ВУГЛЕВОДИ. БУДОВА, ВЛАСТИВОСТІ, ПЕРЕТВОРЕННЯ В ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЯХ

План

1. Будова вуглеводів, класифікація, властивості
2. Перетворення вуглеводів при виробництві харчових продуктів
3. Функціональні властивості вуглеводів
4. Роль вуглеводів в організмі людини

1. БУДОВА ВУГЛЕВОДІВ, КЛАСИФІКАЦІЯ, ВЛАСТИВОСТІ

Вуглеводи є невід'ємною складовою частиною всіх клітин і тканин живих організмів. На долю вуглеводів приходиться 60-70% харчового раціону. Вони містяться переважно у рослинних продуктах.

В організмі людини і тварин вуглеводи виконують енергетичну, структурну і захисну функцію.

Термін "вуглеводи" вперше був запропонований у 1844р. К.Ш.Шмідтом, професором Юрьївського університету. Ці речовини формально за складом можна розглядати як сполуки вуглецю з водою Cn (H_2O)m. Але у зв'язку з подальшими відкриттями – дезоксіцукрів і ряду інших вуглеводів (рамноза $C_6H_{12}O_6$), формули яких не відповідають подібному співвідношенню, термін "вуглеводи" втратив своє обґрунтування, але зберігався як історично склавшийся.

Вуглеводи ще часто називають цукрами.

Вуглеводи у відповідності з особливостями їх будови і властивостями, зокрема, за здатністю гідролізуватися з утворенням різного числа мономерів, поділяють на:

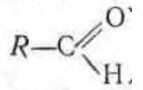
1. Моносахариди (монози, прості цукри). До них відносяться вуглеводи, які не гідролізуються з утворенням більш простих цукрів.
2. Олігосахариди (цукроподібні полісахариди) – сполуки, що гідролізуються з утворенням невеликої кількості (2-10) простих цукрів.
3. Полісахариди (нецукроподібні полісахариди) – сполуки, що гідролізуються з утворенням більшої кількості цукрів.

Схема класифікації вуглеводів

Вуглеводи

МОНОСАХАРИДИ
Містять від 3 до 9 атомів вуглецю. Найбільш поширені:
- пентози (ксилоза, арабіноза)
- гексози (глюкоза, фруктоза, галактоза)

АЛЬДОЗИ
Містять альдегідну групу



глюкоза, глікоцеринового альдегід

КЕТОНИ
Містять кетонну групу =C=O
фруктоза, дигідроосиацетон, дигідроосиацетон

ПОЛІСАХАРИДИ

ПОЛІСАХАРИДИ І ПОРЯДКУ – ОЛІГОСАХАРИДИ
дисахариди (сахароза, мальтоза, лактоза), трисахариди (рафіноза), тетрасахариди (стахіоза)

ПОЛІСАХАРИДИ ІІ ПОРЯДКУ

ГОМОПОЛІСАХАРИДИ
(складаються з моносахаридних одиниць одного типу): крохмаль, целюлоза, глікоген, декстрини

ГЕТЕРОПОЛІСАХАРИДИ
Пентозани, слизі, гумі, пектинові речовини, геміцелюлози, інулін

За функціональним призначенням

РЕЗЕРВНІ
Крохмаль, глікоген

СТРУКТУРНІ
Целюлоза, пектин, геміцелюлози

1. **Моносахариди**. Їм відповідає загальна формула CnH_2nOn, де n = 4,5,6,7,8 і т.д.

Залежно від числа атомів вуглецю у ланцюгу моносахариди розрізняють:

триози, сполуки, що містять 3 вуглецевих атома;

тетрози, сполуки що містять 4 вуглецевих атома;

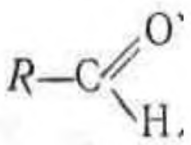
пентози, сполуки, що містять 5 вуглецевих атома;

гексози, сполуки, що містять 6 вуглецевих атома;

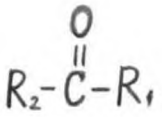
гептози, сполуки, що містять 7 вуглецевих атомів.

і т. д.

За наявності альдегідних або кетонних груп моносахариди поділяють на альдози і кетози



альдегідна



кетонна

Звідси і назви:

триози – альдози (альдотриози) або кетози (кетотрози)

тетрози – альдози (альдотетрози) або кетози (кетотетрози)

пентози – альдози (альдопентози) або кетози (кетопентози)

гексози – альдози (альдогексози) або кетози (кетогексози)

Більшість моносахаридів мають прямий вуглецевий ланцюг. Але є моносахариди з розгалуженим ланцюгом (апіоза – міститься у петрушці, стрептоза – міститься у стрептоміцині).

Крім гідроксильних, альдегідних і кетонних груп моносахариди містять амінні, карбоксильні і сульфігідрильні групи.

Число гідроксильних груп інколи не відповідає кількості вуглецевих атомів. Такі моносахариди називають дезоксисахарами.

Будова альдоз.

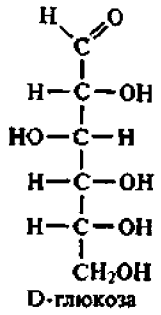
Центральне місце серед моносахаридів займає гексоза – глюкоза. Тому особливості будови альдоз розглянемо на прикладі глюкози.

Молекула глюкози містить шість вуглецевих атомів. Її елементарна формула $C_6H_{12}O_6$.

Глюкоза в структурі молекули має альдегідну групу і веде себе як альдегід.

Нумерація вуглецевих атомів у ланцюгу починається від кінцевого карбонільного вуглецю.

Приведена формула глюкози називається **ациклічною**.



Молекули моносахаридів містять асиметричні вуглецеві атоми. В триозі він-один, в тетрозах-два, в пентозах – три, в гексозах – чотири. Ці атоми зв'язані з чотирма різними атомами і групами атомів. Тому можливе різне взаємне просторове розташування замісників біля асиметричних атомів вуглецю в молекулах моносахаридів і існування просторових ізомерів.

Кількість стереоізомерів кожного моносахарида обумовлено кількістю асиметричних атомів і розраховується за формулою:

$$N = 2^n, \text{ де}$$

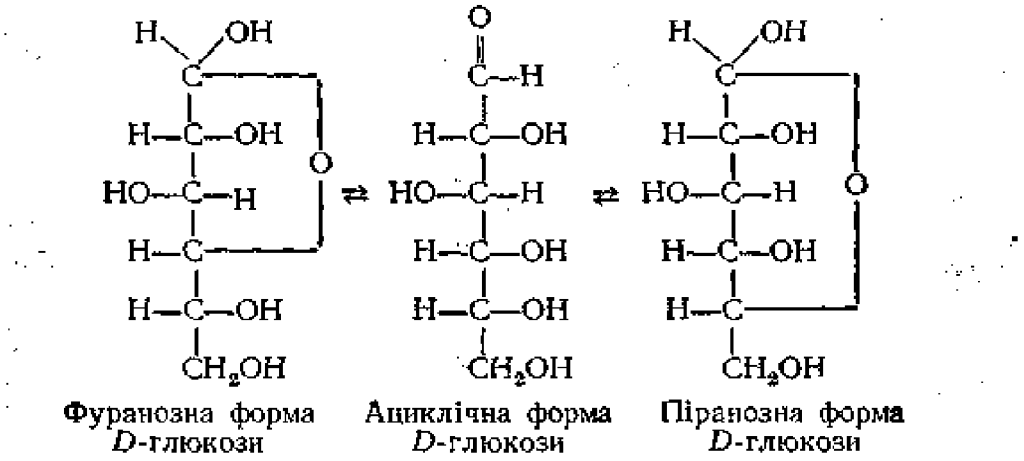
N –число ізомерів;

n – кількість асиметричних вуглецевих атомів;

Користуючись цією формулою розраховуємо число ізомерів для альдоз.

Для триоз воно – 2, тетроз – 4, пентоз – 8, гексоз – 16.

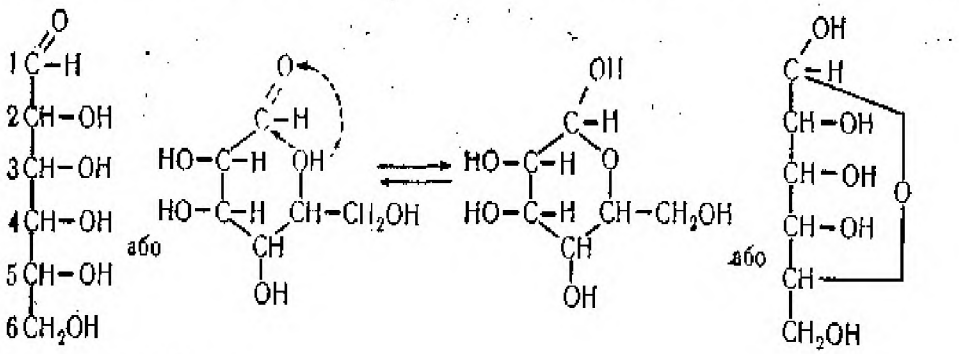
У розчинах моносахариди перебувають одночасно в ациклічній (ланцюговій) і циклічній формах з шестичленним (піранозним) або пятичленним (фуранозним) кільцем. Обидві форми є структурними ізомерами – таутомератми, оскільки перебувають у стані рівноваги:



Рівновага сильно зміщена в бік циклічної форми, у вигляді якої моносахариди вступають у реакції конденсації при утворенні полісахаридів, нуклеїнових кислот, глюкозидів та інших сполук. У кристалічному стані моносахариди мають циклічну форму.

Циклічна форма утворюється внаслідок переміщення водню від гідроксильної групи у четвертого чи п'ятого атома вуглецю до карбонільної; з'являється кільце і гідроксильна група у першого вуглецевого атома.

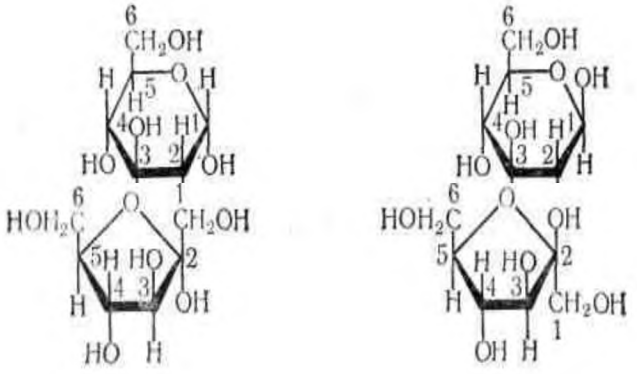
а група – ОН біля C_1 – напівацитальним гідроксилом, який має підвище-



ну хімічну активність.

Проекційні формули Фішера Е, Коллі О., Толленса Б. не дають повного уявлення про просторове розміщення всіх частин молекули моносахарида. Щоб передати просторову конфігурацію моносахариду англійський дослідник Н.Хеуорс запропонував для циклічних структур моносахаридів перспективні формули. В них атоми і атомні групи, розміщені в проекційних формулах праворуч, зображають знизу площини кільця, а розміщені ліворуч, - зверху площини кільця. Атоми, що утворюють кільце, часто не пишуть, Хеуорс запропонував називати моносахариди з шестичленним кільцем піранозами, а з пятичленним фуранозами (назви походять від назв кисневмісних гетероциклічних сполук – фурану і пірану) з префіксом від назви моносахариду.

Це пояснюється тим, що для утворення кисневого містка необхідний поворот частини молекули навколо валентної осі, що з'єднує 4 і5 атоми вуглецю. Після такого повороту гідроксил з 5-го атому вуглецю займає положення,



α-*D*-Фруктоза
(α-*D*-фруктофураноза)

β-*D*-Фруктоза
(β-*D*-фруктофураноза)

яке є благо-приємним для замикання кільця.

При замиканні цикла карбонільний вуглець стає асиметричним, що призводить до утворення двох нових стереоізомерів, які називають α і β - аномерами.

Глюкоза, гексоза, дестроза, виноградний цукор – такі назви має цей цукор. З неї побудований крохмаль, глікоген, мальтоза, входить до складу сахарози і лактози.

Температура плавлення 146^{0}С. Зброджується дріжджами. Організмом людини легко засвоюється. Це висококалорійний харчовий продукт, який швидко відновлює енергію організму.

Використовують глюкозу у виробництві морозива, згущеного молока, консервів, в кондитерському виробництві. Використовується для синтезу аскорбінової кислоти, сорбіта і інших продуктів.

Фруктоза, плодовий сахар, левулеза, Д – арабіногексулоза. Входить до складу плодів, меду, бере участь у будові рослинних полісахаридів – фруктанів і олігоцукридів. Плавиться при температурі 100^{0}С, вона менш стійка до температур, дії кислот, лугів, швидко піддається деструкції, наприклад при нагріванні з розчинами кислот.

В промисловості фруктозу одержують гідролізом сахарози чи фруктанів, що є в топінамбурі.

Фруктоза використовується для заміни сахарози, запобігає зацукрюванню варення, для подовження термінів зберігання булочних виробів. В організмі людини перетворюється у глюкозу.

Галактоза, цереброза. Зустрічається як у вільному вигляді так і в складі олігосахаридів (галактани, камеді і слизі). Плавиться при 169^{0}С. Відновлює реактив Фелінга, трудніше, ніж глюкоза і маноза зброджується дріжджами.

Одержують гідролізом лактози чи галактанів, що містяться у деревині, водоростях.

Ксилоза, пентоза $(C_5H_8O_4)n$ – є складовою багатьох рослинних полісахаридів – пентозанів. Температура плавлення 145^{0}С. Добре розчинна у воді.

При відновленні ксилози одержують ксиліт. Засвоюється деякими видами дріжджів.

Одержують ксилозу нагріванням геміцелюлоз які є у кукурудзі, соняшнику, бавовнику.

Використовують для одержання кормових дріжджів.

Арабіноза у природі зустрічається рідко.

Вона входить до складу глікозидів, олігосахаридів, полісахаридів (камеді, слизі, арабаногалатани).

Це тверда кристалічна речовина, розчинна у воді. Температура плавлення 158^{0}С. При окисленні дає арабанову кислоту, при відновленні - спирт арабіт.

ОЛІГОСАХАРИДИ

Вуглеводи, молекули яких утворюються із двох – шести залишків моносахаридів, які зв'язані між собою глікозидними зв'язками. Це кристалічні, добре розчинні у воді, солодкі на смак речовини.

Серед олігосахаридів найбільше значення мають дисахариди, молекули яких побудовані із двох молекул моносахаридів.

ДИСАХАРИДИ

Сахароза (цукроза) буряковий або тростинний цукор. Складається із залишків глюкози і фруктози. Це невідновлюючий цукор, біла кристалічна ре-

човина, добре розчинна у воді. Під впливом слабких кислот або ферментів відбувається гідроліз сахарози який дістав назву інверсії (повертання), а суміш однакових кількостей глюкози і фруктози, що утворилися після гідролізу – інвертним цукром. Міститься у цукровому буряку до 27%, стеблах сорго і соці цукрової тростини 14-26%. Це запасний вуглевод багатьох рослин. Плавиться при 170^0С. При нагріванні сахароза буріє з виділенням води, утворюючи карамель.

Мальтоза або солодовий цукор. Це продукт неповного гідролізу крохмалю, що відбувається під дією амілаз. В результаті гідролізу утворюються дві молекули глюкози.

Має відновні властивості, плавиться при 102^0 – 103^0С, менш солодка ніж сахароза.

В промислових маштабах виробляється у вигляді патоки, яку одержують із крохмалю шляхом його гідролізу.

Патоку використовують у кондитерській, хлібопекарській промисловості, для виробництва консервів, варення, джемів і т.д.

Лактоза, молочний цукор. Міститься у молоці до 4-5,5%. Лактоза мало гідроскопічна, менш солодка ніж цукор. Використовується у фармацевтичній промисловості для виготовлення ліків.

Трегалоза зустрічається у грибах, (її називають грибним цукром), а також у синьо-зелених морських водоростях. Її багато (до 18% сухої маси) у хлібопекарських дріджах. Не відновлює реактив Фелінга.

ТРИ - , ТЕТРА – І ПЕНТАСАХАРИДИ

Рафіноза. Невідновлюючий цукор.

Міститься у коренях цукрового буряка в кількості 0,2 – 1,0% у перерахунку на цукрозу. Складається із галактози, глюкози і фруктози.

Стахіоза, тетрасахарид містить рафінозу плюс галактозу.

Вербіоза, пентасахарид це стахіоза плюс галактоза.

Ці олігосахариди виявлені головним чином у насінні бобових: сої, чечевиці, люцерні у виці. Вважають, що вони можуть визивати у людини метиоризм.

ПОЛІСАХАРИДИ

Полісахаридами називають високомолекулярні продукти поліконденсації моносахаридів, зв'язаних між собою глікозидними зв'язками, утворюючи лінійні чи розгалужені ланцюги.

Вони можуть бути побудовані із одного чи декількох видів моносахаридів.

В залежності від цього розрізняють гомо – і гетерополісахариди.

Класифікація полісахаридів

1. Глюкани:	амілоза, амілопектин, глікоген, целюлоза, і інші
2. Манани:	манани, глюкоманани, галактоманани, глюкурономанани, галактоглюкоманани
3. Галактани:	галактани, арабіногалактани, сульфіровані галактани
4. Фруктани:	інулін
5. Ксилани:	ксилани, арабіноксилани, глюкуроноксилани, арабіноглюуроноксилани
6. Арабінани	
7. Поліуроніди:	галактуронани – пектинові речовини, мануронани – альгінова кислота

Крохмаль – резервний полісахарид формули $(C_6H_{10}O_5)n$. У великих кількостях міститься у ендоспермі зерна пшениці 58-78%, кукурудзи -65-72%, рису 62-85%, картоплі до 30% і інших.

Це біла аморфна речовина, що набухає у гарячій воді з утворенням колоїдного розчину, який при охолодженні перетворюється у клейстер. З розчином йоду дає темно-синє забарвлення.

Розмір крохмального зерна коливається від 2 до 150 мкм.

Крохмаль складається із залишків глюкози і містить два полісахариди: амілозу (25%) і амілопектин (75%).

Амілоза має лінійну, нерозгалужену будову, кожна молекула якої містить від 100 до 2000 залишків глюкози. Її молекулярна маса 16000 – 324000 і більше.

Амілопектин – має розгалужену молекулу яка залежить від виду крохмалю. Середня довжина ланцюга складає 18-24 моносахаридних залишки. Молекулярна маса досягає декілька мільйонів одиниць.

Декстрини – це полісахариди з меншою молекулярною масою, ніж у крохмалю, добре розчиняються у воді, мають відновні властивості і дають забарвлення з розчином йоду.

Крохмаль не розчиняється у спирті, ефірі, хлороформі, бензолі. Частково розчиняється у лугах і розчинах солей ($Ca\ Cl_2$, солі цинка, магнія і інших металів).

Температура клейстеризації крохмалю 55-75^{0}С в залежності від властивостей вихідного зерна.

Ферменти, що розщеплюють крохмаль, називаються амілазами. Є α - і β - амілази.

α - амілаза (декстриногенна) при каталізі утворює декстрини і мальтозу. Вона здатна перетворити у мальтозу 80-82% крохмалю, швидко гідролізує крохмальний клейстер, на нативний крохмаль не діє.

β - амілаза (сахарогенна, або мальтогенна) гідролізує полісахарид на мальтозу.

Крохмаль широко використовується у харчових технологіях: кондитерській, хлібопекарській, м'ясній, харчоконцентратній.

Із крохмалю одержують спирт, глюкозу, декстрини, патоку.

Використовують крохмаль для приготування киселів, пудингів, соусів і інших блюд.

Глікоген, або тваринний крохмаль $(C_6H_{10}O_5)n$. Це білий аморфний порошок який є запасним енергетичним матеріалом у організмі тварини і людини. Глікоген, як і крохмаль, побудований із залишків глюкози; будова схожа з амілопектином, легко розчиняється у воді без утворення клейстеру. Колоїдний розчин не відновлює реактив Фелінга, дає з йодом від червоного до червоно-бурого забарвлення, яке втрачається при нагріванні і з'являється при охолодженні.

Глікоген міститься також у кукурудзі; молекула рослинного глікогену більш розгалужена, ніж амілопектину; він є у дріжджах і грибах.

В організмі людини всі процеси життєдіяльності, в першу чергу робота м'язів, проходять з розщепленням глікогену. Особливо багато глікогену у печінці (2-5%), м'язах (0,2-2%). В організмі людини синтезується із глюкози і відкладається в органах і тканинах, а в період між прийманням їжі розщеплюється і постачає організм глюкозою.

Целюлоза або клітковина $(C_6H_{10}O_5)n$ – основна частина клітинних стінок. Це високомолекулярний лінійний полісахарид, що складається із залишків глюкози. Молекулярна маса 250,000 – 2.000.000. Ниткоподібні молекули целюлози, орієнтуючись паралельно одна одній, укладаються у пучки, де між ними виникають водневі зв'язки в результаті взаємодії гідроксильних груп. Певна кількість пучків з'єднуються у волокна. Ці особливості будови і є причиною нерозчинності целюлози у воді і органічних розчинниках (розчинник не може проникнути в середину пучка) та механічної міцності її волокон. Розчиняє целюлозу аміачний розчин гідроксиду міді(II) (реактив Швейцера), концентрована сірчана кислота перетворює целюлозу в амілоїд (частково гідролізована целюлоза), що використовується при виготовленні пергаментного паперу.

Целюлоза майже не проявляє відновних властивостей.

Багаті целюлозою волокна бавовника, де її вміст складає 95-98%, у волокнах льону, джута, у деревині до 50% целюлози.

Целюлоза майже не засвоюється організмом людини, але засвоюється травоїдними.

За останні часи значно виросла цікавість до целюлози як до фізіологічно активної добавки в їжу із-за її здатності стимулювати моторику кишечника, адсорбувати хімічні токсиканти і радіонукліди.

Декстрани – це нейтральні гомополісахариди які складаються із залишків глюкози. Ці сполуки утворюють розчини надзвичайної в'язкості. Молекули декстранів сильно розгалужені.

Декстрани синтезуються із сахарози слизеутворючими бактеріями. Вони не входять до складу харчових продуктів, але є причиною їх ослизнення в процесі зберігання. При цьому декстрани відкладаються на поверхні бактеріальної клітини, утворюючи захисний шар – капсулу, у десятки разів перевищуючи розміри самої бактеріальної клітини.

Бактерії витримують температуру вище 85^0С, при 40^0С здатні розмножуватися.

На підприємствах харчової промисловості звязаних з виробництвом і переробкою сахарози, вони є небезпечними шкідниками, здатними розвиватися у застійних зонах, утворюючи вязку гелеподібну масу, відому під назвою "клейок", яка ускладнює транспортування рідких продуктів по комунікаціях і викликає прямі втрати сахарози на цукрових заводах, а також при переробці меляси на спиртзаводах.

Декстранове бродіння може бути причиною псування молочних консервів, куди слизеутворюючі бактерії попадають разом з сахарозою.

Геміцелюлози – це складна суміш полісахаридів, які не розчиняються у воді, але розчинні у лужних розчинах.

Геміцелюлози входять до складу різної рослинної сировини: деревини, злаків, трав, водоростей. Їх вміст залежить від виду сировини та може досягати 38-39% (кукурудзяні стрижні, плівки вівса і т.д.).

Геміцелюлози обовязкова складова частина клітинних стінок.

Продукти гідроліза геміцелюлоз: маноза, галактоза, арабіноза, ксилоза.

Геміцеллюлози поділяють на гексозани (манани і галактани) і пентозани (арабани і ксилани) (див. класифікацію полісахаридів).

1)**Манании** – являють собою полімерні ланцюги залишків манози. Входять до складу водоростей, деревини, хвойних дерев. Молекула містить 200 – 400 залишків маннози.

2)**Галактани** – полісахариди, що побудовані із залишків галактози. Представник – галактан, що містить в молекулі 100 – 400 залишків галактози. До галактанів відноситься агароза –складова частина агара, має лінійну будову.

Агароза є також основним компонентом агар-агара полісахарида, що міститься у морських водоростях.

3)**Арабани** – полімери арабінози зі ступенем полімеризації 150-200. Містяться у плодах і овочах.

4)**Ксилани** – містять залишки ксилози зі ступенем полімеризації 50-200 ксилозних залишків. Містяться у соломі (до 25%), деревині, кукурудзяних качанах, житньому і пшеничному борошні, необмежено набухають – важлива технологічна роль.

Пектинові речовини (поліуроніди) – складні ефіри полігалактуронової кислоти і метилового спирту. Поліуроніди складаються із залишків галактуронової кислоти. В стінках клітин разом з геміцелюлозами виконують структурні функції, являючись цементуючим матеріалом цих стінок, об'єднують клітини в єдине ціле.

Розрізняють три основні групи пектинових речовин: пектинова кислота, пектин і протопектин.

Пектинова кислота – це ланцюг, що складається із залишків галактуронової кислоти. Більшість пектинових кислот складається з 5 – 100 залишків галактуронової кислоти.

Пектин – це пектинова кислота у якої ряд вільних карбоксильних груп утворює складні ефіри з метиловим спиртом. Пектин містить 100-200 залишків галактуронової кислоти. Молекулярна масса від 20000 до 50000. Одержують пектин із цукрового буряка, цитрусових, яблук. Звязує іони металів, у присутності сахарози при pH 3-4 переходить в желеподібний стан. Ця властивість пектину широко використовується у кондитерській промисловості.

Протопектин – обєднує всі нерозчинні пектинові речовини. Він легко розкладається, переходячи у розчинну форму.

2.ПЕРЕТВОРЕННЯ ВУГЛЕВОДІВ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

Основні перетворення вуглеводів при виробництві харчових продуктів пов'язані з їх гідролізом, клейстеризацією крохмалю, участю у реакціях карамелізації та меланоідиноутворення.

У багатьох харчових технологіях має місце гідроліз олігосахаридів та полісахаридів. Гідроліз дисахаридів має місце при виробництві цукру. При цьому цей процес небажаний так як негативно впливає на вихід продукту і його якість.

У харчових технологіях застосовують кислотний та ферментативний гідроліз полісахаридів.

Гідроліз крохмалю під дією кислот спричиняє спочатку послаблення зв'язків між макромолекулами амілози і амілопектину. Це призводить до руйнування структури крохмалевих зерен і утворення гомогенної маси. Далі має місце розрив α -Д -1,4 і α -Д – 1,6 зв'язків і приєднання по місцю розриву молекули води. Кінцевим продуктом гідроліза є глюкоза, на проміжних стадіях утворюються декстрини, три – та тетрасахара, мальтоза. У розчині зростає число альдегідних груп. Кислотний гідроліз застосовують при виробництві патоки. Але при високій концентрації кислоти і високій температурі утворюються продукти термічної деградації вуглеводів, які є шкідливими.

Ферментативний гідроліз крохмалю, не крохмальних полісахаридів і сахарози детально викладено у темі 7.

Реакції дегідратації і термічної дегідратації вуглеводів:

1) каталізуються кислотами, і лугами;

2)потребують температури.

Реакції з розривом – С – С – зв'язків спричиняють утворення летких кислот, фуранів, спиртів, ароматичних речовин, оксиду та діоксиду вуглецю.

Пентози при дегідратації утворюють фурфурол, гексози - оксиметилфурфурол та деякі інші продукти (2-гідроксиацетилфуран, ізомальтол і мальтол). Ці речовини є ароматутворюючими речовинами. Так, фурфурол і оксиметилфурфурол утворюються при тепловій обробці фруктових соків. Ці речовини мають певну токсичність.

В залежності від умов реакції можуть утворюватись ароматичні речовини або забарвлюючі продукти. При помірному нагріванні має місце процес дегідратації з утворенням ароматичних речовин. Так, мальтол і ізомальтол мають запах печеного хліба), 2-Н-4-гідрокси-5- метилфуранон - аромат смаженого м'яса.

Утворення дигідрофуранонів, циклопентанолонів, циклогексанолонів, піронів, що мають спряжені подвійні зв'язки, які адсорбують світло певної довжини хвиль, надаючи їм коричневого кольору. Це полімери, які утворюються завдяки виникненню нових глюкозидних зв'язків.

Утворення речовин, які надають харчовим продуктам темного забарвлення, повязане з перебігом таких реакцій:
- окиснювальне потемніння або ферментативне потемніння;
- неокиснювальне потемніння - реакції карамелізації та меланоідиноутворення.

Окиснювальне потемніння не пов'язане з перетвореннями вуглеводів, а є результатом утворення меланінів за рахунок окиснення амінокислоти тирозин під впливом ферменту поліфенолоксидази. Утворення меланінів має місце під час приготування тіста, особливо житнього, зумовлює потемніння грибів, груш, яблук. Для того, щоб обмежити потемніння овочів при обробленні застосовується бланшування - короткочасна обробка парою, киплячою водою чи розчинами кислоти, солі, цукру.

Окислення альдоз може відбуватися під дією окислювачів та окислювальних ферментів - глюкозооксидази. В залежності від умов реакції утворюються альдонові, дикарбонові та уронові кислоти. Ця реакція лежить в основі промислового способу виготовлення глюкуронової кислоти шляхом окиснення при гідролізі крохмалю. Окиснення глюкози в присутності глюкозооксидози є ефективним методом видалення кисню із соків, пива та попередження утворення пероксидів і речовин, що змінюють колір і запах продуктів.

Неокислювальне потемнення пов'язано з карамелізацією вуглеводів та реакцією меланоідиноутворення.

Карамелізація,- це комплекс реакцій , що відбуваються при нагріванні вуглеводів в присутності невисокої концентрації кислот, лугів, деяких солей, і призводять до утворення коричневих продуктів з карамельним ароматом.

Наприклад, цукор-пісок використовують для отримання "цукрового колеру". Для цього сахарозу в присутності сірчаної кислоти або кислих солей амонію нагрівають до інтенсивного забарвлення. Колер застосовують для за-

барвлення безалкогольних напоїв, тортів та деяких видів кондитерського тіста.

Реакція меланоідиноутворення (Майара) - це реакція утворення меланоідинових пігментів внаслідок взаємодії амінокислот і редукувальних цукрів. Ця реакція носить складний характер з утворенням проміжних продуктів. Самі меланоідинові пігменти не є простими речовинами, це суміш ненасичених полікарбоксильних кислот зі схожою структурою, але з різною молекулярною масою (полімери).

Високу здатність вступати у реакцію мають лізин, L- аргінін і L – гістидин, що призводить до зменшення їх вмісту у продукті.

На реакцію меланоідиноутворення впливають такі фактори:

- **температура**: зростання температури на 10°С збільшує швидкість реакції у 2-3 рази;
- **РН середовища**: найбільше потемніння має місце при рН=6, а найбільш сприятливе рН - 7,8 -9,2 , в кислому середовищі потемніння також менш значні;
- **вологість**: як дуже низька, так і дуже висока вологість стримує потемніння, найбільше потемніння має місце при проміжній вологості;
- **іони металів**: більш інтенсивне потемніння відбувається у присутності іонів міді і заліза;
- **структура сахарів**: здатність утворювати коричневі пігменти зменшується в ряду: для пентоз - Д -ксилоза, L- арабіноза, для гексоз - Д-галактоза , Д - маноза, Д- глюкоза, Д- фруктоза, для дисахарів- мальтоза, лактоза, сахароза.
- **характер амінокислоти** : чим далі від карбоксильної групи розміщена аміногрупа, тим активніша дана амінокислота в реакції Майяра, тобто гамма - амінокислота активніше вступає в реакцію, ніж альфа-амінокислота; лізин за рахунок додаткової аміногрупи краще взаємодіє, ніж ізолейцин.

Реакція Майяра може бути небажаною для деяких харчових продуктів. Перебіг цієї реакції можна інгібувати, наприклад:

1) значним зменшенням вологості (для сухих продуктів), зниженням концентрації сахарів (розведенням);

2) зниженням рН, температури (для рідких продуктів);

3) можна виключити один із компонентів реакції, як правило, сахар.

Наприклад, перед сушінням яєчного порошку, щоб не з'являвся запах, додають фермент глюкозоксидазу, яка сприяє окисленню глюкози і утворенню Д - глюконової кислоти .

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O + O_2 \xrightarrow{\text{Глюкозооксидаза}} C_6H_{12}O_7 + H_2O_2$$

Д-глюкоза **Д-глюконова кислота**

Ця реакція корисна ще й тим , що пероксид водню, який утворюється, знижує бактеріальну обсемінність.

4) Хімічний спосіб інгібування реакції Майяра полягає у використанні сульфітів. В одних випадках сульфіти сповільнюють реакцію меланоідиноут-

ворення, в інших - потемніння припиняється повністю. Оксид сірки $S0_2$ і його похідні також призупиняють реакцію потемнення в харчових продуктах, але сульфітація обмежується можливістю утворення у харчових продуктах малотоксичних компонентів.

Деякі інші інгібітори також неприйнятні із-за токсичності (ціаніди, гідроксиламін, гідразин, меркаптани, бромін).

Процес меланоідиноутворення має як позитивний, так і негативний вплив на якість харчових продуктів, що необхідно враховувати у різних технологіях:

1. В залежності від виду продукту утворення меланоідинових пігментів та розвиток запаху може бути бажаним або небажаним.

2. Завдяки реакції Майяра може мати місце втрата незамінних амінокислот, особливо лімітуючих , що веде до зменшення харчової цінності.

3. Є відомості, що деякі продукти реакції Майяра можуть бути мутагенними. Проте в більшості публікацій мутагенність продуктів реакції заперечується.

4. Проміжні продукти реакції Майяра мають антиоксидантну активність і стримують окислення жирних кислот, що позитивно впливає на якість в процесі зберігання харчових продуктів.

5. Утворення продуктів реакції Майяра не лише веде до втрат амінокислот, але и погіршує біологічну ефективність білків.

В цілому продукти реакцій карамелізації і меланоідиноутворення та супутні їм ароматичні речовини мають велике значення для покращення кольору та аромату харчових продуктів (хліба, кондитерських виробів, молока, безалкогольних напоїв і пива).

Зброджування вуглеводів

Спиртове бродіння здійснюється завдяки життєдіяльності дріжджів роду Saccharomyces . Сумарно спиртове бродіння описується рівнянням

$$C_6H_{12}0_6 = 2C0_2 + 2C_2H_5OH$$

Проте при спиртовому бродінні завжди в невеликих кількостях утворюються інші речовини: бурштинова, лимонна кислота, суміш амілового , ізоамілового, бутилового та інших спиртів, а також оцтова кислота, оцтовий альдегід, дикетони, гліцерин. Ці домішки негативно впливають на аромат вина, пива, горілки.

Різні цукри по-різному зброджуються дріжджами. Найлегше зброджується дріжджами глюкоза і фруктоза, повільніше - маноза, найповільніше - галактоза, пентози (ксилоза і арабіноза) дріжджами не зброджуються. Серед дисахаридів сахароза і мальтоза легко зброджуються після гідролізу відповідно β-фруктофуранозидазою і α- глюкозидазою, які містяться у дріжджах. Лактоза дріжджами не зброджується, але у разі застосування ферменту β-галактозидаза утворюється глюкоза і галактоза, які з різною швидкістю зброджуються дріжджами.

Другим видом бродіння, яке має важливе значення у харчових технологіях, є молочнокисле бродіння, що здійснюється під дією молочнокислих бактерій:

$$C_6H_{12}0_6 = 2CH_3\text{-}CHOH\text{-}COOH$$

молочна кислота

3. ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕВОДІВ

Найбільш важливі *функціональні властивості моно - та олігосахаридів.* ґрунтуються на фізико-хімічних властивостях і полягають в наступному:

- гідрофільність (гігроскопічність);
- солодкість;
- здатність зв'язувати ароматичні речовини;
- здатність утворювати продукти неферментативного потемніння;
- структуроутворювальна здатність.

Гідрофільність зумовлена наявністю чисельних груп-ОН, які взаємодіють з водою за допомогою водневих зв'язків. Це впливає на гігроскопічність цукрів, яка є різною. Найбільшу гігроскопічність має фруктоза; сахароза і мальтоза мають приблизно однакову гігроскопічність, лактоза - найменш гігроскопічна. Це має негативне значення, наприклад, карамель, що містить багато редукувальних речовин, намокає у процесі зберігання, і позитивне використання інвертного сиропу, фруктових та зернових сиропів затримує черствіння кондитерських та хлібопекарських продуктів. Неочищені цукри більш гігроскопічні. Це пояснюється тим ,що домішки перешкоджують утворенню водневих зв'язків між молекулами цукрів і ОН-групи залишаються більш доступними для зв'язування води.

Цукри зв'язують ароматичні речовини і цим самим фіксують аромати. Особливо це важливо для летких ароматичних речовин - альдегідіів, кетонів, ефірів. Дуже важливе значення це має під час сушіння. Вищу здатність зв'язувати ароматичні речовини мають дисахариди порівняно з моносахарами. Ще вищу здатність мають вуглеводи з більшою молекулярною масою, наприклад, гуміарабік. Він утворює плівку на поверхні цих речовин і перешкоджає втраті їх за рахунок окислення та випаровування. Ця властивість використовується в технології мікрокапсулювання.

У процесі неферментативного потемніння цукрів утворюються багато летких ароматутворюючих речовин. Проте в залежності від умов реакції можуть утворюватись різні продукти: так, при реакції Д-глюкози з валіном при 100°С утворюється аромат житнього хліба, при 180°С -аромат шоколаду, при реакції Д -глюкози з проліном -при 100° С утворюється запах смаженого м'яса, а при 180°С - аромат хліба.

При одній і тій же температурі в залежності від амінокислоти, що взаємодіє з сахарами , утворюються різні продукти: при реакції Д - глюкози з метіоніном утворюються продукти , що мають запах картоплі, з цистеїном і цистіном - запах смаженого м'яса.

Солодкість має важливе функціональне значення. Оцінюється солодкість по відношенню до сахарози, солодкість якої приймають за 100%. Найбільшу солодкість 170% має фруктоза. Її використання дає змогу зменшити кількість цукру у харчових продуктах. Крім того, фруктоза засвоюється без інсуліну, тому вироби для діабетиків готують на фруктозі. Для створення продуктів діабетичного спрямування використовують цукрозамінники (сорбіт, ксиліт, які є цукроспиртами), та підсолоджувачі (сахарин, цикламати - солодкість 500 %, аспартам - солодкість 180%).

Найважливішою технологічною функцією **полісахаридів** у харчових продуктах є структуроутворювальна яка відіграє роль в утворенні текстури та забезпечує твердість, крихкість, щільність, в'язкість, гелеутворення. Ці властивості пов'язані з розчинністю полісахаридів. Всі розчинні полісахариди утворюють в'язкі розчини. В'язкість залежить від розміру, форми і заряду молекул. Чим більший розмір молекули, тим більша в'язкість розчину. Молекули можуть мати заряд за рахунок іонізації карбоксильних груп, присутності поліелектролітів - ефект від цього впливу на в'язкість може бути дуже великим. Усі лінійні полімери надають більшої в'язкості розчинам порівняно з розгалуженими.

В принципі, всі полісахариди можуть бути розчиненими, оскільки містять декілька функціональних груп для утворення водневих зв'язків. Але для цього треба створювати певні умови. Наприклад, молекули целюлози нерозчинні у воді, оскільки вони мають лінійну будову і взаємодіють між собою. Амілоза і амілопектин нерозчинні в холодній воді, а в гарячій амілоза розчиняється, а амілопектин набухає.

Різні полісахариди використовують у харчових технологіях як структуроутворювачі.

Целюлоза. Компонент клітинних стінок, асоціюється з різними геміцелюлозами і лігніном. В процесі дозрівання і збирання рослин відбуваються структурні зміни. Під час виготовлення харчових продуктів використовують мікрокристалічну целюлозу яка застосовується як наповнювач та структуроутворювальний компонент для виготовлення низькокалорійних продуктів , для приготування загущувачів на целюлозній основі.

Найбільш широко, як загущувач, використовуються натрієва сіль карбоксиметилцелюлози (Na - КМЦ). Її отримують шляхом обробки целюлози лугом і хлороцтовою кислотою. Вона використовується як загущувач в начинках, морозиві, фруктовому желе, приправах, сирах, м'яких сирах, у хлібопекарських виробах затримує вологу і стримує черствіння, стримує ріст кристалів цукрів у кондитерських виробах. У напоях сприяє утриманню $C0_2$. Вона також є радіозахисною та комплексоутворювальною добавкою.

Шляхом алкілювання отримують інші похідні целюлози, наприклад, метилцелюлозу, яка має підвищену розчинність і добре набухає. Для неї характерними властивостями є зниження в'язкості при підвищенні температури і здатність до гелеутворення при певній температурі, (це температура 50-100°С, при якій метилцелюлоза викристалізовується). Вона виконує функції

водоутримуючого компонента), може використовуватись при виробництві продуктів з їстівними оболонками.

Крохмаль. Крохмаль здатний клейстеризуватися. У холодній воді непошкоджені крохмальні зерна нерозчинні, але можуть зв'язувати воду і частково набухати. В процесі збільшення температури руйнуються міжмолекулярні зв'язки, звільняються місця зв'язування і утворюються водневі зв'язки. Кристалічність зерен зменшується. При подальшому нагріванні в присутності великої кількості води відбувається повна втрата кристалічності, втрата обрисів крохмальних зерен, тобто відбувається клейстеризація. Температура клейстеризації залежить від розмірів зерен (великі зерна клейстеризуються при меншій температурі), від зруйнованості, від виду крохмалю (кукурудзяний, картопляний, пшеничний). Під час клейстеризації зі збільшенням температури в'язкість крохмальної суспензії зростає, що пов'язано з набуханням зерен крохмалю, а потім різко падає. Останнє пояснюється розривом і дезагрегацією крохмальних зерен. В'язкість крохмальних клейстерів, швидкість клейстеризації залежить від активності води. Присутність солей, цукрів зменшують активність води і зменшують швидкість клейстеризації та обмежують її. На швидкість клейстеризації крохмалю впливають цукри, ліпіди, жирні кислоти, які зменшують швидкість набухання крохмалю, знижують в'язкість клейстерів, зменшують силу геля.

Солі у невисоких концентраціях та кислоти (в області pH -4,7) не справляють великого впливу на набухання крохмальних зерен. Швидкість набухання зростає при pH - 10, але такого значення pH у харчових продуктах немає. При низьких pH спостерігається частковий гідроліз крохмалю з утворенням декстринів, які не застигають. У процесі зберігання продуктів, в яких крохмаль виконує роль загущувача, може відбуватись ретроградація крохмального гелю. Цей процес пов'язаний з частковою кристалізацією клейстеру, зокрема амілози. Звільнення води, яке супроводжує ретроградацію, називається синерезисом. Така ретроградація крохмалю спостерігається при черствінні хліба. Воно пов'язана з асоціацією амілозних молекул , при тривалому зберіганні може мати місце і асоціація амілопектину. Для попередження цього процесу доцільно використовувати жир, який утворює комплекси з амілозою. Для виробів, де крохмаль використовують як загущувач, слід використовувати крохмалі, які практично не містять амілози, або фосфатні поперечно зшиті крохмалі.

В якості загущувачів використовують модифіковані крохмалі: попередньо клейстеризований крохмаль, модифікований кислотою, етерифікований крохмаль, окислені крохмалі. Вони мають здатність до швидкої регідратації, нижчу швидкість і температуру клейстеризації, меншу здатність до ретроградації. Окислені крохмалі використовуються в соусах, майонезах і як структуроутворювачі у виробництві хліба - як поліпшувачі окисної дії, які впливають на клейковину і підвищують реологічні властивості тіста, особливо, крохмаль окислений перманганатом калія (КМп 0_4).

Геміцелюлози. Основні геміцелюлози в харчових продуктах – крилани. Геміцелюлози мають велику здатність зв'язувати воду, приймають участь у

формуванні структури тіста, позитивно впливають на об'єм хліба, затримують його черствіння. Як харчові волокна, вони не перетравлюються в шлунково-кишковому тракті, покращують перистальтику, зв'язують (адсорбують) жовчні кислоти, зменшують рівень холестерину в крові.

Пектинові речовини. Пектин походить від грецького слова "пектос" - застиглий, желеподібний. В рослинній клітині пектин відіграє структуроутворювальну роль, а також регулює водний обмін рослин. Пектин використовується як желеутворювач при виробництві кондитерських виробів, джемів, желе. Як харчові волокна, пектин має значення у фізіології людини - поліпшує перистальтику. Крім того, пектин є детоксикантом: зв'язує токсичні елементи і радіонукліди і виводить їх із організму. Тому пектин широко використовують у виробництві продуктів лікувально-профілактичного призначення.

Комплексоутворювальна здатність пектинів залежить від ступеня метоксилювання : чим нижчий ступінь метоксилювання, тим краща комплексоутворювальна здатність. Низькометоксильовані пектини (зі ступенем метоксилювання менше 50%) наприклад, буряковий, яблучний низькометоксильований (ступень метоксилювання 46%) є кращими детоксикантами.

Драглеутворювальна здатність пектинів залежить від:

1) ступеня полімеризації;

2) ступеня метоксилювання;

3)наявності ацетильних груп.

Чим більша молекулярна маса пектинів, тим краща желююча здатність

У високоетерифікованих пектинах водневі звязки не виникають, а проявляється ефект відштовхування, зумовлений близькістю метильних груп. Це приводить до збільшення розчинності. Драглеутворення високоетерифікованих пектинів може відбуватись завдяки двом факторам:

1) від додавання цукру ,який викликає дегідратацію пектинових молекул і сприяє їх з'єднанню;

2) зниження pH -середовища, що зменшує дисоціацію карбоксильних груп та електростатичне відштовхування ($pH_{опт}$ -3,2). В присутності високих концентрацій цукрів та кислот, що має місце в кондитерському виробництві, найкращу здатність до драглеутворення мають високополімеризовані пектини та високоетерифіковані пектини зі ступенем етерифікації більше 50% . У цьому разі низькоетерифіковані пектини можуть утворювати гелі за відсутності цукру або при малому його вмісті, але необхідна присутність бівалентних катіонів, наприклад, кальцію. При цьому утворюються так звані кальцієві містки, які з'єднують молекули пектину. Але небезпечним є передозування кальцію, оскільки при цьому відбувається надмірне зближення пектинових молекул і просторова структура не утворюється, може навіть мати місцеутворення осаду пектинату кальцію. Гелі цього типу використовують у технологіях низькоцукровмісних желе і джемів ,але ці гелі є крихкими та нееластичними.

Ацетильні групи (-CH_3-CO-) знижують драглеутворювальну здатність пектинів. Так, в цитрусовому пектині міститься 0,37 % ацетильних груп, в яблучному - 0,45 %, в буряковому - 6-13%.

4. РОЛЬ ВУГЛЕВОДІВ В ОРГАНІЗМІ

В організмі людини вуглеводи виконують цілий комплекс життєво необхідних функцій.

Найважливішими серед них слідуючі:

1. ***Енергетична***. При змішаному типі харчування вуглеводи забезпечують понад 60% енергетичної цінності харчового раціону, тоді як за рахунок білків і жирів – лише 40%. Крім того вуглеводи, як джерело енергії, потрібні для нормального розвитку кишкової мікрофлори.
2. ***Пластична.*** Використовуються для синтезу багатьох життєво необхідних для організму людини речовин: глікогену, амінокислот, глікопротеїдів, глікозаміногліканів і інш.
3. ***Опірна***. Глікозаміноглікани та інші вуглеводні сполуки беруть участь в утворенні органічної частини скелета, забезпечуючи його опірну функцію.
4. ***Регуляторна***. Вуглеводи протидіють накопиченню кетонових тіл, що утворюються при окисленні жирів. Так, при порушенні обміну вуглеводів, наприклад при цукровому діабеті, розвивається ацидоз, тобто реакція міжклітинної рідини стає кислою. А клітковина, викликаючи механічне подразнення кишок, сприяє їхній перестальтиці і тим самим сприяє процесу травлення їжі.

Відчуття солодкого, яке сприймається рецепторами язика, тонізує центральну нервову систему.

5. ***Специфічна***. Вуглеводні сполуки (гетерополісахариди) визначають антигенну відмінність груп крові. Деякі вуглеводні сполуки виконують роль рецепторів у процесах звязування різних токсинів та в проведенні нервового імпульсу. До вуглеводів, які виконують специфічні функції, належить гепарин, (полісахарид побудований з глюкуронованої кислоти, глюкозаміну і залишків сірчаної кислоти), який запобігає згортанню крові в судинах, гіалуронова кислота – перешкоджає проникненню бактерій крізь клітинну оболонку, олігосахариди материнського молока, що затримують розвиток деяких кишкових бактерій тощо.
6. ***Запасна***. Вуглеводи здатні відкладатися у вигляді глікогену в печінці та мязах (у рослин у вигляді крохмалю та фруктозанів). У печінці глікогену може накопичуватись до 10% загальної її маси (при голодуванні вміст глікогену зменшується до 0,2%.

Середня потреба у вуглеводах складає 400-500г/добу в тому числі: крохмалю 350-400 г, у моно-та дисахаридах 50-100 г (їх слід розподілити на 3-4 прийоми по 20-25 г за один раз), у харчових баластних речовинах (целюлоза та пектинові речовини) – 25 г.

Недостатнє вживання солодких вуглеводів призводить до зменшення енергії в організмі, зниження тонусу ЦНС, послаблення уваги, зростання чутливості до холоду.

Надмірне вживання цукру сприяє карієсу зубів, порушенню нормального співвідношення між збуджувальними та гальмуючими процесами у нервовій системі дітей, що виявляється в їхній неврівноваженій поведінці. Надлишок цукру підтримує запальні процеси. Це нерідко відбувається при надмірному вживанні цукерок, коли в шлунку розвивається так звана розріджуюча секреція у відповідь на велику концентрацію цукру. Вживання значних кількостей цукру сприяє алергізації організму, спотворює нормальні реакції, наприклад на холод: замість розширення судин, яке забезпечує нагрівання шкіри, відбувається їх звуження внаслідок чого наступає охолодження з усіма наслідками.

Рекомендована норма вуглеводів повинна бути зменшена при ряді захворювань, особливо при цукровому діабеті, ожирінні, алергіях, запальних процесах.

Співвідношення між вмістом у раціоні білків, жирів та вуглеводів залежить від віку, стану здоров'я, характеру роботи.

Наприклад, для людей, зайнятих працею, що не потребує значних фізичних зусиль, оптимальним є співвідношення білків, жирів та вуглеводів як 1:0,9:4,7.

Для осіб, зайнятих фізичною працею як 1:1:5. При фізичних навантаженнях (наприклад у спортсменів) норми вуглеводів ще більш підвищені.