

Лекція 3.

Тема. Ліпіди (жири та олії).

Мета. Ознайомити студентів із будовою, класифікацією та складом ліпідів, реакціями ацилгліцеринів за участю естерних груп та вуглеводневих радикалів, властивостями і перетвореннями гліцерофосфоліпідів, харчовою цінністю олій і жирів.

Вступ. Проблема забезпечення населення земної кулі продуктами харчування є однією з найважливіших та найскладніших проблем сьогодення. Будучи одним з найважливіших факторів навколишнього середовища, харчування з моменту народження до останнього дня життя людини впливає на її організм. Інгрідієнти харчових продуктів, потрапляючи в організм людини з їжею і перетворюючись в ході метаболізму в результаті складних біохімічних перетворень в структурні елементи клітин, забезпечують наш організм пластичним матеріалом та енергією, створюють необхідну фізіологічну та розумову працездатність, визначають здоров'я, активність і тривалість життя людини, її здатність до відтворення. Продукти харчування повинні не тільки задовольняти потреби людини в основних поживних речовинах та енергії, а й виконувати профілактичні та лікувальні функції. Тому дослідження складу та якості продуктів харчування є чи не основною проблемою харчової хемії сьогодні.

План.

1. Будова і склад ліпідів.

- 1.1. Будова та класифікація ліпідів.
- 1.2. Жирнокислотний склад олій і жирів.
- 1.3. Функції ліпідів.
- 1.4. Будова неомілюваних речовин.

2. Реакції ацилгліцеринів за участю естерних груп.

- 2.1. Гідроліз триацилгліцеринів.
- 2.2. Переестерифікація.

Розділ 3. Реакції ацилгліцеринів за участю вуглеводневих радикалів.

- 3.1. Приєднання водню (гідрування ацилгліцеринів).
- 3.2. Окиснення ацилгліцеринів.

Розділ 4. Властивості і перетворення гліцерофосфоліпідів.

Розділ 5. Харчова цінність олій і жирів.

- 5.1. Методи виділення ліпідів з сировини і харчових продуктів та їх аналіз.
- 5.2. Харчова цінність.
- 5.3. Перетворення ліпідів при виробництві продуктів харчування.

1. БУДОВА І СКЛАД ЛІПІДІВ

1.1. Будова та класифікація ліпідів

Ліпідами (від гр. *lipos* – ефір) називають складну суміш ефіроподібних органічних сполук з близькими фізико-хімічними властивостями, яка міститься в клітинах рослин, тварин і мікроорганізмах. Ліпіди поширені в природі і разом з білками і вуглеводами, будучи обов'язковим компонентом кожної клітини, складають основну масу органічних речовин всіх живих організмів. Вони широко використовуються під час одержання багатьох продуктів харчування, є важливими компонентами харчової сировини, напівпродуктів і готових харчових продуктів, багато в чому визначаючи їх харчову і біологічну цінність і смакові якості.

Ліпіди нерозчинні у воді (**гідрофобні**), добре розчинні в органічних розчинниках (бензині, діетиловому етері, хлороформі та ін.).

У рослинах ліпіди накопичуються, головним чином, в насінні і плодах. Вміст ліпідів (%) в різних культурах приведений в табл 1.1.

У тварин і риб ліпіди концентруються в **підшкірній, мозковій і нервовій** тканинах, а також тканинах, що оточують важливі органи (серце, нирки). Вміст ліпідів в тушці риб (осетрів) може сягати 20-25%, оселедці – 10%, у туш наземних тварин він сильно коливається: 33% (свинина), 9,8% (яловичина), 3,0% (поросята). У молоці оленя – 17-18%, кози – 5,0%, корови – 3,5-4,0% ліпідів. Вміст ліпідів в окремих видах мікроорганізмів може досягати 60%. Вміст ліпідів в рослинах залежить від сорту, місця і умов їх проростання; у тварин – від вигляду, складу корму, умов зберігання і т.і.

За **хімічною будовою** ліпіди є похідними жирних кислот, спиртів, альдегідів, утвореними за допомогою естерних, етерних, фосфоефірних, глікозидних зв'язків. Ліпіди поділяють на дві основні групи: **прості і складні** ліпіди. До простих нейтральних ліпідів (що не містять атомів нітрогену, фосфору, сульфуру) відносять похідні вищих жирних кислот і спиртів: глицероліпіди, віск, ефіри холестерину, гліколіпіди та інші сполуки. Існують й інші класифікації ліпідів. На думку окремих авторів, в цю групу органічних

сполук слід включити ізопреноїди (терпени та їх похідні) і стероїди. Молекули **складних ліпідів** містять у своєму складі не тільки залишки високомолекулярних карбонових кислот, але і фосфатну або сульфатну кислоти.

За **будовою** і **здатністю до гідролізу** ліпіди поділяють на **омілювані** і **неомілювані**. **Омілювані** ліпіди під час гідролізу утворюють декілька структурних компонентів, а під час взаємодії з лугами – **солі жирних кислот** (мила).

Таблиця 1.1

Вміст ліпідів (%) у різних культурах

Соняшник (насіння)	30-58
Бавовник (насіння)	20-29
Соя (насіння)	15-25
Льон (насіння)	30-48
Арахіс (ядро)	50-61
Маслини (м'якоть)	28-50
Коноплі (насіння)	32-38
Тунг (ядро плоду)	48-66
Рапс (насіння)	45-48
Гірчиця (насіння)	25-49
Рицина (насіння)	35-59
Пшениця (зерно)	2,7
Жито (зерно)	2,5
Кукурудза (зерно)	5,6
Рис (зерно)	2,9
Овес (зерно)	7,2
Просо (зерно)	4,5
Гречка	3,8
Кавун (насіння)	14-45
Какао (боби)	49-57
Кокосова пальма (копра)	65-72
Кедр (ядро горіха)	26-28

1.2. Жирнокислотний склад олій і жирів

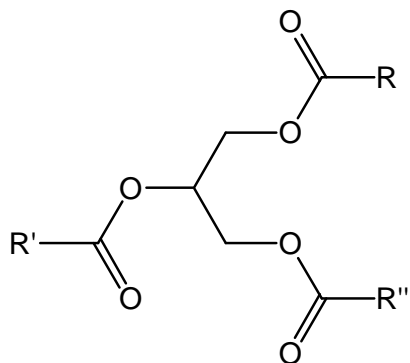
Найбільш важлива і поширена група **простих нейтральних** ліпідів – ацилгліцерини. Ацилгліцерини (або гліцериди) – це естери гліцерину і вищих карбонових кислот (табл. 1.2).

Основні карбонові кислоти,
що входять до складу природних олій і жирів

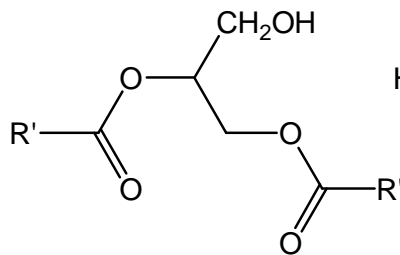
Кислота	Формула	Умовне позначення (символ)*
<i>Насичені кислоти</i>		
Лауринова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	C_{12}^0
Міристинова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	C_{14}^0
Пальмітинова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	C_{16}^0
Стеаринова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	C_{18}^0
Арахінова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	C_{20}^0
<i>Ненасичені кислоти</i>		
Олеїнова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	C_{18}^1 -9-цис
Ерукова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$	C_{22}^1 -13-цис
Лінолева	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ $-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	C_{18}^2 -9-цис, 12-цис
Ліноленова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	C_{18}^3 -9-цис, 12-цис, 15-цис
Арахідонова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_4-(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{COOH}$	C_{20}^4 -5-цис, 8-цис, 11-цис, 14-цис
<i>Оксикислоти</i>		
Рициноленова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-$ $-\text{COOH}$	C_{18}^1 -9-цис, 12-ол

*У символ входять число атомів карбону і кількість подвійних зв'язків між атомами карбону у молекулі кислоти, номер першого ненасиченого атома карбону, конфігурація.

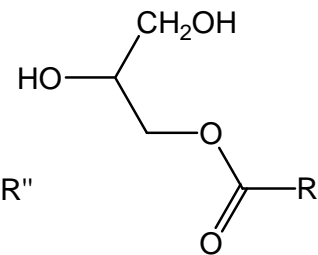
Вони складають основну масу ліпідів (іноді до 95%) і, фактично, саме їх називають жирами або оліями. До складу жирів входять, головним чином, триацилгліцерини (1.1), а також діацилгліцерини (1.2) і моноацилгліцерини (1.3):



(1.1)



(1.2)



(1.3)

Триацилгліцерини (ТАГ), молекули яких містять однакові залишки жирних кислот, називаються **простими**, різні – **змішаними**. Природні жири і оливи містять, головним чином, **змішані** триацилгліцерини. Чисті ацилгліцерини – безбарвні речовини без смаку та запаху. Забарвлення, запах і смак природних жирів визначаються наявністю в них специфічних домішок, характерних для кожного виду жиру. Температури топлення і застигання ацилгліцеринів не співпадають, що обумовлене наявністю декількох кристалічних модифікацій. За сучасними уявленнями, молекули триацилгліцеринів в кристалах залежно від орієнтації кислотних груп можуть мати форму **виделки 1, крісла 2, стержня 3** (рис. 1.1).

Температура топлення триацилгліцеринів, що містять залишки **транс**-ненасичених кислот, **вища**, ніж у ацилгліцеринів, що містять залишки **цис**-ненасичених кислот з тим самим числом атомів карбону. Кожна олія характеризується специфічним коефіцієнтом заломлення (тим більшим, чим вища ненасиченість жирних кислот, які входять в її склад, і молекулярна маса).

Суміші індивідуальних ацилгліцеринів або утворюють тверді розчини (тобто змішані кристали), або дають «евтектики» (механічні суміші кристалів). Евтектична суміш має температуру топлення нижчу, ніж окремі вихідні компоненти.

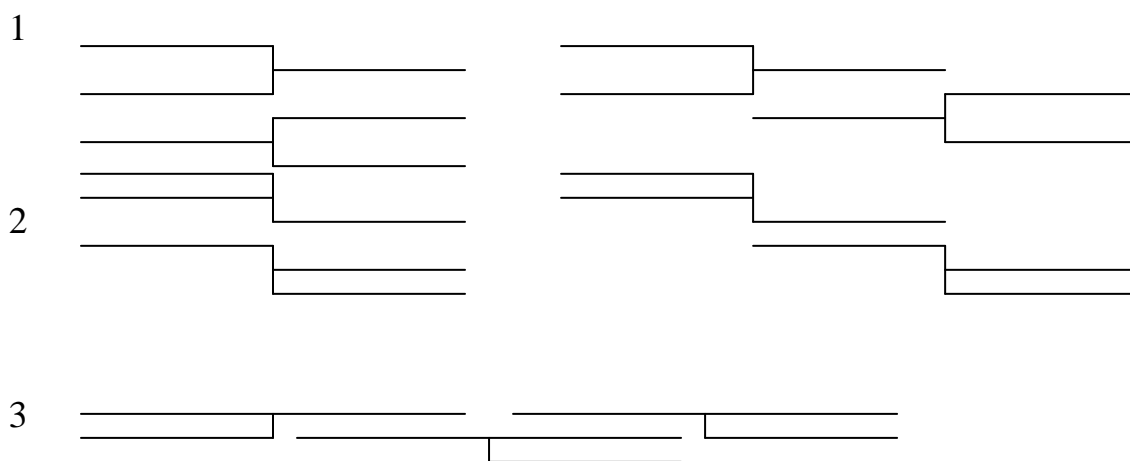
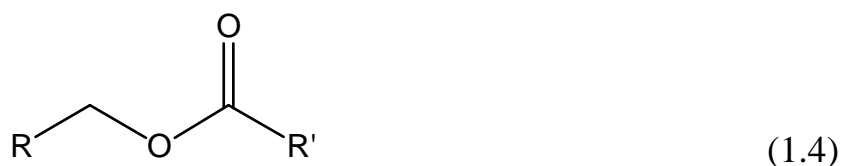


Рис. 1.1 Можливі конфігурації і характер упаковки молекул триацилгліцеринів в кристалах.

Різниця в температурах топлення гліцеридів різного складу лежить в основі **демаргаринізації** – виділення з суміші найбільш високотопкої фракції гліцеридів (отримання бавовняного пальмітина пальмового стеарину). Густина триацилгліцеринів 900-960 кг/м³ (за 15°C); вона зменшується із зростанням довжини ланцюга жирнокислотних залишків і збільшується із зростанням числа ізольованих подвійних зв'язків.

Іншою важливою групою простих ліпідів є воски. **Воском** називають естери вищих одноосновних карбонових кислот (C⁰₁₈-C⁰₃₀) і одноатомних (що містять одну групу OH) високомолекулярних (з 18-30 атомами карбону) спиртів:

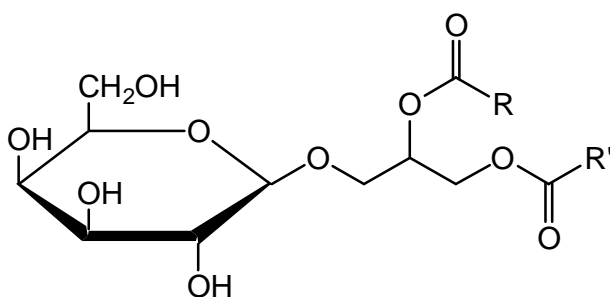


де R, R' – радикали.

Віск дуже поширений в природі. У рослинах воски покривають тонким шаром лиски, стебла, плоди, оберігаючи їх від змочування водою, висихання, дії мікроорганізмів. Вміст восків в зерні і плодах невеликий. У оболонках насіння соняшнику міститься до 0,2% воску від маси оболонки, в насінні сої – 0,01%, рису – 0,05%. Воски – важливий компонент воскового нальоту

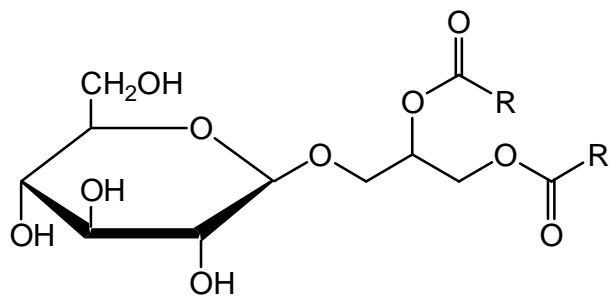
виноградної ягоди – прюїну.

До складу простих ліпідів рослинних олій і жирів входять **гліколіпіди**. Гліколіпідами називається велика і різноманітна за будовою група нейтральних ліпідів, до складу яких входять залишки моноз. Вони (зазвичай в невеликих кількостях) містяться в рослинах (ліпіди пшениці, вівса, кукурудзи, соняшнику), тваринах і мікроорганізмах. Гліколіпіди виконують структурні функції, беруть участь у побудові мембран, їм належить важлива роль у формуванні білків клейковини пшениці, що визначають хлібопекарські якості муки. Найчастіше в побудові молекул гліколіпідів беруть участь D-галактоза, D-глюкоза, D-манноза.



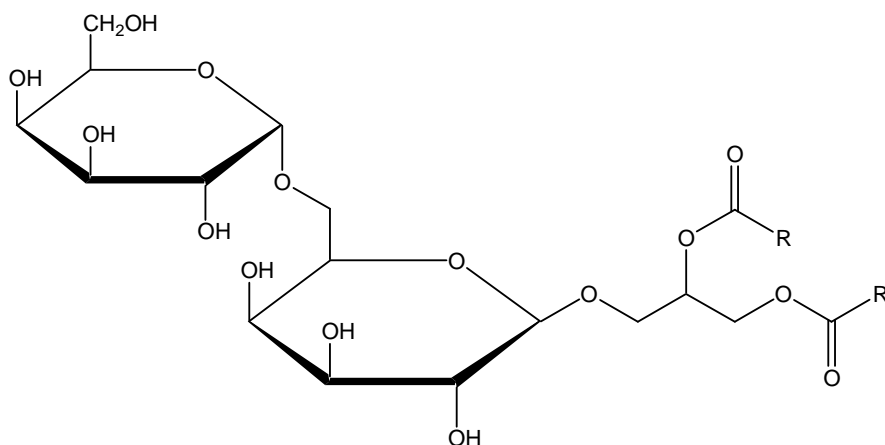
галактозилдіацилгліцерин

(1.5)



глюкозилдіацилгліцерин

(1.6)



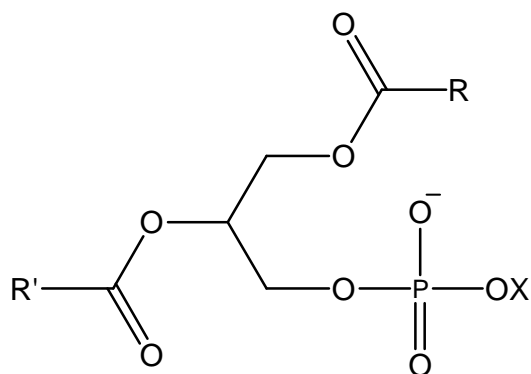
(1.7)

Дигалактозилдіацилгліцерин

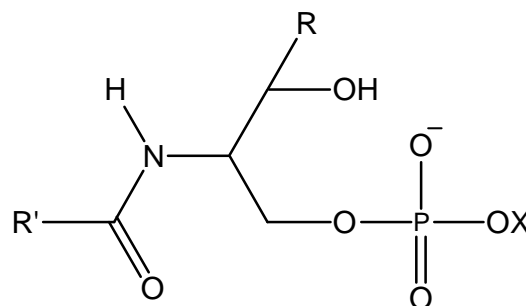
де R, R' – радикали.

Найважливішими представниками складних ліпідів є **фосфоліпіди**. Молекули фосфоліпідів побудовані із залишків спиртів (гліцерину,

сфінгозину), жирних кислот, фосфатної кислоти (H_3PO_4), а також містять нітрогенвмісні основи (найчастіше холін $[\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+\text{OH}$ або етаноламін $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), залишки амінокислот і деяких інших сполук. Загальні формули фосфоліпідів що містять залишки гліцерину і сфінгозину мають наступний вигляд:



(1.8)



(1.9)

У молекулі фосфоліпідів присутні замісники двох типів: **гідрофільні** і **гідрофобні**: як гідрофільні (полярні) угруповання – залишки фосфатної кислоти і азотистої основи («голова»), а гідрофобні (неполярні) – вуглеводневі радикали («хвости»). Просторова структура фосфоліпідів показана на рис. 1.2.

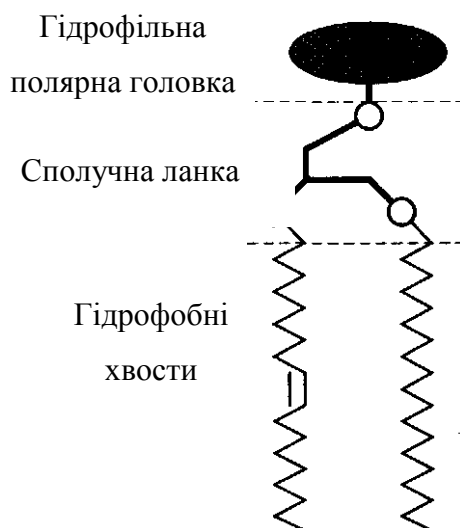


Рис. 1.2. Схема найбільш ймовірної структури фосфоліпідів.

Фосфоліпіди (фосфатиди) – обов'язкові компоненти рослин. Вміст фосфоліпідів в різних культурах (у %) приведений в табл 1.3.

Вміст фосфоліпідів у різноманітних культурах (у %)

Соя	1,8
Бавовник	1,7
Соняшник	1,7
Рицина	0,3
Льон	0,6
Пшениця	0,54
Жито	0,6
Кукурудза	0,9

Склад жирних кислот фосфоліпідів і ацилгліцеринів, виділених з однієї і тієї ж сировини, є **неідентичним**. Так, у високоерукових сортах ріпакової олії міститься близько 60% ерукової кислоти, у фосфоліпідах – 11-12%. Переважна більшість фосфоліпідів мають в своєму складі залишки однієї насиченої (зазвичай в положенні 1) і однієї ненасиченої (у положенні 2) кислоти.

Незважаючи на розглянуте вище структурне різноманіття, молекули більшості фосфоліпідів побудовані за загальним принципом. До їх складу входять, з одного боку, гідрофобні (такі, що відрізняються низькою спорідненістю до води) ліпофільні вуглеводневі залишки, з іншого – гідрофільні групи. Вони отримали назву «полярних голівок».

Побудовані таким чином амфіфільні (що мають подвійну спорідненість) молекули ліпідів легко орієнтуються. Гідрофобні хвости (рис. 1.2) прагнуть потрапити в олійну фазу, а гідрофільні групи створюють межу поділу між водою і гідрофобною фазою.

У оліях фосфоліпіди залежно від концентрації можуть бути присутніми у вигляді індивідуальних молекул, а також у вигляді груп асоційованих молекул – міцел (рис. 1.3).

За низької концентрації утворюються **сферичні міцели**, в яких полярні частини молекул утворюють зовнішній шар, а гідрофобні – внутрішній; за підвищеної концентрації міцели групуються в **довгі циліндри**. При

подальшому зростанні концентрації утворюється сферичний тип рідкокристалічної структури – ламелярна (шарувата), що складається з бімолекулярних шарів ліпідів, розділених шарами води. Наступне об'єднання міцел приводить до випадання їх у вигляді осаду (фосфатидна емульсія, «ФУЗ»).

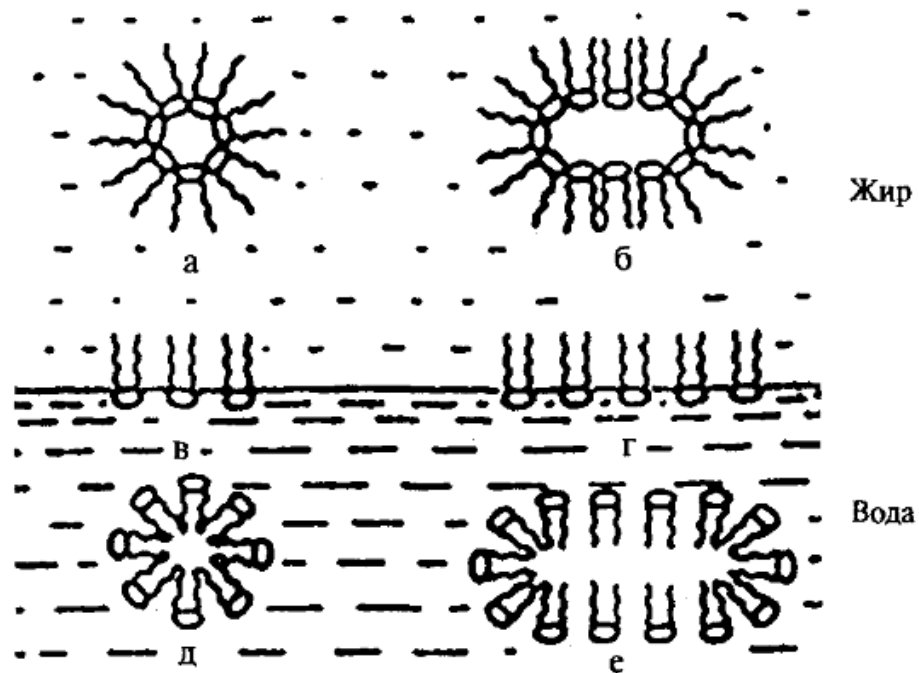


Рис. 1.3. Структура міцел фосфоліпідів в жировій і водній фазах і орієнтація фосфоліпідів на поверхні поділу фаз:

сферичні (а) і пластинчасті (б) міцели фосфоліпідів в жирі; орієнтація окремих молекул (в) і моношару фосфоліпідів (г) на межі поділу фаз жир (олія) – вода; сферичні (д) і пластинчасті (е) міцели фосфоліпідів у воді.

Ця особливість фосфоліпідів використовується для їх виділення. Особливості переходу однієї структури в іншу визначаються не тільки концентрацією фосфоліпідів, але і їх **складом, температурою** і т.і.

1.3. Функції ліпідів

Фосфоліпіди разом з білками і вуглеводами беруть участь в побудові мембран (перегородок) клітин і субклітинних структур (органел), виконуючи роль несучих конструкцій мембран, регулюють надходження в клітину та її структури різноманітних сполук. Ліпіди за їх **функціям** в організмі часто

поділяють на дві групи – запасні (резервні) і структурні (протоплазматичні). Цей поділ є умовним, але він широко застосовується. Окремі автори, підкреслюючи захисні функції ліпідів, виділяють деякі з них в особливу групу (наприклад, віск).

Запасні ліпіди, в основному жири (ацилгліцерини), мають високу калорійність, є енергетичним і будівельним резервом організму, який використовується ним при нестачі харчування і захворюваннях. Висока калорійність жиру дозволяє організму в екстремальних ситуаціях існувати за рахунок його запасів («жирових депо») протягом декількох тижнів. До 90% всіх видів рослин містять запасні ліпіди, головним чином, в насінні. Запасні ліпіди є захисними речовинами, що допомагають рослині переносити несприятливу дію зовнішнього середовища, наприклад, низькі температури. Запасні ліпіди тварин і риб, концентруючись в підшкірній жировій тканині, захищають організм від травм. Віск, який виконує захисні функції, також можна вважати захисним ліпідом. Запасні ліпіди у більшості рослин і тварин є основною групою ліпідів за масою (іноді до 95-96%) і відносно легко витягуються із жировмісного матеріалу неполярними розчинниками («вільні ліпіди»).

Структурні ліпіди (насамперед, фосфоліпіди) утворюють складні комплекси з білками (ліпопротеїди), вуглеводами, з яких побудовані мембрани клітин і клітинних структур, і беруть участь в різноманітних складних процесах, що протікають в клітинах. За масою вони утворюють значно меншу групу ліпідів (у олійному насінні 3-5%). Це «зв'язані» і «міцно зв'язані» ліпіди. Для їх добування необхідно заздалегідь зруйнувати їх зв'язок з білками, вуглеводами та іншими компонентами клітини. Зв'язані ліпіди виділяються гідрофільними полярними розчинниками або їх сумішами (хлороформ-метанол, хлороформ-етанол), які руйнують деякі білково-ліпідні, гліколіпідні сполуки. Міцно зв'язані ліпіди витягуються після обробки ліпідвмісного матеріалу спиртовим розчином лугу під час кип'ятіння (відбувається руйнування міцних комплексів ліпідів з неліпідними

компонентами). При цьому може відбуватися гідроліз окремих груп ліпідів і омилення жирних кислот лугом. Під час отримання ліпідів з олійної сировини в олію переходить велика група супутніх жиророзчинних речовин: пігменти, жиророзчинні вітаміни, ізопреноїди, зокрема стерини і деякі інші сполуки. Вони відіграють велику роль в харчовій технології і впливають на харчову і фізіологічну цінність отриманих продуктів харчування. Одержана з насіння суміш, що складається з різних груп ліпідів і розчинених в них супутніх речовин, отримала назву сирого жиру (рис. 1.4).

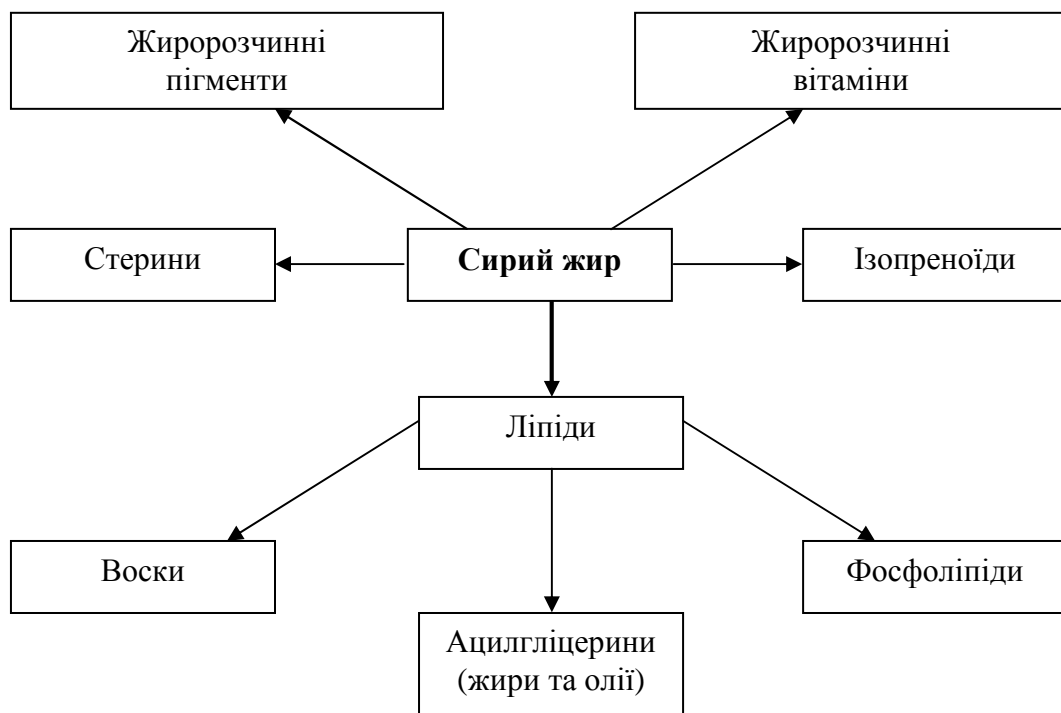
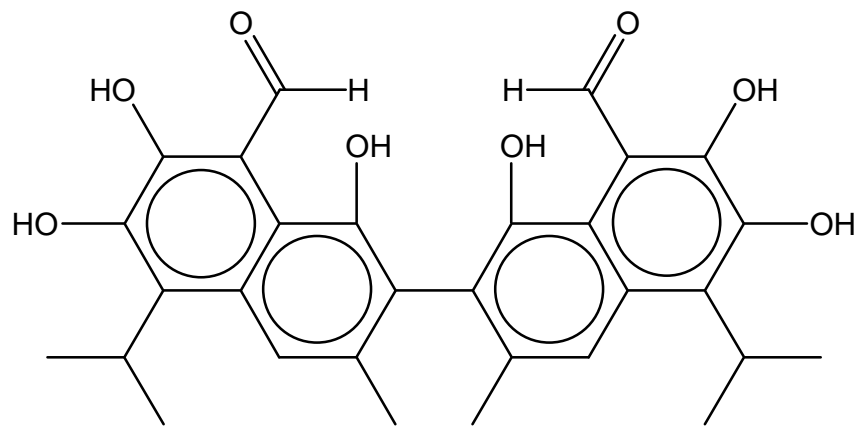


Рис. 1.4. Основні компоненти сирого жиру.

Серед жиророзчинних пігментів – речовин, що визначають забарвлення олій і жирів, – найбільш поширені **каротиноїди** і **хлорофіли**. У бавовняному насінні міститься пігмент госипол.



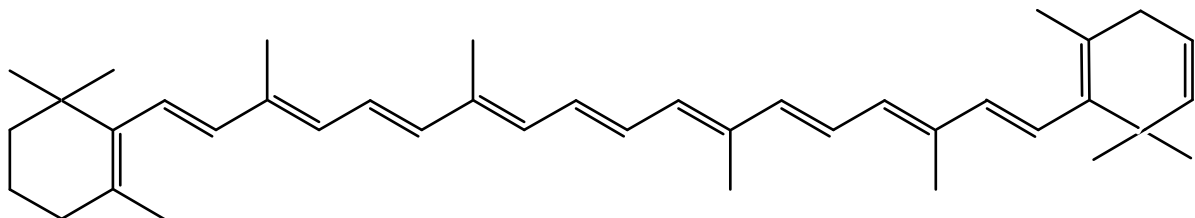
(1.9)

Госипол

Госипол і продукти його перетворення забарвлюють бавовняні олії в темно-жовтий або коричневий колір. Госипол, що міститься в насінні, листі, стеблах бавовни, – токсична речовина. Його вміст в ядрі насіння більшості промислових сортів бавовни коливається від 0,14 до 2,5%. За структурою госипол є димером нафталіну, що містить гідроксильні, альдегідні, метильні та ізопропільні замісники.

Під час зберігання і нагрівання нерафінованих бавовняних олій госипол утворює цілий ряд сполук, що обумовлюють їх темне забарвлення.

Каротиноїди – це рослинні червоно-жовті пігменти, які визначають забарвлення ряду жирів, а також овочів і фруктів, яєчного жовтка і багатьох інших продуктів. За своєю хімічною природою це вуглеводні $C_{40}H_{56}$ – каротини і їх оксигенвмісні похідні. Серед них необхідно відзначити (β -каротин):



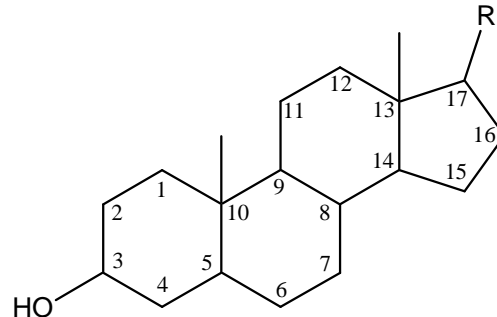
(1.10)

Окрім фарбувальних властивостей, окремі каротиноїди мають провітамінні властивості, оскільки розпадаючись в живому організмі, вони перетворюються на вітамін А. Другою групою природних жиророзчинних пігментів, що надають зелене забарвлення оліям і жирам, а також багатьом

овочам (цибуля, салат, кріп і т.д.), є хлорофіли.

1.4. Будова неомілюваних речовин

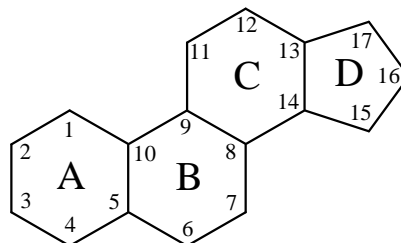
Серед супутніх жирам неомілюваних речовин важливе місце займають циклічні спирти та їх ефіри – стероли і стерини.



(1.11)

Стерини

Стерини – аліциклічні речовини, що входять до групи стероїдів, зазвичай вони є кристалічними одноатомними спиртами (стероли) або їх ефірами (стериди). Розрізняють **зоостерини**, що виділяються з тваринних об'єктів, **фітостерини** (з рослин), **мікостерини**, що виділяються з грибів. Стерини мають в своїй основі структуру пергідроциклопентанофенантрону.



(1.12)

Циклопентанпергідрофенантрен (ЦППФ)

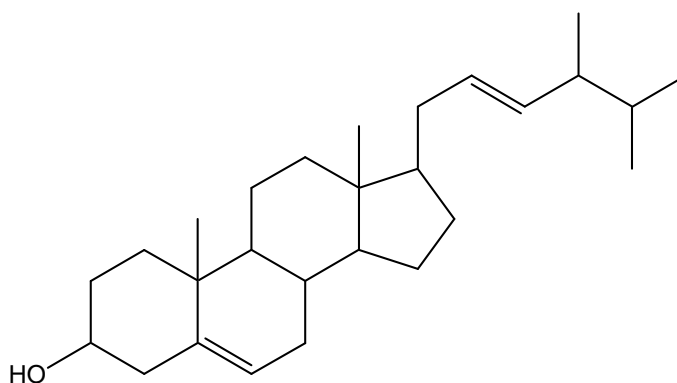
У молекулі стеринів (1.11) в положенні 3 знаходиться гідроксильна (ОН) група і розгалужений карбоновий ланцюг в положенні 17. Вони добре розчинні в жирах і нерозчинні у воді.

Стерини та їх похідні, не дивлячись на їх невисокий вміст, відіграють дуже важливу роль в житті всіх живих організмів. У вигляді складних комплексів з білками вони **входять до складу протоплазми і мембран, регулюють обмін речовин в клітині**. Вміст стеринів (у % від маси олії) в різних культурах приведений в табл. 1.4.

Вміст стеринів (у % від маси олії) в різних культурах

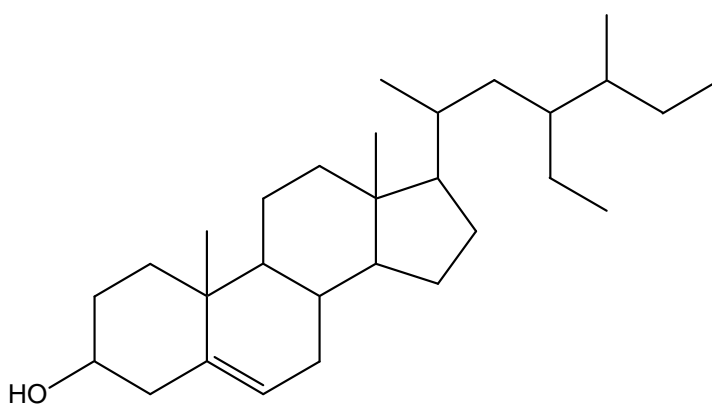
Бавовник	1,60
Соя	0,35
Ріпак	0,30
Льон	0,40
Арахіс	0,25

Типовими представниками рослинних стеролів, що містяться в сирому жирі, є **брасикастерин, стигмастерин, кампестерин, β -ситостерин**:

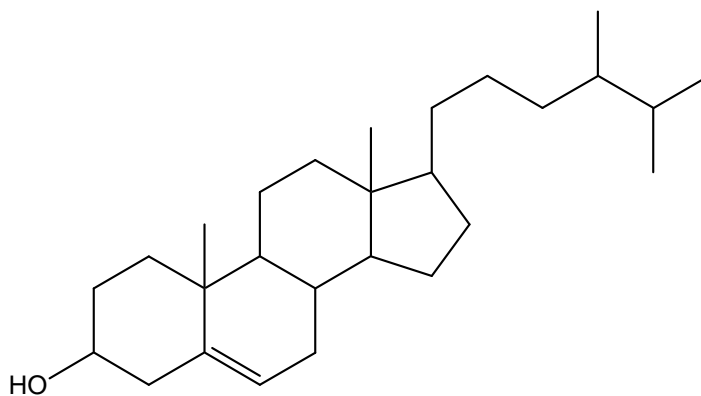


(1.13)

Брасикастерин

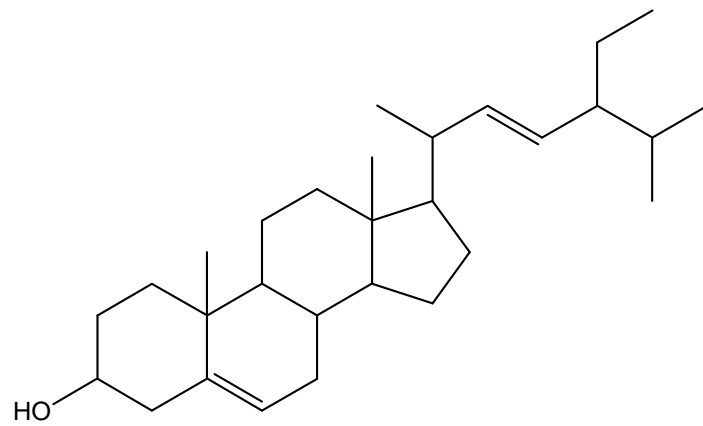


(1.14)

 β -ситостерин

(1.15)

Кампестерин

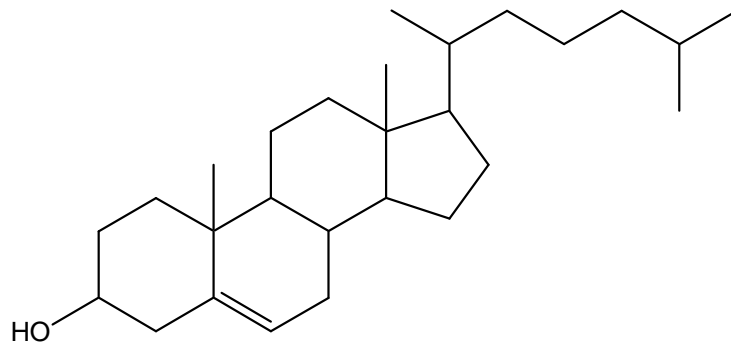


(1.16)

Стигмастерин

У сирому жирі вони зазвичай зустрічаються у вигляді естерів пальмітинової, олеїнової, лінолевої і ліноленової кислот.

Холестерин виявлений в тканинах всіх тварин і відсутній, або присутній в незначній кількості, в рослинах.



(1.17)

Холестерин

Він є структурним компонентом клітини, бере участь в обміні жовчних кислот, гормонів; 70-80% холестерину в організмі людини синтезується в печінці та інших тканинах. Вміст холестерину (у %) в маслі і інших продуктах харчування приведений в табл. 1.5.

Таблиця 1.5

Вміст холестерину (у %) в маслі і інших продуктах харчування

Масло вершкове	0,17-0,21
Яйця	0,57
Сири	0,28-1,61
М'ясо	0,06-0,10

У оліях і жирах, виділених із різних об'єктів, містяться насичені і ненасичені вуглеводні C₁₀-C₄₀ різної будови. Більша їх частина – ізопреноїди

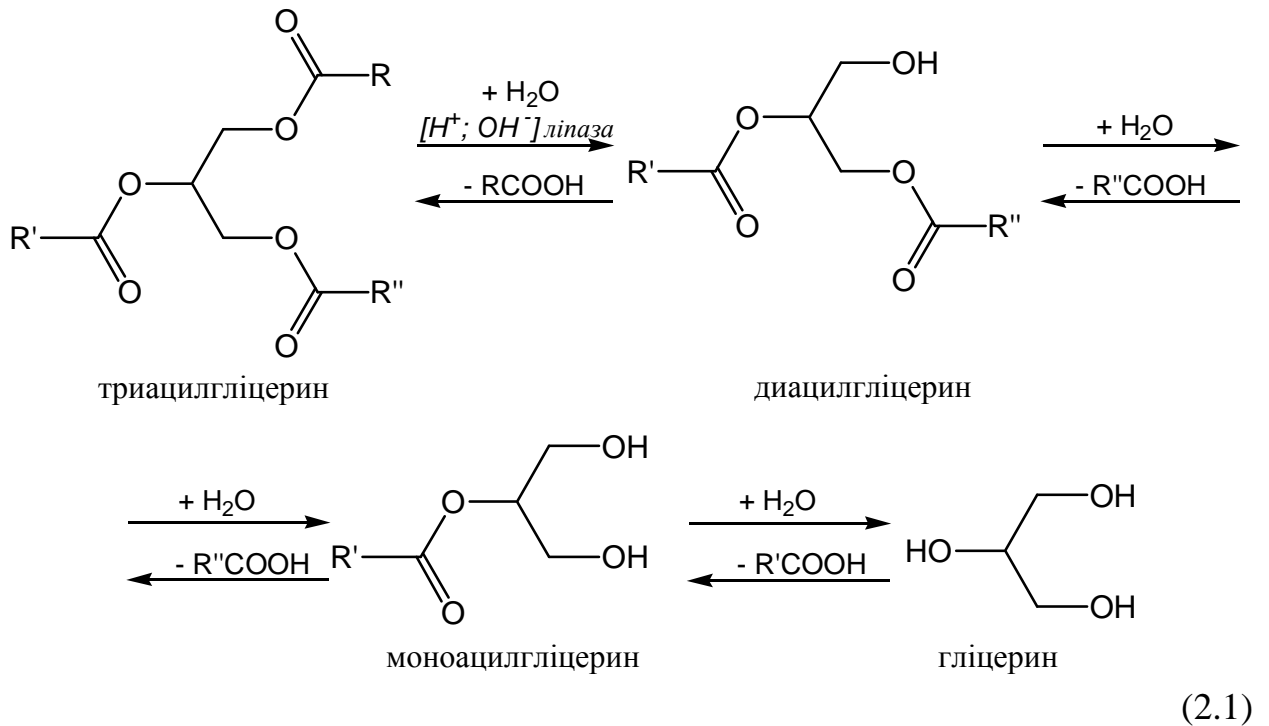
(молекули яких побудовані з різного числа залишків ізопрену); до них відносяться і приведені вище каротиноїди, сквален (вуглеводень $C_{30}H_{50}$). Іноді до них відносять і стерини.

Жири нестійкі під час зберігання. Вони є найбільш **лабільними** компонентами харчової сировини і готових харчових продуктів. Нестійкість жирів – наслідок особливостей їх хімічної будови. Перетворення ацилгліцеринів можна розділити на реакції, що протікають за участю естерних груп, і на реакції, що протікають за участю вуглеводневих радикалів.

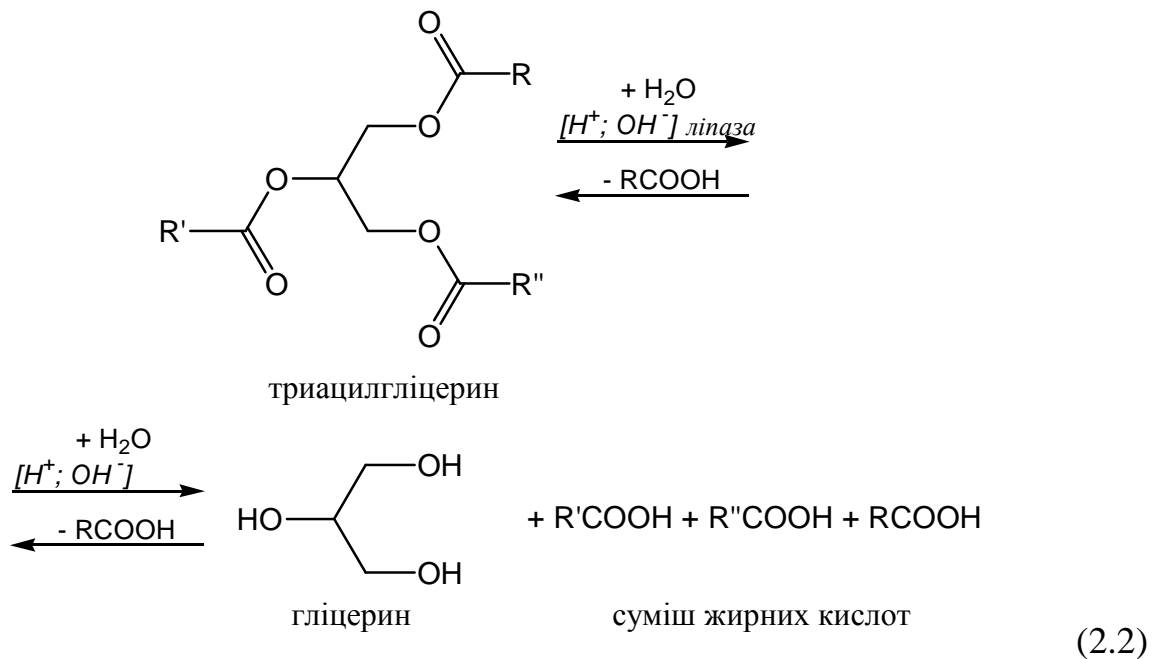
2. РЕАКЦІЇ АЦИЛГЛІЦЕРИНІВ ЗА УЧАСТЮ ЕСТЕРНИХ ГРУП

2.1. Гідроліз триацилгліцеринів

Під впливом лугів, кислот, ферменту ліпази триацилгліцерини гідролізуються з утворенням ди-, потім моноацилгліцеринів і, нарешті, жирних кислот і гліцерину.



Результати гідролізу виражаються схемою:



У присутності кислотних каталізаторів (сульфо кислоти, H_2SO_4) процес ведуть за 100°C в надлишку води. За відсутності каталізаторів

розщеплювання проводять за температури 220-225°C під тиском 2-2,5 МПа («безреактивне» розщеплювання). Гідроліз концентрованими водними розчинами натрій гідроксиду (омилення) є основою процесу отримання («варіння») мила. На **швидкість гідролізу** ацилгліцерину впливають **будова і положення ацилів, температура, каталізатори**. Із зростанням довжини карбонового ланцюга, збільшенням ненасиченості (при тій же довжині карбонового ланцюга) ацилів швидкість гідролізу знижується. Гідроліз ацилгліцеринів під дією ліпази протікає ступінчасто. При цьому спостерігається певна селективність: на першій стадії утворюються 1,2-діацилгліцерини, на другій – 2-моноацилгліцерини. Швидкість гідролізу моноацилгліцеринів вища, ніж триацилгліцеринів; діацилгліцерини займають проміжне положення.

Гідроліз триацилгліцеринів широко застосовується в техніці для одержання жирних кислот, гліцерину, моно- і діацилгліцеринів.

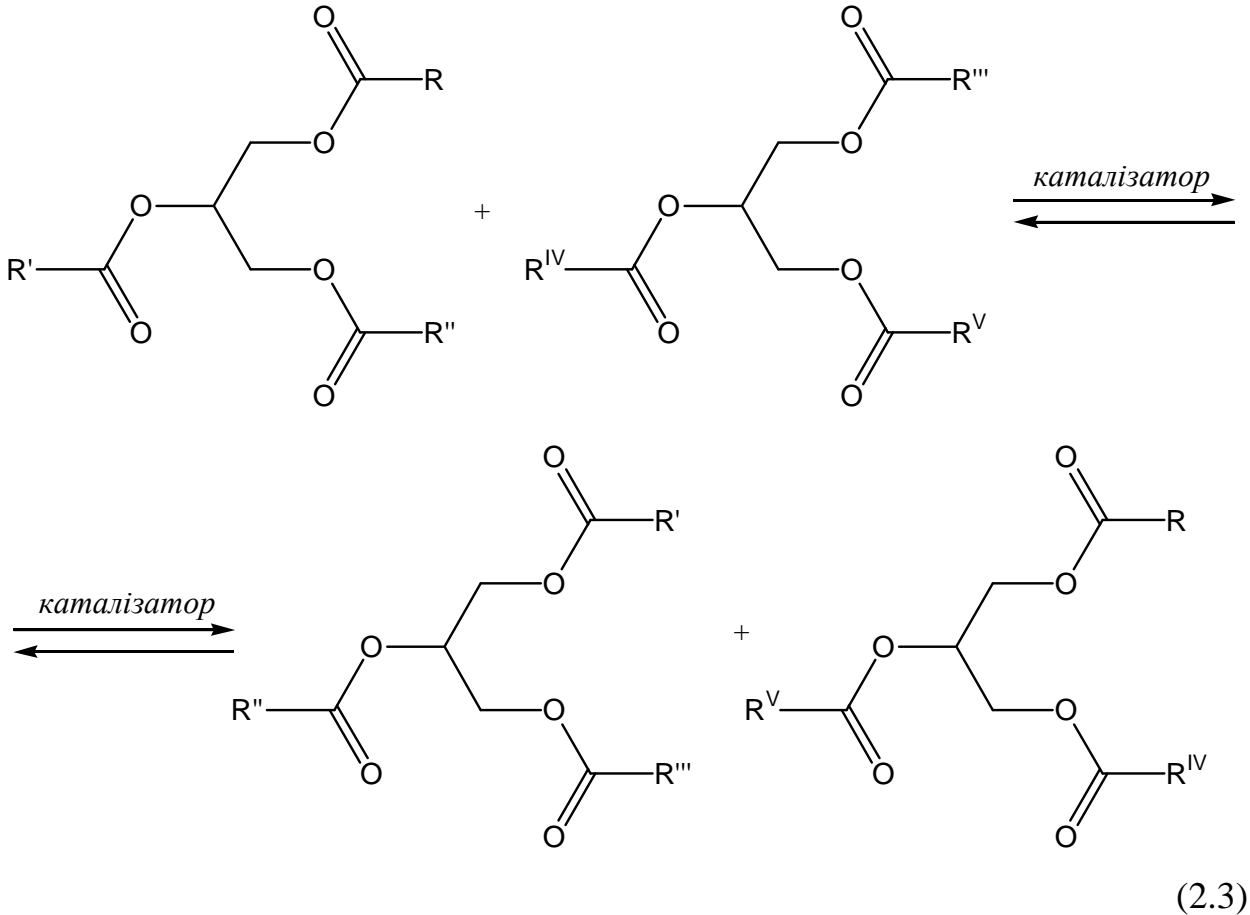
Гідролітичний розпад жирів, ліпідів зерна, борошна, крупи та інших жировмісних харчових продуктів є однією з причин погіршення їх якості та псування. Особливо цей процес прискорюється за підвищеної вологості продуктів, що зберігаються, температури, активності ліпази. Швидкість і глибину гідролізу олій і жирів (зокрема що містяться в харчовій сировині і в готових продуктах) можна охарактеризувати за допомогою кислотного числа.

Кислотне число – це кількість міліграмів калій гідроксиду, необхідна для нейтралізації вільних жирних кислот, що містяться в 1 г олії або жиру. Кислотне число для ряду харчових продуктів нормується стандартами і є одним з показників, що характеризують їх якість.

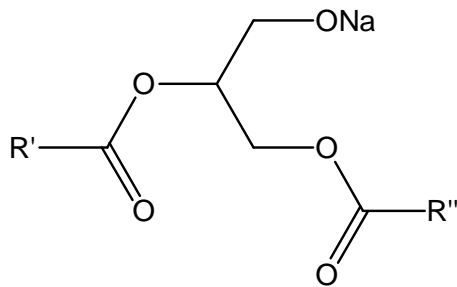
2.2. Переестерифікація

Велике практичне значення має група реакцій, при яких йде обмін ацильних груп (ацильна міграція), що приводить до утворення молекул нових ацилгліцеринів. Триацилгліцерини за температури 80-90°C у присутності каталізаторів (натрій метилат і етилат, натрій і калій алюмосилікати) здатні

обмінюватися ацилами (переестерифікація). При цьому ацильна міграція відбувається як усередині молекули ацилгліцерину (внутрішньомолекулярна переестерифікація), так і між різними молекулами ацилгліцеринів (міжмолекулярна переестерифікація).



Під час переестерифікації за участю хімічних каталізаторів склад жирних кислот жиру не змінюється, відбувається їх статистичний розподіл в суміші тригліцеридів, що приводить до зміни фізико-хімічних властивостей жирових сумішей в результаті зміни молекулярного складу. Збільшення числа ацилгліцеринових компонентів в жирі призводить до зниження температури топлення і твердості жиру, підвищення його пластичності.

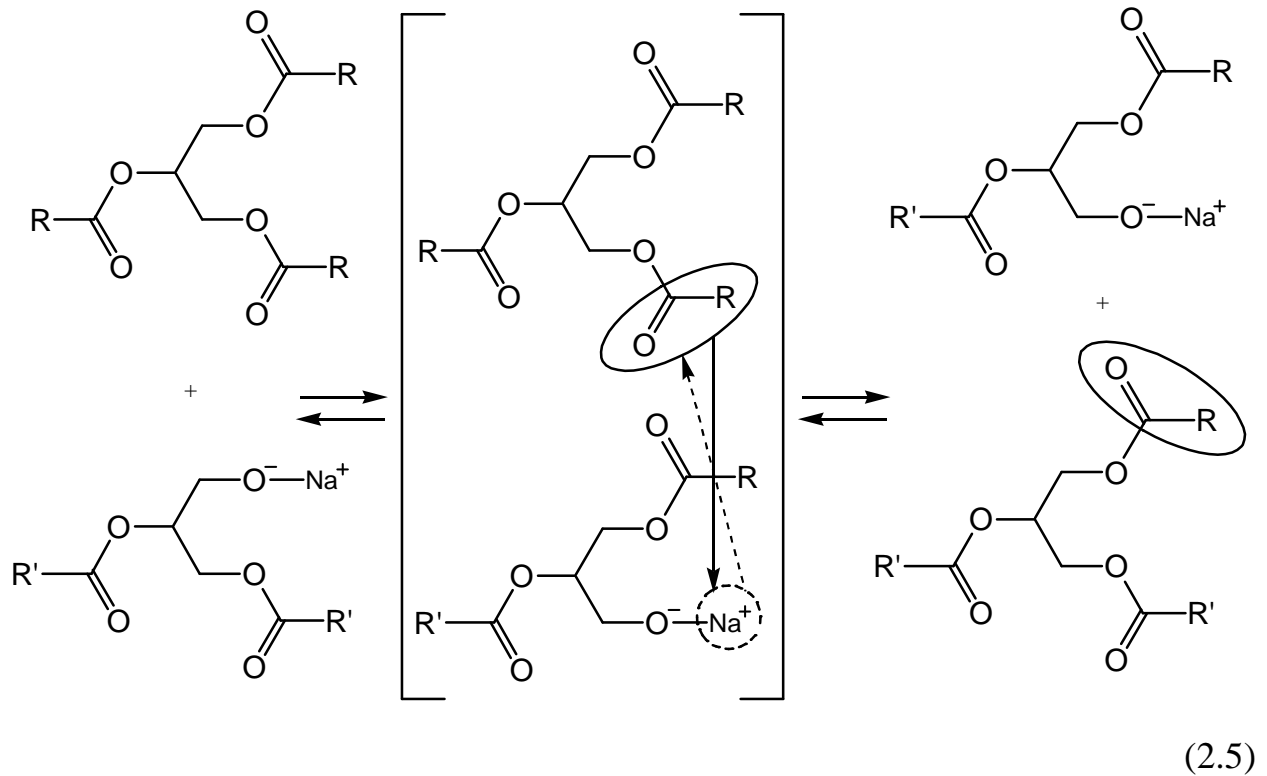


(2.4)

Заміщений гліцерат натрію

Істинним каталізатором переестерифікації є натрій гліцерат, який утворюється під час взаємодії натрій алкоголяту з триацилгліцерином (або лугу з гліцерином).

Механізм реакції переестерифікації полягає у взаємодії карбонільної групи $>C=O$ естеру із спиртовими групами:



Гліцерат, що утворився, взаємодіє з новою молекулою триацилгліцерину. Швидкість переестерифікації залежить від ацилгліцеринового і жирнокислотного складу жиру, кількості і активності каталізатору, температури.

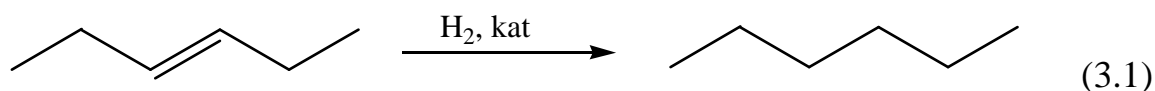
Переестерифікація високотопких тваринних і рослинних жирів з рідкими рослинними оліями дозволяє отримати харчові пластичні жири з високим вмістом лінолевої кислоти за відсутності транс-ізомерів жирних кислот. Готові переестерифіковані жири, призначені як компоненти маргаринової продукції, мають наступні показники: температура топлення $25-35^{\circ}\text{C}$; твердість (за 15°C) $30-130$ г/м; масова частка твердих тригліцеридів (за 20°C) $6-20\%$. Переестерифіковані жири спеціального призначення застосовуються під час випікання хліба та виробництві аналогів молочного жиру, кондитерського жиру, комбінованих жирів і т.і.

3. РЕАКЦІЇ АЦИЛГЛІЦЕРИНІВ ЗА УЧАСТЮ ВУГЛЕВОДНЕВИХ РАДИКАЛІВ

3.1. Приєднання водню (гідрування ацилгліцеринів)

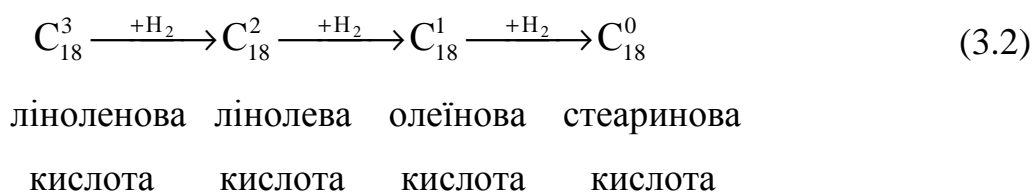
Гідрування олив і жирів молекулярним воднем в промисловості проводять за температур 180-240°C у присутності нікелевих або мідно-нікелевих каталізаторів, при тиску, як правило, близькому до атмосферного. Завдання гідрогенізації олій і жирів – цілеспрямована зміна жирно-кислотного складу вихідного жиру в результаті часткового або повного приєднання водню до залишків ненасичених жирних кислот, що входять до складу ацилгліцеринів соняшникової, бавовняної, соєвої, ріпакової і інших рідких рослинних олій.

Основна хімічна реакція, що протікає при гідрогенізації, – приєднання водню до подвійних зв'язків залишків ненасичених жирних кислот:

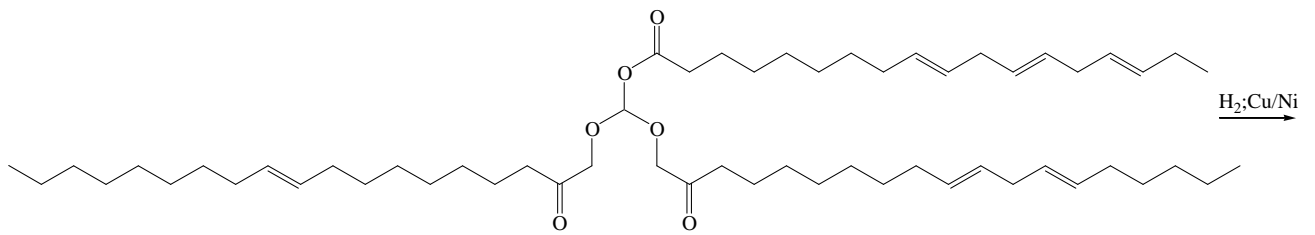


фрагмент залишку кислоти

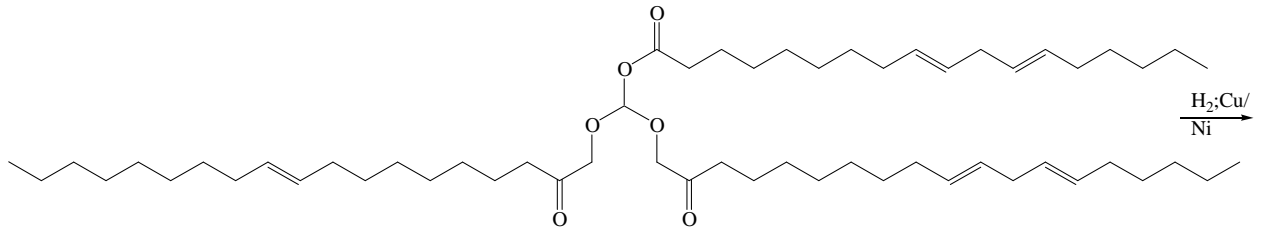
Підбираючи відповідні умови реакції, цей процес вдається здійснити селективно (вибірково), гідруючи спочатку, в основному, ацили ліноленової кислоти до лінолевої, потім лінолевої до олеїнової, а вже потім залишки олеїнової (якщо це необхідно) до стеаринової кислоти, і отримати продукт із наперед заданими властивостями, так званий саломас:



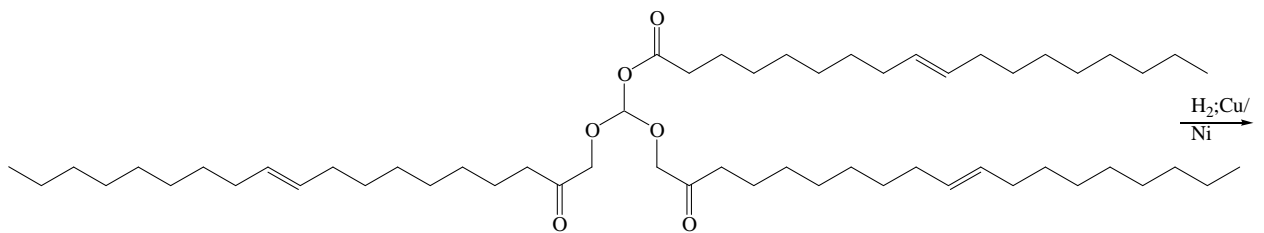
Процес гідрування окремих ненасичених триацилгліцеринів може бути представлений наступним рівнянням:



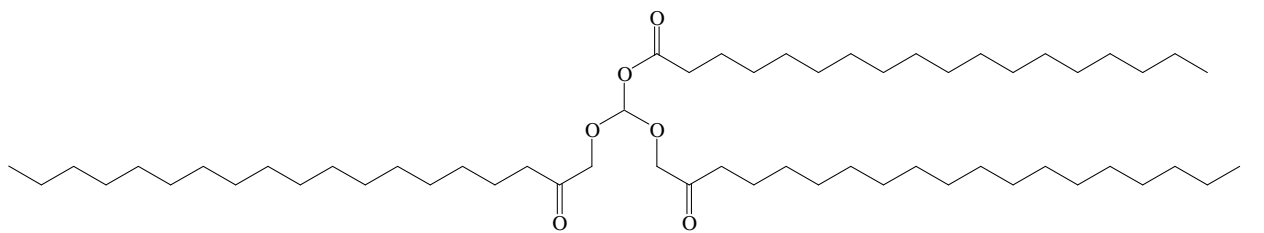
1-олеїноїл-3-лінолеїл-2-ленолеїлгліцерин



1-олеїноїл-2,3-дилінолеїлгліцерин



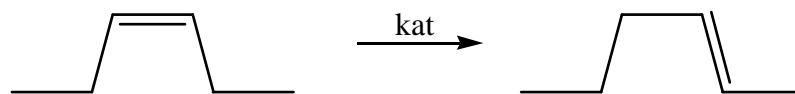
триолеїноїлгліцерин



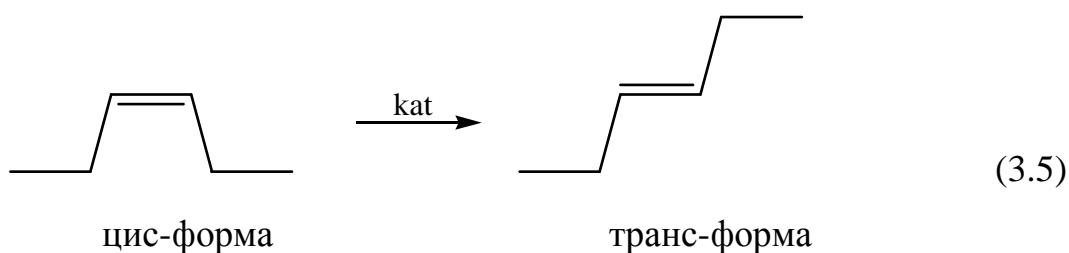
тристеароїлгліцерин

(3.3)

Селективність (вибірковість) гідрування пояснюється більшою швидкістю гідрування ацилів більш ненасичених кислот. Гідрування олій і жирів є гетерогенним процесом, що протікає на межі розділу фаз: суміш ацилгліцеринів – каталізатор. Паралельно з приєднанням водню до подвійних зв'язків (гідрування) на поверхні каталізатора відбувається зміщення $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку (структурна ізомеризація, (3.4)) і геометрична ізомеризація (цис-транс-ізомеризація, (3.5)).



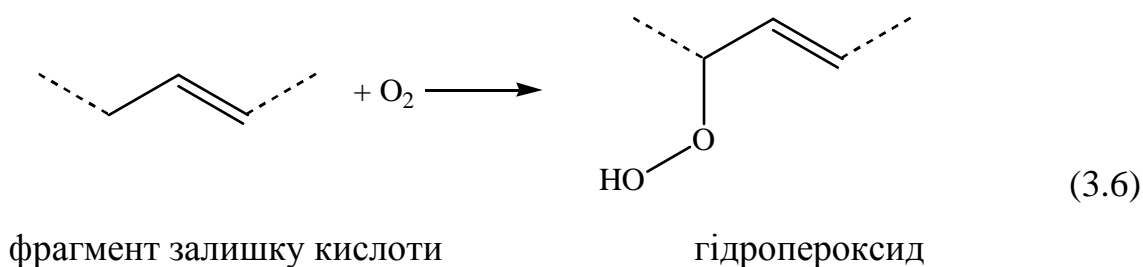
(3.4)



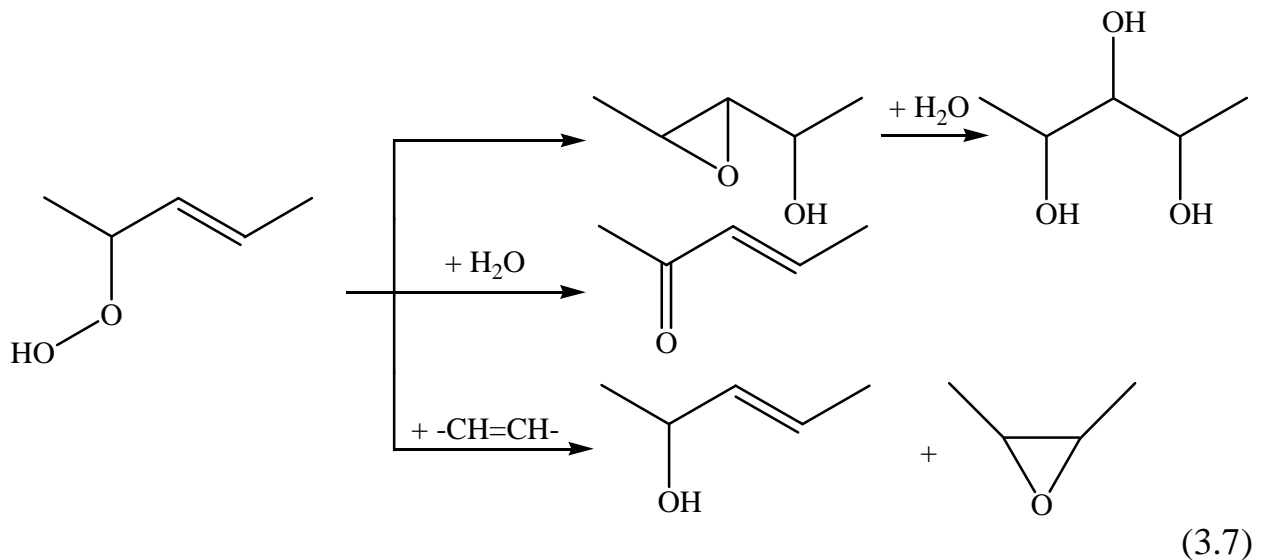
На відміну від гідрування, реакції ізомеризації (1,2), що відбуваються на поверхні каталізатора, не вимагають витрати водню. Протікання реакцій (селективність) за одним із можливих напрямів визначається властивостями каталізатора і умовами проведення процесу. В процесі гідрогенізації може відбуватися і часткова переестерифікація.

3.2. Окиснення ацилгліцеринів

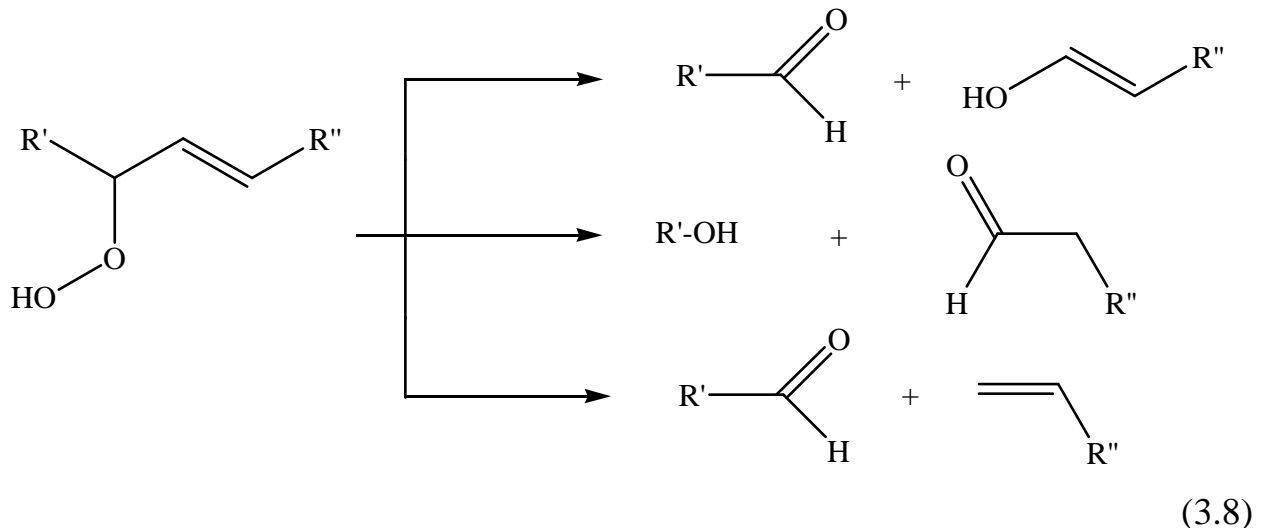
Жири і олії, особливо що містять радикали ненасичених жирних кислот, окиснюються киснем повітря. Першими продуктами окиснення є різноманітні за будовою гідроперокси. Вони одержали назву первинних продуктів окиснення.



Переважно окиснюється група $-\text{CH}_2-$, сусідня з подвійним зв'язком (α -положення), а з найбільшою швидкістю – розташована між двома подвійними зв'язками. Утворені гідроперокси нестійкі, в результаті їх складних перетворень утворюються вторинні продукти окиснення: окси- і епоксисполуки, спирти, альдегіди, кетони, кислоти та їх похідні з карбоновим ланцюгом різної довжини.



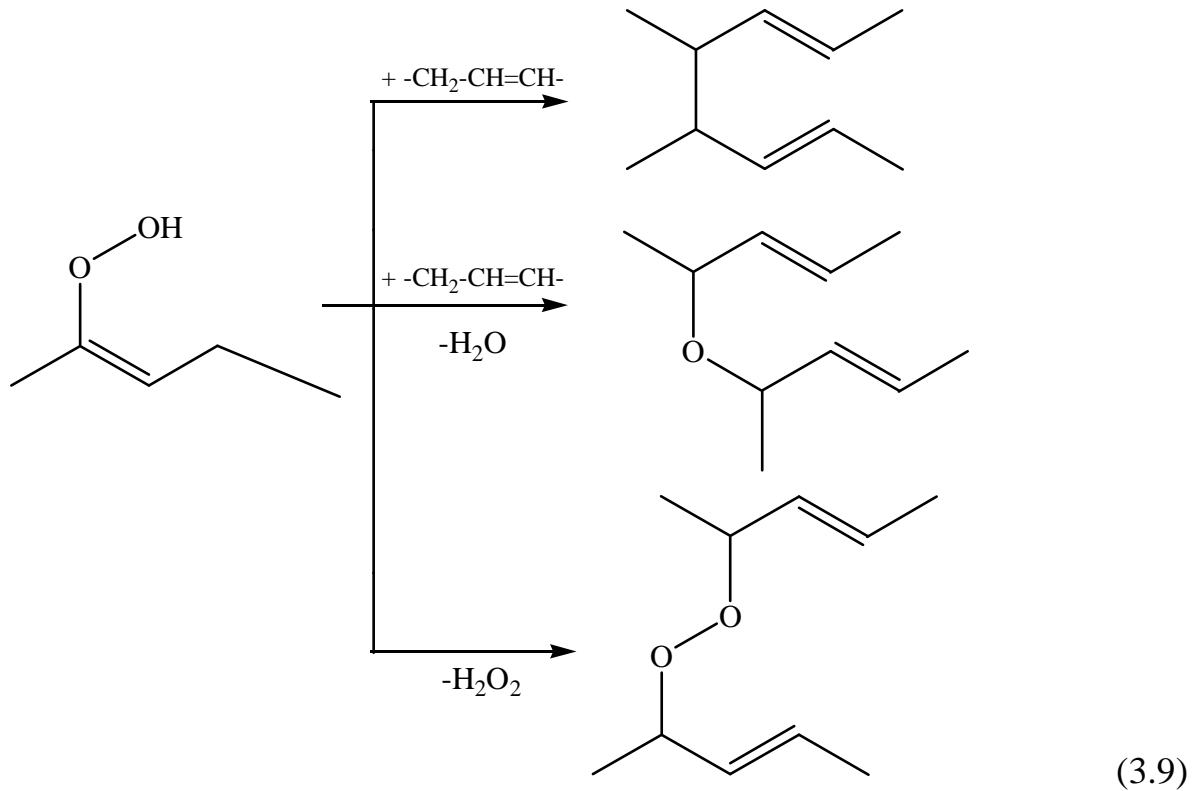
Утворення вторинних продуктів окиснення може супроводжуватися розривом карбонового ланцюга:



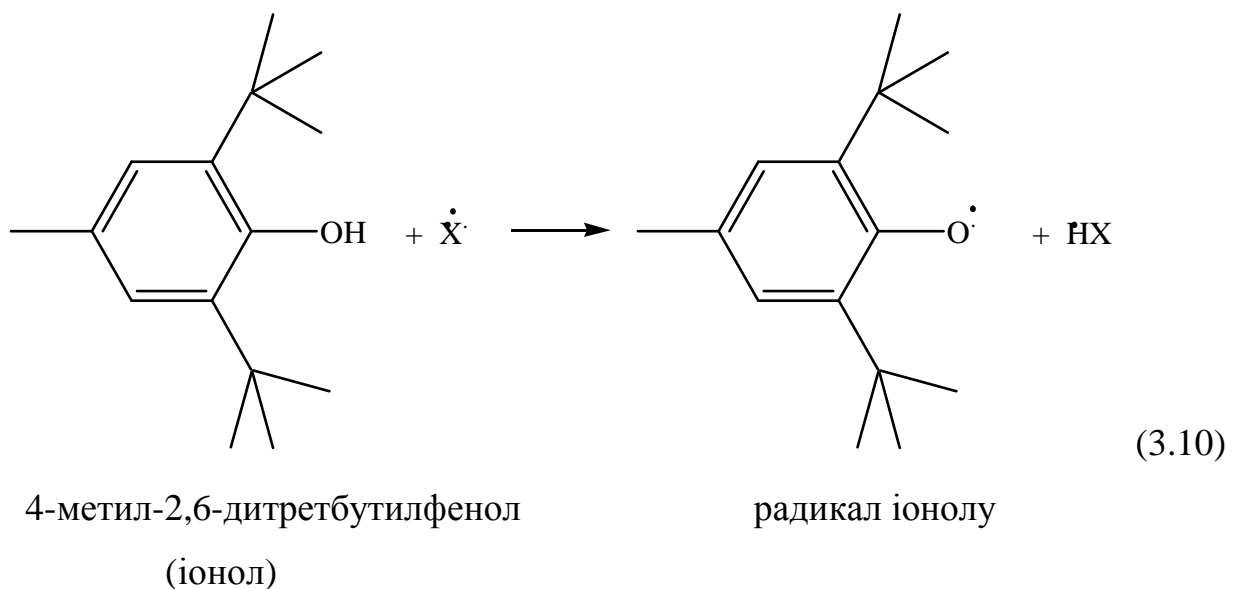
Окиснення ацилгліцеринів киснем повітря – автокаталітичний процес, що йде ланцюговим шляхом з виродженим розгалуженням. Продукти окиснення, що утворилися, здатні до полімеризації і поліконденсації (3.9).

Напрямок і глибина окиснення олив і жирів залежать, насамперед, від їх ацилгліцеринового складу: із збільшенням ступеня ненасиченості жирних кислот, що входять до складу ацилгліцеринів, швидкість їх окиснення зростає. У ряді естерів олеїнової (C_{18}^1), лінолевої (C_{18}^2) і ліноленої (C_{18}^3) кислот співвідношення швидкості окиснення 1 : 27 : 77. Ацилгліцерини насичених кислот киснем повітря за звичайних умов практично не окиснюються. Крім того, на швидкість окиснення впливає присутність

вологи, металів змінної валентності.



Великий вплив на швидкість окиснення мають антиокисники (інгібітори) – речовини, додавання яких приводить до обриву ланцюгів окиснення. При цьому активні радикали, які ініціюють процес окиснення, утворюють стабільні радикали, які не беруть участь в цьому процесі:



Серед антиоксидантів найбільше значення мають сполуки фенольної природи. Із природних антиокисників найбільше значення належить токоферолам, сезамолу (кунжутна олія), госиполу (бавовняна олія).

Під час введення антиоксидантів в кількості 0,01% стійкість жирів до окиснення збільшується в 10-15 разів.

Активність і тривалість дії антиоксидантів збільшується у присутності **синергістів** (від гр. synergo's – діючий разом). Дія синергістів обумовлена рядом причин, головна з них – здатність дезактивувати йони металів змінної валентності (Pb, Cu, Co, Mn, Fe і т.д.), що відіграють роль каталізаторів окиснення. Активними синергістами є комплекси (окси- і амінокислоти, похідні фосфатної і фосфонової кислот та ін.). Застосування як комплекси знайшли **лимонна** і **аскорбінова** кислоти. Синергістами є також і **фосфоліпіди**.

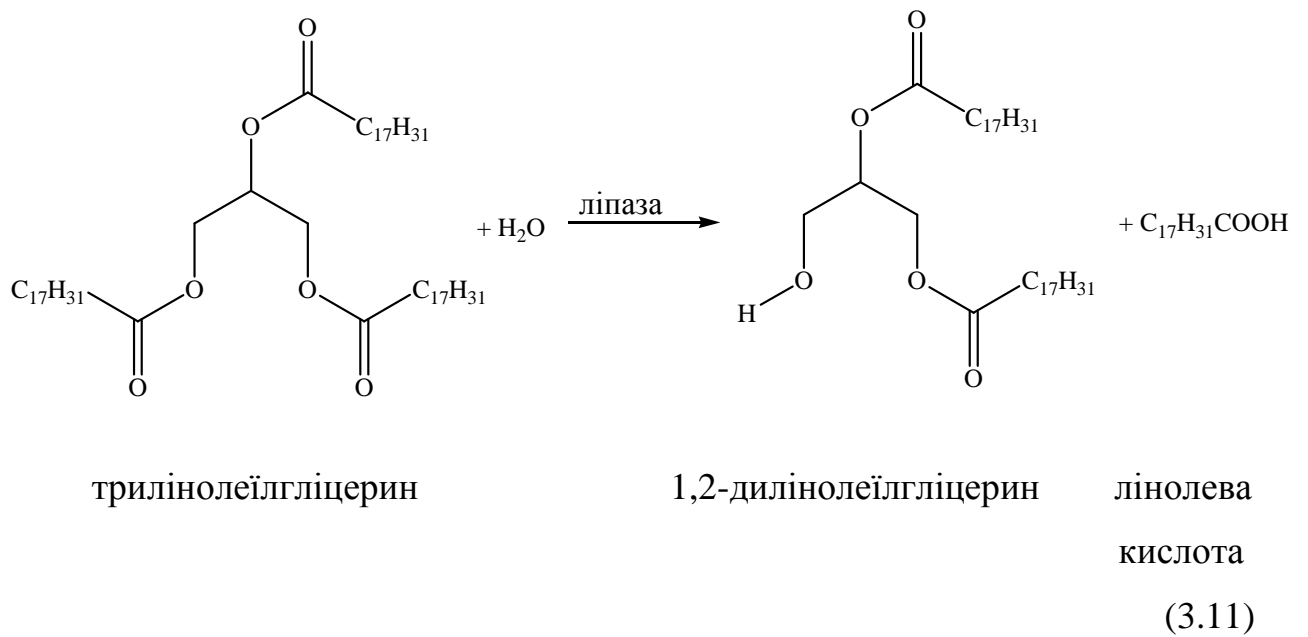
Швидкість окиснення жирів зменшується при зменшенні вмісту кисню в навколишньому середовищі. На цьому заснований спосіб зберігання олій і жирів в середовищі з пониженим вмістом кисню (наприклад, в середовищі з підвищеним вмістом азоту). Окиснення жирів прискорюється з підвищенням температури зберігання і під впливом світлової енергії. Йони металів перехідної валентності – заліза, міді, мангану та інших – можуть бути як каталізаторами, так і інгібіторами процесу автоокиснення жирів.

Окиснення ліпідів може проходити і під дією **біологічних каталізаторів** – **ліпоксигеназ**.

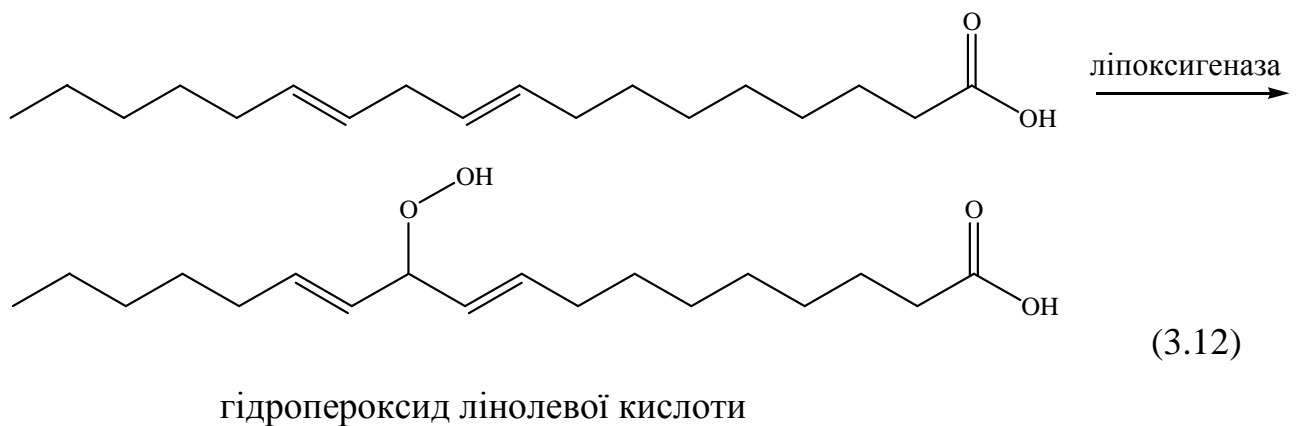
Ферментативне окисне згрікнення характерне для ліпідного комплексу олійного насіння, зерна, що зберігається, та продуктів їх переробки (борошно, крупа). Воно протікає за участю ферментів ліпази і ліпоксигенази.

Ліпаза здійснює гідроліз триацилгліцеринів, ліпоксигеназа каталізує утворення гідропероксидів ненасичених жирних кислот (головним чином, лінолевої і ліноленової). Вільні жирні кислоти окиснюються швидше, ніж їх залишки, що входять в молекули жиру.

Ферментативне згрікнення починається з гідролізу жиру ферментом ліпазою:



Лінолева кислота, що утворилася в результаті гідролізу, окиснюється за участю ферменту ліпоксигенази:



Гідроліз утвореного 1,2-дилінолеїлгліцерину і окиснення гідропероксиду можуть продовжуватися і далі. Вторинні продукти окиснення (альдегіди, кетони та інші сполуки), що утворюються, є причиною погіршення якості харчової сировини і багатьох ліпидовмісних продуктів.

У загальному вигляді цей процес може бути представлений схемою (рис. 3.1).

Як видно з рис. 3.1, в даному випадку ліпаза і ліпоксигеназа діють кооперативно.

Перший етап – розщеплення триацилгліцеринів з утворенням вільних жирних кислот (рис. 3.1) – є прикладом ферментативного гідролітичного

згіркнення. Негідролітичне згіркнення може проходити і без участі ферментів (неферментативний гідроліз).

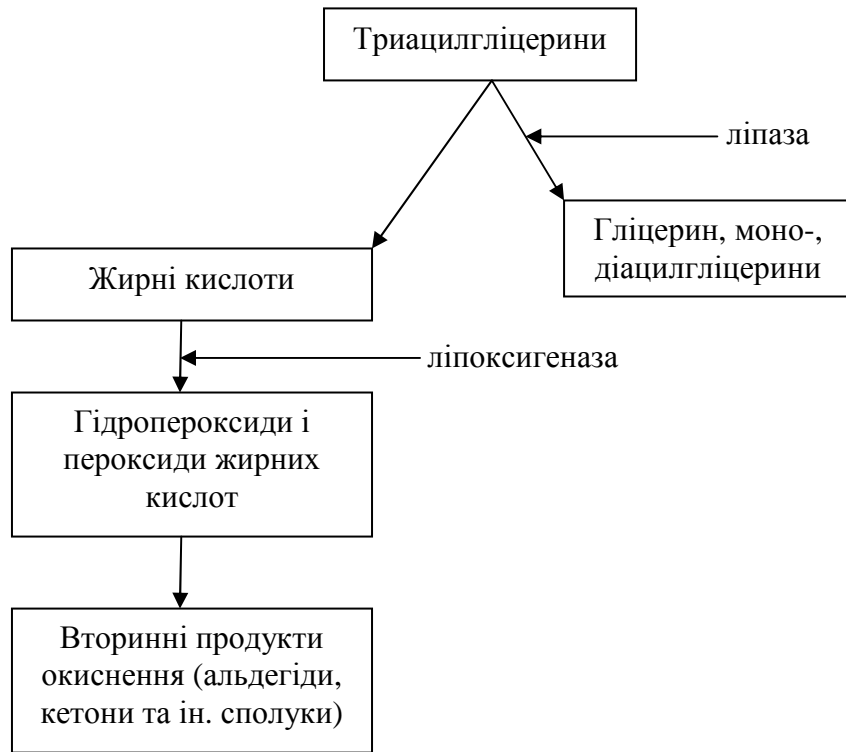


Рис. 3.1. Загальна схема ферментативного згіркнення жиру.

У кожному окремому випадку, в залежності від характеру жиромісних харчових продуктів або харчової сировини і умов, у яких вони знаходяться, згіркнення проходитиме за одним із розглянутих типів, а іноді (наприклад, під час зберігання маргарину, молочного жиру, борошна, крупи) може відбуватися ферментативне і неферментативне згіркнення, взаємно доповнюючи один одного.

Рослинні і тваринні жири, жиромісні продукти (олійне насіння, борошно, крупа, кондитерські вироби і т.і.) під час зберігання під впливом кисню повітря, світла (особливо прямого сонячного, ультрафіолетового), вологи, ферментів поступово набувають неприємного смаку і запаху. Деякі з них знебарвлюються. У них накопичуються шкідливі для організму людини продукти окиснення. В результаті знижується їх харчова і фізіологічна цінність, при цьому вони можуть виявитися непридатними для вживання

(харчове псування жирів).

Органолептична оцінка харчового псування олій і жирів дуже суб'єктивна. На початковому етапі псування з'являється неприємний смак, не характерний для оцінюваного масла або жиру; жир може виступати подразником («дряпання») в горлі, викликати відчуття печії. Трохи пізніше з'являється неприємний запах (іноді «запах оліфи»). При якісній оцінці псування вершкового масла, маргарину використовують терміни «осалювання», «сирний присмак» і, нарешті, «згірклість». Сукупність процесів, що протікають під час харчового псування жиру, отримала назву **згіркнення**.

Згіркнення жирів і жировмісних продуктів – результат складних хімічних і біохімічних процесів, що протікають в ліпідному комплексі. Розрізняють окиснювальне і гідролітичне згіркнення. Обидва ці види згіркнення можуть бути розділені в залежності від прискорюючих їх чинників на автокаталітичне (неферментативне) і ферментативне (біохімічне). Жири і олії, особливо які містять залишки ненасичених жирних кислот (ліноленової, лінолевої, олеїнової), при контакті з повітрям розчиняють його компоненти, зокрема кисень, і окиснюються.

Початковими продуктами окиснення є різноманітні за будовою пероксиди і гідрпероксиди. Вони отримали назву первинних продуктів окиснення. У результаті складних перетворень пероксидів утворюються вторинні продукти окиснення: спирти, альдегіди, кетони, кислоти з карбоновим ланцюгом меншої довжини, ніж у вихідному жирі, а також їх похідні. Саме ці речовини спричиняють появу неприємного присмаку, властивого згіркненню, а леткі сполуки, що входять до їх складу обумовлюють в той же час і погіршення запаху.

Харчове псування жиру супроводжується зміною не тільки ацилгліцеринів, але і супутніх речовин. Наприклад, знебарвлення рослинних олій при осалюванні пов'язане з окисненням каротиноїдів. Темний колір олив, отриманих з ураженого цвіллю насіння, обумовлений окисненням

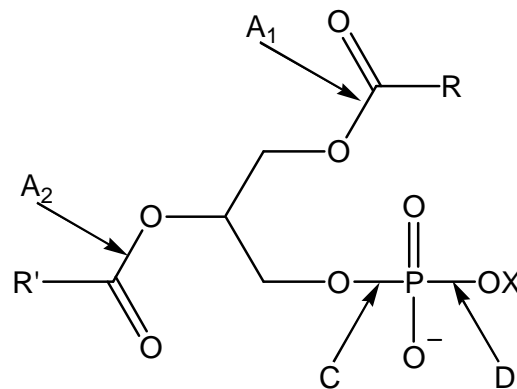
мікотоксинів. Дуже темне (від коричневого до чорного) забарвлення бавовняної олії обумовлене продуктами окиснення госиполу. Псування жиру супроводжується і реакціями деструкції та полімеризації. Деструкція фосфатидилхоліну з утворенням легколеткого триметиламіну $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ обумовлює оселедцевий запах засалених жирів. Окиснення ліпідів приводить не тільки до погіршення якості харчових продуктів, зниження їх харчової цінності, але і до їх великих втрат. Тому необхідно застосовувати всі заходи щодо запобігання або уповільнення згіркнення жирів і жировмісних харчових продуктів. Жири і харчові продукти, що їх містять, мають неоднакову стійкість під час зберігання. Вона залежить від їх жирно-кислотного складу, характеру домішок, наявності і активності ферментів, все це повинно визначати умови їх пакування, режими і допустимі терміни зберігання. Найменш стійкими під час зберігання є вершкове масло, маргарин, курячий жир.

4. ВЛАСТИВОСТІ І ПЕРЕТВОРЕННЯ ГЛІЦЕРОФОСФОЛІПІДІВ

Гліцерофосфоліпіди – безбарвні речовини, без запаху, добре розчинні в рідких вуглеводнях та їх галогенопохідних, окремі групи відрізняються розчинністю в спиртах, ацетоні. Вони існують в декількох полімерних формах і топляться в дві стадії. Оптично активні. Виділені з природних об'єктів фосфоліпіди – аморфні речовини, перекристалізовані з органічних розчинників – мають кристалічну структуру.

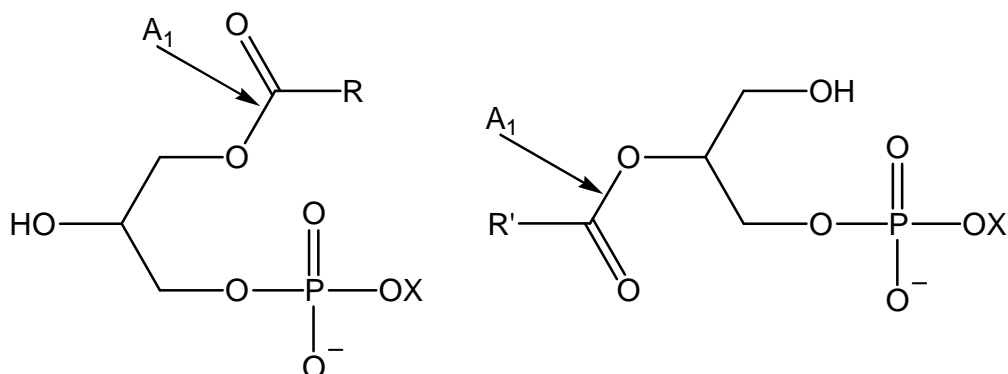
Хімічні перетворення гліцерофосфоліпідів обумовлені характером і будовою структурних компонентів та видами хімічних зв'язків. Для них характерні реакції гідролізу кислотами і лугами. Існує декілька видів гідролаз (A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , C , D), відмінних за характером дії на субстрат. Вони виявлені в природних об'єктах.

Принципова схема дії фосфоліпаз на фосфоліпіди:



(A_1 , A_2 , C , D – фосфоліпази)

(4.1)



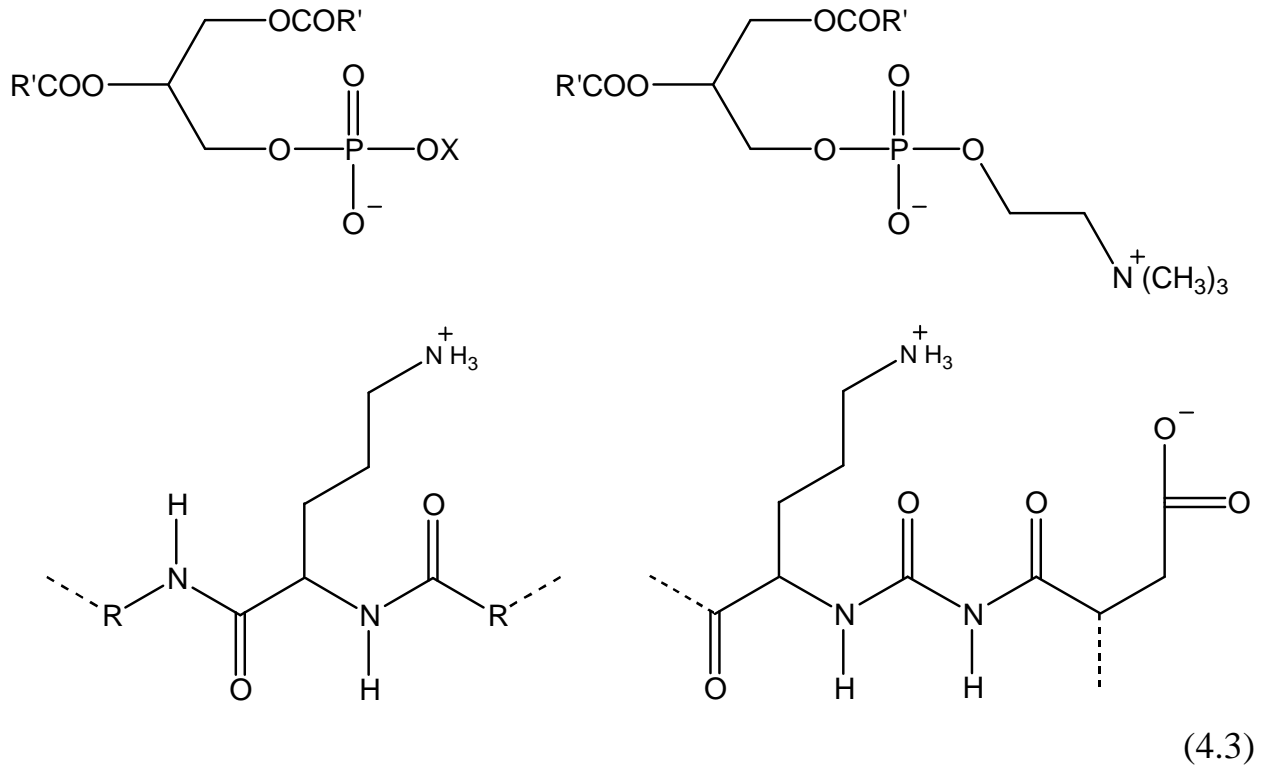
(лізофосфоліпази)

(4.2)

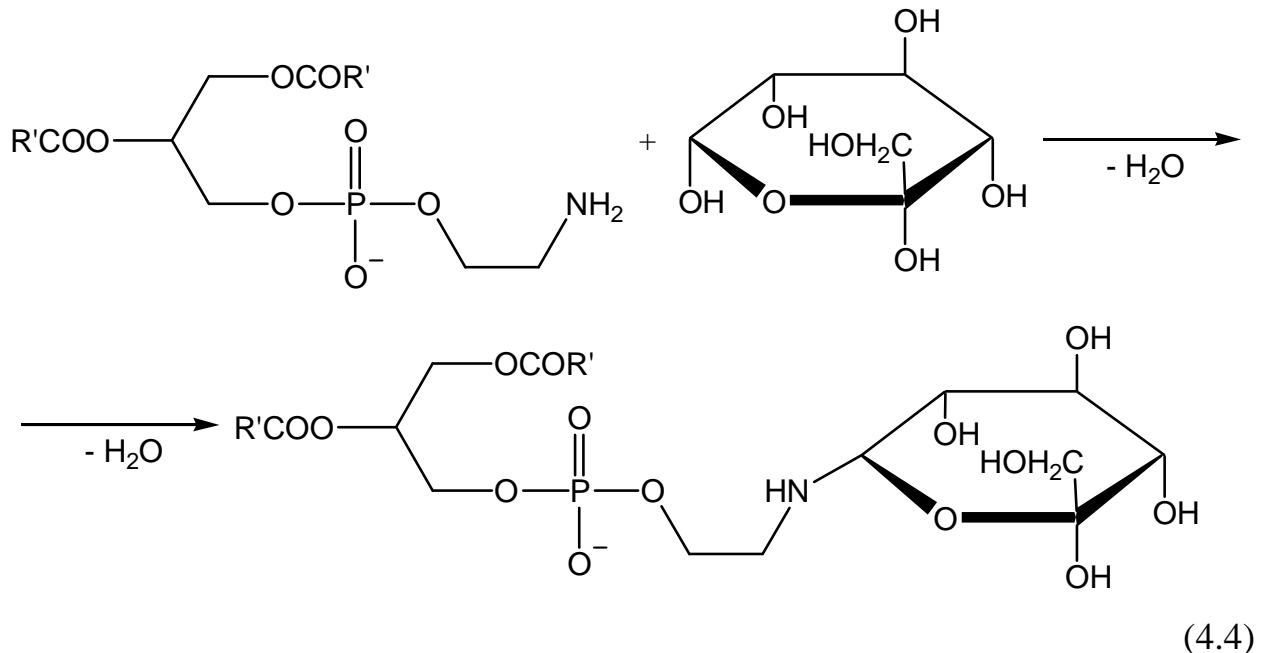
Полярні групи молекул фосфоліпідів взаємодіють з полярними

групами молекул білків, вуглеводів, диполями води.

Взаємодія гліцерофосфоліпідів – білки:



Взаємодія гліцерофосфоліпідів – вуглеводи:



Деяка частина фосфоліпідів не виділяється з олій або виділяється тільки за допомогою спеціальних прийомів гідратації олій (фосфоліпідів, що не гідратуються). За сучасними уявленнями – це комплексні сполуки фосфоліпідів з йонами металів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} і Fe^{3+} ; останні є

каталізаторами процесів окиснення), а також сполуки із стеролами і аліфатичними спиртами.

В результаті ензимічної і хімічної модифікації в промисловості отримують різні види похідних фосфоліпідів (лецитинів): гідролізовані лецитини, що гідроксильються, ацильовані з різними гідрофільно-ліпофільними характеристиками (ГЛБ від 2 до 12). Вони знайшли широке застосування в харчовій промисловості.

5. ХАРЧОВА ЦІННІСТЬ ОЛІЙ І ЖИРІВ

5.1. Методи виділення ліпідів з сировини і харчових продуктів та їх аналіз

Аналіз ліпідів і продуктів їх перетворень є складним завданням, що вимагає застосування, поряд з класичними хімічними методами, сучасних фізико-хімічних методів дослідження (хроматографії, спектроскопії, X-променевого аналізу і т.і.).

Вивчення ліпідів починається з визначення їх кількості (вмісту) в харчових продуктах. Для цього використовуються методи визначення вмісту ліпідів безпосередньо в об'єкті (ЯМР, ІЧ-спектроскопія) і методи, основані на добуванні ліпідів з харчового продукту (вільні, зв'язані, міцно зв'язані ліпіди).

Вільні ліпіди екстрагуються з аналізованого продукту неполярними розчинниками (гексаном, діетиловим етером), зв'язані – системами розчинників, що містять, як правило, спирт (суміш хлороформу і метанолу, узятих в об'ємному співвідношенні 2:1). Міцно зв'язані ліпіди отримують з обробленого лугами і кислотами шроту, який залишився після виділення зв'язаних ліпідів. Основні вимоги, що висуваються до методів виділення, – повнота виділення і збереження нативності виділених ліпідів.

Хімічний склад ліпідів, виділених з харчової сировини і продуктів, досліджується за схемою (рис. 5.1), причому у кожному конкретному випадку вибирають той набір аналізів, який дозволяє отримати максимальний об'єм інформації, що цікавить дослідників.

У практиці харчової промисловості склад і якість жирів і олив характеризують за допомогою різноманітних аналітичних «чисел» – витрати певних реагентів на реакції з жиром. Найбільше значення мають **кислотне, йодне та число омилення**.

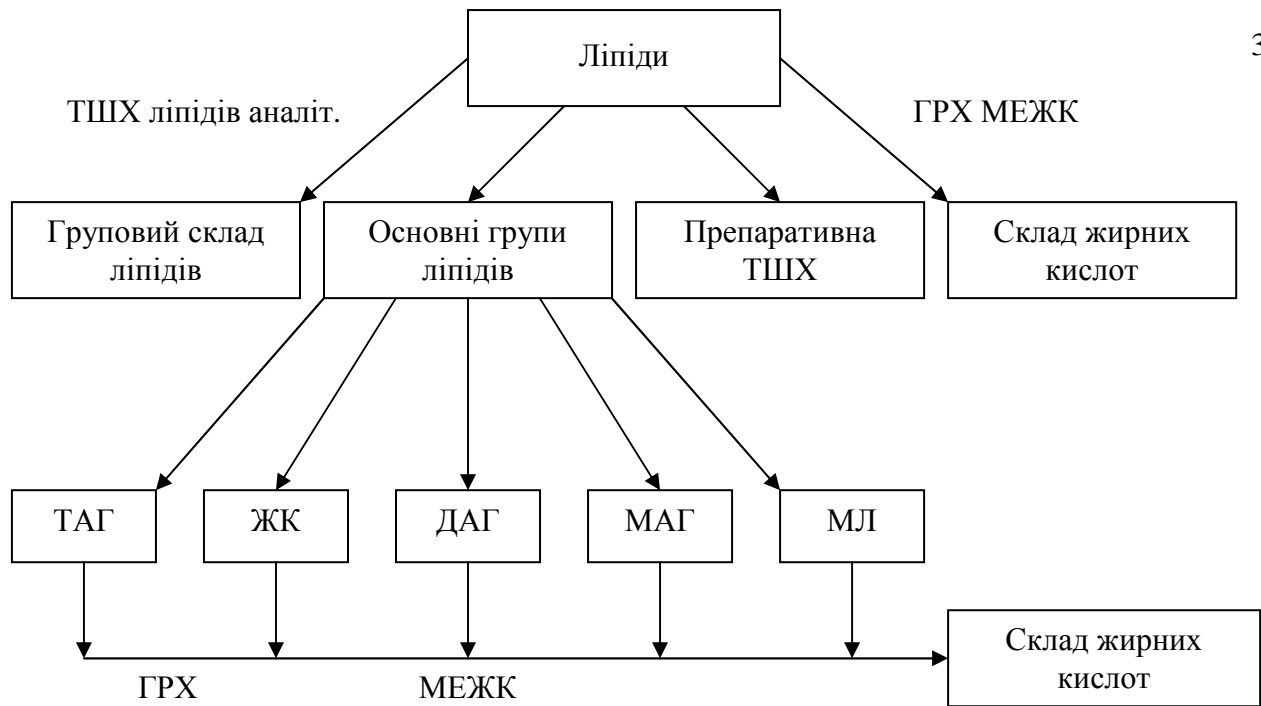


Рис. 5.1. Загальна схема аналізу жирів.

Кислотним числом називається показник, який характеризує кількість вільних жирних кислот, що містяться в жири. Він виражається в міліграмах їдкого калі (калій гідроксиду), витраченого на нейтралізацію вільних жирних кислот, що містяться в 1 г жиру. Враховуючи, що під час зберігання харчових продуктів, що містять жири і олії, завжди відбувається їх гідроліз, за величиною кислотного числа можна, до певної міри, судити про їх якість. У заводській практиці кислотне число використовується під час розрахунку кількості лугу, необхідного для рафінування жирів і олій.

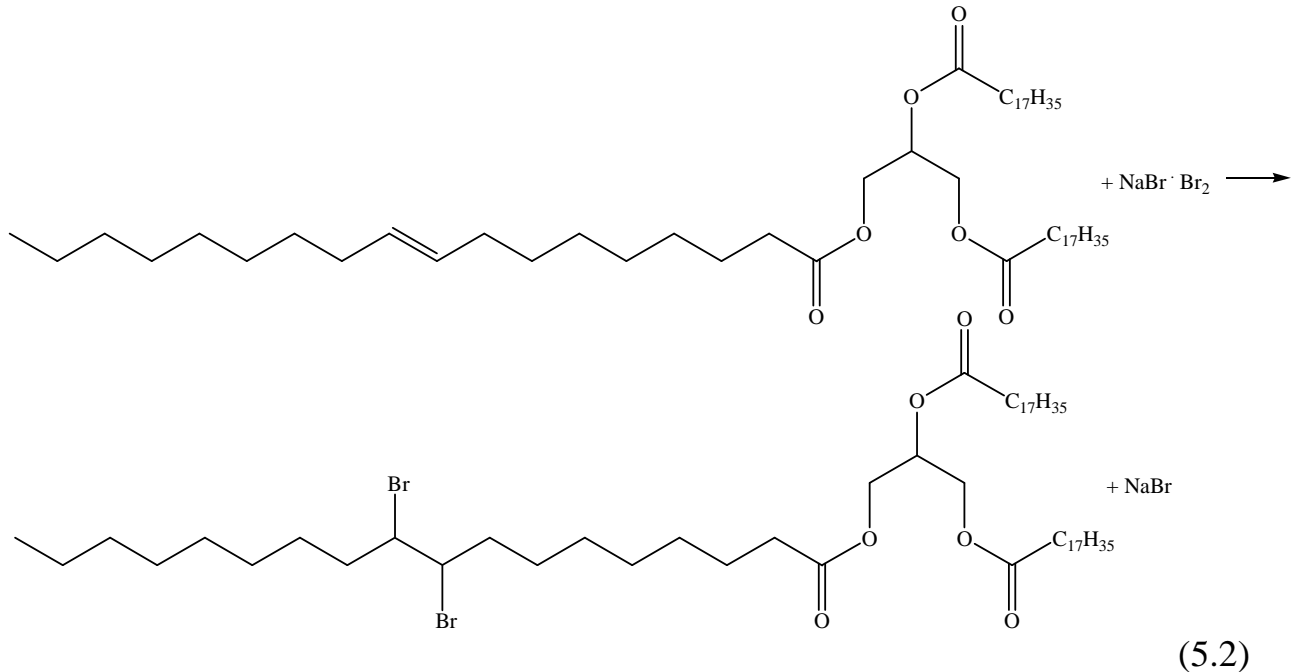
Число омилення дорівнює кількості міліграмів їдкого калі (калій гідроксиду), необхідного для омилення гліцеридів і нейтралізації вільних жирних кислот в 1 г жиру або олії. За числом омилення можна судити про середню молекулярну масу жирних кислот, які входять до складу ліпідів, і визначити кількість лугу, необхідну для омилення жиру у процесі миловаріння.

Йодне число – показник, який характеризує ненасиченість жирних кислот, що входять до складу жиру. Воно виражається у відсотках йоду, еквівалентного галогену, що приєднується до 100 г жиру. Існує декілька методів визначення йодного числа. Одним з найбільш поширених є

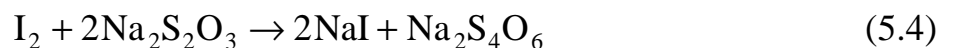
бромометричний метод. При цьому застосовується розчин бром у безводному метиловому спирті, насиченому натрій бромідом. Бром утворює неміцну комплексну сполуку з натрій бромідом:



Відщеплюючись, бром реагує з ненасиченими гліцеридами:



Кількість бром у, що не прореагував, визначають йодометрично:



Знаючи початкову кількість бром у, можна легко обчислити йодне число жиру. Йодне число широко застосовується для визначення виду жиру, його здатності до «висихання», розрахунку потрібної кількості водню на його гідрогенізацію.

Величини вказаних констант для окремих жирів, що не піддалися руйнуванню, коливаються в незначних межах і характеризують вид жиру і його якість (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Вміст жирних кислот (у %) і характеристики олій і жирів

Жири і олії	Вміст і склад жирних кислот			Характеристики		
	насичених	ненасичених	основних	Температура застигання, °С	Число омилення	Йодне число
Олії						
Соєва	14-20	75-86	C ² ₁₈ 46-65	-18	191-193	120-140
Бавовняна	22-30	75-76	C ² ₁₈ 45-56	2-4	191-198	101-116
Соняшникова	10-12	До 90	C ² ₁₈ 46-70	16-18	186-194	119-136
Ріпакова	2-6	94-98	C ¹ ₁₈ 6-44 Ерукова 1-52	0-10	167-181	94-103
Оливкова	9-18	82-91	C ¹ ₁₈ 70-82	0-6	185-200	72-89
Кокосова	До 90	10	C ⁰ ₁₂ 44-52 C ⁰ ₁₄ 13-18	16-25	251-264	7-12
Пальмова	44-57	43-56	C ⁰ ₁₆ 39-47 C ² ₁₈ 45-50	31-41	196-210	52-58
Пальмо-ядрова	79-83	17-21	C ⁰ ₁₆ 10-19	19-24	240-257	15-20
Олія какао	58-60	40-42	C ¹ ₁₈ 23-25 C ⁰ ₁₆ 31-34	21-27	192-196	34-36
Ляна	6-9	91-94	C ³ ₁₈ 41-60	18-27	191-195	175-190
Тваринні жири						
Яловичий	45-60	43-52	C ¹ ₁₈ 24-29 43-44	30-38	190-200	32-47
Баранячий	52-62	38-48	C ⁰ ₁₈ 25-31	32-45	192-198	31-46
Свинний	33-49	48-64	C ¹ ₁₈ 25-32 34-44	22-32	193-200	46-66
Китовий	10-22	48-90	-	-	181-193	100-161

5.2. Харчова цінність

Рослинні жири та олії є обов'язковим компонентом їжі, джерелом енергетичного і пластичного матеріалу для людини, постачальниками ряду необхідних для неї речовин (ненасичених жирних кислот, фосфоліпідів, жиророзчинних вітамінів, стеринів), тобто вони є незамінними чинниками харчування, що визначають його біологічну ефективність. Вміст жиру, який рекомендується, в раціоні людини (за калорійністю) складає 30-33%; або 90-107 г в добу, зокрема безпосередньо у вигляді жирів 45-50 г.

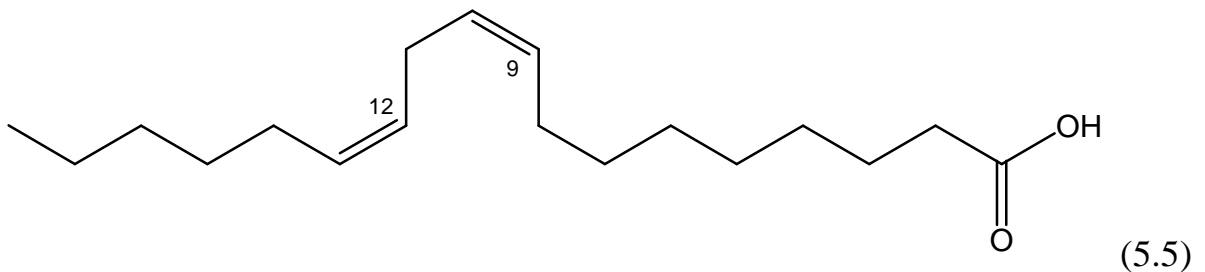
Тривале обмеження жирів в харчуванні або систематичне використання жирів з пониженим вмістом необхідних компонентів, зокрема вершкового масла, приводить до відхилень у фізіологічному стані організму: порушується діяльність центральної нервової системи, знижується стійкість

організму до інфекцій (імунітет), скорочується тривалість життя. Але і надмірне споживання жирів небажане, воно приводить до ожиріння, серцево-судинних захворювань, передчасного старіння.

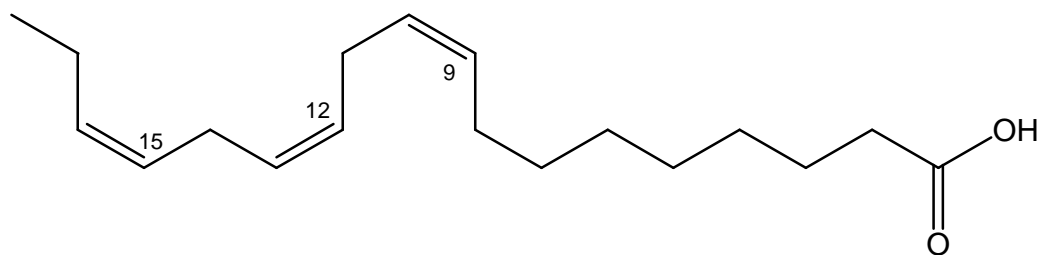
У складі харчових продуктів розрізняють видимі жири (рослинні олії, тваринні жири, вершкове масло, маргарин, кулінарний жир) і невидимі жири (жири в м'ясі і м'ясопродуктах, рибі, молоці і молочних продуктах, крупі, хлібобулочних і кондитерських виробках). Це, звичайно, умовний поділ, але він широко застосовується.

Найбільш важливими джерелами жирів в харчуванні є рослинні олії (у рафінованих оліях 99,7-99,8% жиру), вершкове масло (61,5-82,5% ліпідів), маргарин (до 82,0% жиру), комбіновані жири (50-72% жиру), кулінарні жири (99% жиру), молочні продукти (3,5-30% жиру), деякі види кондитерських виробів – шоколад (35-40%), окремі сорти цукерок (до 35%), печиво (10-11%); крупи – гречана (3,3%), вівсяна (6,1%); сири (25-50%), продукти зі свинини, ковбасні вироби (10-23% жиру). Частина цих продуктів є джерелом рослинних олій (рослинні олії, крупи), інші – тваринних жирів.

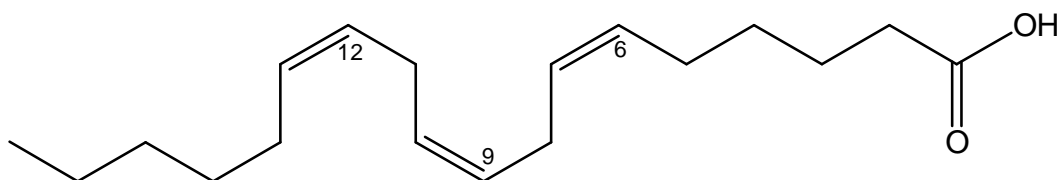
У харчуванні має значення не тільки кількість, але і хімічний склад жирів, що вживаються, особливо вміст поліненасичених кислот з певним положенням подвійних зв'язків і цис-конфігурацією (лінолевої C_{18}^2 ; альфа- і гамма-линоленової C_{18}^3 ; олеїнової C_{18}^1 ; арахідонової C_{20}^4 ; поліненасичених жирних кислот з 5-6 подвійними зв'язками сімейства омега-3).



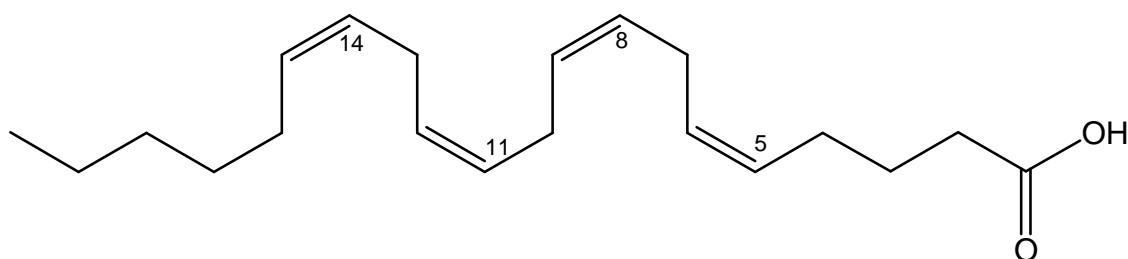
Лінолева кислота



(5.6)

 α -ліноленова кислота

(5.7)

 γ -ліноленова кислота

(5.8)

арахідонова кислота

Лінолева і ліноленова кислоти не синтезуються в організмі людини, арахідонова – синтезується з лінолевої кислоти в присутності вітаміну В₆. Тому вони отримали назву «незамінних» або «есенціальних» кислот. Ліноленова кислота утворює інші поліненасичені жирні кислоти. До складу поліненасичених жирних кислот сімейства омега-3 входять: α -ліноленова, ейкозапентаєнова, докозагексаєнова кислоти. Лінолева, γ -ліноленова, арахідонова кислоти входять в сімейство омега-6. Рекомендоване співвідношення омега 6/омега 3 в раціоні складає для здорової людини 10:1, для лікувального харчування – від 3 :1 до 5 :1.

Більше 50 років тому була доведена необхідність присутності ряду цих структурних компонентів ліпідів для нормального функціонування і розвитку нашого організму. Вони беруть участь в побудові клітинних мембран, в синтезі простагландинів (складні органічні сполуки), беруть участь в регулюванні обміну речовин в клітинах, кров'яного тиску, агрегації

тромбоцитів, сприяють виведенню з організму надмірної кількості холестерину, попереджаючи і послаблюючи атеросклероз, підвищують еластичність стінок кровоносних судин.

Але ці функції виконують тільки цис-ізомери ненасичених кислот. За відсутності «есенціальних» кислот припиняється ріст організму і виникають важкі захворювання. Біологічна активність указаних кислот неоднакова. Найбільшою активністю володіє арахідонова кислота, високою – лінолева, активність лінолевої кислоти значно (у 8-10 разів) нижча за лінолеву.

Останнім часом особливу увагу привертають ненасичені жирні кислоти сімейства омега-3, присутні в ліпідах риб.

Серед продуктів харчування найбільш багатими на поліненасичені кислоти є рослинні олії (табл. 1.4), особливо кукурудзяна, соняшникова, соєва. Вміст в них лінолевої кислоти досягає 50-60%, значно менше її в маргарині – до 20%, украй мало в тваринних жирах (у яловичому жирі – 0,6%).

Арахідонова кислота в продуктах харчування міститься в незначній кількості, а в рослинних оліях вона практично відсутня. Найбільша кількість арахідонової кислоти міститься в яйцях – 0,5, субпродуктах 0,2-0,3, мозку – 0,5%.

В даний час вважають, що добова потреба лінолевої кислоти повинна складати 6-10 г, мінімальна – 2-6 г, а її сумарний вміст в жирах харчового раціону – не менше 4% від загальної калорійності. Отже, склад жирних кислот ліпідів в продуктах харчування, призначених для молодого, здорового організму, повинен бути збалансованим: 10-20% – поліненасичених, 50-60% – мононенасичених і 30% насичених, частина з яких повинна бути з середньою довжиною ланцюга. Це забезпечується при використанні в раціоні 1/3 рослинних і 2/3 тваринних жирів. Для людей літнього віку і хворих серцево-судинними захворюваннями вміст лінолевої кислоти повинен складати близько 40%, співвідношення поліненасичених і насичених кислот – близько 2 : 1, співвідношення лінолевої і лінолевої кислот – 10 : 1.

Здатність жирних кислот, що входять до складу ліпідів, найповніше забезпечувати синтез структурних компонентів клітинних мембран характеризують за допомогою спеціального коефіцієнта (Інститут харчування РАМН), що відображає співвідношення кількості арахідонової кислоти, яка є головним представником поліненасичених жирних кислот в мембранних ліпідах, до суми всіх інших поліненасичених жирних кислот з 20 і 22 атомами карбону. Цей коефіцієнт отримав назву коефіцієнта ефективності метаболізації есенціальних жирних кислот (КЕМ):

$$\text{КЕМ} = \frac{(C_{20}^4)}{(C_{20}^2) + (C_{20}^3) + (C_{20}^5) + (C_{22}^3) + (C_{22}^5) + (C_{22}^6)} \quad (5.9)$$

За сучасними уявленнями найдоцільніше використовувати в кожен окремий прийом їжі жири, що мають збалансований склад, а не споживати жирові продукти різного складу протягом доби.

Важливою в харчуванні групою ліпідів є фосфоліпіди, які беруть участь в побудові клітинних мембран і транспорті жиру в організмі, вони сприяють кращому засвоєнню жирів і перешкоджають ожирінню печінки. Загальна потреба людини у фосфоліпідах сягає до 5-10 г на добу.

Окремо потрібно виділити фізіологічну роль холестерину. Як відомо, при підвищенні його рівня в крові небезпека виникнення і розвитку атеросклерозу зростає; 80% холестерину міститься в яйцях (0,57%), вершковому маслі (0,2-0,3%), субпродуктах (0,2-0,3%).

Добове його споживання з їжею не повинне перевищувати 0,5 г. Рослинні жири – єдине джерело вітаміну Е і β-каротину, тваринні жири – вітамінів А і D.

5.3. Перетворення ліпідів під час виробництва продуктів харчування

При отриманні продуктів харчування, як в промисловості, так і в домашніх умовах, в ході технологічного потоку ліпіди вихідної сировини (зерно, крупа, м'ясо і молоко, жири і олії, плоди і овочі та ін.) зазнають різноманітних перетворень; значні зміни при цьому відбуваються і в ліпідному комплексі продуктів, що зберігаються. Все це позначається на їх

складі, а отже, на харчовій і біологічній ефективності готових продуктів.

Головні напрями перетворень ліпідів в технологічному процесі представлені на рис. 5.2.

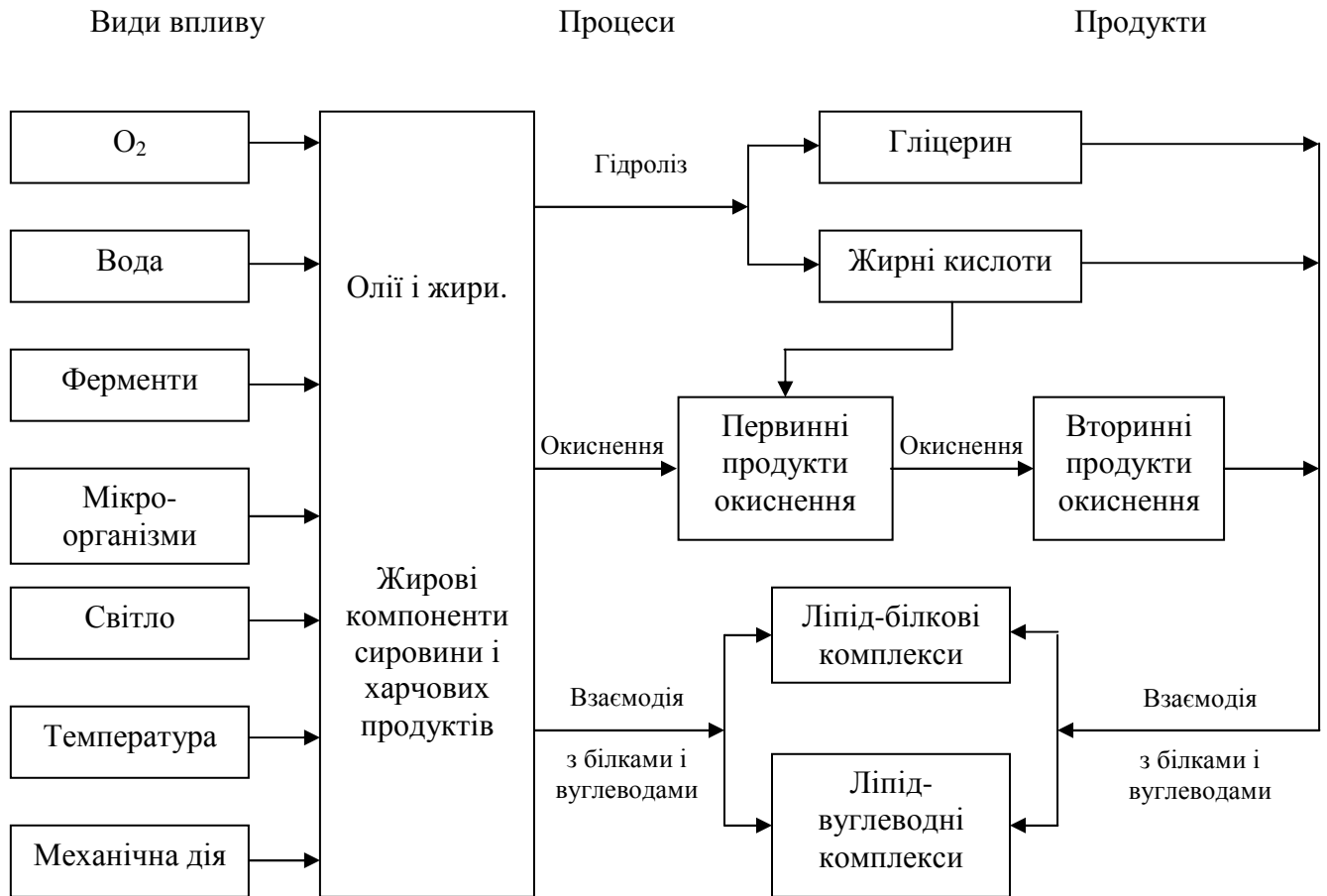


Рис. 5.2. Перетворення ліпідів в технологічному процесі.

Глибина та інтенсивність цих процесів залежать від хімічного складу ліпідів, природи супутніх речовин (наприклад, антиоксидантів, меланоїдинів), що додаються і утворюються, вологості, присутності мікроорганізмів, активності ферментів, контакту з киснем повітря, а отже, від способу пакування жиру та багатьох інших чинників. Це говорить про різноманіття, складність і суперечність процесів, що протікають в ліпідному комплексі. Так, в рослинних оліях, що містять значну кількість ненасичених жирних кислот, протікають, головним чином, процеси автоокиснення киснем повітря.

Завдяки низькій вологості, відсутності мінеральних речовин ліпіди не вражаються мікроорганізмами і в темноті можуть зберігатися відносно тривалий час. Найкращими умовами їх збереження в спеціальних баках-резервуарах є: температура 4-6°C, відносна вологість повітря – 75%. У побуті їх слід зберігати в закритій скляній тарі в темноті, залишаючи мінімальним повітряний простір в тарі. Тваринні жири (яловичий, свинний, баранячий) за своїм жирнокислотним складом (незначний вміст високоненасичених жирних кислот) повинні були б володіти високою стійкістю при зберіганні. Але вони практично не містять антиоксидантів і це зменшує їх стійкість при зберіганні. Найбільш нестійкими є вершкове масло, маргарини, комбіновані оливи. Висока вологість, наявність білкових і мінеральних речовин сприяють розвитку мікрофлори, а отже, інтенсивному розвитку процесів біохімічного згіркнення. Одними з основних чинників, що забезпечують збереження вершкового масла і маргарину, є низька температура і відсутність світла, внесення консервантів і антиоксидантів (для маргаринів, комбінованих олив). Не менш складні процеси протікають при зберіганні в ліпідному комплексі харчової сировини і готових продуктів. Так, при зберіганні пшеничного борошна відбуваються процеси гідролітичного і окиснювального згіркнення, утворені продукти взаємодіють з білками, впливаючи на хлібопекарську якість пшеничного борошна. При розвитку окиснювальних процесів в продуктах накопичуються небажані для організму людини речовини, тому захист ліпідів від окиснення є важливим завданням.

Висновки. Приведені будова, склад, функції та хімічні властивості ліпідів, жирнокислотний склад олій і жирів з використанням сучасної хімічної номенклатури. Показано, що рослинні жири та олії є обов'язковим компонентом їжі, джерелом енергетичного і пластичного матеріалу для людини, постачальниками ряду необхідних для неї речовин (ненасичених жирних кислот, фосфоліпідів, жиророзчинних вітамінів, стеринів), тобто вони є незамінними чинниками харчування, що визначають його біологічну ефективність.

Література.

1. Арутюнян Н.С., Корнева Е.П. Фосфолипиды растительных масел. – М.: Агропромиздат, 1986. – 255 с.
2. Биологически активные добавки в питании человека/ В.А. Тутельян, Б.П. Суханов, А.Н. Австриевских, В.М. Поздняковский. – Томск: Издательство научно-технической литературы, 1999. – 294 с.
3. Пищевая химия/ А.Н. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова и др. Под ред. А.П. Нечаева. Издание 4-е, испр.и доп. – СПб.: ГИОРД, 2007. – 640 с.
4. Препаративная химия липидов/ Л.Д. Бергельсон и др. – М.: Наука, 1984. – 243 с.
5. Скурихин И.М., Нечаев А.П. Все о пище с точки зрения химика: Справочное издание. – М: Высшая школа, 1991. – 288 с.
6. Стопский В.С., Ключник В.В., Андреев Н.В. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья. – М.: Колос, 1992. – 286 с.
7. Химия жиров /Б.Н. Тютюнников и др. – М.: Колос, 1992. – 447 с.
8. Химия липидов/ Р.П. Евстигнеева, Е.Н. Звонкова, Г.А. Серебренникова, В.И. Швец. – М.: Химия, 1983. – 296 с.