілактики ожиріння. Ефедрин і його похідні є основним діючим початком «ма хуанга» – ефедри китайської (*Ephedra sinensis*). Цю рослину використовують майже: тис. років у китайській і тибетській медицині для зупинення кровотечі, кашлю, а також для лікування ожиріння. Анорексигенний (знижуючий апетит) ефект ефедрину пов'язаний з його впливом на лі політичну активність симпатичної нервової системи і на метаболізм норадреналіну в центрах

голоду і насичення гіпоталамусу. Ефедрин (і його сполучення з кофеїном і ацетилсаліциловою кислотою) ефективно знижує вагу.

Синтезують рацемічний ефедрин (псевдо ефедрин) дією метил аміну на 1-феніл-1,2-пропандіон з наступним відновленням проміжного іміну. Анорексигенну, адренергічну та судинозвужувальну дією має норелефдрин. Перша стадія його синтезу полягає в конденсації бензальдегіду з нітроетаном, яке відбувається в присутності водного карбонату калію за кімнатної температури в атмосфері азоту. Отриманий нітроспирт потім відновлюють в амін:



БАД

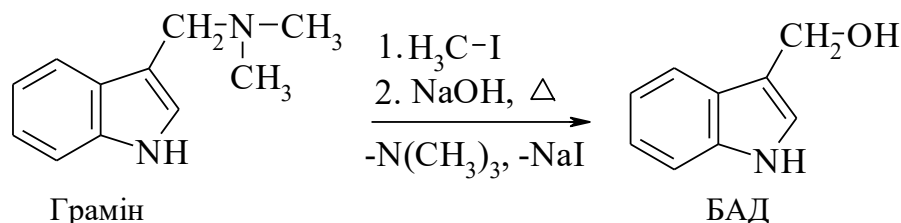
R = -CH<sub>3</sub> – Псевдоефедрин (рацемат);  
 ефедрин [(-)-форма];

R = H – Норелефдрин (рацемат)

### Триптофан

3-Гідроксиметиліндол є природною рослинною речовиною. Він наявний в капусті, редисі. Встановлено, що індол має онкопрофілактичну дію та у якості БАД є профілактичним засобом проти раку молочної залози. Вважають, що ця речовина може блокувати клітинний цикл у пухлинах, знижує активність естрогенних рецепторів і зменшує вміст 4-гідроксіестерону, продукуючого при метаболізмі виникнення пухлини. Крім того індол активує ферменти печінки, які беруть участь у метаболізмі ксенобіотиків.

Його синтезують з граміну (основа Манніха) і відщеплення алкіл аміноної групи дією гарячого лугу:

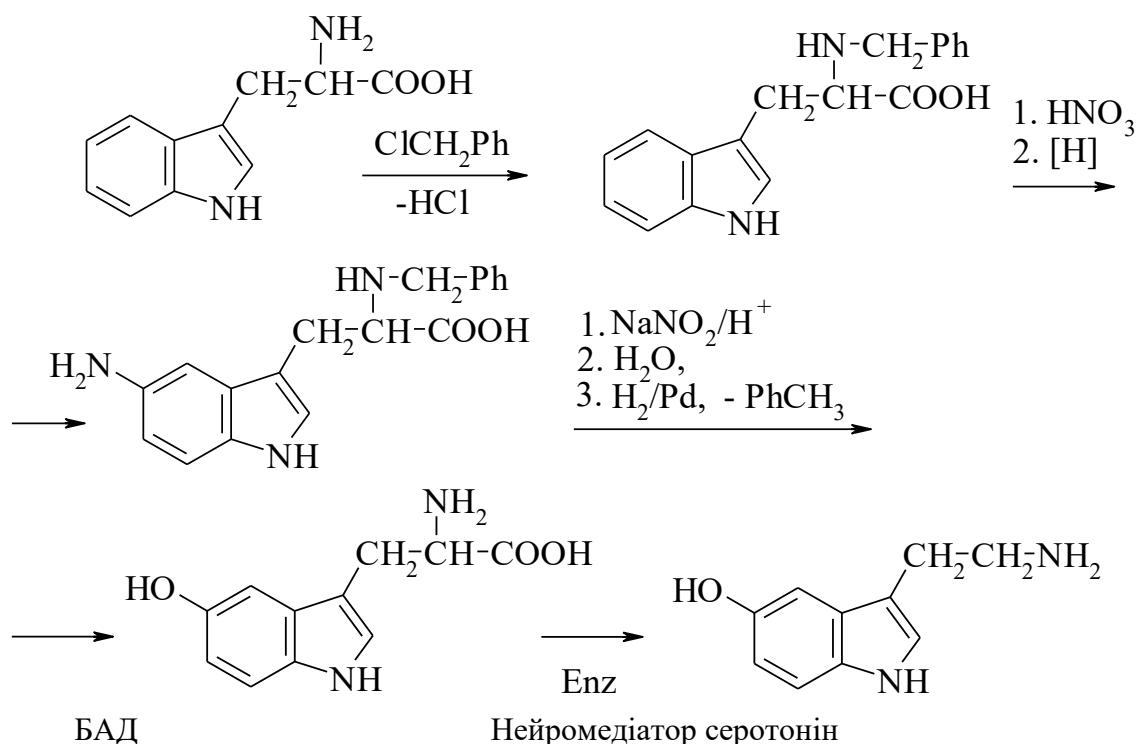


Триптофан використовують для лікувального харчування. Їм збагачують харчові вироби з кукурудзи і сорго. При цьому рослинні білки значно краще засвоюються організмом людини. Використання триптофану у якості кормової добавки призводить до швидкого збільшення маси у тварин, наприклад у поросят.

5-Гідрокситриптофан є ефективним для регулювання підвищеного апетиту при лікуванні ожиріння. Його дія харчової БАД ґрунтується на тому, що він як метаболіт триптофану, перетворюється в організмі на серотонін. Останній має анорексигенну дію, знижує апетит. 5-Гідрокситриптофан активує ферменти, які беруть участь у метаболізмі чужорідних речовин у печінці. Його знайдено в помідорах, бананах і ананасах.

Його синтезують з триптофану, який після захисту аміногрупи нітрують, а 5-нітрогрупу в проміжній сполуці відновлюють в аміногрупу. Потім 5-аміногрупу діазотують і сіль діазонію розщеплюють.

Після зняття бензильного захисту виділяють цільовий продукт:



## 9. Безпека харчових продуктів

Забруднення навколишнього середовища можуть спричинити шкоду організмові людини чи іншим мешканцям нашої планети різними шляхами, один з яких – через забруднені продукти харчування. Тому як вихідна сировина, так і готові харчові продукти повинні підлягати строгому контролю та аналізу на вміст в них шкідливих речовин.

Вчені вважають, що їжа повинна містити понад 600 речовин, необхідних для нормальної життєдіяльності організму. Кожна з цих речовин займає визначене місце у складному механізмі біологічних процесів в організмі, від їх гармонійності залежить стан здоров'я людини.

Харчові продукти є безпечними, якщо вони не містять шкідливих речовин або вміст їх не перевищує законодавчо визначені санітарно-гігієнічні нормативи.

Шкідливою вважають всяку речовину, яка в процесі виробництва, споживання чи використання в побуті при контакті з організмом людини може спричинити відхилення у стані здоров'я сучасного та наступного покоління.

Законодавством України гарантовано встановлення і дотримання регламентованого рівня вмісту контамінантів – речовин забруднювачів хімічної та біологічної природи, а також природних токсичних речовин. Усі контамінанти і харчові добавки об'єднують терміном «сторонні речовини» або ксенобіотики.

В основу показників безпечності покладені вимоги щодо обмеження допустимих рівнів вмісту основних груп потенційно небезпечних для здоров'я речовин хімічного та біологічного походження.

Безпечність продуктів визначається як відсутність токсичної, мутагенної, канцерогенної, алергенної чи іншої несприятливої для організму людини дії у загальноприйнятих кількостях, межі яких встановлюються Міністерством охорони здоров'я України.

Щодо харчових продуктів у Законі України «Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини» визначено, що неякісними, небезпечними для здоров'я і життя людини та фальсифікованими є харчові продукти і продовольча сировина, якщо вони містять:

– будь-які шкідливі чи токсичні речовини екзогенного або природного походження, небезпечні для здоров'я мікроорганізми або їх токсини, гормональні препарати та продукти їх розкладу;

– харчові добавки, які не отримали в установленому порядку висновку державної санітарно-гігієнічної експертизи і не дозволені для використання за призначенням або не визначені умови, дотримання яких забезпечує безпечне використання харчових продуктів і продовольчої сировини чи їх вміст перевищує встановлені гранично допустимі рівні;

– будь-які сторонні предмети чи домішки, а також якщо:

– для їх виготовлення використовуються продовольча сировина чи супутні матеріали, які не властиві найменуванню і виду харчового продукту, зіпсована чи не придатна за іншими ознаками продовольча сировина;

– тара, пакувальні чи супутні матеріали, які використовуються у процесі виробництва харчових продуктів, повністю або частково виготовлені із матеріалів, що не відповідають вимогам безпеки чи відсутні в переліку матеріалів, дозволених для контакту з харчовими продуктами Головним державним санітарним лікарем України для певних видів харчових продуктів;

– порушено визначені нормативними документами рецептуру, склад, умови виробництва чи транспортування, реалізації і використання;

приховується небезпека їх споживання або їх низька якість;

порушено умови зберігання і (або) термін придатності до споживання;

– з метою збуту споживачам або використання у сфері громадського харчування виробником (продавцем) навмисне надано зовнішнього вигляду та (або) окремих властивостей певного харчового продукту, але які не можуть бути ідентифіковані як продукт, за який вони видаються; факт фальсифікації харчового продукту встановлюється у процесі його ідентифікації.

Харчові продукти і продовольча сировина не вважаються неякісними, небезпечними для здоров'я і життя людини, якщо шкідливі або токсичні речовини, небезпечні для здоров'я мікроорганізми чи їх токсини не є для харчового продукту чи продовольчої сировини сторонніми домішками, а їх кількість не перевищує встановлених гранично допустимих рівнів.

Державне нормування показників якості харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів проводиться шляхом встановлення норм цих показників у стандартах та інших нормативних документах на продукцію під час їх розроблення.

Державне нормування показників безпеки харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів здійснює спеціально уповноважений центральний орган виконавчої влади в галузі охорони здоров'я шляхом встановлення гранично допустимих рівнів вмісту у них забруднювачів та інших речовин хімічного біологічного чи іншого походження, а також систематичного публікування в засобах масової інформації переліку матеріалів, дозволених для використання у виробництві харчових продуктів або виготовленні технологічного устаткування.

Методики вимірювання вмісту (рівнів) забруднювачів та інших зазначених речовин повинні бути атестовані у порядку, встановленому Державним комітетом України по стандартизації, метрології та сертифікації, і погоджені з Головним державним санітарним лікарем України, а засоби випробувань та вимірювальної техніки повіряються або атестуються в порядку, встановленому Державним комітетом України по стандартизації, метрології та сертифікації.

При нормуванні шкідливих речовин у продуктах харчування використовують такі показники:

— органолептичний: забезпечує збереження органолептичних властивостей продукту;

— загальногігієнічний: попереджує зниження біологічної цінності харчового продукту, погіршення технологічних властивостей в процесі обробки;

— технологічний: визначає наявність речовин в обробленому продукті у відповідності до технологічного регламенту його отримання;

— токсикологічний показник безпечності.

В основу гігієнічного нормування шкідливих для організму людини речовин покладено такі загальнобіологічні закони взаємодії організму і середовища, як:

— пороговість реакцій організму на дію ксенобіотиків;

— фазовість розвитку реакцій у часі як наслідок дії ксенобіотика і протидії організму;

— приріст реакцій у надпороговій області залежно від дози і тривалості впливу.

Виходячи з цих законів, дози, нижчі від порогового рівня, не спричиняють токсичних реакцій за будь-якої тривалості впливу і можуть бути прийняті як гігієнічно допустимі.

З медико-біологічних позицій базисним регламентом нормування чужорідних речовин у продуктах є допустима добова доза (ДДД), яка визначає допустиме добове надходження (ДДН) шкідливих речовин і гранично допустиму концентрацію (ГДК) їх в окремій продукції.

Допустима добова доза — це максимальна доза (у мг на 1кг маси тіла), щодобове надходження якої в організм протягом усього життя є безпечне для її здоров'я і не впливає на здоров'я майбутнього покоління. Вона визначається за результатами всебічного вивчення токсичних властивостей ксенобіотика в експерименті та за іншими науковими фактами, відомими до моменту обґрунтування нормативу. ДДД є базовим нормативом гігієни харчування, який входить у санітарне законодавство.

## 2. Міри токсичності речовин

Кількісна характеристика токсичності речовин досить складна і вимагає багатобічного підходу. Судити про неї доводиться за результатами дії речовини на живий організм, для якого характерна індивідуальна реакція, індивідуальна варіабельність, оскільки в групі випробовуваних тварин завжди присутні більш менш сприйнятливі до дії токсину, що вивчається, індивідууми.

Існують дві основні характеристики токсичності – ЛД<sub>50</sub> і ЛД<sub>100</sub>. ЛД – аббревіатура летальної дози, тобто дози, що викликає при однократному введенні загибель 50 або 100% експериментальних тварин. Дозу зазвичай визначають в розмірності концентрації. Токсичними вважають усе ті речовини, для яких ЛД мала. Прийнята наступна класифікація речовин за ознакою гострої токсичності (ЛД<sub>50</sub> для щура при пероральному введенні, мг/кг):

|                            |               |
|----------------------------|---------------|
| Надзвичайно токсичні ..... | <5            |
| Високотоксичних.....       | 5 – 50        |
| Помірно токсичні .....     | 50 – 500      |
| Малотоксичних.....         | 500 – 5000    |
| Практично нетоксичні ..... | 5000 – 15 000 |
| Практично нешкідливі.....  | <15000        |

Величина  $t_{0,5}$  характеризує тягар напіввиведення токсину і продуктів його перетворення з організму. Для різних токсинів воно може скласти від декількох годин до декількох десятків років.

Крім ЛД<sub>50</sub>, ЛД<sub>100</sub> і  $t_{0,5}$  в токсикологічних експериментах на тваринах прийнято вказувати ще і час 100 або 50% загибелей об'єктів. Але для цього такі експерименти повинні проводитися протягом багатьох місяців і років, а при існуючому нетривалому контролі можна віднести до малотоксичних речовин – високотоксичні, але проявляючі свою негативну, згубну дію лише через тривалий час.

Крім цього, необхідно враховувати ще ряд чинників. Це і індивідуальність різних експериментальних тварин, і різний розподіл токсинів в органах і тканинах, і біотрансформація токсинів, яка утруднює їх визначення в організмі.

При хронічній інтоксикації вирішального значення набуває здатність речовини проявляти кумулятивні властивості, тобто накопичуватися в організмі і передаватися по харчових ланцюгах. Необхідно також враховувати комбіновану дію декількох чужорідних речовин при одночасному і послідовному потраплянні в організм і їх взаємодію з макро- і



мікронутрієнтами харчових продуктів (оскільки людина може отримувати протягом всього життя разом з їжею цілий комплекс чужорідних речовин або у вигляді контамінантов-забрудників, або у вигляді добавок до харчових продуктів).

Комбінований ефект є результатом фізичних або хімічних взаємодій, індукції або інгібування ферментних систем, інших біологічних процесів. Дія однієї речовини може бути підсилена або ослаблена під впливом інших речовин. Розрізняють два основні ефекти: **антагонізм** – ефект дії двох або декілька речовин, при якому одну речовину ослабляє дія іншої речовини (наприклад, дія ртуті і селену в організмі тварин і людини); **синергізм** – ефект дії, що перевищує суму ефектів дії кожного чинника (наприклад, комбінована дія хлоровмісних сполук, фосфорорганічних пестицидів, комбінована дія ксенобіотиків і деяких медикаментів).

У зв'язку з хронічною дією сторонніх речовин на організм людини і виникаючою небезпекою віддалених наслідків, найважливішого значення набувають **канцерогенне** (виникнення ракових пухлин), **мутагенне** (якісні і кількісні зміни в генетичному апараті клітки) і **тератогенне** (аномалії в розвитку плоду, викликані структурними, функціональними і біохімічними змінами в організмі матері і плоду) дії ксенобіотиків.

На основі токсикологічних критеріїв (з точки зору гігієни харчування) міжнародними організаціями ООН – ВОЗ, ФАО та ін., а також органами охорони здоров'я окремих держав прийняті наступні базові (основні) показники: ГДК, ДДД і ДДВ. (див. гл. 9).

ГДК (гранично-допустима концентрація) – гранично-допустимі кількості чужорідних речовин в атмосфері, воді, продуктах харчування з точки зору безпеки їх для здоров'я людини. ГДК в продуктах харчування – встановлена законом гранично-допустима з точки зору здоров'я людини кількість шкідливої (чужорідною) речовини. ГДК – це такі концентрації, які при щоденній дії протягом скільки завгодно довгого часу не можуть викликати захворювань або відхилення в стані здоров'я, які виявляють сучасними методами дослідження, в житті сьогодення і наступних поколінь.

ДДД (допустима добова доза) – щоденне надходження речовини, яка не чинить (робить) негативного впливу на здоров'я людини протягом всього життя.

ДДВ (допустиме добове вживання) – величина, яку розраховують множенням ДДД на середню величину маси тіла (60 кг).

### 3 Шкідливі природні компоненти харчових продуктів

Наслідком різкого порушення одного з принципів раціонального харчування, а саме, порушення співвідношення вмісту поживних речовин в раціоні, можуть бути захворювання, пов'язані з **надлишковим надходженням в організм певних нутрієнтів**. Так, надлишок в раціоні вуглеводів і, в першу чергу, сахарози (цукру) спричиняє виникнення цукрового діабету, ожиріння, деяких форм серцево-судинної патології, а надлишкове споживання жирів, особливо з залишками насичених жирних кислот, призводить до розвитку атеросклеротичного ураження судин, ожиріння. Неприятливо впливає на здоров'я людини не тільки надлишок (або недостача) тих чи інших макро- та мікроелементів їжі, але і їх незбалансованість. Так, причиною такого захворювання як пелагра у населення, що вживає у їжі великі кількості кукурудзи та сорго (як джерело білка), є незбалансованість амінокислот лейцину та ізолейцину. Токсичний ефект також можуть викликати деякі жирні кислоти, наприклад ерукова, характерна для рапсової та гірчичної олій.

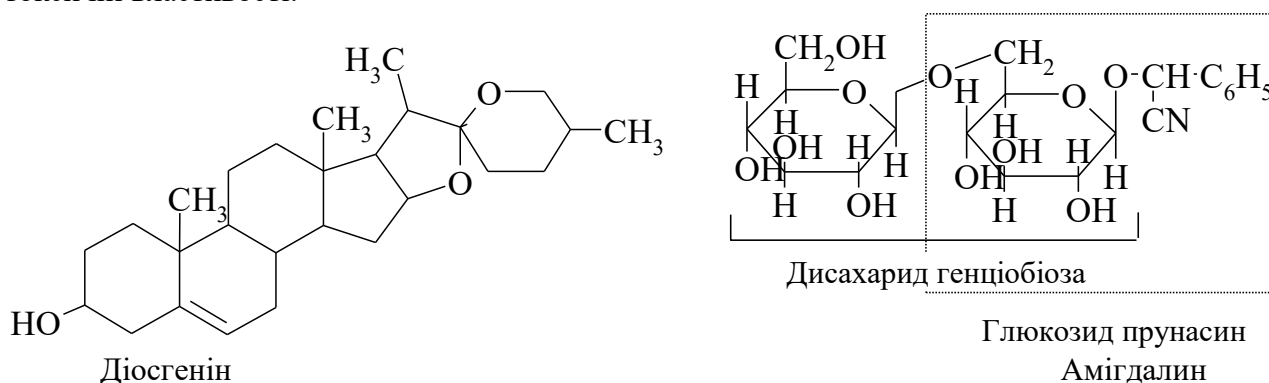
Іншу групу природних харчових компонентів складають **антиаліментарні** (нехарчові) речовини, які самі не мають токсичної дії, але певним чином послаблюють засвоєння окремих поживних речовин.

Так, з деяких злаків, бобових та овочів (рис, пшениця, соя, квасоля), а також продуктів тваринного походження (білки яєць) виділена велика група інгібіторів протеїназ – ферментів, що розщеплюють білки в травному тракті. Ці білки-інгібітори утворюють стійкі комплекси з основними ферментами шлунково-кишкового тракту, що призводить до зниження їх активності, а отже – до неповного засвоєння білків харчового раціону. Теплова обробка дозволяє понижувати активність протеїну з деяких продуктів, наприклад яєць.

Антивітаміни – речовини, які здатні повністю або частково блокувати біологічну дію вітамінів. Так, до складу багатьох овочів, фруктів та ягід входить фермент аскорбатоксидаза – фермент, який руйнує аскорбінову кислоту (вітамін С). Інший приклад антивітамінів – тіаміназа, фермент, який розкладає тіамін (вітамін В<sub>1</sub>). Тіаміназа міститься у сирій рибі.

І нарешті, до антиаліментарних речовин відносяться речовини, яким характерна демінералізуюча дія, що виражається у пригніченні засвоєння кальцію, заліза, цинку та низки інших мінеральних елементів, утворюючи з ними важкорозчинні сполуки. Типовим прикладом таких речовин є щавлева кислота та фітин. Щавлева кислота у значних кількостях міститься в щавлі, ревені; шпинаті, а фітин виявлений в злаках та бобових рослинах.

Для деяких харчових продуктів характерна наявність у їх складі природних **токсичних компонентів**, які є небезпечними для здоров'я людини лише в певних умовах. Так, гіркий мигдаль, ядра кісточок абрикосів, персиків, вишень та інших плодів містять токсичні компоненти – ціаногенні глікозиди. Небезпечною є позеленіла картопля, так як у цьому випадку в ній накопичується органічна речовина, (сапонін – діосгенін), що має токсичні властивості.



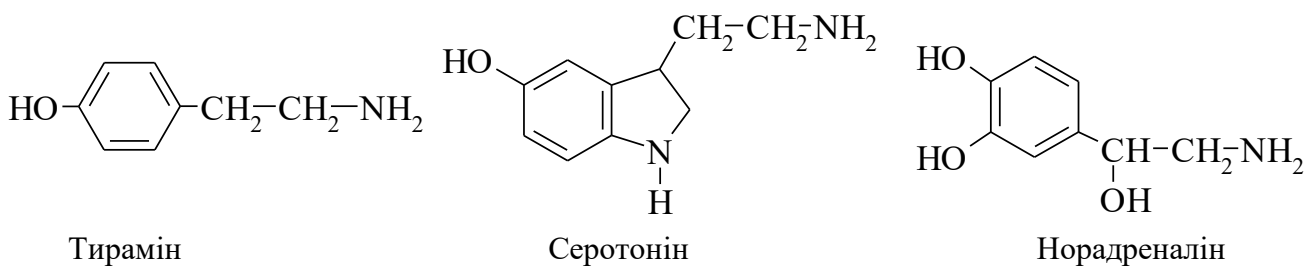
Копчені та перегріті продукти, і особливо жири, накопичують поліциклічні ароматичні вуглеводні, нітросполуки, які мають канцерогенну дію.

До **незвичайних компонентів з нових джерел сировини** можна віднести штучні речовини, які отримані шляхом мікробіологічного і хімічного синтезу або генетичних змін.

Необхідно також відмітити деякі харчові компоненти, для яких характерна **фармакологічна активність**. Одним з таких компонентів є етиловий спирт, який, з одного боку, є біологічно активною речовиною (джерелом енергії), а з іншого – небезпечною для організму людини речовиною, так як його фармакологічна (а саме наркотична) дія виражена значно сильніше. До токсикантів також відносять деякі стимулятори нервової діяльності (кофеїн, теобромін, теofilін)

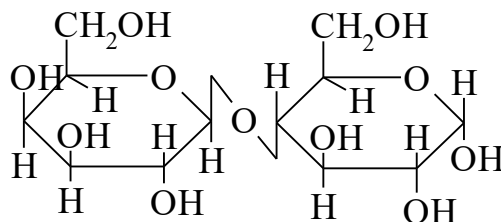


які є специфічними компонентами чаю, кави, деяких прохолоджуючих тонізуючих напоїв (Coca-Cola та ін.). Значну небезпеку можуть становити продукти, насичені біологічно активними компонентами – біогенними амінами (тирамін, серотонін, норадреналін тощо), які містяться як в продуктах тваринного (сири, печінка, солена риба), так і рослинного (томати,



банани, апельсини, ананаси) походження. Надходження з їжею згаданих речовин в деяких випадках перевищує допустимі дози. Так, наприклад, горняк міцної кави містить 100 – 150 мг кофеїну, а в 100 г бананів міститься до 3 мг серотоніну.

До цієї групи ефектів несприятливого впливу природних компонентів їжі на організм людини відносяться також випадки спадкового порушення синтезу деяких ферментів травного тракту, що призводить до порушення обміну тих чи інших нутрієнтів (білків, вуглеводів тощо). Як приклад, можна навести широко розповсюджений синдром несприйняття молока, а точніше молочного цукру – лактози пов'язане з відсутністю (або зниженою активністю) у слизовій кишківника



Лактоза

ферменту, що розщеплює лактозу. Інше захворювання – глютеніна ентепатія - пов'язане з нестачею одного з ферментів, який розщеплює глютен (білок), що виражається у несприйнятті організмом пшеничного білка. В основі несприйняття низки харчових продуктів можуть лежати інші механізми, пов'язані зі спадковим дефектом синтезу внутріклітинних ферментів.

#### 4. Хімічні забруднювачі харчових продуктів

Недбайливе ставлення до землі, води, біосфери в цілому призвело до того, що рослинний і тваринний світ став небезпечним для людини. Промислові підприємства своїми стічними водами забруднюють водні басейни. Теплові електростанції, заводи, фабрики викидають в атмосферу тонни шкідливих газів. Вміст токсичних речовин у вихлопних газах автомобілів значно перевищує загальноприйняті норми.

У організм людини з їжею і напоями надходить безліч шкідливих речовин. До них належать сполуки, що утворилися в процесі технологічної та кулінарної обробки, а також побічні забруднювачі. Останні діляться на дві основні групи: **екзогенні та ендогенні**.

До екзогенних належать сполуки, які потрапили в харчові продукти із зовнішнього середовища. Наприклад, у рослинну продукцію – внаслідок застосування понаднормативних доз мінеральних добрив, пестицидів; у тваринницьку – стимуляторів росту тварин, антибіотиків. До цієї ж групи належать екстракти тари, технологічного обладнання, рештки дезінфікуючих або миючих засобів, промислових відходів тощо.

До другої групи відносять ендогенні речовини, що утворюються у сировині й продукції під дією хімічних і фізичних факторів, а також внаслідок взаємодії складових частин та екзогенних речовин.

Промислові викиди хімічних та радіоактивних відходів у навколишнє середовище спричиняють забруднення харчових продуктів; неправильне застосування пестицидів та хімічних добрив; використання недосконалої технології та обладнання при виробництві харчових продуктів і, як наслідок, потрапляння шкідливих домішок у кінцевий продукт або утворення шкідливих речовин під час виробничого процесу.

Забруднення харчових продуктів промислового походження – це складні органічні й металоорганічні речовини, які являють собою побічні продукти промислових, хімічних та інших процесів. У інших випадках шкідливі речовини з'являються внаслідок комплексної діяльності людини.

Забруднення, що потрапляють із навколишнього середовища, мають різну хімічну структуру. За фізичними властивостями – це стабільні та стійкі у навколишньому середовищі сполуки, які мають здатність до біокумуляції.

У деяких промислових районах поширені такі канцерогенні речовини як багатоядерні ароматичні вуглеводні, антроцен, фенантрон, бензантрацен, пірен, бензопірен та інші сполуки з конденсованими ядрами. (див. стор. 22). Вони є в повітрі, воді, копильному димі, вихлопних газах. Хоча ці речовини мають різну канцерогенну активність, проте необхідно повсякденно аналізувати продукцію на наявність у ній багатоядерних ароматичних вуглеводів.

При зберіганні сировини, технологічній її обробці також утворюється багато шкідливих сполук.

За хімічною природою забруднювачі харчових продуктів надзвичайно різноманітні. До найбільш поширених і важливих відносять важкі метали та інші хімічні елементи, хлорорганічні сполуки (пестициди, діоксани), нітрати, нітроти, радіонукліди, поліциклічні ароматичні сполуки, нітрозаміни та інші канцерогени.

#### 4.1 Вплив важких металів на людський організм

В живих організмах важкі метали відіграють двояку роль. В малих концентраціях вони входять до складу біологічно активних речовин, які регулюють нормальний перебіг процесів життєдіяльності. Зростання в результаті техногенного забруднення нешкідливих концентрацій важких металів призводить до негативних і навіть катастрофічних наслідків для живих організмів.

Результати моніторингу безпеки харчових продуктів за останні роки показали, що від 0,80 до 3,82% вивчених проб харчових продуктів (по Україні) перевищували гігієнічні регламенти по свинцю; 0,60 – 4,68% – по ртуті; 1,09 – 1,75% – по кадмію. До 10% проб харчових продуктів містять солі важких металів і половина з них – у дозах, що перевищують гранично допустимі концентрації (ГДК). У зв'язку з небезпекою впливу на організм людини в рослинній сировині нормується вміст таких металів, як свинець, кадмій, ртуть, мідь, цинк, олово та миш'як (таблиця 1).

Таблиця 1. Гранично допустимі концентрації катіонів важких металів у харчових продуктах, мг/кг

| Продукт  | Pb  | Cd   | Hg   | Cu | Zn | Sn  | Ar  |
|--|-----|------|------|----|----|-----|-----|
| Овочі і картопля свіжі і свіжоморожені   | 0,5 | 0,03 | 0,02 | 5  | 10 | -   | 0,2 |
| Фрукти й ягоди свіжі і свіжоморожені   | 0,4 | 0,03 | 0,02 | 5  | 10 | -   | 0,2 |
| Гриби свіжі і консервовані   | 0,5 | 0,1  | 0,05 | 10 | 20 | -   | 0,2 |
| Консерви овочеві в скляній, алюмінієвій, цільнотягнутій і металевій тарі                 | 0,5 | 0,03 | 0,02 | 5  | 10 | -   | 0,2 |
| Консерви овочеві в збірній металевій тарі  | 1   | 0,05 | 0,02 | 5  | 10 | 200 | 0,2 |
| Консерви фруктово-ягідні та соки в скляній, алюмінієвій, цільнотягнутій і металевій тарі | 0,4 | 0,03 | 0,02 | 5  | 10 | -   | 0,2 |
| Консерви фруктово-ягідні та соки і збірній металевій тарі                                | 1   | 0,05 | 0,02 | 5  | 10 | 200 | 0,2 |

|   |     |      |      |   |    |   |     |
|---|-----|------|------|---|----|---|-----|
| Картопля, овочі сушені та концентровані*                        | 0,5 | 0,03 | 0,02 | 5 | 10 | - | 0,2 |
| Фрукти, ягоди сушені та концентровані*                          | 0,4 | 0,03 | 0,02 | 5 | 10 | - | 0,2 |
| Консерви для дитячого харчування на овочевій і фруктовій основі | 0,3 | 0,02 | 0,01 | 5 | 10 | - | 0,2 |
| Овоче-молочні і плодово-молочні суміші                          | 0,3 | 0,02 | 0,01 | 5 | 50 | - | 0,2 |

\* У перерахунку на сиру масу

**Ртуть (Hg)** належить до найпоширеніших у природі мікроелементів, вона легко утворює велику кількість органічних і неорганічних сполук, значна частина яких отруйна. Рідка ртуть не має виражених токсичних властивостей. У минулому її навіть використовували при лікуванні завороту кишківника. Однак випари ртуті згубно впливають на організм, вражаючи центральну нервову систему. Хронічне отруєння ртуттю може статись при вмісті у повітрі її сотих часток. Хвороба прогресує швидко, виражаючись втомленістю, підвищеною збудливістю з наступним ослабленням пам'яті, головними болями тощо.

Ртуть – один з найбільш небезпечних та високотоксичних елементів, здатних накопичуватися в організмі рослин, тварин та людини.

Джерелами забруднення сільськогосподарських продуктів ртуттю є пестициди, а морських та річкових – стоки целюлозної і паперової промисловості, а також хімічних підприємств.

У повітрі ГДК для ртуті становить 0,0003 мг/м<sup>3</sup>, у воді – 0,0005 мг/л.

Мікрокількості ртуті постійно присутні в організмі людини (приблизно 10 мг) і в основному акумулюються у нирках і печінці. При надходженні в легені ртуть затримується повністю. Виведення її з організму здійснюється усіма залозами кишково-шлункового тракту, нирками, потовими, молочними і слинними залозами. Період напіввиведення становить 71 добу.

В харчових продуктах рослинного походження вміст ртуті не перевищує 100 мкг/кг. У продуктах тваринництва ртуть міститься ще в менших кількостях – до 70 мкг/кг. М'ясо риби відрізняється найвищим вмістом ртуті та її сполук: прісноводної риби 100 – 500 мкг/кг, океанської – 300 – 600 мкг/кг. Організм риб здатен синтезувати метилртуть, яка накопичується в печінці при достатньому вмісті в їжі вітаміну В<sub>12</sub>. При забрудненні річок, морів та океанів ртуттю її рівень в організмах риб значно збільшується і стає небезпечним для здоров'я людини.

При варінні риби та м'яса концентрація ртуті в них зменшується, при аналогічній обробці грибів – залишається без змін.

Випадки забруднення харчових продуктів ртуттю є відносно рідкісними.

Механізм токсичної дії ртуті на людський організм пов'язують з її взаємодією з молекулами білків. Неорганічні сполуки ртуті порушують обмін аскорбінової кислоти, піридоксину, кальцію, міді, цинку, селену; органічні – обмін білків, цистеїну, аскорбінової кислоти, токоферолів, заліза, міді, мангану, селену.

Органічні сполуки ртуті – стійкі сполуки, дуже повільно розкладаються та виводяться з організму. Вони здатні накопичуватися в організмі до небезпечних концентрацій. Особливо небезпечною є метилртуть та алкільні сполуки, яким характерна висока токсичність (ураження центральної нервової системи, печінки, нирок та інші органи травлення) та мутагенність.

Допустима добова доза ртуті, встановлена FAO/WHO, становить 0,05 мг.

**Кадмій (Cd)** належить до пріоритетних забруднювачів. Джерелом забруднення кадмієм є арматура, зафарбована кадмієвими сполуками, та пластмаси, які використовуються в харчовій промисловості для машин та обладнання. Встановлено, що 80% цього металу

надходить в організм людини з їжею, 20% через легені з атмосфери та при курінні. Доросла людина з раціоном отримує до 150 мг/кг кадмію на добу.

Кадмій міститься в багатьох рослинних продуктах, мкг/кг: зернові – 28 – 95; горох – 15 – 19; картопля – 12 – 50; помідори – 10 – 30; фрукти – 9 – 42; рослинна олія – 10 – 50; гриби 100 – 500. В продуктах тваринного походження (в середньому), мкг/кг: молоко – 2,4; сир – 6; яйця – 23 – 250.

Є дані про тератогенну, мутагенну та канцерогенну дію кадмію. Цей метал здатний заміщати цинк в системах, необхідних для формування кісткових тканин, що супроводжується важкими захворюваннями. Кадмій є антагоністом кобальту та селену, інгібуючи активність ферментів, що містять ці елементи. Відома також здатність кадмію порушувати обмін заліза та кальцію, спричиняючи цілу низку захворювань: гіпертонічну хворобу, анемію, зниження імунітету та ін.

Цей мікроелемент, за припущеннями дослідників, спричиняє онкологічні захворювання. Рак легенів, вірогідно, є результатом тривалої дії аерозолу кадмій оксиду, що надходить в організм з тютюновим димом, оскільки серед постраждалих від раку легенів 80 – 90% курці. Тютюн акумулює кадмій, що надходить з ґрунту в кількості до 2 мг/кг, що в багато разів перевищує гранично допустимий його вміст в основних продуктах харчування.

Курці, особи, зайняті на виробництвах, які використовують кадмій, часто хворіють емфіземою легень, а ті, хто не палить, – бронхітами, фарингітами та іншими захворюваннями органів дихання. Найсерйознішим наслідком кадмієвої токсикації є ниркова недостатність, зниження інтенсивності виведення з організму багатьох токсинів.

За рекомендаціями ВООЗ допускається добова доза кадмію приблизно 70 мкг, однак реальне його надходження з їжею і повітрям досягає 150 мкг/добу.

**Свинець (Pb)** Як і кадмій, ртуть, він належить до першої групи небезпеки. Його використовують при виготовленні сурику, свинцевих білил, глазури. Металічний свинець ще з часів Давнього Риму застосовували при проведенні водопроводів. Він відноситься до найбільш поширених та небезпечних токсикантів.

Сьогодні практично всі харчові продукти, вода та інші об'єкти навколишнього середовища забруднені свинцем. У результаті виробничої діяльності в природні води щорічно потрапляє 500 – 600 тис. тонн свинцю, а на поверхню Землі через атмосферу його осідає до 400 тис. тонн. У повітря основна частина свинцю (260 тис. тонн) викидається відпрацьованими газами автотранспорту, а також (до 30 тис. тонн) при спалюванні кам'яного вугілля. Подвоєння його вмісту у повітрі відбувається через кожних 14 років. Основною формою його перебування там є тонкі аерозолі оксидів. У районах автомагістралей їх може бути до 40 мкг/м<sup>3</sup>. У країнах, де використання бензину з домішками тетраетилсвинцю зведено до мінімуму, вміст оксидів свинцю у повітрі менший на 25%.

Середня кількість свинцю, який потрапляє в організм з харчовими продуктами, становить 250 – 300 мкг в день, з повітря надходить 90 мкг. При обробці продуктів основним шляхом потрапляння свинцю є жерстяний посуд, в яку зазвичай упаковують харчові вироби. Встановлено, що біля 20% свинцю у щоденному раціоні людей надходить з консервованої продукції, в тому числі від 13 до 14% з посуду, а 6 – 7% – з самого продукту.

Середній вміст свинцю в харчових продуктах становить, мг/кг: фрукти – 0,01 – 0,6; овочі – 0,02 – 1,60; крупи – 0,03 – 3,00; хлібобулочні вироби – 0,03 – 0,82; м'ясо та риба – 0,01 – 0,78; молоко – 0,01 – 0,10.

Свинець не відноситься до життєво необхідних елементів і є для організму тварин і людини токсичною речовиною з кумулятивними властивостями.

В першу чергу в людському організмі свинець вражає кровотворну, нервову, травну систему та нирки. Відмічений також його негативний вплив на статеву функцію організму.

Надмірний вміст свинцю підвищує ризик смертності від серцево-судинних захворювань. Відомі випадки гострої побутової інтоксикації: квасом, що простояв 5 днів у глазурованій глиняній посудині; огірками, замаринованими у глиняному посуді; варенням, що зберігалось в глазурованих горшках.

Дефіцит в раціоні кальцію, заліза, пектинів, білків збільшує засвоєння свинцю, а отже і його токсичність.

За даними ВООЗ допустима добова доза свинцю становить 0,007 мг/кг маси тіла.

**Миш'як (As)** широко розповсюджений у навколишньому середовищі. Він зустрічається майже у всіх ґрунтах. Світове виробництво миш'яку становить приблизно 50 тис. тон в рік. Останнім часом виробництво миш'яку кожні 10 років зростає на 25%. В результаті широкого розповсюдження в навколишньому середовищі і використанні у сільському господарстві, миш'як присутній у більшості продуктах харчування. Цей елемент також знаходить використання при виробництві напівпровідників, скла, барвників.

Зазвичай його вміст у продуктах харчування малий – менш ніж 0,5 мг/кг, і рідко перевищує 1 мг/кг, за виключенням деяких морських організмів. При відсутності значних забруднювачів, вміст миш'яку у фруктах до 0,20 мг/кг, яйцях – до 0,03 мг/кг, м'ясі – до 0,01 мг/кг, молочних продуктах – до 0,05 мг/кг. В морських продуктах вміст миш'яку зазвичай більший – на рівні 1,5 – 15,3 мг/кг.

Сполукам миш'яку характерний високий ступінь кумуляції, а тому їх надходження з їжею в значних кількостях може призвести до гострої або хронічної інтоксикації, розвитку злоякісних новоутворень. Разова доза в 30 мг миш'яку смертельна для людини. Механізм токсичної дії миш'яку пов'язаний з блокуванням ферментів, які контролюють тканинне дихання, поділ клітин, інші життєво важливі функції. Неорганічні сполуки миш'яку більш токсичні, ніж органічні. Після ртуті миш'як є другим за токсичністю забруднювачем харчових продуктів.

Допустима добова доза миш'яку становить 0,05 мг/кг маси тіла.

Ртуть, кадмій, свинець та миш'як є особливо небезпечними ще й тому, що серйозної шкоди організмові завдають навіть мікроскопічні їх концентрації. При цьому особливо важливим є забезпечення екології довкілля, адже основним джерелом отруєння цими елементами є повітря, яким дихає людина.

Шкодять людському організмові промислові викиди підприємств, які потрапляють не лише у повітря, а й у воду та ґрунт. Тому особливо потерпають від дії отруйних елементів жителі великих промислових центрів.

## **9. 2.: Забруднення продуктів радіонуклідами**

Радіоактивні матеріали увійшли до складу Землі із самого її виникнення. Навіть людина злегка радіоактивна, бо в будь-якій живій тканині присутні сліди радіоактивних речовин. Людина зазнає опромінення двома способами: радіоактивні речовини можуть знаходитись поза організмом і опромінювати його ззовні, у цьому випадку йдеться про зовнішнє опромінення. Або ж радіоактивні речовини можуть перебувати в повітрі, яким дихає людина, в їжі, чи у воді, і потрапити в організм. Перед тим як потрапити в організм людини, радіоактивні речовини проходять складний шлях у навколишньому середовищі. Виникнення у біосфері продуктів ділення та включення їх у харчові ланцюги, зумовило надходження радіонуклідів у живі організми і стало причиною додаткового опромінення рослин, тварин та людини. Можна виділити наступні шляхи потрапляння радіонуклідів в організм людини через продукти харчування: рослина – людина; рослина – тварина – молоко – людина; рослина – тварина – м'ясо – людина; атмосфера – опади – водойми – риба – людина.

Розрізняють поверхневе та структурне забруднення харчових продуктів радіонуклідами.

При поверхневому забрудненні радіоактивними речовинами, леткі сполуки осідають на поверхні продуктів, частково проникаючи всередину рослинної тканини. Більш ефективно радіоактивні речовини утримуються на рослинах з ворсистим покривом, в складках листя суцвіть. При цьому затримуються не тільки розчинні форми радіоактивних сполук, а й нерозчинні. Однак поверхневе забруднення легко видаляється навіть через декілька тижнів.

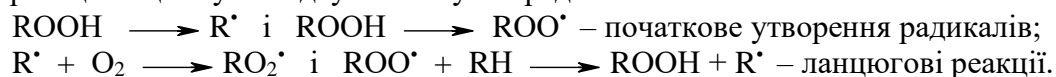
Структурне забруднення обумовлене фізико-хімічними властивостями радіоактивних речовин, складом ґрунту, фізіологічними особливостями рослин. При надходженні радіонуклідів з ґрунту через кореневу систему рослин, внаслідок дії сорбційних сил

грунтового поглинального комплексу, відбувається сепарація радіонуклідів. Одні з них перебувають у ґрунті у порівняно доступному для рослин стані і тому велика їх кількість надходить у наземні частини рослин, а та частина, що міцно фіксується твердою фазою ґрунту, мало доступна для рослин.

Одним із шляхів включення радіонуклідів у біологічні і харчові ланцюги може бути вживання тваринами разом з кормом часток ґрунту, що містять радіонукліди при випасанні. Основними каналами виведення радіонуклідів з організму ссавців є шлунково-кишковий тракт і нирки, а у лактуючих тварин, крім того – молочні залози. Частина радіоактивних елементів, яка надійшла в організм лактуючих тварин, виводиться разом з молоком. У досліджах на лактуючих козах і коровах доведено, що концентрація радіонуклідів у молоці завжди у 5 – 10 разів вища, ніж у плазмі крові. Найбільш високі концентрації радіонуклідів у молоці корів спостерігаються у зимові та весняні місяці, що пояснюється зменшенням потреби щитовидної залози в йоді і підвищенням поглинання його молочною залозою.

Опромінення цілісного організму призводить до зниження глікогену в скелетних м'язах, печінці і ряду других тканин в результаті нейрогуморальної реакції на опромінення. Окрім цього виявляється порушення процесів розпаду глюкози (гліколіз) і високополімерних полісахаридів.

При дії іонізуючих випромінювань на ліпіди відбувається утворення пероксидів. Схема реакцій в цьому випадку може бути представлена таким чином:



Цим процесам надають особливе значення в розвитку променевого ураження, оскільки це приводить до руйнування клітинних мембран і загибелі клітки. У організмі при його опроміненні спостерігається зниження загального вмісту ліпідів, їх перерозподіл між різними тканинами із збільшенням рівня в крові і печінці (що, ймовірно, пов'язано із змінами вуглеводного обміну). Крім того, спостерігається пригнічення ряду антиоксидантів, що, у свою чергу, також сприяє утворенню, токсичних гідрпероксидів.

По характеру розподілу в організмі людини радіоактивні речовини можна умовно розділити на наступні три групи.

1. Що відкладаються переважно в скелеті (так звані остеотропні ізотопи — стронцій, барій, радій та інші).
2. Що концентруються в печінці (церій, лантан, плутоній та інші).
3. Що рівномірно розподіляються по системах (водень, вуглець, інертні газы, залізо та інші). Причому одні мають тенденцію до накопичення в м'язах (калій, рубідій, цезій), а інші – в селезінці, лімфатичних вузлах, наднирниках (ніобій, рутеній).

Особливе місце займає радіоактивний йод – він селективно акумулюється щитовидною залозою.

Найбільші зміни в навколишньому середовищі були відмічені у період використання різних видів ядерної зброї та при серйозних аваріях на радіоактивно небезпечних об'єктах, наприклад при аварії на Чорнобильській АЕС понад 43% радіоактивних речовин від загальної їх кількості припадає на  $^{131}\text{I}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{134}\text{Cs}$

**Стронцій-90** – радіоактивний елемент – джерело  $\beta$ -випромінювання, який має період напіврозпаду 29 років. Будучи аналогом кальцію, стронцій при надходженні в організм вступає в мінеральний обмін.

В організмі стронцій-90 добре всмоктується в шлунково-кишковому тракті, значні його кількості відкладаються у скелеті. Це призводить до внутрішнього опромінення не тільки самих кісток та кісткового мозку, але й інших тканин. Величина відкладання  $^{90}\text{Sr}$  в організмі тварин та людини залежить від віку особини, кількості радіонукліду, інтенсивності росту нової кісткової тканини тощо. Велику небезпеку  $^{90}\text{Sr}$  чинить для дітей, в організм яких він надходить з молоком і накопичується в кістковій тканині, яка швидко росте.

Період напіввиведення стронцію-90 з м'яких тканин становить 2,5 – 8,5 діб, а з кісток – 90 – 154 доби.



**Цезій-137** – радіоактивний ізотоп, ядра якого випромінюють  $\beta$ -частинки та  $\gamma$ -промені. Його період напіврозпаду становить 30 років. Це один з основних компонентів радіоактивного забруднення біосфери.

Ступінь всмоктування цезію-137 у шлунково-кишковому тракті становить 100%, так як він не утворює важкорозчинних сполук. В молодих організмах його засвоєння більше, ніж у старих.

Найбільше цезію накопичується в м'язах, серці, печінці, нирках. Цей елемент в організмі бере участь в обмінних процесах, поряд з калієм, який, як відомо, є основним елементом кровотворення.

**Йод-131** – радіоактивний елемент – джерело  $\beta$ - та  $\gamma$ -випромінювань. За рахунок порівняно невеликого періоду напіврозпаду (8 днів) його фізіологічна дія на організм відбувається лише протягом 50 днів. За цей час його кількість зменшується приблизно у 128 разів. Радіоактивний йод попадає в організм людини зі свіжим молоком, свіжими овочами та яйцями. Він накопичується у щитовидній залозі, забруднюючи її значно більше, аніж інші органи.

Використання в їжу продуктів, які містять радіоактивні речовини навіть в невеликих кількостях, може викликати у споживачів порушення функцій ендокринної, кровотворної, серцево-судинної, імунної, нервової, статевої, дихальної та інших систем з розвитком тяжких патологічних захворювань (лейкемії, злоякісних новоутворень, дистрофії, ожиріння тощо).

Зменшення надходження радіонуклідів в організм з їжею можна досягти шляхом зменшення їх кількості в продуктах харчування за допомогою різних технологічних та кулінарних обробок харчової сировини. За рахунок обробки харчової сировини – ретельного миття, чистки продуктів можливо видалити від 20 до 60% радіонуклідів. Так, перед миттям деяких овочів необхідно видаляти верхні більш забруднені шари (капуста, цибуля ріпчаста та інші). Картоплю та коренеплоди обов'язково миють двічі: перед очисткою та після.

Найбільш ефективним методом кулінарної обробки сировини в умовах підвищеного забруднення радіонуклідними речовинами є варіння, при якому значна частина радіонуклідів переходить у відвар. Для отримання відвару необхідно варити продукт у воді 10 хв. Потім воду злити і продовжувати варіння у новій порції води.

М'ясо перед приготуванням потрібно порізати на шматочки, замочити на дві години в холодній воді, потім воду злити, залити другою водою і варити протягом 10 хв., потім слід воду злити і варити у новій порції води до готовності. При смаженні м'яса та риби на поверхні з'являється кірка, котра перешкоджає виведенню радіонуклідів та інших шкідливих речовин. Тому при ймовірному забрудненні харчових продуктів потрібно надавати перевагу відварним м'ясним та рибним стравам, а також стравам, приготовленим на парі.

Зниження вмісту радіонуклідів у молочних продуктах можна досягти шляхом отримання із молока жирових та білкових концентратів. При переробці молока у вершки залишається не більше 9% цезію і 5% стронцію, в сирі – 21% цезію та 27% стронцію, в сирах 10% цезію і 45% стронцію, вершковому маслі – біля 2% цезію від його вмісту в молоці.

Миття і тушкування квасолі сприяє зменшенню кількості стронцію на 56%. При очищенні помідорів від шкірки після занурення у гарячу воду вміст того ж радіоізоотопу зменшується на 39%. Стерилізація стручкової квасолі в домашніх умовах зумовлює зниження стронцію на 50%. Миття зелені і салатів 2%-им розчином лимонної кислоти зменшує кількість цезію на 57% і стронцію на 19%.

Фрукти і овочі, крім кулінарної обробки у домашніх умовах, у великій кількості переробляють у промислових умовах.

Особливий інтерес становить вплив технологічного режиму виробництва на плодіві і овочеві консерви. При нормальній технологічній переробці основних фруктів і овочів вміст стронцію у готовому продукті зменшується майже у 6 разів порівняно із сировиною. Вміст радіоізоотопу зменшується при консервуванні у такому порядку: молодого гороху – у 3,5 рази, моркви – у 1,3, помідорів – 1,5 і персиків у 2 рази. При переробці у промислових

умовах фруктів і овочів, забруднених радіонуклідами лише ззовні, рекомендується такий режим попередньої обробки:

- промивання протягом 1 – 2 хв. водяним струменем з метою усунення основної частини механічно затриманих радіонуклідів;
- обробка протягом 10 хв. десорбуючим розчином соляної кислоти (1%);
- повторне миття водним струменем протягом однієї хв. для усунення решти розчину з поверхні фруктів та овочів.

Аварія на Чорнобильській АЕС значно посилила дію іонізуючого випромінювання на значну кількість людей, які проживають на величезних територіях та відрізняються за віком, статтю, станом здоров'я та умовами життя. Забезпечення радіаційної безпеки при підвищеному вмісті ізотопів в навколишньому середовищі пов'язане з нормуванням та контролем концентрації радіоактивних речовин в об'єктах навколишнього середовища та організмі людини. Для обмеження радіоактивного опромінення людини встановлені допустимі рівні (ДР) вмісту радіонуклідів (цезію-137 та стронцію-90) у продовольчій сировині та харчових продуктах, які розроблені на основі гранично допустимих добових доз їх надходження в організм у складі харчових раціонів (таблиця 2).

**Таблиця 2. Допустимі рівні вмісту радіонуклідів цезію-137 та стронцію-90 у продуктах харчування та питній воді (ДР-97) в Україні, Бк/кг, Бк/л**

| Назва продукту                               | Цезій-137 | Стронцій-90 |
|--|-----------|-------------|
| Хліб, хлібопродукти                          | 20        | 5           |
| Картопля                                     | 60        | 20          |
| Овочі (листові, коренеплоди, столова зелень) | 40        | 20          |
| Фрукти                                       | 70        | 10          |
| М'ясо і м'ясопродукти                        | 200       | 20          |
| Риба і рибні продукти                        | 150       | 35          |
| Молоко і молочні продукти                    | 100       | 20          |
| Яйця (шт.)                                   | 62        |             |
| Вода   | 2         | 2           |
| Молоко згущене і концентроване               | 300       | 60          |
| Молоко сухе                                  | 500       | 100%        |
| Свіжі дикорослі ягоди і гриби                | 500       | 50          |
| Сушені дикорослі ягоди і гриби               | 2500      | 250         |
| Лікарські рослини                            | 600       | 200         |
| Інші продукти                                | 600       | 200         |
| Спеціальні продукти дитячого харчування      | 4         | 5           |

#### **4.3 Забруднення нітратами та нітридами**

*Нітрати* – це солі азотної кислоти, які є природними сполуками і добре розчиняються у воді, а при нагріванні можуть переходити у нітрити з виділенням кисню. Нітрати є нормальним продуктом обміну азотистих речовин будь-якої живої істоти. Тому

«безнітратних» продуктів у природі не існує. Навіть в організмі людини за добу утворюється та використовується в обмінних процесах більше 100 мг нітратів.

Основними джерелами надходження нітратів в організм людини є, в першу чергу, продукти рослинного походження (від 58,7 до 86% добового надходження нітратів припадає на овочі). Середньодобове надходження нітратів в організм людини з деякими овочами і плодами за даними НДЦ Міністерства охорони здоров'я України наведено в таблиці 3.

Таблиця 3. Розрахункове середньодобове надходження нітратів в організм людини з деякими овочами і плодами

| Овочі, плоди    | Споживання за добу, г | Коефіцієнт їстівної частини | Споживання їстівної частини, г | Вміст нітратів, мг/кг |           | Коефіцієнт нітратів після кулінарної обробки | Надходження нітратів, мг |
|-----------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------|--|--------------------------|
|                 |                       |                             |                                | Допустимий            | Фактичний |  |                          |
| Картопля        | 373                   | 0,72                        | 269                            | 180*                  | 58,4      | 0,5  | 29,2                     |
| Морква          | 44                    | 0,80                        | 36,2                           | 450*                  | 15,8      | 0,7  | 11,1                     |
| Капуста         | 98                    | 0,80                        | 78,8                           | 600*                  | 47        | 0,7  | 32,9                     |
| Буряки столові  | 36                    | 0,80                        | 28,8                           | 1400                  | 40,3      | 0,7  | 28,2                     |
| Томати          | 37                    | 0,95                        | 35,2                           | 150**                 | 5,3       | 0,9  | 4,8                      |
| Огірки          | 38                    | 0,93                        | 35,3                           | 300**                 | 10,63     | 0,9  | 9,5                      |
| Баклажани       | 11                    | 0,9                         | 9,9                            | 300                   | 7,7       | 0,7  | 2,1                      |
| Редиска         | 8                     | 0,8                         | 6,4                            | 1200                  | 5,2       | 0,9  | 7                        |
| Редька          | 5                     | 0,85                        | 4,3                            | 1200                  | 6,8       | 0,9  | 4,7                      |
| Кабачки         | 19                    | 0,9                         | 17,1                           | 400                   | 6,6       | 0,7  | 4,8                      |
| Перець солодкий | 4                     | 0,75                        | 3                              | 200                   | 3,8       | 0,9  | 0,5                      |
| Цибуля          | 8                     | 0,8                         | 6,4                            | 600*                  | 7,2       | 0,9  | 3,4                      |
| Салат           | 4                     | 0,8                         | 3,2                            | 2250**                | 6,4       | 0,9  | 6,5                      |
| Шпинат          | 4                     | 0,74                        | 3                              | 2250**                | 7,2       | 0,9  | 4,9                      |
| Щавель          | 4                     | 0,8                         | 3,2                            | 2250**                | 7,2       | 0,9  | 6,5                      |
| Кріп            | 4                     | 0,8                         | 3,2                            | 2250**                | 7,2       | 0,9  | 6,5                      |
| Петрушка        | 4                     | 0,8                         | 3,2                            | 2250**                | 6,5       | 0,9  | 6,5                      |
| Яблука          | 123                   | 0,88                        | 108,2                          | 60                    | 1         | 0,5  | 6,2                      |
| Груші           | 19                    | 0,9                         | 17,2                           | 60                    | 1         | 0,95   | 0,9                      |
| Виноград        | 19                    | 0,87                        | 16,5                           | 60                    | 0,7       | 1  | 1                        |
| Дині            | 12                    | 0,64                        | 7,7                            | 90                    | 1         | 1  | 0,7                      |
| Кавуни          | 29                    | 0,6                         | 17,4                           | 60                    |           | 1  | 1                        |
| <b>РАЗОМ</b>    |                       |                             |                                |                       |           |  | <b>176,3</b>             |

\* Середня величина для ранніх і пізніх культур

\*\* Середня величина для культур у відкритому та захищеному ґрунті

Нітрати входять до складу мінеральних добрив, а також є натуральним компонентом харчових продуктів рослинного походження. У рослини нітрати надходять з ґрунту. Концентрація нітратів в продуктах харчування залежить в основному від неконтрольованого використання азотних добрив. Основним джерелом нітратів у сировині та продуктах харчуванні крім азотовмісних сполук є нітратні харчові добавки, які вводять у м'ясні вироби для покращення їх харчових показників і пригнічення мікроорганізмів.

В Україні майже шоста частина сільськогосподарської плодоовочевої продукції містить нітрати у дозах, які перевищують максимально допустимий рівень. У першу чергу

надмірний вміст нітратів у харчових продуктах сприяє розвитку онкологічних і алергічних захворювань.

Надмірний вміст нітратів у плодоовочевій продукції - не лише наслідок неправильного використання азотних добрив, а й результат сорбції окисів азоту безпосередньо з атмосфери, які утворюються при спалюванні різних видів палива. Основними причинами надлишку нітратів у овочах із закритого ґрунту (парники, теплиці тощо) є недостатнє освітлення, ущільнення посівів.

Вміст нітратів у рослинах залежить від видових і сортових особливостей, часу збирання та ін. За однакових умов невелику кількість їх нагромаджують баклажани, томати, цибуля; підвищену – салати, капуста, ревінь, петрушка, редька, редиска. При звичайному вирощуванні нітрати не нагромаджуються в яблуках, ягодах, вишні, сливі, смородині, агрусі.

Менше нітратів містять дозрілі рослини. У харчових м'ясо-молочних продуктах наявність нітратів залежить від їх рівня в організмі тварин, а в кормових культурах – від видового складу, сорту, дози внесення азотних добрив, ґрунтово-кліматичних умов вирощування та інших агротехнічних факторів.

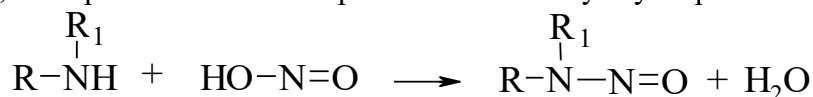
Велике значення для зниження вмісту нітратів має технологічна обробка сільськогосподарських продуктів. Так, при митті кропу, салату, петрушки й інших зелених культур кількість нітратів знижується на 20%, а після двогодинного вимочування у воді на 30 – 60%. Відварювання до готовності картоплі, буряків, моркви (після чистки і миття) дозволяє значно знизити концентрацію цих речовин.

Разом з тим, слід відмітити важливе значення нітритів у кольороутворенні м'ясних виробів. У виробництві м'ясних виробів для запобігання небажаної зміни забарвлення м'яса використовують суміш нітритів  $\text{NaNO}_2$  та  $\text{KNO}_2$ , яка надає м'ясному продукту приємного для споживача яскраво-рожевого кольору після термічної обробки.

В чому ж полягає небезпека нітратів? При вживанні в збільшеній кількості нітрати ( $\text{NO}_3^-$ ) під час травлення частково відновлюються до нітритів ( $\text{NO}_2^-$ ). Механізм токсичної дії нітритів в організмі заключається в їх взаємодії з гемоглобіном крові і в утворенні метгемоглобіну, нездатного зв'язувати і переносити кисень. 1 Мг нітриту натрію ( $\text{NaNO}_2$ ) може перевести вметгемоглобін біля 2000 мг гемоглобіну.

Згідно даним ФАЗ/ВОЗ, ДДД (допустима добова доза) нітриту складає 0,2 мг/кг тіла, виключаючи грудних дітей. Гастра інтоксикація настає при одноразовій дозі в 200 – 300 мг, летальний вихід – при 300 – 2500 мг. Токсичність нітритів буде залежати від харчового раціону, індивідуальних особливостей організму, а саме від активності ферменту метгемоглобінредуктази, здатного відновлювати метгемоглобін в гемоглобін. Хронічна дія нітритів приводить додії різних негативних факторів, в тому числі і онкогенних. Нітрати, як вже зазначалося вище, самі по собі не володіють вираженою токсичністю, однак одноразове вживання 1 – 4 г нітратів викликає у людей гостре отруєння, а доза 8 – 14 г може бути смертельною. ДДД в перерахунку на нітрат і  $\text{OH}^-$ , складає 5 мг/кг маси тіла, ГДК (гранично допустима концентрація) нітратів в питній воді – 45 мг/л.

Крім того, із нітритів за наявності різних амінів ижуть утворитися *N*-нітросоаміни:



де R, R<sub>1</sub> – алкільні, арильні, гетероциклічні радикали.

Залежно від природи радикалу можуть утворюватися різні нітросоаміни, 80% з яких мають канцерогенну мутагенну тератогенну дію, при цьому канцерогенна дія цих сполук є переважною.

Нітросоаміни можуть утворюватися в навколишньому середовищі, так з добовим раціоном людина отримує приблизно 1 мкг нітрососполук, з питною водою – 0,01 мкг; з повітрям – 0,3 мкг. Але ці величини можуть значно коливатися залежно від ступеня забруднення навколишнього середовища. В результаті технологічної обробки сировини, напівфабрикатів (інтенсивна термічна обробка, коптіння, соління, тривале зберігання і т.п.)

утворюється широкий спектр нітросполук. Крім того нітрузоаміни утворюється в організмі людини в результаті ендogenous синтезу із нітратів і нітритів.

Найбільш поширеними є наступні нітросполуки:

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| <i>N</i> -нітрозодиметиламіни  | (НДМА) |
| <i>N</i> -нітрозодіетиламіни   | (НДЕА) |
| <i>N</i> -нітрозодипропіламіни | (НДПА) |
| <i>N</i> -нітрозодибутиламіни  | (НДБА) |
| <i>N</i> -нітрозопіперидина    | (НПіП) |
| <i>N</i> -нітрозопіролідін     | (НПіР) |

Таблиця 4. Максимально допустимі рівні нітратів у плодоовочевій продукції

| Назва овочів, плодів                           | Норма нітратів, на 1 кг сирого продукту,<br>за нітрат-йоном, мг/кг |
|--|--|
| Картопля                                       |  |
| рання (до 1 вересня)                           | 240  |
| пізня (після 1 вересня)                        | 120  |
| Капуста білоголова                             |  |
| рання  | 800  |
| пізня  | 400  |
| Морква   |  |
| рання  | 600  |
| пізня  | 300  |
| Томати у ґрунті                                |  |
| відкритому                                     | 100  |
| захищеному                                     | 200  |
| Огірки у ґрунті                                |  |
| відкритому                                     | 200  |
| захищеному                                     | 400  |
| Буряки столові                                 | 1400   |
| Цибуля ріпчаста                                | 90   |
| Цибуля-перо у ґрунті                           |  |
| відкритому                                     | 400  |
| захищеному                                     | 800  |
| Зелені овочеві культури у відкритому ґрунті    | 1500   |
| Те саме в захищеному ґрунті                    | 3000   |
| Перець солодкий у ґрунті                       |  |
| відкритому                                     | 200  |
| захищеному                                     | –  |
| Кабачки  | 400  |
| Кавуни   | 60   |
| Дині   | 90   |
| Гарбузи (для виготовлення консервів для дітей) | 60   |
| Виноград столових сортів, яблука, груші        | 60   |
| Продукти дитячого харчування                   |  |
| консерви на фруктовій основі                   | 50   |
| консерви на овочевій основі                    | 100  |

#### 9.4. Забруднення продуктів харчування пестицидами

**Пестициди** (лат. *pestis* – зараза; *sidus* – вбиваю) – загальна назва різних хімічних засобів, призначених для боротьби із шкідливими організмами рослинного і тваринного

походження. Але вони надають лише тимчасову допомогу, оскільки з часом сприяють виробленню стійкості до постійно застосовуваних засобів. Це викликає необхідність використання нових, ще сильніших речовин, які паралельно посилюють негативний вплив на ґрунт, воду, повітря, якість продукції, на корисну флору і фауну, тим самим прискорюючи процес порушення біологічної рівноваги в природному середовищі. Дослідження показують, що в посівах кукурудзи майже 30 видів бур'янів, раніше чутливих до гербіцидів, набули до них стійкості. Розповсюдження пестицидів у навколишньому середовищі відбувається як фізичним, так і біологічним шляхом. Перший спосіб – розсіювання з допомогою вітру в атмосфері та поширення через водостоки. Другий – перенесення живими організмами. Із просуванням організмів до вищих ланок харчового ланцюга концентрації шкідливих речовин зростають, нагромаджуючись у внутрішніх органах, переважно в печінці та нирках.

Пестициди поділяють на: гербіциди – речовини, призначені для знищення бур'янів; інсектициди – для знищення комах; фунгіциди – для знищення грибів (збудників хвороб); акарициди – для знищення кліщів; зооциди – для знищення гризунів; овіциди – для знищення яєць комах; родентициди – для знищення мишей, пацюків та інших гризунів; овіциди – для боротьби зі шкідливими птахами та інші.

До організму людини вони потрапляють через шкіру, дихальні шляхи чи шлунково-кишковий тракт; при безпосередній роботі з пестицидами або через їжу. Пестициди можуть міститися не лише в продуктах рослинного походження, а й у молочній та м'ясній продукції, тому що в організмах сільськогосподарських тварин залишаються пестициди, що були присутні у кормі. Разом з талими, дощовими та ґрунтовими водами ці речовини у великій кількості потрапляють до водойм. За даними недавніх досліджень якості дніпровської води, пестициди присутні в усіх видах риб, причому рівень токсичних речовин в організмах річкових жителів значно вищий, ніж у самій воді.

Таким чином, в людському організмі опиняється незначна кількість шкідливих речовин, що мають властивість накопичуватись й викликати різноманітні хронічні захворювання шлунково-кишкового тракту чи нервової системи, а також дерматити та розлад дихання. Деякі пестициди здатні передаватися з молоком матері. Наприклад ДДТ, який хоч і заборонений зараз у багатьох країнах, міститься «всередині» кожного жителя планети, успадкований від попереднього покоління.

Обіг пестицидів в світі виріс за 5 років на 17% з 26,8 млрд. доларів в 1991 р. до 31,3 млрд. в 1996 р. До 2001 року обіг пестицидів становить 38,5 млрд. Цей ріст обумовлений збільшенням потреб у використанні пестицидів у США, Західній Європі, Японії.

В 1996 році в світі було вироблено 2,4 млн. тон пестицидів. Основними їх виробниками та споживачами є країни Північної Америки (30% обігу), Західної Європи (26%), Японії і Китаю (24%), обіг пестицидів у країнах Східної Європи і країнах СНГ (5%).

В світі щорічно проводять досліди приблизно 500 тис. різних хімічних сполук на пестицидну активність, причому із цього величезного числа практичний вихід отримують приблизно 10 – 15 нових пестицидів. В економічно розвинених країнах витрати на науково-дослідницькі роботи складають приблизно 2 млрд. дол., що складає 10 – 15% від суми реалізації готової продукції.

Інтенсивне забруднення природного середовища значною мірою є наслідком нераціонального сільськогосподарського виробництва. Щороку з мінеральними добривами на сільськогосподарські угіддя надходить 193 тис. т Флуору, 1,6 тис. т Цинку, 620 тис. т Купруму та 622 т Калію. Отруйні речовини, які знаходяться у мінеральних добривах, хімічних меліорантах й отрутохімікатах, проникають в організми людей, викликаючи їх захворювання.

У світі щорічно реєструється від 500 тис. до 2 млн. випадків отруєння людей пестицидами, більшість яких припадає на сільських жителів.

Механізм дії пестицидів різних класів різноманітний і вивчений ще недостатньо. Більшість пестицидів характеризуються загальною токсичною дією на організм; зазвичай вони вражають внутрішні органи (печінку, нирки) та нервову систему. Ознаки отруєння:

загальна слабкість, головокружіння, подразнення слизових оболонок очей та дихальних шляхів. Крім цього, більшість з них є сильнодіючими отруйними речовинами з мутагенною та канцерогенною діями.

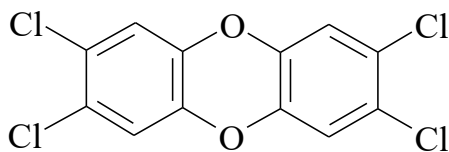
### 9.5 Діоксини та діоксиноподібні сполуки

*Діоксини* – високотоксичні сполуки, що володіють мутагенними, канцерогенними і тератогенними властивостями. Вони представляють реальну загрозу забруднення харчових продуктів, включаючи воду.

Діоксин є побічними продуктами виробництва пластмас, пестицидів, паперу, дефоліантов. В ході в'єтнамської війни (1962 – 1971 рр.) літаками американських ВПС було розпорошено на території Південного В'єтнаму 57 тисяч тонн дефоліанта — «помаранчевого реагенту», в якому в вигляді домішок містилося 170 кг діоксину (тобто 0,0003%); в результаті в учасників цих подій були відмічені багаточисельні захворювання в тому числі й онкологічні. Саме наслідки цієї війни привели до розуміння тієї грізної небезпеки, яким є діоксин для всього людства.

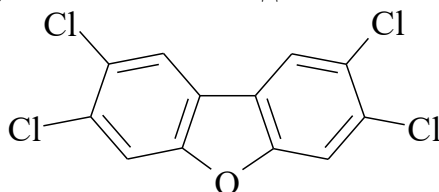
Діоксин виявлений у складі відходів металургії, деревообробної і целюлозно-паперової промисловості. Вони утворюються при знищенні відходів в сміттєспалювальних печах, на теплових електростанціях; присутні у вихлопних газах автомобілів, при горінні синтетичних покриттів і масла на міських звалищах, тобто практично скрізь, де іони Хлору (Брому) або їх поєднання взаємодіють з активним атомом Карбону в кислому середовищі. Таким чином, проблема діоксину набула глобального характеру.

Група діоксинів об'єднує сотні речовин, кожне з яких містить специфічну гетероциклічну структуру з атомами Хлору (Брому) як замісника. Сполука 2,3,7,8-тетрахлордібензо-*парі*-діоксину (ТХДЦ) включає два ароматичні кільця, зв'язаних між собою двома кисневими містками:



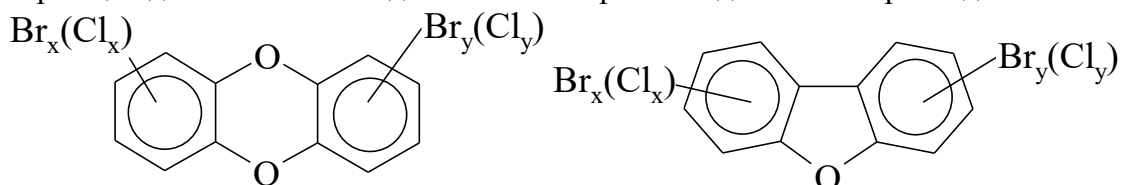
2,3,7,8-Тетрахлордібензо-*парі*-діоксину (ТХДЦ)

ТХДД – так званий класичний діоксин, дія якого сильніша за ціаніди, стрихнін, зоман, зарин, VX-газу. ТХДД вибраний за еталон онкотоксичності, відрізняється високою стабільністю, не піддається гідролізу і окисненню, стійкий до високої температури (розкладається лише при 750°C), стійкий до дії кислот і лугів, не займистий, добре розчинний в органічних розчинниках. Сполука 2,3,7,8-тетрахлордібензофурана (ТХДФ) також містить два ароматичні кільця, але зв'язані вони одним кисневим містком:

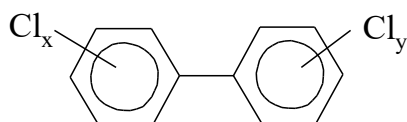


2,3,7,8-тетрахлордібензофурана (ТХДФ)

Крім цих двох основних з'єднань можливі різні поєднання. Наприклад:



У родинних поліхлорованих біфенілах два ароматичні кільця, зв'язані звичайним хімічним зв'язком:



Таким чином, під діоксинами слід розуміти не яку-небудь конкретну речовину, а декілька десятків сімейств, що включають трициклічні оксигеновмісні ксенобіотики, а також сімейство біфенілів, що не містять атомів Оксигену. Це 75 поліхлорованих дибензодіоксинів, 135 поліхлорованих дибензофуранів, 210 речовин з броморганічних сімейств, декілька тисяч змішаних бромо- і хлоровмісних сполук. Не можна забувати і про ізомерію: поряд з ТХДД існує 22 ізомери, для ТХДФ – 38 ізомерів.

В біосфері діоксини швидко поглинаються рослинами, сорбуються ґрунтом і різними мінералами, де практично не змінюються під впливом фізичних, хімічних та біологічних факторів навколишнього середовища. Завдяки здатності до комплексоутворення вони міцно зв'язуються з органічними речовинами ґрунту, накопичуються в залишках загиблих мікроорганізмів та омертвілих частинах рослин, Період напіврозпаду діоксинів в природі перевищує 10 років. Таким чином, різноманітні об'єкти навколишнього середовища є надійними сховищами цієї отрути. Ось чому проблема діоксинів придбала глобального характеру.

При попаданні в навколишнє середовище діоксини інтенсивно накопичуються в ґрунті, водоймах, активно мігрують по харчових ланцюгах. Понад 90 відсотків діоксинів потрапляє в організм людини з жирною їжею, продуктами тваринного походження. Серед основних продуктів небезпечні концентрації діоксинів виявляють у тваринних жирах, у м'ясі, молочних продуктах, рибі (вміст діоксину буде визначатися жирністю цих продуктів, тому що діоксини – жиророзчинні сполуки). У коров'ячому молоці вміст діоксинів перевищує в 40 – 200 разів їхню наявність у тканинах тварин. Джерелами діоксинів можуть бути й коренеплоди (картопля, морква й ін.) – 90%, наземна частина – 10%.

Висока стабільність цієї отрути сприяє її багаторазовій циркуляції по ланцюгах харчування. Діоксини – кристалічні речовини з високою температурою плавлення (305°C) та дуже низькою летючістю, слабо розчинні у воді ( $2 \times 10^{-8}\%$  за 25°C) та краще в органічних розчинниках. Вони відрізняються високою термічною стабільністю: їх розклад відмічається лише за нагрівання вище 750°C, а ефективно відбувається за 1000°C.

Для діоксинів не існує таких норм як ГДК, ці речовини токсичні за будь-яких концентрацій, міняються лише форми її прояву. Вони мають широкий спектр біологічної дії на людину й тварин. У малих дозах викликають мутагенний ефект, відрізняються кумулятивними властивостями, інгібуючою або індукуючою дією на різні ферментні системи організму. їхня небезпека дуже велика.

Установлення санітарних норм за діоксином в різних країнах базується на різних критеріях. У Європі це основний прийнятий показник онкогенності (тобто за основу беруть можливість виникнення ракових пухлин), у США — показник імунотоксичності (тобто гноблення імунної системи). Розрахунок ПДД (припустимої добової дози ведеться таким чином, щоб за 70 років життя в організм надійшло не більше 10 – 11 г/кг у день.

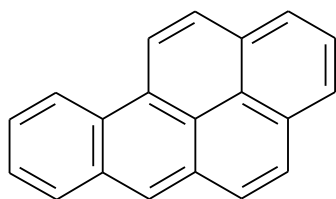
#### 4.6 Поліциклічні ароматичні вуглеводні

Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) є великим класом дуже різноманітних органічних сполук, молекули яких складаються з трьох або більше ароматичних кілець, що утворюють різні конфігурації.

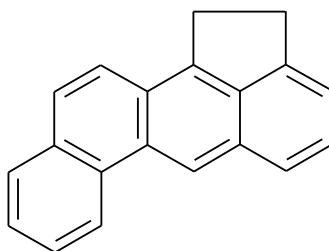
Ідентифіковано понад 200 канцерогенних представників цієї групи. Вони шкідливо впливають на фізіологічний стан усіх організмів, починаючи від бактерій і закінчуючи організмом людини, внаслідок мутагенності, тератогенності та канцерогенності. Значна частина ПАВ є хімічними канцерогенами, що індукують злоякісні пухлини молочних залоз, м'язової та сполучної тканини.

Нижче наведені структурні формули найбільш канцерогенних ПАВ

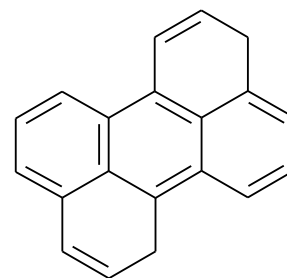




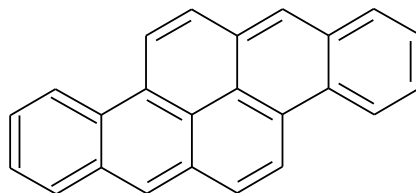
Бенз(а)пірен



Холантрен

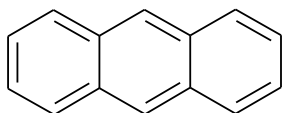


Перилен

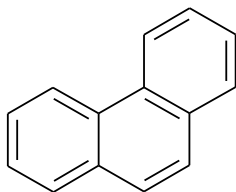


Дибенз(а)пірен

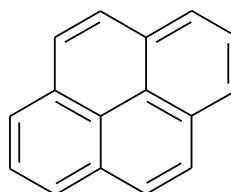
До менштоксичних ПАВ відносять антрацен, фенантрен, пірен, флуорантен, структурні формули яких наведені нижче:



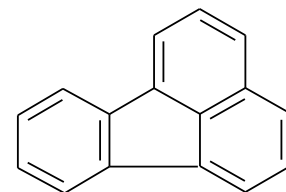
Антрацен



Фенантрен



Пірен



Флуорантен

Канцерогенна активність, реальних **сочетаний** поліциклічних ароматичних вуглеводнів на 70 – 80% обумовлена бенз(а)піреном. Тому за наявності бенз(а)пірену в харчових продуктах та в інших об'єктах можна говорити про рівень їх забрудненості ПАВ та ступінь онкогенної небезпеки для людини.

ПАВ добре вивчені на прикладі БП – індикаторної сполуки цієї групи канцерогенів. БП характеризується максимальною відносною стабільністю при різноманітних фізико-хімічних впливах. Він завжди визначається там, де присутні і інші канцерогенні вуглеводні, будучи одним з найбільш розповсюджених та сильних канцерогенних агентів.

До природних абіогенних джерел, що формують природний фон ПАВ, відносять вулканічну діяльність, процеси нафто-, вугле- та сланцеутворення. Встановлена можливість синтезу ПАВ рослинними організмами (зокрема, декотрими злаковими), рядом бактерій (наприклад, *Clostridium putride*), фітопланктоном.

У результаті діяльності людини забрудненість біосфери канцерогенними ПАВ набагато збільшилась, а у промислових районах в сотні та тисячі разів перевищує їх природний фоновий рівень. Основні антропогенні джерела забруднення ПАВ атмосфери – промислові викиди та вихлопні гази автомашин.

Наявність ПАВ у викидах турбореактивних двигунів літаків є причиною широкого розповсюдження цих речовин у всіх шарах біосфери. Циркуляція ПАВ в атмосфері залежить від дисперсних часточок, котрими вони сорбуються, ступеню віддаленості джерела ПАВ від поверхні Землі, інтенсивності сонячної радіації, наявності природних фотооксидантів, що сприяють руйнуванню БП та інших канцерогенних ПАВ. Деструкція канцерогенних ПАВ може відбуватися під впливом УФ променів та озону.

Забруднення ПАВ водних екосистем відбувається у результаті скиду промислових стічних вод, а також викидів двигунів річних та морських кораблів. Циркуляція ПАВ у водному середовищі включає у себе процес їх розподілення між різними компонентами

водної екосистеми та включення у ланцюги харчування. Ці процеси сприяють деструкції та зниженню вмісту ПАВ у водоймі. Більша частина ПАВ, як і більшість хімічних речовин, сорбується зваженими частками та осідає з ними на дно, звідки надходить у водорості та вищі водні рослини (водорості кумулюють більше ПАВ, ніж вищі водні рослини). Менша частина ПАВ, розчинена у воді, накопичується у мікропланктоні, по мірі відмирання котрого надходить у донні відклади.

Як у прісних, так і у морських водоймах виявлена мікрофлора, що здатна трансформувати БП. Специфічна біодеградація ПАВ за участю ендокринних систем клітин іде як у рослинних, так і у тваринних організмах (зокрема, у рибах). В організмі моллюсків відсутні ендокринні системи деструкції ПАВ, внаслідок чого моллюски накопичують канцерогенні речовини.

БП, що накопичуються у верхніх шарах (до 3 см) ґрунту, підлягають деструкції, швидкість котрої залежить від кількості БП, рН та вологості ґрунту, але у першу чергу – від складу мікробіоценозу. Біологічна очистка ґрунту від ПАВ забезпечується декотрими бактеріями, широко розповсюдженими у забрудненому ПАВ ґрунті та воді. Частково ПАВ накопичуються у рослинах.

Контамінація харчових продуктів ПАВ виникає в процесі їх технологічної обробки, зокрема при коптінні та деяких видах смаження в м'ясі, рибі, причому іноді в значній кількості (від 1 до 100 мкг/кг). Особливу небезпеку має смаження харчових продуктів у фритюрному жирі. Недавно ПАВ виявлені в чаї з Туреччини. Суттєве забруднення продуктів харчування відбувається при зберіганні у полімерних пакувальних матеріалах (жир молока екстрагує 95% бенз(а)пірену з парафіно-паперових пакетів або стаканчиків).

Доведено, що із продуктами тютюнопаління навіть так званих легких сигарет курець отримує бенз(а)пірену – одного з найнебезпечніших канцерогенів, у кілька разів більше, аніж мешканець потужного промислового міста може максимально вдихати з повітрям, а, викуривши одну звичайну сигарету з фільтром, – навіть у 5 – 6 разів. До речі, доза, яка спричинює мінімальний ефект за епідеміологічними показниками, є у 3 – 4 рази меншою за ту, яку отримує згаданий курець. Не набагато меншими є дози, які отримують люди, що перебувають у зоні впливу продуктів куріння, тобто в умовах так званого пасивного куріння.

В українських промислових містах особливо високе забруднення повітря бенз(а)піреном. Він має низьку розчинність у воді (одиниці мкг/л), на порядок вище – в крові людини. Леткий при кімнатних температурах, але основна його кількість у забрудненому ним повітрі завжди зв'язана з твердими частинками (це стосується і забрудненої води). Дош суттєво і швидко очищає повітря від цієї речовини, змиваючи її в ґрунт.

Комісія з Кодексу Аліментаріус (ККА) у 2009 році прийняла перші керівні принципи для обмеження введення поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) на завершальному етапі приготування харчових продуктів (процеси копчення і прямої сушки).

В харчовій сировині, отриманій з екологічно чистих рослин, концентрація бенз(а)пірена 0,03 – 1,0 мкг/кг, Умови термічної обробки значно збільшують його вміст до 50 мкг/кг і більш. Полімерні пакувальні матеріали можуть грати важливу роль забруднень харчових продуктів ПАВ, наприклад, жир молока екстрагує до 95% бенз(а)пірена з парафінобумажних пакетів або стаканчиків. Висока концентрація бенз(а) пірена і в тютюновому димі.

З їжею доросла людина отримує бенз(а)пірена 0,006 міліграм/рік. інтенсивно забруднених районах ця доза зростає в 5 і більше разів. ГДК бенз(а)пірена в атмосферному повітрі – 0,1 мкг/100 м<sup>3</sup>, у воді водоймищ — 0,005 міліграм/л, в ґрунті – 0,2 міліграм/кг. Вміст бенз(а)пірена (у мкг/кг) в різних харчових продуктах (Габович Р. Д., Припутіна Л.С., 1988) показана нижче:

|                 |             |                           |           |
|-----------------|-------------|---------------------------|-----------|
| Свинина свіжа   | Не виявлено | Смажена телятина          | 0,18-0,63 |
| Яловичина свіжа | Не виявлено | Краби свіжі (суха маса)   | 6-18      |
| Ковбаса варена  | 0,26-0,50   | Камбала свіжа (суха маса) | 15        |

|                               |             |                              |           |
|-------------------------------|-------------|------------------------------|-----------|
| Ковбаса копчена               | 0-2,1       | Червона риба                 | 0,7-1,7   |
| Ковбаса напівкопчена          | 0-7,2       | Борошно вищого гатунку       | 0,09      |
| Телятина                      | Не виявлено | Хлібобулочних виробів..      | 0,13-0,47 |
| Оселедця холодного копчення.. | 11,2        | Житній хліб .                | 0,08-1,63 |
| зовнішня частина              | 6,8         | Білий хліб, батон            | 0,08-0,09 |
| внутрішня частина             | 0,2-1,0     | Салат з качанової капусти... | 12        |
| Молоко                        | 0,01-0,02   | Цвітна капуста               | 24        |
| Вершкове масло                | 0-0,13      | Картопля                     | 1—16,6    |
| Соняшникова олія              | 0,93-30,0   | Кава помірна підсмажена      | 0,3-0,5   |
| Оливкове масло, рафіноване    | Не виявлено | Кава пережарена              | 5,6-6,1   |
| Рапсове масло                 | 0,9         | Сушених фруктів:             |           |
| Кокосове масло                | 18,6-43,7   | сливи                        | 23,9      |
| Цукор                         | 0,23        | вишня                        | 14,2      |
| Сіль                          | 0,03-0,50   | груша                        | 5,7       |
| Зерно..                       | 0,17-4,38   | яблук                        | 0,3       |
| Ячмінь і солод                | 0,35-0,70   |                              |           |
| Мука                          | 0,2—1,6     |                              |           |

Приведені вище дані свідчать про те, що бенз(а)пірен потрапляє в організм людини з такими харчовими продуктами, в яких до теперішнього часу існування канцерогенних речовин не передбачалося. Він виявлений в хлібі, овочах, фруктах, маргарині, оліях, в обсмажених зернах кави, копченині, жарених м'ясних продуктах. Причому його вміст значно коливається залежно від способу технологічної і кулінарної обробки або від ступеня забруднення навколишнього середовища

### 5. Хімічні та технологічні фактори в забезпеченні біологічної безпеки харчових продуктів

Проблема забезпечення біологічної безпеки харчових продуктів залишається актуальною, не дивлячись на досить серйозні успіхи, досягнуті в цьому питанні. Серед усіх заходів, які здійснюються для зменшення небезпеки їжі для людини, тільки правильно організоване повноцінне харчування може суттєво, без значних затрат матеріальних засобів та часу підтримувати та коригувати здоров'я людини.

Сьогодні необхідні знання про хімічний склад сировини та продуктів, правильне використання компонентів їжі, які володіють різними видами захисної дії проти вражаючих факторів.

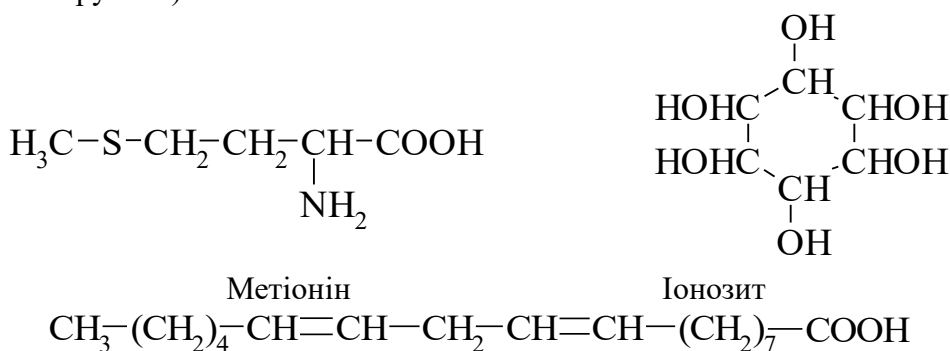
Серед речовин, які входять до складу природних харчових продуктів, є нутрієнти, для яких характерна виражена захисна дія. За основним характером впливу на організм захисні компоненти їжі поділяють на:

- речовини, які беруть участь у забезпеченні функції бар'єрних тканин;
- сполуки, які покращують функцію печінки;
- фактори захисту, які спрямовані проти мікроорганізмів, вірусів та різних чужорідних речовин;
- компоненти, для яких характерна антиканцерогенна дія.

В **табл. 4.20** наведений перелік найбільш вивчених та поширених хімічних факторів захисту організму від дії чужорідних хімічних речовин.

Сучасні досягнення хімії їжі дали змогу ідентифікувати та розширити перелік сировини та продуктів, багатих захисними компонентами. Компоненти, яким характерна захисна дія, містяться в основному у таких харчових продуктах: в молоці, сирі,

кисломолочних продуктах; нежирному м'ясі та рибі у відваеному вигляді; яєчному білку (метіонін, інші незамінні амінокислоти, вітаміни групи В); серці (метіонін, лінолева кислота, інозит, вітаміни групи В).



Таблиця 5. **Захисні компоненти їжі**

| Компонент   | Захисна функція в організмі   | Характер дії  |
|---|---|---|
| Ретинол, вітаміни групи <b>В, U</b>   | Беруть участь у забезпеченні бар'єрних тканин   | Вплив на структурні компоненти слизових оболонок, шкіри                             |
| Токоферол, аскорбінова кислота, біофлавоноци, лецитин, сульфурвмісні амінокислоти, лимонна кислота. деякі природні фенольні сполуки | -//-  | Підтримання цілісності клітинних мембран  |
| Аскорбінова кислота, біофлавоноїди  | -//-  | Зменшення проникності стінок судин  |
| Метіонін, вітаміни <b>U B15, B12</b> , фолацин, лецитин   | Покращують функцію печінки  | Забезпечення процесів метилювання   |
| Пантотенова кислота   | -//-  | Забезпечення процесів ацетилювання  |
| Глутамінова кислота   | -//-  | Забезпечення процесів естерифікації   |
| Ніацин, рибофлавін, вітаміни <b>C, P</b> , лінолева кислота, лецитин, холін, поліненасичені жирні кислоти                           | Попереджають розвиток атеросклерозу   | Проявляють ліотропний ефект, стимуляція окиснення ліпідів, в тому числі холестерину |
| Вітаміни групи В (особливо тіамін), інозит, магній, баластні речовини, ксиліт, сорбіт   | -//-  | Стимуляція виведення з організму холестерину  |
| Фітонциди, хлорофіл   | Захищають проти мікроорганізмів, вірусів та різних чужорідних речовин. Проявляють антиканцерогенний ефект | Бактерицидний та бактеріостатичний вплив  |
| Вітаміни <b>C, A, K, E</b> , цистеїн, компоненти деяких харчових продуктів (капусти, моркви, морської риби тощо)                    | -//-  | Захист від дії канцерогенів   |

|                   |      |  |
|-------------------|------|--|
| Баластні речовини | -//- | Захист від дії канцерогенів.<br>Поглинання токсичних речовин |
| β-Ситостерол      | -//- | Профілактика раку товстої кишки                              |

В багатьох морських рибках та нерибних морських продуктах містяться вітаміни групи **В**, вищі поліненасичені кислоти, мікроелементив; в рослинних оліях – лінолева кислота, лецитин, токоферол, β-ситостерол; у хлібі з борошна грубого помолу, висівках, вівсяній та гречаній крупах - вітаміни групи **В**, баластні речовини, магній, калій; в буряку – бетаїн, вітамін **Р**, пектинові речовини, глутамінова кислота, фітонциди; в моркві – β-каротин, баластні речовини, калій, фітонциди; у гарбузі – β-каротин, пектинові речовини, калій; в капусті білокачанній – аскорбінова та ліпоева кислоти, вітамін **U**, фітонциди; в капусті червонокачанній – аскорбінова кислота, холін, бетаїн; у листових овочах – вітаміни **С**, **Р**, у β-каротин, фолацин, холін, інші вітаміни групи **В**, хлорофіл, фітонциди; в чорній смородині, агрусі, обліпісі, шипшині – вітаміни **С**, **Р**, групи **В**, β-каротин, Калій, пектинові речовини, фітонциди; в цитрусових та інших фруктах – вітаміни **С**, **Р**, інозит, калій, пектинові речовини, фітонциди; у сухофруктах – вітамін **Р**, калій; у виробах, що містять ксиліт або сорбіт без шоколаду і значних кількостей жирів, морській капусті – йод, альгінова кислота. Слід відмітити, що деякі харчові джерела можуть одночасно містити речовини, які протидіють впливу захисних речовин. Так, наприклад, м'ясні субпродукти (печінка, мозок, нирки), яєчні жовтки поряд з біологічно цінними білками, вітамінами, ліпідними компонентами містять значну кількість холестерину та пуринових основ. При цьому встановлено, що холестерин, введений до складу харчових продуктів, у більшому ступені сприяє розвитку атеросклерозу, ніж холестерин, що утворюється в організмі.

Правильно використовувати захисні властивості харчових продуктів можна шляхом строгого дотримання рекомендованих норм їх споживання.

Важливе значення у формуванні стратегії виробництва екологічно чистих продуктів відіграє екологічне виховання та освіта населення, особливо зайнятого в галузі виробництва харчових продуктів.

На завершення наведемо дані, які характеризують харчову сировину та продукти харчування людини з позицій їх переваг та недоліків (табл. 6).

Таблиця 6. **Харчові переваги та недоліки основних продуктів тваринного походження**

| Харчовий продукт | Корисні властивості   | Недоліки  |
|------------------|---|---|
| Цільне молоко    | Повноцінна їжа.<br>Джерело високоякісного білка та кальцію, багате на вітаміни групи <b>В</b> ( <b>В<sub>2</sub></b> , <b>В<sub>6</sub></b> , <b>В<sub>12</sub></b> ) фосфор, цинк.<br>Містить ніотинову кислоту, йод, вітамін <b>А</b> | Містить багато жиру.<br>Непастеризованим молоком можна отруїтися. Може містити токсини з навколишнього середовища |
| Сухе молоко      | Містить всі поживні речовини цільного молока, за винятком тіаміну та вітаміну <b>В<sub>12</sub></b>   | Може містити солі важких металів, нітрати, радіонукліди у більших кількостях, ніж цільне молоко                   |
| Знежирене молоко | Не містить жиру, зберігаючи усі переваги цільного молока  | Не містить жиру   |
| Сметана, сир     | Натуральні продукти, багаті на білки, вітаміни, кальцій, характерні молочним продуктам; містить   | Знежирений сир може містити значну кількість зв'язаних з білком токсичних елементів, включаючи важкі метали та    |

|                  |   |  |
|------------------|---|--|
|                  | <p>молочнокислі бактерії.</p> <p>Найбільш екологічно чисті молочні продукти, які містять мінімальну кількість шкідливих природних та техногенних речовин.</p> <p>Корисні дітям та літнім людям</p>  | радіонукліди   |
| Телятина         | <p>Гарне джерело білка та вітаміну <b>V<sub>12</sub></b>; містить цинк, ніотинову кислоту, має у 2 рази менше жиру та калорій, ніж яловичина, при тій же кількості мінеральних речовин та вітамінів. Телятина вищого гатунку повинна мати блідо-рожевий колір з легким сіруватим відтінком; практично не містить шкідливих для здоров'я речовин</p> | М'ясо телят, як знаходяться на молочному годуванні, бліде та анемічне  |
| Баранина         | <p>Багата на білок, є прекрасним джерелом більшості вітамінів групи <b>V</b>; містить цинк та ферум. Найбільш корисна молода баранина з рожево-коричневою м'якоттю та білим жиром</p>   | Жирні шматки дуже калорійні, містять значну кількість жирних кислот, можуть викликати підвищення рівня холестерину у крові, не є дієтичним м'ясом, так як збільшує навантаження на печінку та нирки та посилює виведення з організму мінеральних речовин |
| Свинина          | <p>Прекрасне джерело білків та вітамінів групи <b>V</b>, містить Цинк. В простій свинині менше жиру, ніж в яловичині, баранині, чи навіть курячому м'ясі. Підходить для здорового харчування при значному знежиренні та запіканні. Більш чиста в екологічному плані</p>   | В солено-копчених виробках багато солі та нітритів. В копчених виробках можлива наявність канцерогенів   |
| Субпродукти      | <p>Джерела високоякісних білків, вітамінів, мікроелементів</p>  | Багато з них містять значну кількість холестерину та володіють здатністю накопичувати надлишкову кількість вітамінів та деяких токсичних речовин, небезпечних для здоров'я   |
| Риби прісноводні | <p>Загально признані по специфічним смаковим властивостям, прекрасні джерела повноцінного білка, жирів, вітамінів, а також мікроелементів. Ненасичені жирні кислоти риби</p>  | Можуть містити кадмій, свинець, ртуть, пестициди та інші забруднювачі природного середовища; небезпечні через наявність великої кількості дрібних кісток, бувають отруйні в період нересту   |

|              |  |  |
|--------------|--|--|
| Морські риби | <p>дуже корисні, попереджують інсульт, хвороби серця, нервової системи</p>   | <p>Внутрішні органи окремих риб можуть бути отруйні, а сира риба може містити деякі бактерії. В копченій рибі можлива присутність канцерогенів</p> |
| Курячі яйця  | <p>Крім вище вказаних переваг, містить йод, необхідний для функціонування щитовидної залози, а жирні кислоти зменшують ризик утворення тромбів в судинах, сприяють покращенню кровообігу у дрібних судинах. Завдяки великій кількості вітаміну Б жирні сорти риб сприяють збереженню зору та покращенню роботи мозку</p> <p>Джерело білків, мінеральних солей та вітаміну <b>В<sub>12</sub></b>, популярні як харчовий продукт у всьому світі завдяки хімічному складу. Рекомендуються для вживання дітям та літнім людям в невеликих кількостях</p> | <p>Часто є алергенами, містять значну кількість холестерину та є ймовірними розповсюджувачами сальмонельозу (при поганій обробці)</p>              |

Слід враховувати, що на безпеку основних харчових продуктів впливають не тільки хімічний склад сировини, але і технологічні фактори при її переробці.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Євлаш В.В. Харчова хімія / В.В. Євлаш, О.І. Торяник, В.О. Коваленко та ін. Харків : СВІТ КНИГ, 2019. 504 с.
2. Дуленко Л.В., Горяйнова Ю.А., Полякова А.В. та ін. Харчова хімія: навчальний посібник. Київ : Кондор, 2012. 248 с.
3. Забезпечення та хімічний контроль якості харчових продуктів: навч. посібник / Р.П. Влодарчик, І.М. Кобаса, М.М. Воробець та ін. Чернівці: Чернівецький нац. ун-т, 2015. 336 с.
4. Лабій Ю.М. Харчова хімія. Навчальний посібник. /Ю.М. Лабій. Івано-Франківськ: ПНУ, 2012. 104 с.
5. Кузнецова, Т. О. Харчова хімія. Лабораторний практикум. Частина I [Текст] : навчальний посібник / Т. О. Кузнецова, І. М. Гурікова. – Х. : ХДУХТ, 2010. – 150 с
6. Скоробогатий Я. П. Харчова хімія : навч. посіб. / Я. П. Скоробогатий, А. В. Гузій, О. М. Заверуха. Львів : Новий Світ 2000, 2012. 514 с.



Навчальне видання

## **ХАРЧОВА ХІМІЯ**

Методичні рекомендації

Укладачі: **Петрова** Олена Іванівна  
**Шевчук** Наталя Петрівна  
**Каницька** Ірина Вікторівна

Формат 60x84 1/16. Ум. друк. арк. 5,3

Тираж 100 прим. Зам. № \_\_

Надруковано у видавничому відділі

Миколаївського національного аграрного університету

54020, м. Миколаїв, вул. Георгія Гонгадзе, 9

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4490 від 20.02.2013 р.